

**FARMACEUTSKI I DRUGI SPECIJALNI ORGANSKI  
KEMIJSKI ŠARŽNI POSTUPCI**

## Sadržaj

<b>UVOD</b> .....	<b>4</b>
<b>1. POZADINA SMJERNICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2. JEDINIČNI PROCESI I JEDINIČNE OPERACIJE</b> .....	<b>6</b>
2.1. Intermedijeri .....	6
2.2. Izomeri i nusproizvodi .....	7
<b>3. VIŠENAMJENSKA POSTROJENJA</b> .....	<b>8</b>
3.1. Oprema i jedinične operacije.....	8
3.1.1. Reaktori .....	8
3.1.2. Dodavanje tekućine u reaktore .....	9
3.1.3. Oprema i operacije za obradu proizvoda.....	9
<b>4. UPRAVLJANJE LOKACIJOM I PRAĆENJE</b> .....	<b>14</b>
4.1. Popisi emisija i njihovo praćenje .....	14
4.2. Pregled izvora i parametara/onečišćujućih tvari .....	15
4.2.1. Emisije otpadnih plinova .....	15
4.2.2. Otapala i hlapivi organski spojevi .....	16
4.2.3. Emisije otpadnih voda .....	17
4.2.4. Biorazgradivost i eliminacija organskih spojeva.....	17
<b>5. JEDINIČNI PROCESI I POVEZANE OPERACIJE</b> .....	<b>18</b>
5.1. N-aciliranje.....	18
5.2. Alkilacija s alkil halidima .....	19
5.3. Kondenzacija .....	19
5.4. Diazotacija i vezanje azo-spojeva .....	20
5.5. Esterifikacija.....	21
5.6. Halogeniranje .....	23
5.7. Nitiranje .....	24
5.8. Oksidacija s anorganskim agensima .....	25
5.9. Fozgenacija.....	26
5.10. Redukcija aromatskih nitro-spojeva.....	27
5.11. Katalitička redukcija s vodikom.....	28
5.12. Redukcija sa željezom.....	29
5.13. Redukcija alkalnog sulfida .....	29
5.14. Sulfoniranje .....	30
5.15. Sulfoniranje s SO <sub>3</sub> .....	31
5.16. Sulfokloriranje klorosulfonskom kiselinom.....	32
5.17. Wittigova reakcija .....	32
5.18. Prosesi koji uključuju teške metale .....	33
5.19. Fermentacija.....	35
<b>6. POVEZANE AKTIVNOSTI</b> .....	<b>38</b>
6.1. Formulacija.....	38
6.2. Ekstrakcija iz prirodnih materijala .....	38
<b>7. SPREČAVANJE I MINIMALIZIRANJE UTJECAJA NA OKOLIŠ</b> .....	<b>39</b>

<b>8. ZAKLJUČCI O NAJBOLJIM RASPOLOŽIVIM TEHNIKAMA.....</b>	<b>42</b>
8.1. Sprečavanje utjecaja na okoliš .....	46
8.2. Minimaliziranje utjecaja na okoliš .....	47
8.3. Upravljanje tokovima otpada i njihova prerada .....	49
8.4. Prerada ispušnih plinova .....	51
<b>9. GLOSAR .....</b>	<b>58</b>

## UVOD

### 1. POZADINA SMJERNICA

Ključna karakteristika Direktive o objedinjenom sprečavanju i nadzoru zagađenja (*IPPC Direktiva*) je zahtjev da dozvole budu utemeljene na korištenju najboljih raspoloživih tehnika (*Best Available Technique(s) – BAT*). Najbolje raspoložive tehnike definirane su u Zakonu o zaštiti okoliša. Ukratko, najbolje raspoložive tehnike su: sve tehnike, uključujući tehnologiju, planiranje, izgradnju, održavanje, rad i stavljanje izvan pogona, koje se mogu primijeniti u praksi pod prihvatljivim tehničkim i gospodarskim uvjetima i najučinkovitije su pri osiguranju najviše razine zaštite okoliša kao cjeline. Od listopada 2007. Direktiva propisuje da sva postrojenja trebaju ishoditi Objedinjenu dozvolu kojom bi se ograničila emisija zasnovana na BAT-u. Ovaj niz Smjernica izrađen je kako bi pomogao pri utvrđivanju najboljih raspoloživih tehnika.

Ovo je jedna od niza napomena koje opisuju zaključke o najboljim raspoloživim tehnikama (BAT) za industrijski sektor. Cilj napomena je osigurati čvrst okvir za dosljedno i transparentno reguliranje procesa i postrojenja. Pripremljen je niz priručnika koji izvješćuju o horizontalnim pitanjima, a Priručnik o farmaceutskim i drugim specijalnim organskim šaržnim procesima je dokument pod brojem xxxxxxxx i na njega se treba pozvati prilikom propisivanja uvjeta za dozvolu.

- Prilikom utvrđivanja najboljih raspoloživih tehnika za nova postrojenja treba koristiti zaključke iz Referentnih dokumenata najboljih raspoloživih tehnika (*BAT reference documents – BREF*) ili naprednije tehnike ako se mogu primijeniti. Razine emisija povezane s najboljim raspoloživim tehnikama (*BAT Associated Emission Levels – BAT AELs*) ne smiju se premašiti kad su granične vrijednosti emisije utvrđene na lokalnoj razini te se treba koristiti donja vrijednost bilo kojeg raspona.
- Prilikom utvrđivanja najboljih raspoloživih tehnika za postojeće postrojenje moguće je odlučiti o odstupanju pri kojem će se voditi računa o troškovima i koristima vezanim za okoliš te na lokalnoj razini odrediti nešto blaže granične vrijednosti. Cijeli niz čimbenika može se uzeti u obzir prilikom odlučivanja o najprihvatljivijim tehnikama, kako bi se osigurala najbolja moguća zaštita okoliša kao cjeline. Cilj je postaviti uvjete za dozvolu kako bi se postrojenja što više približila normama koje se postavljaju za nova postrojenja, ali pritom treba uzeti u obzir koliko je uvođenje promjena u postojeća postrojenja praktično te kolika je učinkovitost s obzirom na uloženi novac i vrijeme. U Prilogu IV. IPPC Direktive navode se razmatranja o kojima treba voditi računa prilikom utvrđivanja najboljih raspoloživih tehnika na lokalnoj razini.
- Prilikom procjene primjenjivosti najboljih raspoloživih tehnika ili s njima povezanih razina emisija za postojeće postrojenje, mogu se opravdati odstupanja, bilo stroža ili blaža od najboljih raspoloživih tehnika opisanih u *BREF*-ovima. Najprikladnija tehnika ovisi o lokalnim čimbenicima te će možda biti potrebna lokalna procjena troškova i koristi od raspoloživih opcija kako bi se pronašlo najbolje rješenje. Opravdanje za odstupanje od zaključaka *BREF*-a mora biti čvrsto utemeljeno te se mora zabilježiti.
- Odstupanja se mogu opravdati na temelju troškova i koristi za okoliš te lokalnih uvjeta kao što su tehničke karakteristike dotičnog postrojenja, njegov zemljopisni položaj i lokalni ekološki uvjeti, ali ne i na temelju profitabilnosti pojedine tvrtke.
- Svi procesi podliježu primjeni najboljih raspoloživih tehnika. Općenito govoreći, ono

što je najbolja raspoloživa tehnika pri jednom procesu u nekom sektoru vjerojatno će biti najbolja raspoloživa tehnika i za neki sličan proces, ali praksa nalaže da regulatorna tijela u svakom pojedinom slučaju (što je podložno žalbi) trebaju odlučiti koja je najbolja raspoloživa tehnika za pojedini proces i pritom trebaju uzeti u obzir promjenjive čimbenike (kao što su konfiguracija, veličina i druge individualne karakteristike procesa) i lokaciju (kao što je blizina posebno osjetljivih receptora). Naposljetku, ono što sačinjava najbolju raspoloživu tehniku specifično je za svaku pojedinu lokaciju, ali ove smjernice obuhvaćaju upute za većinu procesa u sektoru te im treba posvetiti posebnu pozornost, kako bi se maksimalno povećala dosljednost dozvola.

- Ove su upute namijenjene:
  - Regulatornim tijelima: koja moraju posvetiti pozornost uputama prilikom utvrđivanja zahtjeva i preispitivanja postojećih ovlaštenja i dozvola,
  - Operaterima: kojima se također savjetuje da im posvete posebnu pozornost prilikom izrade zahtjeva, kao i u kasnijem radu,
  - Predstavnicima javnosti: koje može zanimati što se smatra prikladnim uvjetima za kontroliranje emisija kod većine procesa u pojedinom industrijskom sektoru.
- Upute se zasnivaju na tome koliko se u trenutku pisanja poznaju i razumiju:
  - smjernice i Referentna dokumentacija najboljih raspoloživih tehnika za farmaceutske i druge specijalne organske kemikalije,
  - važnost farmaceutskih i drugih finih organskih kemijskih šaržnih procesa pri određivanju utjecaja na okoliš i
  - kako se procjenjuju najbolje raspoložive tehnike za farmaceutske i druge specijalne organske kemijske šaržne procese te kako se uklapaju u ciljeve IPCC Direktive.
- Pored Referentne dokumentacije najboljih raspoloživih tehnika, koriste se i priručnici koje su objavile i druge zemlje članice, a te smjernice mogu također pružiti dodatne informacije.
- Ove se upute mogu mijenjati s vremena na vrijeme kako bi išle ukorak s razvojem najboljih raspoloživih tehnika, uključujući poboljšanja u tehnikama, novo razumijevanje utjecaja na okoliš i mogućih rizika po okoliš. Te se izmjene mogu objaviti kao potpuno revidirana verzija ovoga dokumenta ili kao zasebne dodatne smjernice koje se odnose na posebna pitanja.
- Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog planiranja i graditeljstva izdalo je sljedeće smjernice koje bi također trebalo konzultirati kako bi se navedena pitanja u potpunosti shvatila:
  - Procjena najboljih raspoloživih tehnika
  - Energetska učinkovitost
  - Tehnike praćenja
  - Buka
  - Stavljanje izvan pogona
  - Minimaliziranje otpada
  - Sustavi upravljanja okolišem
  - Procjena zagađenosti zemlje

- Fugitivne emisije
- Prerada otpadnih voda/otpadnog plina

## 2. JEDINIČNI PROCESI I JEDINIČNE OPERACIJE

Primarne kemikalije koje se koriste za proizvodnju proizvoda kao što su boje, farmaceutski proizvodi ili biocidi zovu se intermedijeri i u industrijskim se razmjerima pripremaju različitim kemijskim postupcima (jediničnim procesima) od osnovnih organskih (obično aromatskih) sirovina. Izbor fizičkih postupaka koji se primjenjuju ograničen je na sličan način (jedinične operacije). Glavni jedinični procesi i jedinične operacije navedeni su u Tablici 1. Često se za dobivanje ciljanog proizvoda od osnovne organske sirovine treba proći kroz nekoliko jediničnih procesa i moguće je da u te procese bude uključeno nekoliko jediničnih operacija.

Jedinični procesi	Jedinične operacije
Acilacija	Nabijanje reaktanata i otapala
Adicija	Inertiranje
Alkilacija	Reakcija
Karboksilacija	Otpuštanje
Karboksimetilacija	Kristalizacija
Kondenzacija	Filtracija
Diazotacija i modifikacije diazo grupe	Pranje proizvoda
Esterifikacija	Sušenje
Halogeniranje	Ekstrakcija
Nitriranje	Elektro-dijaliza
Oksidacija	Absorpcija
Preraspodjela	Razdvajanje faza
Redukcija	Adsorpcija
Substitucija	Destilacija
Sulfitacija	Mljevenje
Sulfoniranje	Čišćenje aparata

**Tablica 1.: Glavni jedinični procesi i jedinične operacije koje se koriste u industrijskoj specijalnoj organskoj kemiji.**

### 2.1. Intermedijeri

Broj stvarno ili potencijalno raspoloživih intermedijera vrlo je velik te je tehnologija njihove proizvodnje vrlo važan dio industrijske organske kemije.

Početne sirovine su aromatični ugljikovodici kao što su benzen, toluen, naftalen, antracen, piren, fenol, piridin i karbazol, kao i široka lepeza alifatskih spojeva poput npr. alkohola, karbonske kiseline, heterocikličkih spojeva.

Aromatski ugljikovodici podvrgavaju se četirima elektrofilnim supstitucijskim reakcijama – Friedel-Craftsovoj reakciji, halogeniranju, nitriranju i sulfoniranju – kao i oksidaciji i redukciji. Te reakcije dovode do supstituiranih ugljikovodika (primarnih intermedijera).

Većina proizvodnih procesa za primarne intermedijere odvija se neprestano i specijaliziranom opremom, zbog velikog obima proizvodnje. Naredni modificirajući koraci obično se odvijaju šaržno. U Tablici 2. navedeni su neki primjeri. Sinteza u jednom aktivnom centru upućuje da se nekoliko stupnjeva reakcije izvodi bez obrade intermedijera.

	Spoj	Jedinični proces	Modus djelovanja	Korištenje
Primarni intermedijeri	nitrobenzen	Nitriranje	Kontinuirani	
	klorobenzen	Kloriranje	Kontinuirani	
	p-toluen sulfonska kiselina	Sulfoniranje	Kontinuirani	
	o-nitroanilin	Razmjena	Kontinuirani	
Intermedijeri	4-kloro-3-nitrobenzen sulfonska kiselina	Sulfoniranje	Šaržni	Boje
	2,3,4-trikloro-6-nitrofenol	Razmjena	Šaržni, polušaržni	Pesticidi
	Bromaminska kiselina	Sulfoniranje Aminacija Sulfoniranje Brominacija	Šaržni, u jednom aktivnom centru	Boje
	Pirazolon	Diazotacija Kondenziranje	Šaržni, u jednom aktivnom centru	Farmaceutski proizvodi Boje

**Tablica 2.: Primjeri za primarne intermedijere i intermedijere**

## 2.2. Izomeri i nusproizvodi

Postupno uvođenje materijala može dovesti do povećanog broja usputnih reakcija i neželjenih nusproizvoda, kao što su.:

- Položajni izomeri
- Viši i niži supstituirani spojevi
- Modifikacija supstituenata
- Oksidacijski proizvodi
- Nusproizvodi izvedeni iz nusproizvoda ako izostane obrada (sinteza u jednom aktivnom centru).

Oporaba i ponovno korištenje izomera i nusproizvoda često su tehnički mogući (npr. kao početni materijali u drugim postrojenjima ili sektorima). Međutim, u mnogim je slučajevima teško ostvariti oporabu zbog ekonomskih, ekoloških ili zakonskih zahtjeva. Ako je oporaba nemoguća, neželjeni izomeri/nusproizvodi moraju se razdvojiti od proizvoda i uputiti u otpad ili tokove otpadnih voda.

### 3. VIŠENAMJENSKA POSTROJENJA

Višenamjenska postrojenja omogućuju operateru proizvodnju različitih proizvoda s određenom fleksibilnošću u ovisnosti o zahtjevima tržišta. Glavne komponente u višenamjenskim postrojenjima su:

- skladištenje sirovina (skladište, skupina spremnika)
- reaktori i kotlovi
- konačno i prijelazno skladištenje
- komunalije (hlađenje, vakuum, para, čišćenje)
- sustavi kontrole procesa
- spremnici za punjenje (obično na gornjim katovima)
- oprema za pročišćavanje i razdvajanje
- postrojenja za uporabu i odstranjivanje
- sustavi ispuhivanja i prihvatni spremnici

Proizvodnja u šaržnom, polušaržnom ili kontinuiranom djelovanju reaktora i postrojenja za obradu proizvoda izmjenjuje se sa situacijama gašenja, čišćenja i ponovnog stavljanja u pogon.

#### 3.1. Oprema i jedinične operacije

##### 3.1.1. Reaktori

Glavni dio opreme u višenamjenskim postrojenjima je **reaktor sa spremnikom za miješanje**, koji ispunjava uvjete vezane uz fleksibilnost koji proizlaze iz različitih fizičkih stanja materijala koji se koriste (npr. suhi prah, vlažne krutine, paste, tekućine, emulzije, plinovi).

Kotlovi trebaju izdržati niz uvjeta koji su prisutni tijekom procesa (npr. temperaturu, pritisak, koroziju) i zbog toga se obično izrađuju od nehrđajućeg čelika, čelika presvučenog gumom ili staklenom masom, emajliranih ili drugih specijalnih materijala. Mehanički dizajn pregrada mješalice i sustava za hlađenje ograničen je potrebom da se nadodaje i održava sloj gume ili stakla.

Ostala svojstva:

- koriste se i u šaržnom i u kontinuiranom procesu, kao i u kaskadnom načinu
- veličina do 60 m<sup>3</sup> (fermentacijski reaktori do cca. 1.000 m<sup>3</sup>)
- obično zdjelastog dna (reakcije se mogu vršiti pod pritiskom)
- opremljeni su s jednim ili više mješala kako bi se osigurao traženi stupanj miješanja, izmjene topline i sl.
- oko kotlova se montiraju plaševi ili cijevne zavojnice kako bi se osigurao prijenos topline
- unutra se postavljaju pregradni zidovi kako bi se spriječila prezasićena rotacija (*swirl*) sadržaja s mješalom

Ostali tipovi reaktora koji se koriste su npr.:



- kružni reaktori (zatvoreni krug ili otvoreni krug)
- kolone mjehura (zatvoreni krug ili otvoreni krug)
- protočni reaktori
- cijevni reaktori.

### 3.1.2. Dodavanje tekućine u reaktore

Brojni su razlozi zbog kojih se tekućine dodaju u reakcijske kotlove, npr.:

- punjenje sirovinom može biti dio recepture za šaržnu reakciju
- sirovine za polušaržnu reakciju (tj. reagira kad je napunjen)
- podešavanje koncentracije reaktanata
- otjecanje kako bi se kontrolirala temperatura reakcije
- gašenje kako bi se zaustavila reakcija
- čišćenje.

Pri izradi dizajnanju ili preispitivanju ove operacije mnogi se čimbenici uzimaju u obzir, kao što su svojstva materijala, način rada, temperatura i tlak reaktora, sadržina reaktora kao i srodno upravljanje/postupci te obuka.

Uobičajene metode punjenja uključuju:

- pumpanje iz skladišnih spremnika, procesnih posuda, cestovnih prijevoznih sredstava, IBC-a, bačava
- gravitacijski tok
- prijenos stlačenim plinom (komprimiranim zrakom, dušikom, itd.)
- prijenos vakuumom
- ručno punjenje.

Za podatke o prijenosu materijala sustavom poluga vidjeti Odjeljak 4.2.8.

Posude moraju biti zaštićene od višeg/nnižeg pritiska svojom izradom/konstrukcijom, sustavima sigurnosnog rasterećivanja i/ili odgovarajućim kontrolnim sustavima.

**Glavni ekološki problem** predstavlja izmještanje plina/pare iz reaktora u ispušni sustav tijekom punjenja (ako nije moguće uravnoteživanje plina). Ispušni sustav vrši otpuštanje putem sustava oporabe/odsrtanjivanja ako je potrebna prerada, ili izravno u zrak.

### 3.1.3. Oprema i operacije za obradu proizvoda

#### 3.1.3.1. Sušenje

Brojni su tipovi sušnica dostupni i u uporabi. Među ostalima, to su: sušnice s fluidiziranim slojem, vakuumske sušnice, sušnice s raspršivanjem, sušnice s vrpcom/pojasom.

Uobičajeni **problemi vezani uz okoliš** su:

- uklanjanje plinova ili pare otapala zajedno s
- finijim krutinama.

Stoga se sušnice obično povezuju sa sustavima za prikupljanje prašine (cikloni, filtri, sustavi ispiranja) i/ili sustavima oporabe/odstranjivanja hlapivih organskih spojeva (HOS) (sustavi ispiranja, adsorpcija i kondenzatori).

### **3.1.3.2. Separiranje tekućina-krutina**

Separiranje tekućina-krutina koristi se npr. za separiranje taložnog proizvoda, katalizatora, krutih nečistoća. Širok raspon opreme koja je dostupna i koja se koristi uključuje dekantere, dekanter centrifuge, cijedila, pješčane filtre, filtre s okretnim bubnjem, trakaste filtre, pločaste filtre, filtre Nutsche, sustave membrana, centrifuge.

**Ekološki problemi** povezani su sa svojstvima tekućina. Glavni vidovi su:

- hlapivi organski spojevi iz ispuha
- organske ili vodenaste matične tekućine ili vode za pranje.

Ove se tvari obično tretiraju primjenom tehnika oporabe ili odstranjivanja.

### **3.1.3.3. Destilacija**

Destilacija se vrši kako bi se hlapive komponente separirale ili očistile od manje hlapivih komponenata. Destilacijska jedinica uvijek se sastoji od sredstva za grijanje sirovine, kolone ili linije pare (s mnogim različitim mogućnostima pakiranja kako bi se postigli specifični rezultati) i izmjenjivača topline za kondenziranje pare.

Glavni problemi po okoliš su:

- energetska učinkovitost (učinkovit projekt, izolacija, grijanje, hlađenje)
- emisije u zrak iz ispuha kondenzatora u slučajevima atmosferskih destilacija
- otpadni tokovi (koji se mogu nanovo koristiti, oporabiti ili zbrinuti)
- otpad proizišao iz čišćenja.

### **3.1.3.4. Ekstrakcija tekućina-tekućina**

Ekstrakcija tekućina-tekućina ili ekstrakcija otapala separacijski je proces koji se zasniva na različitoj distribuciji komponenata koje treba separirati između dvije tekuće faze.

Ekstrakcija tekućina-tekućina prvenstveno se primjenjuje tamo gdje se metode izravne separacije kao što su destilacija i kristalizacija ne mogu koristiti ili su preskupe. Ekstrakcija tekućina-tekućina također se izvodi kad su komponente koje treba separirati osjetljivije na toplinu (npr. antibiotici) ili relativno nehlapive.

Aparati za ekstrakciju mogu se klasificirati u protustrujne kolone, centrifugalne ekstraktore i taložne miješalice. U jednostavnim slučajevima mogu se primjenjivati i spremnici za miješanje. Sva industrijska oprema izvedena je na način da koristi princip disperzije jedne od dviju tekućina u onu drugu kako bi se povećala dodirna površina za prijelaz tvari.

Glavni **ekološki problemi** povezani su sa svojstvima tekućina:

- hlapivi organski spojevi iz ispuha

- organske ili vodenaste matične tekućine.

Ove se tvari obično tretiraju primjenom tehnika oporabe ili odstranjivanja.

### 3.1.3.5. Hlađenje

Hlađenje se može vršiti izravno ili neizravno (Tablica 3.). Za informacije o neizravnom hlađenju **(?)**. Izravno se hlađenje može koristiti i kao zaustavljač reakcije u kriznim situacijama.

	Operacija	Opis	Problem za okoliš
Izravno	Uštrcavanje vode	Izravno hlađenje vrši se uštrcavanjem vode, obično u svrhu hlađenja parne faze	Tokovi otpadnih voda puni su onečišćujućih tvari iz pare
	Dodavanje leda ili vode	Dodavanje leda ili vode vrši se kako bi se prilagodila temperature procesa (npr. kako bi se omogućili temperaturni skokovi ili šokovi)	Povećan volumen tokova otpadnih voda
Neizravno	Površinska izmjena topline	Neizravno hlađenje omogućuje se površinskim izmjenjivačima topline, gdje se rashladno sredstvo (npr. voda, rasol) pumpa u zasebni krug	Voda za hlađenje i potrošeni rasol

**Tablica 3.: Izravno i neizravno hlađenje**

### 3.1.3.6. Čišćenje

Zbog čestih promjena proizvoda potrebno je primjenjivati pomno utvrđene postupke čišćenja kako bi se izbjeglo unakrsno zagađenje, npr. kod porizvodnje intermedijera i aktivnih farmaceutskih sastojaka (*API*).

Čišćenje opreme kao što su reaktori, centrifuge i cjedila vrši se vodom, natrijevim hidroksidom, klorovodičnom kiselinom, acetonom, posebnim otapalima i parom, ovisno o opremi ili tvarima koje treba očistiti. Proces čišćenja završava s vodom za isplahivanje ili organskim otapalom (isplahivanje bez vode), gdje je sušenje opreme od velike važnosti.

Proces čišćenja može se izvršiti na nekoliko različitih načina:

**Crijevim:** Čisti se vodom pod pritiskom iz crijeva kako bi se smanjila potrošnja vode.

**Čišćenje na mjestu postrojenja** (*Cleaning-in-place – CIP*): Izrađeni su različiti sustavi čišćenja, kao što je CIP sustav, kako bi se ograničile emisije i povećala učinkovitost. Čišćenje na licu mjesta dozvoljava da se oprema čisti izravno iznutra raspršivanjem vode pod pritiskom i omogućuje uporabu tekućina za čišćenje (ako operater ne strahuje od unakrsnog zagađenja). CIP sustavi također omogućuju operatorima da izvrše proces čišćenja, a da pritom ne trebaju rastaviti opremu i da radnici ne trebaju ulaziti u posude.

Glavni **ekološki problemi** su:

- tokovi otpadnih voda puni su rezidualnih tvari proizašlih iz procesa ili čišćenja
- otpuštanja u zrak hlapivih organskih spojeva proizašlih iz uporabe otapala
- otapala koja sadrže rezidualne tvari proizašle iz procesa ili čišćenja.

### 3.1.3.7. Opskrba energijom

Dva glavna izvora energije koja se troše na tipičnoj lokaciji:

- para
- električna energija.

Općenito gledano, samo se para proizvodi na licu mjesta, a opskrba električnom energijom vrši se iz vanjskog izvora. Kogeneracija samoproizvodnjom električne energije i pare predstavlja znatnu prednost na velikim lokacijama.

Energija se obično osigurava putem kotlova, koji su opremljeni turbinama s plamenicima za prirodni plin i loživo ulje, pri čemu je plin glavno gorivo (oko 95%). Potrošena otapala često se koriste zajedno s plinom kao gorivo.

Parom i električnom energijom mogu opskrbljivati i elektrane kombiniranog ciklusa izgrađene na licu mjesta, toplinski oksidatori i spalionice.

### 3.1.3.8. Vakuumski sustavi

Mnogi procesi u organskoj kemiji odvijaju se pod vakuumom. Brojni kriteriji, kao što su potrebna razlika u pritisku, obujam tokova, temperatura, i sl. utječu na izbor vakuumske crpke. Izbor tipa crpke važan je i s ekološke točke gledišta. Tablica 4. sadrži pregled nekih tipova crpki i ekoloških problema.

Tip crpke	Medij	Glavni ekološki problemi
Vakuumska crpka s tekućim prstenom	Voda	Crpke s vodenim prstenom dovode do relativno velike količine tokova otpadnih voda. Ako su prisutni HOS, i oni zagađuju tok otpadne vode. Halogenirani ugljikovodici mogu predstavljati velik problem.
	Otapalo	Zagađivanje tvari koja se crpi, obično povezano sa sustavom uporabe.
Suha vakuumska crpka	Nema medija, nema podmazivanja	Nema zagađenja nijednog medija.
Suha vakuumska crpka	Nema medija, nema podmazivanja	Ulje za podmazivanje mora se prikupiti i zbrinuti.

**Tablica 4. Neki tipovi crpki i glavni ekološki problemi**

### 3.1.3.9. Oporaba/odstranjivanje ispušnih plinova

Oksidatori uključuju toplinsku i katalitičku oksidaciju. Odabir pojedine tehnike ili pojedine kombinacije tehnika ovisi o prisutnim onečišćujućim tvarima te pogotovo o koncentraciji hlapivih organskih spojeva, protoku i varijacijama u koncentraciji i protoku. Pored toga, razni tipovi filtara mogu se koristiti za oporabu čestica.

Radi slučajeva planiranih ili izvanrednih gašenja postrojenja mogu biti potrebni rezervni sustavi ili izmjene u rasporedu i vremenu rada.

Primarni i sekundarni kondenzori (ne-kriogeni) izravno se priključuju na reaktore. Ako se ispušni plinovi bogati hlapivim organskim spojevima obrađuju toplinskom oksidacijom, drugi se tokovi mogu koristiti kao izvor kisika, npr. tokovi siromašni HOS-ovima ili tokovi koji se odlikuju jakim mirisom.

#### Toplinski oksidatori i spalionice

U ovom se dokumentu izraz „toplinska oksidacija“ koristi kada se govori o plinskoj fazi; međutim, kada se radi o zajedničkoj obradi plina, tekućina i/ili krutih tvari, koristi se izraz „spaljivanje“.

**Sustav prikupljanja plinova** sastoji se od zaštitnog kućišta ishodišta, ispuha i cijevi. Stopa protoka plina minimalizira se ograđivanjem ishodišta u što je moguće većoj mjeri. **Rizici od eksplozije** nadziru se postavljanjem detektora zapaljivosti unutar sustava za prikupljanje i održavanjem mješavine plina ispod donje granice eksplozivnosti (*Lower Explosion Limit – LEL*, obično ispod 25% LEL), iznad gornje granice eksplozivnosti, ili korištenjem inertnih plinova.

### 3.1.3.10. Oporaba/odstranjivanje koje se primjenjuje na tokove otpadnih voda

Otpadne vode (efluenti) obično se u cijelosti obrađuju u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda, na licu mjesta ili zajedno s drugim otpadnim vodama u izmještenim postrojenjima (u većini slučajeva radi se o općinskim postrojenjima).

Pojedini tokovi otpadnih voda nisu prikladni za biološku preradu pa se razdvajaju i zasebno prolaze kroz proces predobrade ili se odlažu kao otpad (npr. spaljivanjem).

Kako bi se osigurao što ravnomjerniji ulaz otpadne vode u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda, osigurava se dovoljan zaštitni obujam. Osiguravnje ujednačenosti može često učinkovito smanjiti toksičnost do razine kad više neće štetno djelovati na rad biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda.

### 3.1.3.11. Zaštita podzemnih voda i protupožarne vode

Cilj je izbjeći prekid proizvodnih operacija te izbjeći ispuštanje tvari koje predstavljaju opasnost po vodu. Strategija zaštite podzemnih voda zasniva se na tri glavna vida:

(1) stabilni i nepropusni objekti

- (2) odgovarajuće zadržane količine vode za prolijevanje i gašenje požara
- (3) odgovarajuće praćenje i kontrola opreme uključujući alarme kao i osposobljeno osoblje.

Uobičajene mjere hvatanja izljeva, vode za pranje koja se koristila pri čišćenju i potencijalno zagađene kišnice iz područja proizvodnje ili prijenosa materijala su:

- betonska ili asfaltna podloga sa zabrtvljenim rubnicima i nepropusnim bojama
- područja zaštićena nasipom ili podrumi za proizvodna područja
- praćenje organskog sadržaja, pH faktora i vodljivosti olujnih voda prije ispuštanja
- iskopine za zadržavanje vode za gašenje požara ili zagađene olujne vode.

### **3.1.3.12. Oporaba otapala**

Oporaba otapala vrši se na licu mjesta ili na izmještenim lokacijama.

Čimbenici koji utječu na činjenicu je li otapalo oporabljeno su:

- zahtjevi o čistoći za internu ponovnu uporabu u procesu (npr. zahtjevi trenutano važeće Dobre proizvođačke prakse – *current Good Manufacturing Practice – cGMP*)
- zahtjevi o čistoći za ponovnu komercijalnu uporabu
- složenost procesa pročišćavanja kako bi se dobila tražena čistoća, npr. ako mješavine tvore azeotrope
- razmak između vrelišta u slučajevima smjesa otapala
- količina stvorenih otpadnih tokova
- sigurnosni uvjeti
- ostalo, npr. postupci varijacije procesa u skladu s *cGMP*.

Otpadni tokovi mogu se ponovno koristiti ili oporabiti, ali u mnogim slučajevima treba uzeti u razmatranje njihovo zbrinjavanje.

## **4. UPRAVLJANJE LOKACIJOM I PRAĆENJE**

### **4.1. Popisi emisija i njihovo praćenje**

#### **Popis emisija**

Zbog proizvodnih karakteristika (šarže, kampanje) popis emisija ključan je za razumijevanje, rad i poboljšanje postrojenja za organske specijalne kemikalije (*Organic Fine Chemicals – OFC*) (ne samo) s ekološke točke gledišta.

Na tipičnoj OFC lokaciji provodi se sustav za identifikaciju proizvedenih tokova otpada i dokumentiranje njihove daljnje sudbine: tvari koje izlaze iz procesa, uporabe, odstranjivanja i emisija. Baze podataka dobivene na taj način koriste se kao alati za poboljšanje strategija, komunikacije s vlastima (npr. kod prijave) i kako bi se ispunili uvjeti sastavljanja izvješća. Tablica 5. daje pregled glavnih dijelova sustava upravljanja.

Instrument		Opis
Popis vezan uz lokaciju	Planovi, mape, kratki opisi	Shematski prikaz lokacije postrojenja, izvori tokova otpada, sustavi prikupljanja, točke uzorkovanja
	Matrica proizvodnje	Bilješke o šaržama/kampanjama
Popis tokova otpada	Analiza tokova otpada	Identificiranje i karakteriziranje vezano uz process svakog toka otpada
	Tokovi otpada iz drugih izvora	Identifikacija i karakterizacijadrugih tokova otpada, npr. iz sustava oporabe
	Izvori emisija i podatci o emisijama	Podatci o emisijama vezani uz izvor i uspoređeni s graničnim vrijednostima kad su one utvrđene u dozvolama
Ravnoteže masa	Ravnoteža otapala/HOS	
	Veoma opasne tvari	
	Teški metali	
	Ravnoteža kemijske potrošnje kisika	
Procjena utjecaja na okoliš	Karakterizacija tvari na dodirnoj točki postrojenja i okoliša	Tvari, količina protoka, koncentracije, karakteristike (kontinuirani / diskontinuirani), utjecaj na okoliš
	Karakterizacija cjelokupnih otpadnih voda na dodirnoj točki postrojenja i okoliša	Razine toksičnosti

**Tablica 5.: Uobičajeni instrumenti za utvrđivanje popisa emisija**

## Praćenje

Popis emija uglavnom se zasniva na podacima o praćenju, ali djelomično i na izračunima i procjenama (npr. difuzne emisije iz bioloških postrojenja za obradu otpadnih voda). Parametri i učestalost praćenja obično se utvrđuju u dozvoli.

## 4.2. Pregled izvora i parametara / onečišćujućih tvari

### 4.2.1. Emisije otpadnih plinova

Emisije otpadnih plinova mogu se podijeliti na emisije koje prolaze i koje ne prolaze kroz cjevovodni sustav (difuzne ili fugitivne). Tablica 6. sadrži pregled glavnih izvora i onečišćujućih tvari.

Izvori	Iz procesne opreme	
	Ispušni plinovi iz kotlova reaktora i kondenzatora	
	Ispušni plinovi proizašli iz regeneracije katalizatora	
	Ispušni plinovi proizašli iz regeneracije otapala	
	Ispušni plinovi proizašli iz skladištenja i rukovanja	
	Ispušni plinovi proizašli iz ispusta za pročišćavanje ili opreme za predzagrijavanje	
	Ispusti iz sigurnosnih odušnih uređaja	
	Ispušni plinovi iz općeg ventilacijskog sustava	
	Ispušni plinovi iz difuznih ili fugitivnih izvora instaliranih unutar zaštitnog kućišta ili zgrade	
	Drugo	Difuzne emisije
Fugitivne emisije		
Onečišćujuće tvari	Sumporni spojevi	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , COS
	Dušični spojevi	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HCN
	Halogeni i spojevi	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , HF, HCl, HBr
	Nedovršeni proizvodi izgaranja	CO, C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
	Hlapivi organski spojevi	Hlapivi organski spojevi, halogenirani hlapivi organski spojevi
	Tvari u obliku čestica	Prašina, čađa, alkalije, teški metali
	Ostalo	CO <sub>2</sub>

**Tablica 6.: Pregled izvora i onečišćujućih tvari kod emisija otpadnog plina**

#### 4.2.2. Otapala i hlapivi organski spojevi

Hlapivi organski spoj (HOS ili engl. *VOC* prema *VOC Direktivi*) je svaki organski spoj koji pri 293.15 K ima tlak pare od 0,01 kPa ili više, ili ima odgovarajuću hlapivost pri posebnim uvjetima korištenja.

Emisije HOS proizlaze uglavnom iz korištenja otapala, ali i iz hlapivih sirovina, intermedijera, proizvoda i nusproizvoda. Drugi hlapivi organski spojevi koji se ispuštaju uključuju CFC, etere, slobodne kiseline, amine, terpene, merkaptane, tioetere, nitrile, peroksiacetil nitrata (PAN), nitroaromate, heterocikle koji sadrže N,O ili S.

#### **Direktiva o hlapivim organskim spojevima (*VOC Direktiva*)**



Direktiva Vijeća 1999/13/EZ o ograničavanju emisija hlapivih organskih spojeva iz upotrebe organskih otapala u određenim aktivnostima i postrojenjima sadrži propise za farmaceutske tvrtke koje troše više od 50 tona otapala godišnje.

Aktivnost	Granične vrijednosti emisija u otpadnim plinovima	Vrijednosti fugitivnih emisija (unosa otapala) <sup>(2)</sup>		Ukupne granične vrijednosti emisija (unosa otapala)	
		Nove	Postojeće	Nove	Postojeće
Proizvodnja farmaceutskih proizvoda	20 <sup>(1)</sup> mg C/m <sup>3</sup>	5 %	15 %	5 %	15 %
<sup>(1)</sup> Ako se koriste tehnike koje omogućuju ponovnu uporabu oporabljenih otapala, granična vrijednost emisija ( <i>Emission Limit Value – ELV</i> ) iznosi 150 mg C/m <sup>3</sup> <sup>(2)</sup> Granične vrijednosti fugitivnih emisija ne uključuju otapala koja se prodaju kao proizvodi u zapečaćenim posudama.					

Spojevi		ELV	Prag
Hlapivi organski spojevi klasificirani kao karcenogeni, mutageni ili toksični za reprodukciju u skladu s Direktivom 67/548/EEZ	Dodijeljena im je ili trebaju nositi oznaku upozorenja R45, R46, R49, R60, R61	2 mg/m <sup>3</sup>	10 g/hour
Halogenirani i organski spojevi	Dodijeljena im je oznaka upozorenja R40	20 mg/m <sup>3</sup>	100 g/h

**Tablica 7.: Granične vrijednosti za proizvodnju farmaceutskih proizvoda u Direktivi o hlapivim organskim spojevima**

#### 4.2.3. Emisije otpadnih voda

Matične tekućine i inicijalne vode za pranje doprinose i do 90% zagađivanju, iako je njihov udio u ukupnoj količini samo oko 10 do 30 %. Toksičnost/inhibicija i mogućnost eliminacije u biološkom postrojenju ključni su parametri za funkcionalnost i izvedbu postrojenja za biološku preradu.

#### 4.2.4. Biorazgradivost i eliminacija organskih spojeva

Biološku razgradnju ili stupanj eliminacije pojedinog spoja u biološkom postrojenju za obradu otpadnih voda teško je predvidjeti, a teorijske/matematičke metode još uvijek su pune nesigurnosti. Međutim, mogu se utvrditi neka pravila proizašla iz prakse:

- alifatski spojevi obično se lako razgrađuju
- alifatski spojevi s razgranatim lancima ili prstenovima s hetero-atomima (npr. ciklički eteri) ili s halogenim atomima odlikuju se niskom biorazgradivošću
- jednostavni aromatski spojevi obično se lako razgrađuju

- aromatski spojevi s funkcionalnim skupinama – kao što su  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  ili  $-\text{X}$  odlikuju se niskom biorazgradivošću
- funkcionalne skupine kao što su  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  i posebice  $-\text{SO}_3\text{H}$  smanjuju stupanj eliminacije (viša topljivost u vodi).

### Ispitivanje razgradivosti i tumačenje rezultata

Jednostavni i brzi testovi biorazgradivosti su probiri (*screening tests*) u aerobnim uvjetima, u kojima se koristi visoka koncentracija testirane tvari (2 do 100 mg/l), a stopa biorazgradivosti mjeri se parametrima kao što su: kemijska potrošnja kisika (*COD*), biološka potrošnja kisika (*BOD*) i  $\text{CO}_2$ . Pozitivan rezultat tumači se kao brza razgradnja u većini okoliša.

Testovi inherentne biorazgradivosti koriste se kako bi se procijenilo ima li kemikalija potencijal za biorazgradnju u aerobnim uvjetima. Testni postupci dopuštaju produljeno izlaganje testirane tvari mikroorganizmima i malen omjer testirane tvari u odnosu na biomasu, katkad uključujući prilagodbu biomase, što dovodi do znatno opsežnije razgradnje kemikalije. Negativan rezultat testova inherentne biorazgradivosti može dovesti do preuranjenog zaključka o postojanosti u okolišu ili inhibirajućim učincima.

## 5. JEDINIČNI PROCESI I POVEZANE OPERACIJE

U ovome poglavlju opisuju se razni tipovi reakcija u smislu dostupnih podataka o uključenim kemijskim reakcijama, operacijama unutar postrojenja i pitanjima vezanim za okoliš.

### 5.1. N-aciliranje

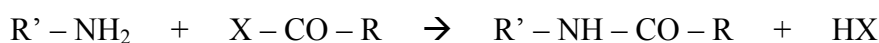
N-aciliranje je široko rasprostranjena reakcija za zaštitu anilinskih amino-skupina prije no što se izvrši kloriranje, nitriranje ili sulfoniranje. Arili (amidi acetoacetatne kiseline) važni su intermedijeri, primjerice za organske pigmente.

#### Kemijska reakcija

Najvažniji agensi N-aciliranja su:

- octena kiselina
- acetatni anhidrid, drugi karboksilni anhidridi
- diketeni
- acetotatni esteri
- acetatni klorid, drugi acil-halidi
- N-karboksi-anhidridi.

Oni djeluju prema sljedećoj supstituciji:



gdje se HX otpušta. HX može biti npr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  (reakcija s diketenom je dodatak).

## Operacije

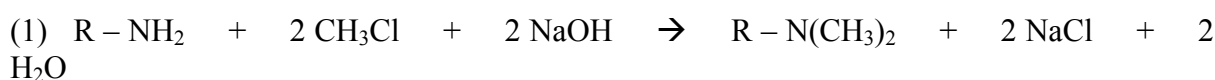
Amin i ekvimolarna količina agensa aciliranja obično se otapaju u H<sub>2</sub>O ili razrijeđenoj octenoj kiselini (kod acetoacetatnih estera često se koristi ksilen) i zagrijavaju. Voda koja izlazi iz reakcije ili octena kiselina ili etanol i otapalo prodestiliraju se, a proizvod se dobija izravno ili nakon kristalizacije (katkad isoljavanjem) i filtriranja.

## 5.2. Alkilacija s alkil halidima

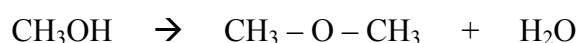
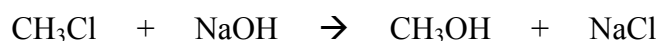
Alkilacije s alkil halidima važne su faze reakcije u kemiji industrijskih razmjera, ponajprije za sintezu farmaceutskih proizvoda ili poljoprivrednih kemikalija. Neki često korišteni alkil halidi su: metil klorid, metil jodid, etil klorid, izopropil klorid, tert-butil klorid i benzil klorid.

### Kemijska reakcija

Sljedeća jednadžba predstavlja primjer metilacije s metil kloridom:



Usputne reakcije: Učinak mogućih usputnih reakcija mora se razmotriti pojedinačno, no općenito gledano, korištenje nižih alkil halida dovodi do stvaranja raznih nižih molekularnih spojeva, npr:



## Operacije

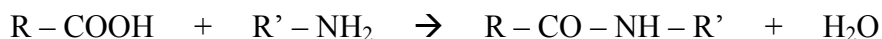
S obzirom da su reakcije alkilacije u prirodi raznovrsne, ne postoji univerzalna metoda njihova izvođenja. Potrebno je pojedinačno razmotriti proizvodnju svakog spoja, uzimajući u obzir kemijske, inženjerske i gospodarske čimbenike.

## 5.3. Kondenzacija

Kondenzacija predstavlja tip reakcije koji se široko primjenjuje u industrijskoj organskoj kemiji. Neki su primjeri proizvodnja azo i poli-azo spojeva (intermedijera za boje i pigmente) ili zatvorenih prstena kako bi se dobili heterociklički spojevi (npr. pirazoloni, indoli, triazoli, piriminidi, tiazoli).

### Kemijska reakcija

Zajednička osobina reakcija kondenzacije je otpuštanje molekule kao što je H<sub>2</sub>O ili NH<sub>3</sub> dok se reaktanti vezuju, npr.:



Odstranjivanje  $\text{H}_2\text{O}$  ključno je za pomicanje ravnoteže reakcije u korist ciljanog proizvoda.

### Operacije

S obzirom da su reakcije kondenzacije u prirodi raznovrsne, ne postoji univerzalna metoda njihova izvođenja. Potrebno je pojedinačno razmotriti proizvodnju svakog spoja, uzimajući u obzir kemijske, inženjerske i gospodarske čimbenike.

## 5.4. Diazotacija i vezanje azo-spojeva

Procesi diazotacije i vezanja važni su za proizvodnju aktivnih farmaceutskih sastojaka i predstavljaju suštinu proizvodnje azo-boja. Azo-boje su najzastupljenija obitelj bojila, na koju otpada više od 50% svih komercijalnih organskih boja. Nakon diazotacije mogu uslijediti procesi kao što je stvaranje hidrazina, Sandmayerova reakcija i redukcija azo-dvostrukih veza.

Diazo- i vezne komponente mogu se halogenirati i doprinijeti količini adsorbilnih organskih halogena (*AOX*) u tokovima otpadnih voda. Azo-vezivanje često uključuje fazu trenutne metalizacije, uključujući teške metale za dobivanje složenih metalnih boja.

### Kemijska reakcija

Diazotacija je reakcija primarnih arilamina s nitritima, po mogućnosti s natrijevim nitritom, u obično vodenastoj mineralnoj kiseloj otopini na otprilike  $0^\circ\text{C}$ , pri kojoj se amin pretvara u odgovarajući spoj diazonija.

Slabi osnovni arilamini zahtijevaju višu koncentraciju kiseline (višak  $\text{NO}_2^-$ ), jer inače može doći do stvaranja diazoamino-spojeva  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{HN}-\text{Ar}$ . Još jedan razlog za korištenje koncentriranih kiselina (npr. koncentrirane sumporne kiseline) je činjenica da su spojevi diazonija slabih osnovnih arilamina skloni hidroliziranju u razrijeđenim kiselinama.

Reakcija vezanja azo spojeva elektrofilna je supstitucijska reakcija spojeva diazonija s veznom komponentom R 'H. Kako bi se zadržao optimalni slijed reakcije, pH vrijednost mora se održavati konstantnom dodavanjem alkalija ili pufer otopina.

Vezne komponente: fenoli, naftoli, amini

Popratne reakcije: stvaranje diazo-amino spojeva  
raspadanje diazo-soli u fenolske spojeve  
stvaranje izomera  
prerada izomera sadržanih u početnom materijalu.

### Operacije

Natrijev nitrit dodaje se u prekomjernoj količini otopini ili suspenziji arilamina (diazokomponenta) u spremniku za diazotaciju. Reakcija se hladi na  $0^\circ\text{C}$  dodavanjem leda ili rasolom. U odvojenom spremniku vezna se komponenta otapa u vodi i alkalijama. Obje

otopine pročišćavaju se filtriranjem i dodaju u posudu za vezivanje. Redosljed dodavanja ovisi o pojedinom slučaju, a precizni uvjeti reakcije (pH, temperatura) utvrđuju se dodavanjem alkalija ili leda.

Pročišćavanje se može pokazati neophodnim po svršetku reakcije (filtriranjem preko  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ili drvenog ugljena) kako bi se uklonili amini koji nisu reagirali te slani, smolasti ili uljasti nusproizvodi, nakon čega slijedi taloženje proizvoda (obično isoljavanjem ili promjenom pH), filtriranje, pranje, otapanje i npr. sušenje sušnicom s raspršivanjem kako bi se dobila standardizirana tvar za bojanje. U alternativnom slučaju mješavina za reakciju odmah prolazi kroz fazu propuštanja pod pritiskom (vidjeti također Odjeljak 4.2.26) nakon čega slijedi npr. sušenje u sušnici s vrpcom, *spin flash* sušnici, sušnici s raspršivanjem ili u pećnici.

## 5.5. Esterifikacija

Organski esteri s gospodarskog su gledišta veoma važni. Zahvaljujući svojoj visoko lipofilnoj i hidrofobnoj prirodi i niskom polaritetu, esteri su u širokoj uporabi kao otapala, ekstraktanti i razrijeđivači. Etil-acetat je najčešće tehničko otapalo. Velike količine estera, posebice ftalata, adipata i estera masnih kiselina koriste se kao plastifikatori. Esteri ugodnog mirisa koriste se za proizvodnju mirisa, aroma, kozmetičkih proizvoda i sapuna. Esteri se mogu pretvoriti u razne derivate i korisni su intermedijeri u sintezi npr. vitamina i farmaceutskih proizvoda.

### Kemijska reakcija

Poznat je širok spektar proizvodnih metoda za estere karboksilne kiseline, ali najjednostavnija i najčešća metoda esterifikacije je reakcija alkohola s karboksilnom kiselinom uz odstranjivanje vode.

Esterifikacija je obrnut proces od hidrolize i vodi do ravnotežne reakcije, zbog čega je kvantitativna esterifikacija moguća samo kontinuiranim odstranjivanjem jednog od proizvoda, tj. estera ili vode. U slučaju transesterifikacije, alkohol se otpušta umjesto vode.

Pogodni katalizatori su sumporna kiselina, klorovodik, arilsulfonske kiseline kao što su toluensulfonska kiselina i klorosumporna kiselina. Fosforna kiselina, polifosforne kiseline i mješavine kiselina također su preporučljive. Ako se kiseline adsorbiraju na čvrstoj podlozi, esterifikacija se može izvoditi kao kontinuiran proces.

Odstranjivanje vode obično uključuje dodavanje otapala koja tvore azeotrope s relativno niskom točkom vrelišta i visokom sadržinom vode (obično toluen, ksilen i cikloheksan).

### Operacije

Ova se reakcija općenito izvodi otjecanjem reakcijske mješavine sve dok se ne izdvoji sva voda. Voda ili ester destilacijom se odstranjuju iz ravnoteže. Voda se obično odstranjuje destilacijom azeotropa s alkoholom ili otapalom. Nakon kondenzacije azeotrop se razdvaja u vodenu fazu i organsku fazu, a otapalo i alkohol recikliraju se u reakcijsku mješavinu. U posebnim slučajevima u kondenzat se dodaju pomoćna otapala kao što su ksilen ili toluen, kako bi se postigla separacija organske faze.

Mnogi se esteri proizvode kontinuirano u cijevima, destilacijskim kolonama i pločastim kolonama. Ionske-izmjenjivačke smole posebno su prikladne kao katalizatori u kontinuiranim procesima. Reaktanti prolaze kroz ili preko krutih katalizatora, a separacija ili neutralizacija katalizatora nisu potrebne.

### Ekološki problemi

U Tablici 8. prikazani su neki primjeri podataka za tokove otpadnih voda proizašle iz esterifikacije.

<b>Tok otpadnih voda</b>	<b>Svojstva</b>	
<b>Mogućnost eliminacije organskih estera u biološkom postrojenju</b>		
	<b>BOD<sub>5</sub> mg/l</b>	<b>*COD eliminacija nakon 7 dana (statički test) u %</b>
Metil acetat	500	>95
Etil acetat	770	>90
Vinil acetat	810	>90
Butil acetat	1000	>95
2-Metoksietil acetat	450	100
2-Butoksietil acetat	260	100
2-(2-Butoksietoksi)etil acetat	380	100
Metilaceto acetat	940	100
Etilaceto acetat	780	>90
n-Butil glikol	570	93
Metil krotonat	1050	>95
Dimetilacetil sukcinat	1100	>95
Dietilacetil sukcinat	1070	>95
Dimetil maleat	20	100
Monometil maleat	150	>95
Dietil maleat	200	>90
Dibutil maleat	630	99
Di(2-etilheksil) maleat	1450	100
Metil-3-amino benzoat	10	95
Metil-4-hidroksi benzoat	1080	100
Metil-4-hidroksifenil acetat	320	98
* Izvješće sadrži eliminaciju COD jer predstavlja odstranjivanje komponente koju je teže obraditi.		

**Tablica 8.: Primjeri podataka za tokove otpadnih voda od esterifikacije**

## 5.6. Halogeniranje

Halogeniranje je jedan od najvažnijih i najsvestranijih procesa u kemiji. U industrijskoj primjeni pretežito se koristi kloriranje, zbog različite reaktivnosti i više cijene broma, joda i fluora.

Klorirani bočni lanci alkilnih aromata, posebno oni bazirani na toluenu i ksilenu, kao i halogeniranje aromatske jezgre, imaju iznimno mjesto u organskoj specijalnoj kemiji zbog svoje uloge kemijskih intermedijara u proizvodnji kemijskih proizvoda gotovo svake vrste, uključujući boje, plastiku, farmaceutske proizvode, arome i mirise, pesticide, katalizatore i inhibitore.

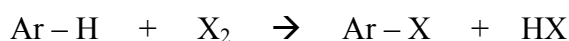
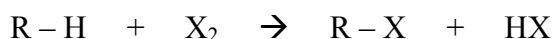
Bromiranje je ključan proces u kemiji antrakinona i proizvodnji organskih usporivača plamena.

### Jako halogenirani aromatski ugljikovodici

Posebice zbog postojanosti u okolišu jako kloriranih benzena, toluena i bifenila, posljednjih se godina na ovaj skup kemikalija primjenjuju drastične mjere, kao što su zabrane i ograničenja njihove proizvodnje i korištenja, kao i usvajanje zakona i propisa kojima se uređuje zbrinjavanje otpada. Moguće usputne reakcije procesa kloriranja mogu kao ishod imati tvorbu polikloniranih bifenila i heksaklorobenzena. Izgaranje aromata koji sadrže klor može dovesti do tvorbe polikloriranih dibenzo-p-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF).

### Kemijska reakcija

Ove su kemikalije veoma važne u industrijskoj proizvodnji kod supstitucije aromatskih jezgri i supstitucije alifatskih spojeva. U oba slučaja vodik se zamjenjuje halogenom (X), a stvara se srodni vodikov halid:



Obje su reakcije egzotermne, ali alifatska zamjena dolazi nakon radikalnog lančanog mehanizma koji pokreće ultraljubičasto svjetlo (radijacija s lampama koje koriste živine pare kao plin), dok se halogeniranje aromatske jezgre zasniva na elektrofilnom mehanizmu koji podržavaju Friedel-Craftsovi katalizatori (tj. Lewisove kiseline kao što su  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  itd.).

Općenito govoreći, dobiva se mješavina izomera i/ili spojeva različitog stupnja halogeniranja, a usputne reakcije koje slijede nakon alternativnih mehanizama ne mogu se potpuno spriječiti. Mješavina proizvoda ovisi o omjeru aromata i halogena, o uvjetima reakcije i izboru katalizatora.

Trenutačno je u uporabi širok spektar organskih i vodenastih otapala, a za halogeniranje se posebice preporučuju tetraklorometan, tetrakloroetan, diklorobenzen i triklorobenzen.

Brom se učinkovitije koristi u aromatskim supstitucijskim reakcijama ako se proizvodi na licu mjesta od bromovodika uz korištenje klora:

## Klorirani bočni lanac toluena

Dobivanje kloriranog bočnog lanca primjenjuje se posebno na toluene, kako bi se dobili analogni benzil klorid, benzil diklorid i benzil triklorid. Reakcija slijedi radikalni lančani mehanizam i u svakoj fazi kloriranja dovodi do tvorbe klorovodika. U procesu se dobiva mješavina sva tri proizvoda, a sastav mješavine proizvoda najviše ovisi o omjeru toluena i klora.

Moguće usputne reakcije mogu dovesti do tvorbe poliklorobifenila i heksaklorobenzena, kao što se vidi iz sljedeće jednadžbe:



Često je sljedeći korak djelomična hidroliza dobivenih proizvoda u analogne benzaldehide ili benzoil kloride s alkalnim ili kiselim agensima.

## Operacije

U tipičnoj šaržnoj reakciji halogen se dodaje miješanom aromatu ili miješanoj aromatskoj otopini. Materijal reaktora ovisi o reaktantima i odabranom mehanizmu reakcije. Egzotermna reakcija kontrolira se stopom dodanog halogena, koja ovisi o mogućnosti hlađenja rashladnog sustava reaktora. Odabir profila temperature zasniva se na reaktivnosti aromata. Po završetku reakcije vrši se otplinjavanje dušikom. Proizvod se destilira ili taloži (npr. hlađenjem ili dodavanjem vode), a proizašla se suspenzija filtrira, pere i suši.

Većina kloriranih bočnih lanaca dobija se kontinuirano ili diskontinuirano u reaktorima kolone mjechura presvučenim emajlom ili staklenom masom, npr. kružnog tipa. Reaktor se puni početnim materijalom, koji se zagrijava na najmanje 80°C, a klor se uvodi dok se ne postigne željeni stupanj kloriranja. Reakcija se zaustavlja uvođenjem N<sub>2</sub>. Proizvodi različitih stupnjeva kloriranja separiraju se destilacijom radi izravnog stavljanja na tržište, hidroliziraju kako bi se dobili srodni benzaldehidi ili benzojeve kiseline/benzoil kloridi, ili se koriste za daljnje kloriranje.

## 5.7. Nitriranje

Nitriranje tekuće faze jedan je od najvažnijih koraka u proizvodnji uobičajenih visokoeksplozivnih tvari i važno je za proizvodnju širokog spektra aromatskih intermedijera za boje, poljoprivredne kemikalije, farmaceutske proizvode i druge specijalne kemikalije. Tipična reakcija nitriranja veoma je egzotermična pa je stoga za njezino sigurno odvijanje neophodan proces u kojem se nadzire doziranje, uz mjere predostrožnosti koje osiguravaju sprečavanje akumulacije reaktanata. Tipična nitroaromska proizvodnja temelji se na procesima visokog prinosa, pri čemu više od 80% ukupnog troška otpada na trošak sirovine. Integralni zahtjevi svih učinkovitih procesa nitriranja su regeneracija sumporne kiseline te kontrola i separacija izomera. Nitriranje važnih naftalenskih mono- i disulfonskih kiselina obično se vrši formiranom sulfoniranom masom. Među tipičnim sirovinama nalaze se



halogenirani aromati, koji mogu doprinijeti količini adsorbilnih organskih halogena (*AOX*) u tokovima otpadnih voda.

### **Kemijska reakcija**

Nitriranje je ireverzibilno uvođenje jedne ili više nitro-skupina u aromatski sustav elektrofilnom supstitucijom atoma vodika. O-nitriranje kojim se dobivaju nitrati i N-nitriranje kojim se dobivaju nitramini mnogo su manje važni za aromatske spojeve, ali su bitni za proizvodnju eksploziva.

Nitriranje se obično vrši u reakciji tekuće faze s mješavinom dušične i sumporne kiseline (miješana kiselina) te ponekad s dušičnom kiselinom. Tipična miješana kiselina, npr. za mononitriranje, sastoji se od 20% dušične kiseline, 60% sumporne kiseline i 20% vode (još se naziva miješana kiselina 20/60/20). Jačina miješane kiseline i temperatura mogu se mijenjati kako bi se stvorilo što više željenog izomera. Jača miješana kiselina i viša temperatura dovode do oksidacijskih usputnih reakcija. Jedna od važnih usputnih reakcija dovodi do fenolskih nusproizvoda.

### **Operacije**

Reakcija se izvodi u reaktorima od lijevanog željeza, nehrđajućeg čelika ili mekanog čelika presvučenog emajlom. Temperature se obično kreću od 25 do 100°C. Supstrat se otapa u fazi sumporne kiseline, a miješana kiselina dodaje se naknadno. Po završetku reakcije šarža se prebacuje u vodu kako bi se dobila dvofazna mješavina razrijeđene kiseline i faze organskog proizvoda.

Nakon fazne separacije tekući se proizvodi pročišćavaju destiliranjem. Preostala kisela faza može se ekstrahirati materijalom koji se ubacuje u proces kako bi se oporabili organski spojevi. Kruti proizvodi se kristaliziraju (ako je potrebno, dodavanjem hladne vode). Kruti nitroaromat pere se vodom i razrijeđenim NaOH kako bi se uklonile kiseline i fenolni nusproizvodi. U ovisnosti o zahtjevima za kakvoćom, može biti potrebna ponovna kristalizacija iz vode ili organskog otapala. Separacija izomera vrši se unutar faza kristalizacije, pranja ili destilacije.

## **5.8. Oksidacija s anorganskim agensima**

Kemijska oksidacija s anorganskim agensima još uvijek je važna u industrijskoj primjeni, zahvaljujući činjenici da su reakcije s molekularnim kisikom obično mnogo manje selektivne i u njih općenito treba mnogo više ulagati pa stoga postaju ekonomski isplative tek kod kapaciteta od otprilike 10.000 tona godišnje, ovisno o proizvodu.

### **Pregled**

U Tablici 9. nalazi se pregled glavnih vidova važnih za odabir prikladnog oksidacijskog agensa, povezanih nusproizvoda i nekih drugih svojstava. U slučaju CrO<sub>3</sub> i MnO<sub>2</sub>, nusproizvodi agensi često se regeneriraju.

Agens	Ciljane molekule	Nusproizvodi agensi	Tipična otapala / drugi vidovi
CrO <sub>3</sub> "kromna kiselina"	Benzojeve kiseline, benzaldehidi	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Octena kiselina, acetatni anhidridi
KMnO <sub>4</sub>	Benzojeve kiseline, benzaldehidi	MnO <sub>2</sub>	
MnO <sub>2</sub>	Benzaldehidi	Mn <sup>2+</sup>	Vodenasti H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HNO <sub>3</sub>	Benzojeve kiseline	NO <sub>x</sub>	<i>In situ</i> regeneracija NO u HNO <sub>3</sub> s kisikom
NaOCl	Stilbeni	NaCl	
Cl <sub>2</sub>	Sulfoni, sumporni kloridi, kloranilin	HCl	

**Tablica 9.: Pregled oksidacija s anorganskim agensima**

### Ekološki problemi

Osnovni problemi po pitanju okoliša su:

- ispušni plinovi, koji vjerojatno sadrže hlapive organske spojeve, NO<sub>x</sub> ili HCl
- kruti nusproizvodi agensi koji sadrže teške metale
- matične tekućine, koje vjerojatno sadrže velike količine organskih nusproizvoda i teških metala, kao i velike količine AOX-a kad se kroiste Cl<sub>2</sub> ili NaOCl.

Tok otpada	Svojstva
Oksidacija 3-pikolina s kromovom kiselinom	
Anorganski kruti ostatci	1,7 do 2,0 tone Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> po toni proizvoda
Oksidacija 3-pikolina s KmnO <sub>4</sub>	
Anorganski kruti ostatci	4,0 tona MnO <sub>2</sub> po toni proizvoda
Proizvodnja 4,4-dinitrostilbena – 2,2-disumporne kiseline	
Matične tekućine	COD: 28400 mg/l AOX: 230 mg/l BOD <sub>28</sub> /COD: 0,04

**Tablica 10.: Primjer podataka za tokove otpada od oksidacije**

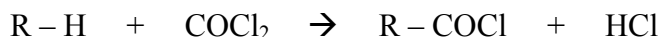
## 5.9. Fozgenacija

Otprilike 300.000 tona fozgena upotrijebi se svake godine u proizvodnji poljoprivrednih kemikalija, farmaceutskih proizvoda, bojila i inicijatora polimerizacije. Fozgen se obično

koristi kao građevni blok za uvođenje funkcije karbonila ili kao agens, npr. za kloriranje ili dehidrogeniranje.

### Kemijska reakcija

Fozgenacija prati nukleofilni mehanizam ili mehanizam srodan Friedel-Craftsovom, ovisno o uvjetima:



Kad se koristi kao agens kloriranja ili dehidrogeniranja, dodatno uključuje stvaranje stehiometrijskih količina CO<sub>2</sub>.

### Operacije

S obzirom da su reakcije fozgeniranja u prirodi raznovrsne, ne postoji univerzalna metoda njihova izvođenja. Potrebno je pojedinačno razmotriti proizvodnju svakog spoja, uzimajući u obzir kemijske, inženjerske i gospodarske čimbenike.

### Sigurnosni problemi

Osnovna sigurnosna poteškoća kod reakcije fozgenacije vezana je uz veliku toksičnost fozgena. U Tablici 11. fozgen se uspoređuje s nekim drugim otrovnim plinovima.

Plin	Prag mirisa	L(CT) 0 – 30 min. izlaganje
	ppm	
Fozgen	1.5	10
Klor	1	873
Ugljikov monoksid	Ne	4000
Amonijak	5	30000

**Tablica 11.: Usporedba nekih otrovnih plinova**

Zbog navedenih visokotoksičnih svojstava fozgena, rukovanje njime i njegovo skladištenje u industrijskim razmjerima na pojedinoj lokaciji mora se tretirati kao velika opasnost, a ovisno o količini fozgena kojim se rukuje, takve lokacije mogu biti podložne odredbama *Seveso Direktive* 96/82/EZ (posljednji put preinačene Direktivom 2003/105/EZ) o kontroli opasnosti od velikih nesreća koje uključuju opasne tvari. Stoga je sinteza po narudžbi u specijaliziranim tvrtkama uobičajena praksa u ovome području.

Za mjere ograničavanja rizika koji proizlaze iz rukovanja fozgenom vidjeti Odjeljak 4.2.30.

## 5.10. Redukcija aromatskih nitro-spojeva

Jedan od industrijski najvažnijih procesa redukcije u industrijskoj uporabi je pretvaranje aromatskog nitro-ili dinitro-spoja u arilamin ili arilen diamin. Aromatski amini u širokoj su primjeni kao intermedijeri za boje, posebice za azo-boje, pigmente i optičke posvjetljivače;

kao intermedijeri za fotografske kemikalije, farmaceutske proizvode i poljoprivredne kemikalije; u polimerima preko izocijanata za poliuretane; i kao antioksidanti. Među metodama redukcije postoje tri koje su najvažnije u organskoj specijalnoj kemiji:

- katalitička hidrogenacija, koja je iznimno važna u industriji zbog svoje univerzalne primjenjivosti; većina procesa može se uspješno izvoditi katalitičkom hidrogenacijom
- Béchamp i Brinmeyr redukcija sa željezom, koja je klasična metoda
- redukcija alkalnog sulfida, selektivna metoda u posebnim slučajevima, kao što je proizvodnja nitroamina od dinitro-spojeva, redukcija nitrofenola, redukcija nitroantrakinona i proizvodnja aminoazo-spojeva od odgovarajućih nitroazo-derivata.

Sve tri metode primjenjuju se i na halogenirane nitro-spojeve i stoga mogu doprinijeti količini adsorbilnih organskih halogena (*AOX*) u tokovima otpadnih voda.

## 5.11. Katalitička redukcija s vodikom

### Kemijska reakcija

Katalitička redukcija nitro-spojeva veoma je egzotermna. Kako bi se smanjila opasnost, nadzire se koncentracija nitro-spoja, količina i djelomični pritisak vodika, temperatura i aktivnost katalizatora.

Većina aromatskih nitro-spojeva hidrogenirana je u tekućoj fazi. U tom slučaju pritisak i temperatura mogu se neovisno mijenjati. Temperatura je ograničena reakcijom hidrogenacije aromatskog prstena, koja se događa na temperaturama iznad 170 – 200°C.

Redukcija se u normalnim uvjetima izvodi na temperaturi od 100 – 170°C. Osjetljivi spojevi hidrogeniraju se na nižim temperaturama (20 – 70°C) ili pri nižem pritisku (1 – 50 bara). Obično se koristi pritisak od 1 – 50 bara.

### Opasnosti vezane uz proces

Katalitička redukcija nitro-spojeva veoma je egzotermna. Ako se toplina ne rasprostire pravilno, može doći do raspadanja i čak eksplozija, posebice ako dođe do termičkog raspadanja nitro-spoja ili ako započnu reakcije kondenzacije, što može biti slučaj kod kloro-nitro spojeva. Posebne su mjere predostrožnosti potrebne kod industrijske hidrogenacije aromatskih polinitro-spojeva u tekućoj fazi bez otapala. Kako bi se smanjile te opasnosti, nadziru se koncentracija nitro-spoja, količina i parcijalni pritisak vodika, temperatura i aktivnost katalizatora. Nitro-spoj kontinuirano se dodaje u malim količinama, tako da se njegova koncentracija održava ispod 2%. Dodaje se deionizirana voda kako bi se smanjila vrelina reakcije stalnim ispravljanjem i kako bi se usporila aktivnost katalizatora.

Otapala koja je najbolje upotrijebiti su metanol i 2-propanol; a koriste se još i dioksan, tetrahidrofuran i N-metilpirolidon. Kod hidrogenacije s otapalima koja se ne miješaju s vodom, kao što je toluen, voda se mora ukloniti, kao kod hidrogenacije bez otapala, kako bi se održala aktivnost katalizatora. Ako je amin dobro topiv u vodi, voda se koristi kao otapalo. Voda se također može koristiti u slučajevima gdje nitro-spoj tvori soli topive u vodi s alkalijama, kao što su dušično-ugljična ili sulfonska kiselina. U praksi se kao čisti metalni katalizatori koriste samo Raney nikal, Raney nikal-željezo, Raney kobalt i Raney bakar, zbog

njihova relativno malog troška. Katalizatori od dragocjenih metala, kao što su Pt i Pd, općenito se koriste u koncentracijama 0,5 – 5% težine na potpornom materijalu velike površine, kao što su drveni ugljen, zemlja kremenjača, aluminij-oksidi ili zemnoalkalijski karbonati.

## Operacije

Veliku većinu aromatskih amina karakterizira mala godišnja količina (<500 tona), a proizvode se šaržnom hidrogenacijom s katalizatorskim suspenzijama. Redukcija se izvodi u autoklavima za miješanje od čelika ili nehrđajućeg čelika ili u kružnim reaktorima. Kružni reaktori pokazuju povećanu toplinu, prijenos mase i bolju selektivnost reakcije, kraće vrijeme šaržnog ciklusa i veći prinos proizvoda. Također je često manja potrošnja katalizatora. Slijed dodavanja ovisi o reaktantima koji se koriste. Po završetku procesa masa koja je prošla kroz reakciju hladi se, a katalizator se uklanja filtriranjem.

## 5.12. Redukcija sa željezom

### Kemijska reakcija

Redukcija nitro-aromata izvodi se u nazočnosti malih količina kiseline (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH), kao što je prikazano u sljedećoj jednačini:



Kiselina se koristi za aktiviranje željeza. Iz kiseline se izvede samo 2 – 3% vodika, ali 97 – 98% dolazi iz vode.

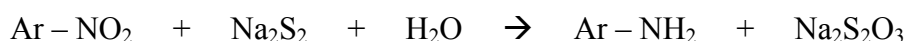
### Operacije

Nitro-aromat obično se dodaje mješavini željeza, vode i kiseline (višak željeza iznosi otprilike 15 – 50%), često u nazočnosti organskog otapala (toluena, ksilola, alkohola), a mješavina se zagrijava do pojave refleksa. U ovisnosti o reaktivnosti aromata, može biti potreban drukčiji slijed dodavanja. U nekim se slučajevima izostavlja kiselina (neutralna redukcija željeza). Stvaranje nereduciranog viška nitro-spoja mora se izbjeći, a konačnu mješavinu treba testirati kako bi se provjerilo njegovo potpuno odsustvo. Nakon alkalizacije soda pepelom (anhidrirani natrijev karbonat) radi taloženja topivog željeza, spojevi željeza uklanjaju se filtriranjem.

## 5.13. Redukcija alkalnog sulfida

### Kemijska reakcija

Redukcija alkalnog sulfida je blaga i selektivna reakcija koja se vrši prema sljedećoj jednačini bez stroge stehiometrije:



Ostali agensi redukcije koji se koriste su  $\text{Na}_2\text{S}$  ili  $\text{NaSH}$ , koji također tvore  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Sumpor se može dodati kako bi se smanjila potrebna količina sulfida.

### **Operacije**

Razrijeđeni, vodenasti sulfid dodaje se otopini ili emulziji nitro-spoja. Temperature (u rasponu od 80 do 100°C) i koncentracije ovise o reaktivnosti nitro-aromata. Višak sulfida izbjegava se u slučaju selektivne redukcije polinitro-spojeva.

### **Obrada proizvoda**

Obrada ovisi o svojstvima dobivenog amina. Uobičajene metode su:

- separacija u tekućem stanju
- hlađenje i isoljavanje
- parna destilacija
- ekstrakcija s organskim otapalom i
- prilagođavanje pH, ako je potrebno.

## **5.14. Sulfoniranje**

Izravno uvođenje skupine sulfonske kiseline u aromatski sustav jedna je od najvažnijih reakcija u industrijskoj organskoj kemiji. Daje visoke prinose u relativno blagim uvjetima, a rezultat su obično dobro definirani derivati. Arilsulfonske kiseline koriste se uglavnom kao intermedijeri u proizvodnji boja, insekticida, farmaceutskih proizvoda, plastifikatora, optičkih posvjetljivača itd. Među tipičnim sirovinama nalaze se i halogenirani spojevi, što doprinosi količini adsorbilnih organskih halogena (*AOX*) u tokovima otpadnih voda.

### **Kemijska reakcija**

Sulfoniranje se obično vrši sumpornom kiselinom koncentracije od 50 do 100% ili korištenjem oleuma. Zbog temeljnih pravila elektrofilne aromatske supstitucije, proizvod je mješavina ciljane molekule i izomera. Reakcija je reverzibilna, a prinos i distribucija izomera ovise o uvjetima reakcije (npr. o temperaturi, odstranjivanju vode iz reakcije azeotropnom destilacijom ili dodavanjem tionil-klorida).

Povećana temperatura i odstranjivanje vode također pogoduju stvaranju sulfona kao nusproizvoda. U ovisnosti o reaktantima (aromati,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oleum) i temperaturi, oksidacijski učinci sumporne kiseline ili sumpor-trioksida mogu dovesti do neželjenih oksidacijskih reakcija.

### **Operacije**

Reakcija se izvodi pri temperaturama od otprilike 60 – 90°C u posudama od lijevanog čelika ili emajliranog čelika. Agens sulfoniranja ubacuje se u posudu, zatim se dodaje aromatski spoj, a reakcija se nadzire pomoću profila temperature ili mjerenja.

Po završetku reakcije šarža se pretvara u vodu, što uzrokuje otpuštanje nepretvorenih aromatskih spojeva. Razrijeđena sulfonirana masa hladi se, a slobodna se kiselina separira filtriranjem. Radi daljnjeg pročišćavanja može biti neophodna ponovna kristalizacija.

Ako je i slobodna kiselina topiva, a izolacija nije moguća na taj način, primjenjuju se druge tehnike, kao primjerice:

- isoljavanje s natrij sulfatom ili natrij kloridom,
- kristalizacija pri kontroliranoj temperaturi, ili
- reaktivna ekstrakcija.

U procesu reaktivne ekstrakcije nepretvorena sumporna kiselina oporabljuje se pretvaranjem arilsulfonske kiseline u njezinu amonijsku sol s alifatskim aminom dugog lanca. Ta se sol odvaja od sumporne kiseline u tekućoj fazi, a zatim se s otopinom natrijevog hidroksida pretvara u otopinu natrijevog sulfonata i amin; ovaj se može odvojiti u tekućoj fazi i ponovno upotrijebiti. Na taj se način dobivaju sulfonati koji praktično uopće ne sadrže anorganske soli.

Ostale metode izolacije temelje se na neutralizaciji viška sumporne kiseline dodavanjem kalcijevog karbonata ili natrij-hidroksida. To dovodi do velike količine sadre („kalcizacija“ ili „kredanje“) ili natrijevog sulfata, koji se uklanja u vrućem stanju. Kod kalcizacije otopljeni se kalcijev aril-sulfonat zatim tretira sodom, a nataloženi kalcijev karbonat uklanja se filtriranjem. Filtrat sadrži natrijev aril-sulfonat.

## 5.15. Sulfoniranje s $\text{SO}_3$

Sulfoniranje s  $\text{SO}_3$  primjenjuje se u proizvodnji manjeg broja aromatskih sulfonskih kiselina koje se proizvode u velikim količinama.

### Kemijska reakcija

Reakcija ne dovodi do stvaranja reakcijske vode, a pokazuje veću selektivnost ako se izvodi na nižim temperaturama.

Usputne reakcije:

- stvaranje sulfona
- stvaranje izomera
- stvaranje nusproizvoda oksidacije.

Ako se vrši kao reakcija u tekućoj fazi, halogenirani spojevi služe kao otapala (npr. metilen klorid ili dikloroetan).

### Operacije

**Reakcija u tekućoj fazi** – I organska sirovina i  $\text{SO}_3$  rastapaju se u organskim otapalima (npr. metilen klorid ili dikloroetan) i kontinuirano se dodaju u reaktor. Po završetku, reakcijska se mješavina pretvara u vodu i hladi. Organska se faza razdvaja, a proizvod se taloži iz vodene faze hlađenjem i dodavanjem sumporne kiseline s naknadnim filtriranjem.

**Reakcija plinska-tekuća faza** – Ovisno o lokalnim uvjetima, plin SO<sub>3</sub> izvodi se izravno iz postrojenja za sumpornu kiselinu ili proizvodi izgaranjem sumpora. Reakcija se obično izvodi u reaktorima s padajućim filmom. U mnogim slučajevima nije neophodno izvoditi daljnje korake obrade.

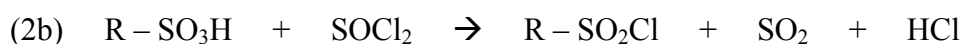
## 5.16. Sulfokloriranje klorosulfonskom kiselinom

Sulfokloriranje dovodi do organskih sumpornih klorida, koji djeluju kao intermedijeri za razne specijalne kemikalije, npr. sulfonamide, sulfon-hidrazide, estere sulfonske kiseline, sulfonske kiseline, sulfone i tiofenole.

### Kemijska reakcija

Sulfokloriranje se odvija u dvije faze.

Faza (1) predstavlja sulfoniranje slično onome opisanom u Odjeljku 2.5.13. Reverzibilna druga faza predstavlja kloriranje i obično se vrši viškom klorosulfonske kiseline. Druga je mogućnost korištenje tionil-klorida u drugoj fazi, kao što je prikazano u sljedećoj jednadžbi:



Usputne reakcije:

- stvaranje sulfona (npr. 35% u slučaju klorobenzena)
- stvaranje izomera
- stvaranje drugih proizvoda halogeniranja.

### Operacije

Klorosulfonska kiselina uvodi se u posudu od lijevanog čelika ili emajliranog čelika, a 10 – 25 mol % aromatskog spoja miješa se pri temperaturi od 25 – 30°C, pri čemu dolazi do sulfoniranja aromatskog spoja i stvaranja HCl. Egzotermna tvorba sulfonil-klorida pokreće se zagrijavanjem reaktanata na 50 – 80°C.

U slučaju aromatskih spojeva koji lako vežu dvije skupine sumpornih klorida, npr. anisola, monoklorosulfoniranje se odvija sa samo malo više od izračunate količine klorosulfonske kiseline na niskoj temperaturi (0°C) i u nazočnosti razrjeđivača kao što je diklorometan.

Temperatura se mora pomno nadzirati kako bi se osiguralo ujednačeno ispuštanje plina HCl. Ponovno pokretanje mješalice nakon prekida dotoka električne struje opasno je i može prouzročiti kipljenje sadržaja posude.

Proizvod se izolira odvođenjem reakcijske mase na vodu i istovremenim hlađenjem. Sulfonil-klorid se ili taloži ili odvaja u organskoj tekućoj fazi.

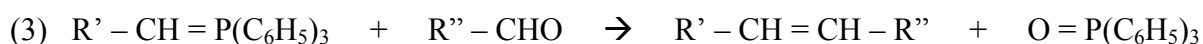
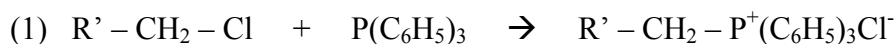
## 5.17. Wittigova reakcija

Wittigova se reakcija uvelike koristi u proizvodnji vitamina, karotenoida, farmaceutskih proizvoda i antibiotika.



## Kemijska reakcija

Wittigova reakcija dovodi do tvorbe dvostruke veze u tri koraka:



Deprotoniranje – korak (2) – zahtijeva baze, npr. alkalni metalni karbonat ili amine. Reakcija se vrši u organskim otapalima kao što su alkoholi ili DMF, ili u vodenim otopinama.

Visok se prinos postiže u blagim reakcijskim uvjetima. Međutim, moraju se koristiti ekvimolarne količine trifenilfosfina (TPP), a stvara se neaktivni trifenilfosfin-oksid (TPPO).

## Operacije

S obzirom da su Wittigove reakcije u prirodi raznovrsne, ne postoji univerzalna metoda njihova izvođenja. Potrebno je pojedinačno razmotriti proizvodnju svakog spoja, uzimajući u obzir kemijske, inženjerske i gospodarske čimbenike.

## 5.18. Procesi koji uključuju teške metale

Teški su metali uključeni u kemijsku sintezu:

- ako sirovina ili proizvod sadrže teške metale
- ako se teški metali koriste kao pomoćna sredstva (npr. katalizatori, redoks-partneri).

U Tablici 12. prikazani su primjeri vrsta procesa koji uključuju teške metale.

	<b>Metal</b>	<b>Otapala</b>	<b>Agens</b>
Metaliziranje sa svrhom tvorbe keliranih metala			
Kompleksi 1:1 ili 1:2 za tvorbu azo-boja	Krom Nikal Kobalt Bakar	Voda Razrijeđeni NaOH Mravlja kiselina Formamid	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *2H <sub>2</sub> O/glukoza Kromov format NaKCr salicilat CoSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O/NaNO <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O CuCl <sub>2</sub>
Jedinični procesi			
Oksidacije	Mangan Krom Molibden		MnO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>
Redukcije	Zink Bakar Živa Kositar		Metal, metalni kloridi
Hidrogenacija	Nikal		Raney nikal
Katalizatori			
	Nikal Bakar Kobalt Mangan Paladij Platina Rutenij Boizmut Titanij Cirkonij		Metali, metalni oksidi, kloridi ili acetati, karbonili

**Tablica 12.: Tipični procesi koji uključuju teške metale**

### **Ekološki problemi**

U Tablici 13. navedeni su neki primjeri podataka o tokovima otpada proizašlim iz procesa koji uključuju teške metale.

Teški metali nisu razgradivi, ali adsorbiraju se u mulj ili prolaze kroz postrojenje za obradu otpadnih voda. Opterećenost mulja otpadnih voda teškim metalima uzrokuje poteškoće pri odlaganju otpada.

Katalizatore koji sadrže dragocjene metale treba poslati tvrtkama za recikliranje jer se iz njih može izvući korist.

Uobičajena mjera koja se primjenjuje kako bi se spriječilo razrjeđivanje i kontaminacija mulja/emisije jest prethodna obrada koncentriranih tokova otpadnih voda postupcima kao što su:

- izmjena iona
- taloženje / filtriranje
- reaktivna ekstrakcija.

Katalitička redukcija s Raney Ni*			
Matična tekućina nakon filtriranja	Nikal	1,84 kg po šarži	0,92 mg/l <sup>i</sup>
<sup>1</sup> Izračunata koncentracija nakon razrjeđivanja u otpadne vode ukupne zapremine 2.000 m <sup>3</sup> bez prethodne obrade			

**Tablica 13.: Primjeri podataka za tokove otpada proizašle iz procesa koji uključuju teške metale**

## 5.19. Fermentacija

Izraz „fermentacija“ podrazumijeva procesne operacije u kojima se koristi kemijska promjena potaknuta živim organizmom ili enzimom, posebice bakterijama ili mikroorganizmima, a koja se događa u kvascu, plijesni ili gljivicama, sa svrhom proizvodnje određenog proizvoda. Većina industrijskih mikrobioloških procesa predstavlja poboljšanje ili preinaku metaboličkih reakcija koje mikroorganizmi već izvode.

Fermentacija se između ostalog primjenjuje za proizvodnju ili modifikaciju  $\beta$ -laktamskih antibiotika, penicilina i cefalosporina, tetraciklina, a također i alkaloida i aminokiselina.

Industrijska proizvodnja antibiotika započinje selekcijom proizvođača antibiotika. Novi proizvođač antibiotika može se genetski modificirati kako bi se prinos povećao do prihvatljivih razina za komercijalni razvitak. Na te „genetski modificirane organizme“ (GMO) primjenjuju se posebne mjere u skladu s Direktivom 90/129/EEZ i Direktivom 90/220/EEZ te su oni isključeni iz definicija tvari po IPPC Direktivi. Njih (bez iznimke) treba deaktivirati prije odlaganja. U praksi proces proizvodnje nakon faze fermentacije uzrokuje uništenje organizma-proizvođača, tako da nije u stanju preživjeti u okolišu. Ako se to ne može postići, onda je uglavnom neophodna zasebna faza deaktivacije, primjerice sterilizacija parom ili kemijska deaktivacija.

U tehnologiji fermentacije katkad se koriste patogeni mikroorganizmi, koji se moraju eliminirati.

### Operacije

#### Sirovine i rane faze

Kod fermentacije antibiotika u velikim razmjerima postoji niz faza, koje se nazivaju „rane faze“ (*seed stages*), a vode do završne faze proizvodnje. Cilj ranih faza jednostavno je razviti još veću i snažniju populaciju mikroorganizama, a u toj se fazi uopće ne pokušavaju proizvesti antibiotici. Svaka se rana faza koristi za inokuliranje sljedeće, a vrijeme procesa kod pojedinih ranih faza obično je kraće nego kod završne faze proizvodnje.

Rane se faze izvode u laboratoriju i uključuju pripremanje početnih kultura, koje se potom koriste za inokuliranje većih posuda za fermentaciju (od nekoliko m<sup>3</sup> do 50 m<sup>3</sup> ili više) koje sadrže sterilan medij.

Sirovine koje se koriste kao medij rasta u procesu fermentacije prije svega su tekućine pohranjene u razlivenom stanju, npr. kukuruzni ekstrakt, repičino ulje i škrobni hidrolizat. Te su vrste sirovina nehlapive i nisu potrebne posebne mjere predostrožnosti za njihov prijevoz i ubacivanje u šaržama u posude za fermentaciju. Spremnici za pohranjivanje tih materijala obično su opremljeni sekundarnom blokadom i alarmom za previsoku razinu punjenja, kako bi se spriječilo prepunjavanje. Ostale šaržirane, krute sirovine vade se iz vreća i doziraju u medij za fermentaciju u niskim razinama. Područje šaržiranja opremljeno je sustavom za izvlačenje zraka radi zaštite radnika, tako da izvučeni zrak prvo odlazi u otprašivač prije no što ga se pusti u zrak. Druga je mogućnost da se područje šaržiranja projektira sa zatvorenim sustavima u kojima nema prašine pa stoga ni opasnosti za radnike. Oprema i medij za rast steriliziraju se 20 minuta na temperaturi višoj od 120°C.

### **Faza fermentacije**

Faza fermentacije vrši se u velikom bioreaktoru s mješalom (od nekoliko m<sup>3</sup> do 200 m<sup>3</sup> ili više) i to je proces prožet ugljičnim dioksidom sa žaržnim pritokom. Šaržirani medij izrađen je tako da podržava samo ograničenu količinu daljnjeg rasta i sterilizira ga se parom unutar bioreaktora. Nakon sterilizacije inokulira ga se s juhom iz završne rane faze. Ostala sterilizirana hranjiva dodaju se postupno tijekom fermentacije, i to tako da se pomno nadzire rast mikroorganizma i stvaraju povoljni uvjeti za proizvodnju antibiotika. Proces traje do osam dana.

### **Obrada proizvoda**

Sljedeće faze obrade ovise o svojstvima i lokaciji proizvoda. Proizvodi se dobivaju separacijom biomase iz juhe putem:

- filtriranja (konvencionalnog ili ultra-filtriranja) i ekstrakcije filtrirane juhe s organskim otapalom i prilagodbom pH (npr. penicilin G) ili ekstrakcije biomase s organskim otapalima (npr. steroidi)
- filtriranja (konvencionalnog ili ultra-filtriranja) i taloženja proizvoda iz filtrirane juhe prilagodbom pH i/ili dodavanjem pomoćnih sredstava (npr. tetraciklina)
- prilagodbe pH i prerade nefiltrirane juhe preko izmjenjivača iona (alkaloidi, amino-kiseline)
- izravnog sušenja s raspršivanjem nefiltrirane juhe (npr. za potrebe industrije stočne hrane).

Intracelularni proizvodi trebaju još jednu dodatnu, mehaničku fazu uništavanja stanica prije ekstrakcije. Mogu se vršiti i daljnje faze, kako bi se postigla optimalna čistoća ili koncentracija. Na izboru su sljedeće metode:

- isparavanje
- ultra-filtriranje
- kromatografija i/ili izmjena iona
- obrnuta osmoza.

Nakon pročišćavanja proizvod se dobiva konvencionalnom kristalizacijom i sušenjem.

### Ekološki problemi

U Tablici 14. navedeni su primjeri podataka za tokove otpada proizašle iz fermentacije, za primjere tokova otpadnih voda proizašlih iz fermentacije. Glavni tokovi otpada proizašli iz procesa fermentacije su:

- biomasa, koja vjerojatno sadrži aktivne farmaceutske sastojke, a možda i pomoćna sredstva filtriranja
- filtrirana juha, koja vjerojatno sadrži aktivne farmaceutske sastojke i pomoćna sredstva taloženja
- ispušni plinovi iz ranih faza i faze fermentacije, koji sadrže aerosol juhe, a koji vjerojatno zaudaraju
- hlapivi organski spojevi od korištenja otapala
- velike količine tokova otpadnih voda.

Ako je biomasa klasificirana kao opasna, mora se preraditi kako bi se smanjila njezina aktivnost do razine niže od 99,99%. Deaktivacija se primjerice vrši tretiranjem toplinom, kemikalijama ili primjenom vakuumskih isparivača pri temperaturama od 85 do 90°C. Druga je mogućnost spaljivanje biomase, u kojem slučaju uređaj za izgaranje mora raditi na temperaturama iznad 1.100°C, s vremenom zadržavanja od najmanje dvije sekunde, kako bi se postigla prihvatljiva učinkovitost uništavanja. Ako je biomasa klasificirana kao neopasna, deaktivacija općenito nije potrebna, osim ako to zahtijevaju nacionalni propisi.

Filtrirana juha obično se prerađuje u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda.

Ispušni plinovi iz ranih faza i faze fermentacije sadrže između 1,5 i 2,5% v/v ugljičnog dioksida i – ako nisu korišteni filteri – tragove juhe u obliku aerosola. Često se koristi detektor postavljen u posudu kako bi se automatski zatvorio ispušni ventil ili kontroliralo dodavanje sredstva za sprečavanje pjenjenja ako postoji opasnost da će juha zapljusnuti ili zapjeniti izljev. U svaki ispust iz bioreaktora može se kao podrška ugraditi ciklon u donjem dijelu procesa. Ako je potrebno, može se primijeniti termalna oksidacija.

Tok otpada	Svojstva
Ispušni plin	0,5 do 1 m <sup>3</sup> po m <sup>3</sup> tekuće faze i po minuti

**Tablica 14.: Primjer podataka za tokove otpada proizašle iz fermentacije**

Čišćenje plina iz dimnjaka hipokloritom, ili korištenjem adsorpcije ugljika ili bioloških filtera, može biti neophodno ako su emisije iz bioreaktora neugodnog mirisa. Kod tih tehnika, za korištenje kemijskih sustava ispiranja (*scrubbers*) bit će potrebno odstranjivanje neiskorištenih kemikalija pod pritiskom, za što je potrebna prerada prije odlaganja. Troškovi održavanja ovih sustava uglavnom su visoki. Adsorpcija ugljika prikladna je za male količine onečišćujućih tvari, kako bi se osigurala prihvatljiva razina ugljika, a i velika vlažnost ispušnih plinova iz bioreaktora, posebice tijekom ciklusa sterilizacije, može ometati proces

adsorpcije ugljika. Uređaji za adsorpciju ugljika mehanički su jednostavni i njima se može postići postojana, velika učinkovitost uklanjanja neugodnog mirisa. Biofilteri su jednostavni, s relativno niskim kapitalnim troškovima, ali vruće ispušne plinove iz bioreaktora koji proizlaze iz ciklusa sterilizacije treba ohladiti na temperaturu između 25 i 35°C.

Oprema korištena za kristalizaciju, filtriranje, sušenje i miješanje propušta se u zrak kroz sustav ispiranja s hladnom vodom, a otapalo se destilacijom uklanja iz tekućine sustava ispiranja. Korištena otapala mogu se oporabiti i ponovno upotrijebiti.

## **6. POVEZANE AKTIVNOSTI**

### **6.1. Formulacija**

Mnogi proizvodi kemijske sinteze, kao npr. boje/pigmenti, biocidi/proizvodi za zaštitu zdravlja bilja ili eksplozivi, dolaze u obliku formulacija, mješavina ili standardiziranih suspenzija.

Proizvodna postrojenja te vrste mogu biti tehnički povezana s jedinicom za sintezu, a vjerojatno su vezana i uz isti ritam proizvodnih kampanja/šaržnih operacija te mogu prouzročiti stvaranje emisija, kao što su:

- hlapivi organski spojevi iz ostataka otapala
- čestice nastale rukovanjem
- voda za pranje korištena pri ispiranju/čišćenju
- tokovi otpadnih voda od operacija dopunske separacije.

### **6.2. Ekstrakcija iz prirodnih materijala**

Ekstrakcija je važan proces za dobivanje sirovina od prirodnih izvora. U tipičnom slučaju ciljano se tvar (npr. taninska kiselina, alkaloidi, kininske soli, dodatci prehrani, aktivni farmaceutski sastojci – API ili intermedijeri za API, aditivi za kozmetičke proizvode) izdvaja iz prirodnih materijala (npr. lišća, kore drveta, životinjskih organa) s otapalom i priprema za daljnju preradu destiliranjem otapala.

Kod ekstrakcije biljnih materijala prinosi ekstrakcije mogu biti različiti, od 10 do 0,1% ili čak manje, ovisno o tehnici procesa, kakvoći biljnog materijala i ciljanim spojevima. To znači da je količina toka otpada u usporedbi s količinom krajnjeg proizvoda značajna. Kako bi se smanjila količina toka otpada, važno je postići što veći prinos ekstrakcije, npr. korištenjem ekstrakcije vrpcom protustrujnog smjera.

Kako bi se postiglo maksimalno ponovno korištenje otpadnih biljnih materijala, npr. kompostiranjem nakon kojeg slijedi uporaba u vidu poboljšivača tla, važno je istraživati i koristiti ekstrakciju s nekloriranim, biorazgradivim otapalima. Ponovno korištenje ekstrahirane fermentacijske juhe ili biljnih otpadnih materijala u industriji stočne hrane često nije moguće zbog ostataka štetnog biljnog materijala ili ostataka API.

Otapalo se ponovno koristi preradom biljnih otpadnih materijala putem neizravnog zagrijavanja parom i/ili ubrizgavanja pare, kondenzacijom otapala, a potom pročišćavanjem otapala destilacijom. Otpadne vode koje proizlaze iz pročišćavanja u kasnijoj fazi procesa, npr. kod ekstrakcije tekućina-tekućina i faznog prijelaza, mogu prouzročiti stvaranje otpadnih voda tamne boje s velikom količinom biološki nerazgradivog COD zbog topivih makromolekularnih biljnih materijala (lignini, tanini).

U Tablici 15. prikazani su neki primjeri tokova otpada proizašlih iz ekstrakcije.

<b>Tok otpada</b>	<b>Svojstva</b>
Otpadna voda iz ekstrakcije tekućina-tekućina	Velika količina nerazgradivih COD (lignini, tanini)
Ekstrahirana fermentacijska juha	
Otpadni biljni materijali	

**Tablica 15.: Tipični primjeri tokova otpada proizašlih iz ekstrakcije**

## **7. SPREČAVANJE I MINIMALIZIRANJE UTJECAJA NA OKOLIŠ**

### **Ekološki problemi vezani uz sektor**

Proizvođači specijalnih organskih kemikalija proizvode niz kemijskih tvari koje uglavnom imaju veliku dodanu vrijednost i proizvode se u malim količinama, najčešće u šaržnim procesima u višenamjenskim postrojenjima.

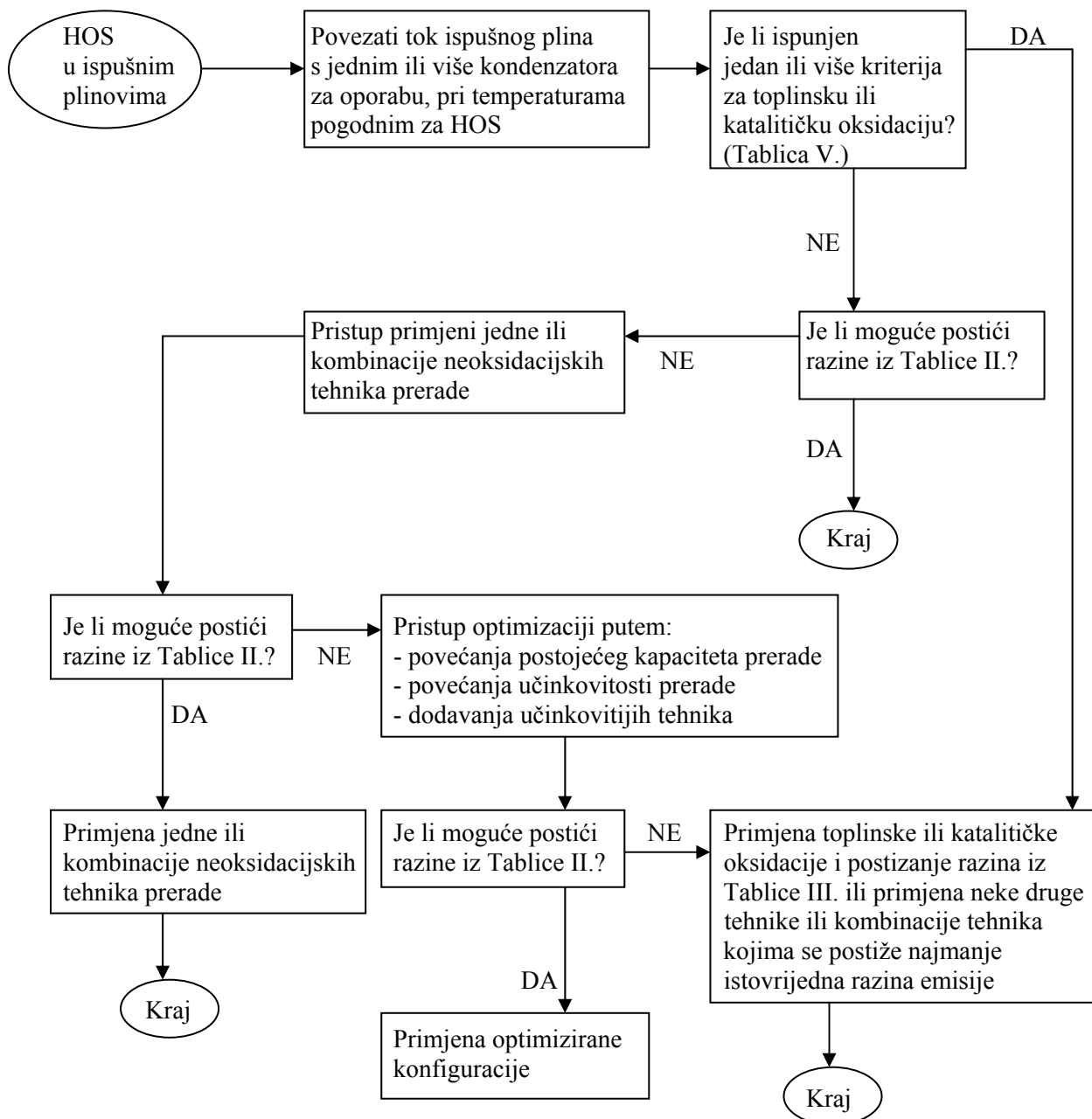
Kemija specijalnih organskih intermedijera i proizvoda strahovito je raznolika. No, u stvarnosti broj operacija/procesa koji se koriste ostaje prilično malen. Među njima su nabijanje i otpuštanje reaktanata i otapala, inertizacija, reakcije, kristalizacije, fazne separacije, filtriranja, destilacije, ispiranje proizvoda. U mnogim je slučajevima potrebno hlađenje, zagrijavanje ili primjena vakuuma ili pritiska. Neizbježni tokovi otpada prerađuju se u sustavima za oporabu/uklanjanje ili odlažu kao otpad.

Ključni ekološki problemi vezani uz sektor finih organskih kemikalija su emisije hlapivih organskih spojeva, otpadne vode s potencijalno velikim količinama nerazgradivih organskih spojeva, relativno velike količine utrošenih otapala i velik omjer otpada koji se ne može reciklirati. S obzirom na raznolikost ovoga sektora, širok raspon kemikalija koje se proizvode i ogromnu raznolikost tvari koje mogu proizvoditi emisije, u ovom se dokumentu ne nalazi sveobuhvatan pregled tvari koje se ispuštaju u predmetnome sektoru. Nisu dostupni podatci o potrošnji sirovina i sl. Međutim, podatci o emisijama zasnovani su na velikom broju egzemplarnih postrojenja iz ovoga sektora.

### **Uklanjanje čestica**

Čestice se uklanjaju iz raznih ispušnih plinova. Izbor sustava oporabe/odstranjivanja uvelike ovisi o svojstvima čestice. Korištenjem najboljih raspoloživih tehnika treba postići razine emisije čestica od 0,05 – 5 mg/m<sup>3</sup> ili 0,001 – 0,1 kg/sat, a ako je neophodno, treba primijeniti tehnike kao što su HEPA filteri, filteri od tkanine, cikloni, sustavi ispiranja ili vlažni elektrostatski uređaji za taloženje (WESP), kako bi se postigle navedene razine.





**Slika 1.: Najbolje raspoložive tehnike za odabir tehnika uporabe/odstranjivanja hlapivih organskih spojeva**

## 8. ZAKLJUČCI O NAJBOLJIM RASPOLOŽIVIM TEHNIKAMA

Parametar	Prosječna razina emisija iz točkastih izvora
Ukupni organski C	0,1 kg C/sat ili 20 mg C/m <sup>3**</sup>
* Prosječno vrijeme odnosi se na profil emisije, razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>	
** Razina koncentracije odnosi se na obujam tokova bez razrjeđivanja, npr. obujam tokova iz ventilacije prostorije ili zgrade	

Tablica 16.: Razine HOS za neoksidacijske tehnike oporabe/odstranjivanja u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama

Toplinska oksidacija/spaljivanje ili katalitička oksidacija	Prosječna količina protoka kg C/sat		Prosječna koncentracija mg C/m <sup>3</sup>
Ukupni organski C	<0,05	ili	<5
Prosječno vrijeme odnosi se na profil emisije, razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>			

Tablica 17.: Razine emisija za ukupni organski C za toplinsku oksidaciju/spaljivanje ili katalitičku oksidaciju u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama

Izvor	Prosjek kg/sat*		Prosjek mg/m <sup>3*</sup>	Napomena
Kemijski proizvodni procesi, npr. nitriranje, uporaba upotrijebljenih kiselina	0,03 – 1,7	ili	7 – 220**	Niže vrijednosti raspona odnose se na malu količinu tvari koje ulaze u sustav ispiranja i ispiranje s H <sub>2</sub> O. Kod visoke razine ulaznih tvari najniža vrijednost raspona ne može se postići ni s H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kao medijem ispiranja.
Toplinska oksidacija/spaljivanje, katalitička oksidacija	0,1 – 0,3		13 – 50***	
Toplinska oksidacija/spaljivanje, katalitička oksidacija, ulaz dušičnih organskih spojeva			25 – 150***	Niže vrijednosti raspona sa SCR, više vrijednosti raspona sa SNCR
* NO <sub>x</sub> izražen kao NO <sub>2</sub> , prosječno vrijeme odnosi se na profil emisije				
** Razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>				
*** Razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>				

Tablica 18.: Razine emisija NO<sub>x</sub> vezane uz najbolje raspoložive tehnike

<b>Kriteriji za odabir</b>	
<b>a</b>	Ispušni plin sadrži veoma otrovne, kancerogene tvari ili „cmr“ tvari kategorije 1 ili 2, ili
<b>b</b>	autotermalna operacija je moguća u normalnoj operaciji, ili
<b>c</b>	ukupno smanjenje potrošnje primarne energije moguće je u postrojenju (npr. mogućnost korištenja sekundarne topline)

**Tablica 19.: Kriteriji za odabir katalitičke i termalne oksidacije/spaljivanja**

<b>Parametar</b>	<b>Koncentracija</b>		<b>Tok mase</b>
HCl	0,2 – 7,5 mg/m <sup>3</sup>	ili	0,001 – 0,08 kg/sat
Cl <sub>2</sub>	0,1 – 1 mg/m <sup>3</sup>		
HBr	<1 mg/m <sup>3</sup>		
NH <sub>3</sub>	0,1 – 10 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/sat
NH <sub>3</sub> iz SCR ili SNCR	<2 mg/m <sup>3</sup>		<0,02 kg/sat
SO <sub>x</sub>	1 – 15 mg/m <sup>3</sup>		0,001 – 0,1 kg/sat
Cijanidi kao HCN	1 mg/m <sup>3</sup>		3 g/sat

**Tablica 20.: Razine emisija povezane s najboljim raspoloživim tehnikama za HCl, Cl<sub>2</sub>, HBr, NH<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub> i cijanide**

### **Prethodna obrada tokova otpadnih voda s organskim opterećenjima otpornim na visoke temperature**

Najbolje raspoložive tehnike treba koristiti za razdvajanje i prethodnu obradu tokova otpadnih voda koji sadrže relevantna organska opterećenja otporna na visoke temperature prema sljedećoj klasifikaciji: organsko opterećenje otporno na visoke temperature nije relevantno ako tok otpadnih voda pokazuje mogućnost eliminacije u biološkom postrojenju veću od cca. 80 – 90%. U slučajevima manje mogućnosti eliminacije u biološkom postrojenju, organsko opterećenje otporno na visoke temperature nije relevantno ako je ispod raspona od otprilike 7,5 – 40 kg TOC (ukupni organski ugljik) po šarži dnevno. Kod razdvojenih tokova otpadnih voda, najboljim raspoloživim tehnikama treba postići ukupnu stopu eliminacije COD za kombinaciju prethodne obrade i biološke prerade koja iznosi >95%.

### **Uklanjanje halogeniranih spojeva iz tokova otpadnih voda**

Najboljim raspoloživim tehnikama treba iz tokova otpadnih voda odstraniti CHC-e koji se mogu pročistiti, npr. uklanjanjem (*stripping*), rektifikacijom ili ekstrakcijom, kako bi se postigle razine navedene u Tablici 21. Koristeći najbolje raspoložive tehnike treba prethodno obraditi tokove otpadnih voda sa znatnim opterećenjem AOX-ima i postići razine AOX-a navedene u Tablici 21. na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda na licu mjesta ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav.

### **Uklanjanje teških metala iz tokova otpadnih voda**

Parametar	Godišnji prosjek	Jedinica	Napomena
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Gornje vrijednosti raspona odnose se na slučajeve kad se halogenirani spojevi prerađuju u brojnim procesima, a odgovarajući tokovi otpadnih voda se prethodno obrađuju, i/ili kad je razina mogućnosti eliminacije AOX-a u biološkom postrojenju visoka.
CHC koje je moguće pročistiti	<0,1		U alternativnom slučaju treba postići zbirnu koncentraciju <1 mg/l u ulaznom otvoru od prethodne obrade.
Cu	0,03 – 0,4		Više vrijednosti raspona rezultat su namjernog korištenja teških metala ili spojeva s teškim metalima u brojnim procesima i prethodne obrade tokova otpadnih voda proizašlih iz takvog korištenja.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

**Tablica 21.: S najboljim raspoloživim tehnikama povezane razine u ulaznom otvoru biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav**

### Slobodni cijanidi

Ponovno kondicioniranje tokova otpadnih voda koji sadrže slobodne cijanide kako bi se nadomjestile sirovine kad je to tehnički moguće. Korištenjem najboljih raspoloživih tehnika treba prethodno obraditi tokove otpadnih voda koji su znatno opterećeni cijanidima i postići razinu cijanida od 1 mg/l ili nižu u prerađenom toku otpadnih voda, ili omogućiti sigurnu degradaciju u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda.

### Biološka prerada otpadnih voda

Otpadne vode koje sadrže relevantno organsko opterećenje, kao što su tokovi otpadnih voda iz proizvodnih procesa, voda za ispiranje i čišćenje, treba preraditi u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda. Odstranjivanje u zajedničkom sustavu prerade vode općenito ne bi trebalo biti slabije nego kod prerade na licu mjesta (u postrojenju). Kod biološke prerade otpadnih voda uglavnom se mogu postići stope eliminacije COD-a u godišnjem prosjeku od 93 – 97%. Važno je napomenuti da se eliminacija COD-a ne može shvatiti kao zaseban parametar, nego je pod utjecajem proizvodnog spektra (npr. proizvodnja boja/pigmenata, optičkih posvjetlivača, aromatskih intermedijera koji tvore opterećenja otporna na visoke temperature u većini tokova otpadnih voda na licu mjesta), stupnja uklanjanja otapala i stupnja prethodne obrade organskih opterećenja otpornih na visoke temperature. Ovisno o pojedinoj situaciji, remodeliranje biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda potrebno je kako bi se prilagodio npr. kapacitet prerade ili zaštitni obujam ili primjena nitrifikacije/denitrifikacije ili kemijske/mehaničke faze. Korištenjem najboljih raspoloživih

tehnika treba u potpunosti iskoristiti prednosti potencijala za biološku razgradnju ukupnih otpadnih voda i postići stopu eliminacije BOD-a iznad 99% i godišnji prosjek razina emisija BOD-a od 1 do 18 mg/l. Te se razine odnose na otpadne vode nakon biološke prerade bez razrjeđivanja, npr. miješanjem s vodom za hlađenje. Najboljim raspoloživim tehnikama treba postići razine emisija navedene u Tablici 22.

## Praćenje ukupnih otpadnih voda

Redovito praćenje ukupnih otpadnih voda koje ulaze i izlaze iz biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda. Korištenjem najboljih raspoloživih tehnika treba vršiti redovito biološko praćenje ukupnih otpadnih voda nakon biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda gdje se, sa ili bez namjere, rukuje tvarima s ekotoksičnim potencijalom ili se takve tvari proizvode. Ako se utvrdi da preostala toksičnost predstavlja razlog za brigu (npr. gdje se fluktuacije u izvedbi biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda mogu povezati s kritičnim proizvodnim kampanjama), korištenjem najboljih raspoloživih tehnika treba putem Interneta (*online*) pratiti toksičnost, u kombinaciji s *online* mjerenjem TOC-a.

Parametar	Godišnji prosjeci*		Napomena		
	Razina	Jedinica			
COD	12 – 250	mg/l	Gornje vrijednosti raspona rezultat su proizvodnje uglavnom spojeva koji sadrže fosfor. Gornje vrijednosti raspona rezultat su proizvodnje uglavnom organskih spojeva koji sadrže dušik ili npr. procesa fermentacije. Gornje vrijednosti raspona rezultat su brojnih proizvodnji relevantnih za AOX-e i prethodne obrade tokova otpadnih voda sa znatnim opterećenjem AOX-ima. Gornje vrijednosti raspona rezultat su namjerne uporabe teških metala ili spojeva s teškim metalima u brojnim procesima te prethodne obrade tokova otpadnih voda proizašlih iz takve uporabe.		
Ukupni P	0,2 – 1,5				
Anorganski N	2 – 20				
AOX	0,1 – 1,7				
Cu	0,007 – 0,1				
Cr	0,004 – 0,05				
Ni	0,01 – 0,05				
Zn	– 0,1				
Suspendirane krute tvari	10 – 20				
LID <sub>F</sub>	1 – 2			Faktor razrjeđivanja	Toksičnost se također izražava kao akvatička toksičnost (razina koncentracije EC <sub>50</sub> ).
LID <sub>D</sub>	2 – 4				
LID <sub>A</sub>	1 – 8				
LID <sub>L</sub>	3 – 16				
LID <sub>EU</sub>	1,5				
* Razine se odnose na otpadne vode nakon biološke prerade bez razrjeđivanja, npr. miješanjem vodom za hlađenje.					

**Tablica 22.: Najbolje raspoložive tehnike za emisije iz bioloških postrojenja za preradu otpadnih voda**

### 8.1. Sprečavanje utjecaja na okoliš

<b>Zaključci iz Referentnih dokumenata najboljih raspoloživih tehnika (BREF)</b>
Pružiti trag koji se može revidirati, a koji se odnosi na integraciju ekoloških, zdravstvenih i sigurnosnih razmatranja vezanih uz razvitak procesa.
Razviti nove procese kako slijedi: a) Poboljšati strukturu procesa sa svrhom što većeg spajanja svih upotrijebljenih unesenih materijala u krajnji proizvod; b) Koristiti tvari s malom toksičnošću ili koje su potpuno netoksične za ljudsko zdravlje i okoliš. Tvari treba odabrati sa svrhom minimaliziranja potencijala za nezgode, ispuštanje u okoliš, eksplozije i požare (npr. kod odabira otapala); c) Izbjegavati korištenje pomoćnih tvari (npr. otapala, agensa separacije i sl.); d) Minimalizirati potrebnu energiju prepoznavajući utjecaje na okoliš i gospodarstvo koji iz toga proizlaze. Radije odabrati reakcije koje se odvijaju pri ambijentalnim temperaturama i pritiscima; e) Radije koristiti obnovljive sirovine nego iscrpljivanje sirovina, kad god je to tehnički i gospodarski izvedivo; f) Izbjegavati nepotrebnu derivatizaciju (npr. skupine za blokiranje ili zaštitu); g) Primjenjivati katalitičke reagense koji su obično nadređeni stehiometrijskim reagensima.
Vršiti strukturiranu procjenu sigurnosti za normalne operacije i uzeti u obzir učinke prouzročene devijacijama kemijskih procesa i devijacijama u radu postrojenja.
Kako bi se osigurala odgovarajuća kontrola procesa, primijeniti jednu od ili kombinaciju sljedećih tehnika: a) organizacijske mjere b) koncepte koji uključuju kontrolne inženjerske tehnike c) zaustavljajuće reakcije (npr. neutralizaciju, gašenje) d) prinudno hlađenje e) konstrukcije otporne na pritisak f) popuštanje pritiska.
Ustanoviti i provesti postupke i tehničke mjere kojima se ograničavaju rizici koji proizlaze iz rukovanja opasnim tvarima i njihovog skladištenja.
Osigurati dovoljno opsežno i prikladno obrazovanje radnika koji rukuju opasnim tvarima.

**Tablica 23.: Sprečavanje utjecaja na okoliš – zaključci o najboljim raspoloživim tehnikama**

## 8.2. Minimaliziranje utjecaja na okoliš

### Zaključci iz Referentnih dokumenata najboljih raspoloživih tehnika (BREF)

Projektirati nova postrojenja na način da se minimaliziraju emisije primjenom tehnika koje uključuju sljedeće:

- a) korištenje zatvorene i zapečaćene opreme
  - b) zatvaranje proizvodne zgrade i njezino mehaničko ventiliranje
  - c) prekrivanje inertnim plinom za zaštitu opreme u procesu gdje se rukuje hlapivim organskim spojevima
  - d) spajanje reaktora na jedan ili više kondenzatora radi uporabe otapala
  - e) spajanje kondenzatora na sustav uporabe/odstranjivanja
  - f) korištenje gravitacijskog toka umjesto crpki (crpke mogu biti važan izvor fugitivnih emisija)
  - g) omogućavanje segregacije i selektivne prerade tokova otpadnih voda
- omogućavanje visokog stupnja automatizacije primjenom modernog sustava kontrole procesa kako bi se osigurala stabilna i učinkovita **operacija**

Projektirati, izgraditi, pokretati i održavati postrojenja u kojima se rukuje tvarima (obično tekućinama) koje predstavljaju potencijalnu opasnost za zagađenje tla i podzemnih voda na način da se minimalizira mogućnost prolijevanja. Postrojenja moraju biti zapečaćena, stabilna i dovoljno otporna na moguća mehanička, toplinska ili kemijska opterećenja.

Omogućiti brzo i pouzdano prepoznavanje istjecanja.

Osigurati dovoljne zadržane količine kako bi se sigurno zadržali izljevi i istjecanje tvari u svrhu omogućenja prerade ili odlaganja.

Osigurati dovoljnu zadržanu količinu kako bi se sigurno zadržala voda za gašenje požara i zagađena površinska voda.

Primijeniti sve sljedeće tehnike:

- a) vršiti ukrcavanje i iskrcavanje samo u označenim područjima koja su zaštićena od istjecanja otpadne tekućine
- b) materijale koji će se odložiti pohranjivati i skupljati u označenim područjima koja su zaštićena od istjecanja otpadne tekućine
- c) sve pumpne jame ili druge komore postrojenja za preradu iz kojih može iscuriti tekućina opremiti alarmima koji upozoravaju na visoku razinu tekućine ili umjesto toga osoblje mora redovito nadzirati pumpne jame
- d) ustanoviti programe za ispitivanje i pregledavanje spremnika i cjevovoda, uključujući izboje i ventile
- e) osigurati opremu za sprečavanje izljevanja, kao što su zaštitne brane i prikladni apsorbirajući materijali
- f) ispitati i pokazati ispravnost barijera za sprečavanje prepunjavanja kojima su opremljeni spremnici.

Sputati i ograditi izvore i zatvoriti sve otvore kako bi se što više smanjile

nekontrolirane emisije
Vršiti sušenje koristeći zatvorene krugove, uključujući kondenzatore za oporabu otapala
Držati opremu zatvorenu kod ispiranja i čišćenja otapalima
Koristiti ponovnu cirkulaciju procesnih para, ako to dozvoljavaju propisi vezani uz čistoću
Zatvoriti sve otvore koji nisu neophodni, kako bi se spriječilo usisavanje zraka u sustav za skupljanje plina putem procesne opreme
Osigurati zračnu nepropusnost procesne opreme, posebice posuda
Primijeniti interventnu inertizaciju umjesto kontinuirane inertizacije
Minimalizirati obujam tokova ispušnih plinova proizašlih iz destilacije optimiziranjem postava kondenzatora
Vršiti dodavanje tekućine u posude punjenjem kroz dno ili putem uronjenih cijevi, osim ako je to nepraktično s obzirom na kemiju reakcije i/ili sigurnosne uvjete. U takvim slučajevima dodavanjem tekućine s vrha kroz cijev usmjerenu prema zidu smanjuje se prskanje, a time i organsko opterećenje u istisnutom plinu.  Ako se u posudu dodaju i krute tvari i organske tekućine, pomoću najboljih raspoloživih tehnika krutine se koriste kao prekrivno sredstvo u okolnostima kad razlika u gustoći potiče redukciju organskog opterećenja u istisnutom plinu, osim ako ako je to nepraktično s obzirom na kemiju reakcije i/ili sigurnosne uvjete.
Što više smanjiti akumulaciju maksimalnih opterećenja i tokova te uz njih vezanih maksimalnih koncentracija emisija putem npr.: a) optimizacije proizvodne matrice b) primjene filtera za poravnavanje.
Izbjegavati matične tekućine s visokom sadržinom soli ili omogućiti obradu matičnih tekućina primjenom alternativnih tehnika separacije a) membranskih procesa b) procesa utemeljenih na otapalu c) reaktivne ekstrakcije d) ili izostavljanja izolacije intermedijera.
Primijeniti protustrujno pranje proizvoda ako proizvodna skala opravdava uvođenje te tehnike.
Primijeniti stvaranje vakuuma bez vode.
Kod šaržnih procesa: utvrditi jasne postupke određivanja željene krajnje točke reakcije.



Primijeniti neizravno hlađenje.
Primijeniti fazu prethodnog ispiranja prije ispiranja/čišćenja opreme kako bi se minimalizirala organska opterećenja u vodi za pranje.
Procijeniti opcije i optimizirati potrošnju energije.

**Tablica 24.: Minimaliziranje utjecaja – zaključci o najboljim raspoloživim tehnikama**

### 8.3. Upravljanje tokovima otpada i njihova prerada

Zaključci iz Referentnih dokumenata najboljih raspoloživih tehnika (BREF)	Povezane emisije
Svake godine utvrditi ravnotežu masa za hlapive organske spojeve (uključujući CHC), TOC ili COD, AOX ili EOX i teške metale.	
Provesti detaljnu analizu toka otpada kako bi se utvrdilo podrijetlo toka otpada i skup osnovnih podataka koji omogućuju upravljanje i prikladnu preradu ispušnih plinova, tokova otpadnih voda i krutih ostataka.	
Procijeniti barem parametre navedene u Tablici 5.1. za tokove otpadnih voda, osim ako je određeni parametar nevažan sa znanstvenog stajališta.	
Kod emisija u zrak, pratiti profil emisija, koji odražava operativni modus proizvodnog procesa.	
U slučaju neoksidacijskog sustava odstranjivanja/oporabe, primijeniti kontinuirani sustav praćenja (npr. FID), ako se ispušni plinovi iz raznih procesa prerađuju u centralnom sustavu oporabe/odstranjivanja.	
Promatrati svaku pojedinu tvar ekotoksičnog potencijala, ako se takve tvari ispuštaju.	
Procijeniti pojedine obujme tokova ispušnih plinova iz procesne opreme u sustave oporabe/odstranjivanja.	
Ponovno koristiti otapala, ako to dopuštaju zahtjevi vezani uz čistoću (npr. uvjeti u skladu s <i>cGMP</i> ), na sljedeće načine: a) korištenjem otapala iz prethodnih šarži proizvodne kampanje za buduće šarže, ako to dopuštaju zahtjevi vezani uz čistoću	

b) skupljanjem upotrijebljenih otapala u svrhu pročišćavanja na licu mjesta ili na nekom drugom mjestu i u svrhu ponovnog korištenja c) skupljanjem upotrijebljenih otapala za korištenje njihove kalorijske vrijednosti na licu mjesta ili na nekom drugom mjestu.	
Odabrati tehnike uporabe i odstranjivanja hlapivih organskih spojeva prema shemi sa Slike 1.	
Smanjiti emisije do razina navedenih u Tablici 5.2. ako se primjenjuju neoksidacijske tehnike uporabe ili odstranjivanja hlapivih organskih spojeva.	
Smanjiti emisije hlapivih organskih spojeva na razine navedene u Tablici 5.3. ako se primjenjuje toplinska oksidacija/spaljivanje ili katalitička oksidacija.	
Kod termalne oksidacije/spaljivanja ili katalitičke oksidacije, postići razine emisija NO <sub>x</sub> navedene u Tablici 5.5. te, ako je potrebno, primijeniti sustav DeNO <sub>x</sub> (npr. SCR ili SNCR) ili dvofazno izgaranje kako bi se postigle navedene razine.	
Kod ispušnih plinova iz kemijskih proizvodnih procesa, postići razine emisije NO <sub>x</sub> navedene u Tablici 5.5. te, ako je potrebno, primijeniti tehnike prerade kao što je ispiranje ili kaskadno ispiranje, s medijima ispiranja kao što su H <sub>2</sub> O i/ili H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kako bi se postigle navedene razine.	
Koristiti jedan ili više sustava ispiranja koristeći medije kao što su H <sub>2</sub> O ili NaOH.	Razine emisija HCl od 0,2 – 7,5 mg/m <sup>3</sup> ili 0,001 – 0,08 kg/sat
Koristiti sustav ispiranja s medijima kao što je NaHSO <sub>3</sub> .	Razine emisija Cl <sub>2</sub> od 0,1 – 1 mg/m <sup>3</sup>
Primijeniti ispiranje s medijima ispiranja kao što su H <sub>2</sub> O ili NaOH.	Razine emisija HBr <1 mg/m

**Tablica 25.: Tokovi otpada – zaključci o najboljim raspoloživim tehnikama i usputne emisije**

Parametar	
Obujam po šarži	Standard
Šarže po godini	
Obujam po danu	

Obujam po godini	
COD ili TOC	
BOD <sub>5</sub>	
pH	
Mogućnost eliminacije u biološkom postrojenju	
Biološka inhibicija, uključujući nitrifikaciju	
AOX	Gdje se očekuje
CHC-i	
Otapala	
Teški metali	
Ukupni N	
Ukupni P	
Klorid	
Bromid	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Preostala toksičnost	

**Tablica 26: Parametri za procjenu tokova otpadnih voda**

#### 8.4. Prerada ispušnih plinova

Parametar	Prosječna razina emisija iz točkastih izvora*
Ukupni organski C	0.1 kg C/sat ili 20 mg C/m <sup>3</sup> **
* Prosječno se vrijeme odnosi na profil emisija, razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>	
** Razina koncentracije odnosi se na obujam tokova bez razrjeđivanja, npr. obujam tokova iz ventilacije prostorije ili zgrade	

**Tablica 27.: Razine emisija hlapivih organskih spojeva za neoksidacijske tehnike uporabe/odstranjivanja u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama**

<b>Toplinska oksidacija/ spaljivanje ili katalitička oksidacija</b>	<b>Prosječna količina protoka kg C/sat</b>		<b>Prosječna koncentracija mg C/m<sup>3</sup></b>
Ukupni organski C	<0,05	ili	<5
Prosječno se vrijeme odnosi na profil emisije (vidjeti Odjeljak 5.2.1.1.4.), razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>			

**Tablica 28.: Razine emisija za ukupni organski C za toplinsku oksidaciju/spaljivanje ili katalitičku oksidaciju u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama**

<b>Izvor</b>	<b>Prosječna količina protoka kg/sat*</b>		<b>Prosječna koncentracija NO<sub>x</sub> mg/m<sup>3</sup>*</b>	<b>Napomena</b>
Kemijski proizvodni procesi, npr. nitriranje, uporaba upotrijebljenih kiselina	0,03 – 1,7	ili	7 – 220**	Niže vrijednosti raspona odnose se na malu količinu tvari koje ulaze u sustav ispiranja i ispiranje s H <sub>2</sub> O. Kod visoke razine ulaznih tvari najniža vrijednost raspona ne može se postići ni s H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kao medijem ispiranja.
Toplinska oksidacija/ spaljivanje, katalitička oksidacija	0,1 – 0,3		13 – 50***	
Toplinska oksidacija/ spaljivanje, katalitička oksidacija, unos dušičnih organskih spojeva			25 – 150***	Niže vrijednosti raspona sa SCR, više vrijednosti raspona sa SNCR
NO <sub>x</sub> izražen kao NO <sub>2</sub> , prosječno vrijeme odnosi se na profil emisije (vidjeti * Odjeljak 5.2.1.1.4.) ** Razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup> *** Razine se odnose na suhi plin i Nm <sup>3</sup>				

**Tablica 29.: Razine emisija NO<sub>x</sub> u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama**

<b>Zaključci iz Referentnih dokumenata najboljih raspoloživih tehnika (BREF)</b>	<b>Povezane emisije</b>
Razine koncentracije NH <sub>3</sub> iz SCR ili SNCR	<2 mg/m <sup>3</sup> ili <0,02 kg/sat
Ako je potrebno, primijeniti ispiranje s medijem ispiranja kao što su H <sub>2</sub> O ili kiselina kako bi se postigle navedene razine.	Razine emisija NH <sub>3</sub> od 0,1 – 10 mg/m <sup>3</sup> ili 0,001 – 0,1 kg/sat
Ako je potrebno, primijeniti ispiranje s medijem ispiranja kao što su H <sub>2</sub> O ili NaOH kako bi se postigle navedene razine.	Razine emisija SO <sub>x</sub> od 1 – 15 mg/m <sup>3</sup> ili 0,001 – 0,1 kg/sat
Ako je potrebno, primijeniti tehnike kao što su vrećasti filteri, filteri od tkanine, cikloni, sustavi ispiranja ili vlažni elektrostatski uređaji za taloženje (WESP) kako bi se postigle navedene razine.	Razine emisija čestica od 0,05 – 5 mg/m <sup>3</sup> ili 0,001 – 0,1 kg/sat
Ukloniti slobodne cijanide iz ispušnih plinova.	1 mg/m <sup>3</sup> ili 3 g/sat kao HCN
Razdvojiti i prethodno obraditi matične tekućine proizašle iz halogeniranja i sulfokloriranja, ili ih zbrinuti.	
Prethodno obraditi tokove otpadnih voda koji sadrže biološki aktivne tvari u razinama koje bi mogle predstavljati opasnost ili za kasniji proces prerade otpadnih voda ili za prihvatni okoliš nakon ispuštanja.	
Razdvojiti i zasebno skupljati upotrijebljene kiseline, npr. od sulfoniranja ili nitriranja, radi uporabe na licu mjesta ili na nekom drugom mjestu.	
U svrhu prethodne obrade, klasificirati organsko opterećenje kako slijedi: Organsko opterećenje otporno na visoke temperature nije relevantno ako tok otpadnih voda pokazuje mogućnost eliminacije u biološkom postrojenju veću od cca. 80 – 90%. U slučajevima manje mogućnosti eliminacije u biološkom postrojenju, organsko opterećenje otporno na visoke temperature nije relevantno ako je ispod raspona od otprilike 7,5 – 40 kg TOC po šarži dnevno.	
Razdvojiti i prethodno obraditi tokove otpadnih voda koji sadrže relevantna organska opterećenja otporna na visoke temperature.	
Kod razdvojenih tokova otpadnih voda s relevantnim organskim opterećenjem otpornim na visoke temperature treba postići ukupne stope eliminacije COD za kombinaciju prethodne obrade i biološke prerade >95%.	
Oporabiti otapala iz tokova otpadnih voda za ponovno	

<p>korištenje na licu mjesta ili na drugom mjestu, koristeći tehnike kao što je uklanjanje/rektifikacija, ekstrakcija ili kombinacije tih tehnika, ako su troškovi biološke prerade i kupovine svježih otapala veći od troškova uporabe i pročišćavanja.</p>	
<p>Oporabiti otapala iz tokova otpadnih voda kako bi se upotrijebila kalorijska vrijednost ako energetska ravnoteža pokazuje da se može nadomjestiti cjelokupno prirodno gorivo.</p>	
<p>Ukloniti CHC-e koji se mogu pročititi, npr. uklanjanjem, rektifikacijom ili ekstrakcijom ili postići zbirne koncentracije &lt;0,1 mg/l na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda na licu mjesta ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav.</p>	<p>Koncentracije CHC &lt;1 mg/l</p>
<p>Prethodno obraditi tokove otpadnih voda sa znatnim opterećenjem AOX-ima i postići razine AOX-a navedene u Tablici 5.6. na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda na licu mjesta ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav.</p>	
<p>Prethodno obraditi tokove otpadnih voda koji sadrže znatne razine teških metala ili spojeva s teškim metalima proizašle iz procesa gdje se koriste namjerno i postići koncentracije teških metala navedene u Tablici 5.7. na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda na licu mjesta ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav.</p>	
<p>Koristeći najbolje raspoložive tehnike, ponovno kondicionirati tokove otpadnih voda koji sadrže slobodne cijanide kako bi se nadomjestile sirovine kad je to tehnički moguće</p> <p>a) prethodno obraditi tokove otpadnih voda koji su znatno opterećeni cijanidima i postići razinu cijanida od 1 mg/l ili nižu u prerađenom toku otpadnih voda, ili</p> <p>b) omogućiti sigurnu degradaciju u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda.</p>	
<p>Preraditi otpadne vode koje sadrže relevantno organsko opterećenje, kao što su tokovi otpadnih voda iz proizvodnih procesa te voda za ispiranje i čišćenje, u biološkom postrojenju za preradu otpadnih voda.</p>	
<p>Osigurati da uklanjanje u zajedničkom sustavu prerade vode općenito ne bude slabije nego kod prerade na licu mjesta (u postrojenju). Ovo se postiže redovitim testiranjem razgradivosti / mogućnosti eliminacije u biološkom postrojenju.</p>	

<p>U potpunosti iskoristiti potencijal za biološku razgradnju ukupnih otpadnih voda i postići stopu eliminacije BOD-a iznad 99%. Razine se odnose na otpadne vode nakon biološke prerade bez razrjeđivanja, npr. miješanjem s vodom za hlađenje. Postići razine emisija navedene u Tablici 5.8.</p>	<p>Razine emisija BOD u prosjeku od 1 – 18 mg/l godišnje</p>
<p>Redovito pratiti ukupne otpadne vode koje ulaze u i izlaze iz biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda, mjereći barem parametre navedene u Tablici 5.1.</p>	
<p>Vršiti redoviti biološki monitoring ukupnih otpadnih voda nakon biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda u kojem se, sa ili bez namjere, rukuje s ili proizvode tvari s ekotoksičnim potencijalom.</p>	
<p>Ako se utvrdi da preostala toksičnost predstavlja razlog za brigu, primijeniti <i>online</i> praćenje toksičnosti, u kombinaciji s <i>online</i> mjerenjem TOC-a.</p>	
<p>Primijeniti sustav upravljanja okolišem (<i>Environmental Management System – EMS</i>) i držati ga se. Taj sustav, u skladu s pojedinačnim okolnostima, sadrži sljedeća svojstva:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• definiciju politike zaštite okoliša za postrojenje koju daje rukovodstvo (smatra se da je obvezivanje rukovodstva preduvjet za uspješnu primjenu ostalih svojstava EMS-a)</li> <li>• planiranje i utvrđivanje neophodnih postupaka</li> <li>• provedbu postupaka, uz poklanjanje posebne pozornosti sljedećem: <ul style="list-style-type: none"> <li>- strukturi i odgovornosti</li> <li>- obuci, podizanju razine svijesti i sposobnostima</li> <li>- komunikaciji</li> <li>- uključivanju zaposlenika</li> <li>- dokumentaciji</li> <li>- učinkovitoj kontroli procesa</li> <li>- programu održavanja</li> <li>- spremnosti i reagiranju u izvanrednim situacijama</li> <li>- održavanju usklađenosti s propisima vezanim uz zaštitu okoliša</li> </ul> </li> <li>• provjeru izvedbe i poduzimanje radnji za ispravljanje pogrešaka, posebice vodeći računa o: <ul style="list-style-type: none"> <li>- praćenju i mjerenju (<i>vidjeti također Referentni dokument o praćenju emisija</i>)</li> <li>- korektivnim i preventivnim radnjama</li> <li>- vođenju evidencija</li> <li>- neovisnoj (gdje je izvediva) unutarnjoj reviziji, kako bi se utvrdilo je li sustav upravljanja okolišem u skladu s planiranim uređenjem i da li se pravilno provodi i održava</li> </ul> </li> <li>• kritičko ispitivanje koje provodi rukovodstvo.</li> </ul>	

**Tablica 30: Emisije u zrak – zaključci o najboljim raspoloživim tehnikama i uz njih vezane emisije**

Parametar	Prosječne godišnje razine	Jedinica	Napomena
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Gornje vrijednosti raspona odnose se na slučajeve kad se halogenirani spojevi prerađuju u brojnim procesima, a odgovarajući tokovi otpadnih voda se prethodno obrađuju i/ili kad je razina mogućnosti eliminacije AOX-a u biološkom postrojenju visoka.

**Tablica 31.: Razine AOX-a na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav, u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama**

Parametar	Prosječne godišnje razine	Jedinica	Napomena
Cu	0,03 – 0,4	mg/l	Više vrijednosti raspona rezultat su namjernog korištenja teških metala ili spojeva s teškim metalima u brojnim procesima i prethodne obrade tokova otpadnih voda proizašlih iz takvog korištenja.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

**Tablica 32.: Razine teških metala na ulaznom otvoru u biološko postrojenje za preradu otpadnih voda ili na ulazu u komunalni kanalizacijski sustav, u svezi s najboljim raspoloživim tehnikama**

Parametar	Godišnji prosjeci*		Napomena
	Razina	Jedinica	
COD	12 – 250	mg/l	Gornje vrijednosti raspona rezultat su proizvodnje uglavnom spojeva koji sadrže fosfor.
Ukupni P	0,2 – 1,5		



Anorganski N	2 – 20		Gornje vrijednosti raspona rezultat su proizvodnje uglavnom organskih spojeva koji sadrže dušik ili npr. procesa fermentacije.
AOX	0,1 – 1,7		Gornje vrijednosti raspona rezultat su brojnih proizvodnji relevantnih za AOX-e i prethodne obrade tokova otpadnih voda sa znatnim opterećenjem AOX-ima.
Cu	0,007 – 0,1		Gornje vrijednosti raspona rezultat su namjerne uporabe teških metala ili spojeva s teškim metalima u brojnim procesima te prethodne obrade tokova otpadnih voda proizašlih iz takve uporabe.
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 – 0,05		
Zn	– 0,1		
Suspendirane krute tvari	10 – 20		
LID <sub>F</sub>	1 – 2	Faktor razrjeđivanja	Toksičnost se također izražava kao akvatička toksičnost (razina koncentracije EC <sub>50</sub> ).
LID <sub>D</sub>	2 – 4		
LID <sub>A</sub>	1 – 8		
LID <sub>L</sub>	3 – 16		
LID <sub>EU</sub>	1,5		
* Razine se odnose na otpadne vode nakon biološke prerade bez razrjeđivanja, npr. miješanjem vodom za hlađenje.			

**Tablica 33.: Najbolje raspoložive tehnike za emisije iz biološkog postrojenja za preradu otpadnih voda**

## 9. GLOSAR

### A

---

ADR	Europski sporazum o međunarodnom prijevozu opasnih dobara cestama
AOX	Adsorbilni organski halogen. Mjera za adsorbilne organski vezane halogene u vodi. Analitički test sastoji se od adsorpcije organskih tvari sadržanih u uzorku vode na aktiviranom drvenom ugljenu (bez halogena). Drveni se ugljen potom eluira otopinom natrijevog nitrata kako bi se potpuno uklonili ioni klorida (neorganski vezanog halogena). Nakon toga drveni se ugljen spaljuje u struji kisika, a klorovodik koji nastaje kao rezultat kvantificira se. Ovom analitičkom metodom određuju se samo klor, brom i jod (ne i ekološki važni spojevi fluora). Brom i jod računaju se kao Cl. Analitičke se vrijednosti izražavaju kao AOX u mg Cl/l vode ili mg Cl/g tvari.
API	Aktivni farmaceutski sastojak
Akvatička toksičnost	<p>Mjera za učinak određene onečišćujuće tvari na život u vodi. Najčešći parametri su:</p> <p>IC<sub>10</sub> = inhibicijska koncentracija bakterijskog rasta (inhibicija 10%). Koncentracije iznad vrijednosti IC<sub>10</sub> mogu snažno utjecati na učinkovitost biološkog postrojenja za preradu ili čak potpuno otrovati aktivirani mulj.</p> <p>LC<sub>50</sub> = smrtonosna koncentracija (smrtnost 50%). Koristi se za ribe i predstavlja koncentraciju vode kod koje određena tvar uzrokuje smrt 50% populacije.</p> <p>EC<sub>50</sub> = efektivna koncentracija (učinak 50%). Koristi se za osobito osjetljive organizme kao što su vodenbuhe (<i>daphnia</i>) i alge.</p> <p>Razina akvatičke toksičnosti određene onečišćujuće tvari definira se kako slijedi:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• iznimno toksično: &lt;0,1 mg/l</li><li>• veoma toksično: 0,1 – 1 mg/l</li><li>• toksično: 1,0 – 10 mg/l</li><li>• umjereno toksično: 10 – 100 mg/l</li><li>• netoksično: &gt;100 mg/l.</li></ul>

## B

---

Biorazgradivost	Mjera za sposobnost organske tvari da bude biološki oksidirana od strane bakterija. Mjeri se BOD testovima (OECD testovi 301 A do F) i odnosi se na mehanizam biorazgradnje koji se odvija u postrojenjima za biološku preradu otpadnih voda. Obično se izražava u % (tvari).
Mogućnost eliminacije u biološkom postrojenju	Mjera za sposobnost organske tvari da bude uklonjena iz otpadnih voda kao posljedica mehanizama eliminacije koji se mogu odvijati u biološkom postrojenju (uključujući biorazgradnju). Mjeri se testom eliminacije u biološkom postrojenju OECD 302 B, kojim se određuje ukupan učinak svih mehanizama eliminacije u postrojenju za biološku preradu: <ul style="list-style-type: none"><li>• biorazgradnje (mjeri se tijekom dugog razdoblja – do 28 dana – kako bi se uzela u obzir biorazgradnja tvari za koju je potreban razvoj posebnih aklimatiziranih bakterija sposobnih za njihovo probavljanje)</li><li>• adsorpcije aktiviranog mulja</li><li>• uklanjanja hlapivih tvari</li><li>• procesa hidrolize i taloženja.</li></ul> Obično se izražava u % (tvari).
BOD <sub>5</sub>	Biološka potrošnja kisika u roku od pet dana Mjera za kisik koji potroše bakterije kako bi biokemijski oksidirale organske tvari nazočne u vodi u ugljikov dioksid i vodu. Što je veće organsko opterećenje, to se više kisika potroši. Kao rezultat toga, ako su u otpadnim vodama nazočne velike koncentracije organskih tvari, količina kisika u vodi može pasti ispod prihvatljivih razina za život u vodi. Testiranja BOD-a vrše se pri temperaturi od 20°C u razrijeđenoj otopini, a količina potrošenog kisika određuje se nakon 5, 7, a u rjeđim slučajevima nakon 30 dana. Odgovarajući parametri nazivaju se BOD <sub>5</sub> , BOD <sub>7</sub> i BOD <sub>30</sub> . Analitičke vrijednosti uglavnom su izražene u: <ul style="list-style-type: none"><li>• mg O<sub>2</sub>/l (otpadnih voda) ili</li><li>• mg O<sub>2</sub>/g (tvari).</li></ul>
BREF	Referentni dokumenti najboljih raspoloživih tehnika

## C

---

CA	Adsorpcija i zbrinjavanje (odlaganje) ugljika
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> (američka Služba za sažetke i ostale informacije iz područja kemije)
CEEC	Zemlje Srednje i Istočne Europe
CEFIC	Europski savjet za kemijsku industriju
CFCs	Klorofluorouglijci

CFR	<i>Code of Federal Regulations</i> . Kodeks općih i trajnih pravila koje u Saveznom registru S.A.D.-a objavljuju izvršni odjeli i ministarstva Savezne vlade S.A.D.-a
CHF	Švicarski franak
cGMP	Trenutačno važeća dobra proizvođačka praksa za proizvodnju, preradu, pakiranje ili držanje lijekova
CHCs	Klorirani ugljikovodici
CIP	Čišćenje na mjestu postrojenja
cmr	Cancerogeno, mutageno, reprotoksično
COD	Kemijska potrošnja kisika Mjera za količinu kisika potrebnog za kemijsku oksidaciju organskih i anorganskih tvari u vodi. Testiranje COD-a vrši se na temperaturi od otprilike 150°C u nazočnosti jakog oksidanta (uglavnom se radi o kalijevom dikromatu). Kako bi se procijenila potrošnja kisika, određuje se količina kroma VI reduciranog na krom III, a dobivena se vrijednost pretvara u ekvivalent kisika. Analitičke se vrijednosti obično izražavaju u: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mg O<sub>2</sub>/l (otpadnih voda) ili</li> <li>• mg O<sub>2</sub>/g (tvari).</li> <li>•</li> </ul>
Zaštitna brana	Plutajuća ili statična naprava sastavljena od plastičnih, prirodnih ili sintetičkih materijala koja se može koristiti za zadržavanje izljeva, npr. nafte, u neko određeno područje ili iz tog područja. Brane mogu biti različitog oblika, veličine i stila, a mogu se koristiti na kopnu ili na vodi.
CP	Stopa količine protoka pomnožena specifičnim toplinskim kapacitetom

## D

---

DeNO <sub>x</sub>	Eliminacija dušičnog oksida iz otpadnih plinova
DMF	Dimetil-formamid
DEM	Njemačka marka (Deutsche Mark)
DMSO	Dimetil-sulfoksid
DOC	Otopljeni organski ugljik

## E

---

EC	Europska Zajednica
----	--------------------

EC <sub>50</sub>	Razina akutne toksičnosti U postupku određivanja EC <sub>x</sub> koristi se analiza statističkih podataka u kojoj je potrebno najmanje pet parova podataka o koncentraciji i reakciji. Reakcija treba biti između 0 i 100%. Razina EC <sub>50</sub> predstavlja koncentraciju koja uzrokuje izmjeriv negativan učinak na 50% testirane populacije. Vidjeti također „LID“.
ECPA	<i>European Crop Protection Association</i> (Europska udruga za zaštitu usjeva)
EFTA	<i>European Free Trade Association</i> (Europska udruga slobodne trgovine)
EHS	Okoliš, zdravlje i sigurnost
EIPPCB	<i>European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau</i> (Europski ured za objedinjeno sprečavanje i nadzor zagađenja)
ELV	Granična vrijednost emisije
EMAS	<i>Eco-management and audit scheme</i> (Sustav upravljanja okolišem i procjenjivanja)
EMPA	Švicarski zavod za ispitivanje materijala i istraživanje
EOX	Organski halogeni spojevi koji se daju ekstrahirati
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Zavod za zaštitu okoliša)
ESIG	<i>European Solvents Industry Group</i> (Europska skupina proizvođača otapala)
ESIS	<i>European Existing Substances Information System</i> (Europski informacijski sustav o postojećim tvarima)
EtO	Etilen oksid
EU	Europska Unija
EUR	Euro

## **F**

---

FDA	<i>US Federal Drug Administration</i> (Federalna uprava za lijekove S.A.D.-a)
FID	Detektor ionizacije plamena

## **G**

---

GDCh	<i>Gesellschaft Deutscher Chemiker</i> (Društvo njemačkih kemičara)
GMO	Genetski modificiran organizam
GMP	Dobra proizvođačka praksa

## **H**

---

HHC	Halogenirani ugljikovodici
HMX	Visoko brizantni eksploziv, također poznat kao oktogen i ciklotetrametilentetranitramin
HNS	Heksanitrostilben
<b>I</b>	
IBC	IBC spremnik – posredni spremnik za prijevoz u razlivenom stanju
IEP	Irska funta
IMS	Industrijski metilirani alkoholi
IPPC	Objedinjeno sprečavanje i nadzor zagađenja
IQ	Kvalifikacija postrojenja
ISO	<i>International Organisation for Standardisation</i> (Međunarodna organizacija za normiranje)
I-TEQ	Međunarodni ekvivalent toksičnosti dioksina/furana
<b>L</b>	
L(CT)	Smrtonosna koncentracija za određeno razdoblje izloženosti
LEL	Donja granica eksplozivnosti
LID <sub>F,D,A,L,EU</sub>	Najniža razina razrijeđenosti koja ne vrši utjecaj Razrjeđivanje ukupnih otpadnih voda vrši se sve dok se ne primijeti nikakav utjecaj na testirane organizme. Testirani su organizmi obično ribe (F), vodenbuhe (D), alge (A), svijetleće bakterije (L), genotoksičnost (EU). Za ispitivanje LID-a nije potrebna određena koncentracija – odnos reakcija, a time i postupak testiranja, jednostavniji je nego kod određivanja EC <sub>50</sub> , no nije dostupno statističko vrednovanje niti granice pouzdanosti. Kod LID <sub>F</sub> testova sve se više umjesto ribe koriste riblja jajašca, ali izraz LID <sub>F</sub> ostao je isti, a razine se podudaraju.
<b>M</b>	
MAOS	Organska sinteza pomoću mikrovalova
MEK	Metil-etil-keton
MIBK	Metil-izobutil-keton
MITI	Japansko Ministarstvo međunarodne trgovine i industrije
MTBE	Metil-terc-butil-eter
MW	Megavat
<b>N</b>	
NC	Nitroceluloza

NCE Novi kemijski spoj

NG Nitroglikol

nm Nanometar

## O

---

OECD *Organisation for Economic Co-operation and Development*  
(Organizacija za gospodarsku suradnju i razvitak)

OFC Organske specijalne kemikalije

OQ Operativna kvalifikacija

## P

---

PAH Policiklički aromatski ugljikovodici

PAN Peroksiacetil nitrati

PCB Poliklorirani bifenili

PCDD Poliklorirani dibenzo-dioksini

PCDF Poliklorirani dibenzo-furani

PEG Polietilen glikol

PETN Pentaeritritol tetranitrat

PI Intenziviranje procesa

PLC *Programmable Logic Controller* (Programabilni logički upravljač)

POP Postojane organske onečišćujuće tvari

ppm Dijelova na milijun

PTFE Politetrafluor-etilen, poznatiji pod imenom Teflon®

CHC-i koje se može pročititi Klorirani ugljikovodici koje se može pročistiti obično uključuju one klorirane spojeve koji se mogu odstraniti iz vode tehnikom uklanjanja (*stripping*). Druge tehnike odstranjivanja CHC-a koje se može pročistiti iz vode su rektifikacija, ekstrahiranje i kombinacije ovih tehnika, uključujući uklanjanje.

PV Vrednovanje procesa

## R

---

R&D Istraživanje i razvoj

Organsko opterećenje otporno na visoke temperature Dio organskog opterećenja u toku otpadnih voda koji nije moguće eliminirati u biološkom postrojenju prema testovima inherentne mogućnosti eliminacije u biološkom postrojenju, npr. Zahn-Wellensovom testu.

*R-phrases*  
(Oznake upozorenja)  
Oznake upozorenja standardne su oznake koje označavaju poseban rizik koji proizlazi iz opasnosti vezane uz korištenje opasnih tvari. Tekst oznaka upozorenja propisan je u Dodatku III. Direktive 67/548/EEZ o usklađivanju zakona i drugih propisa u vezi s klasifikacijom, ambalažom i označavanjem opasnih tvari naljepnicom.

R40 Ograničeni dokazi o kancerogenom učinku (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

R45 Može prouzročiti rak (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

R46 Može prouzročiti nasljedna genetska oštećenja (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

R49 Može prouzročiti rak ako ga se udiše (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

R60 Može smanjiti plodnost (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

R61 Može naštetiti nerođenom djetetu (vidjeti također „Oznake upozorenja“ gore)

RTD Istraživanje, tehnologija i razvoj

## S

SCAS Polukontinuirani aktivirani mulj

SCR Selektivna katalitička redukcija

SNCR Selektivna nekatalitička redukcija

SME Malo ili srednje poduzeće

SOP Standardni operativni postupak

## T

T+ Jako toksičan (spoj) ako ga se udiše, ako dođe u kontakt s kožom i ako ga se proguta

TAA Tehničko povjerenstvo za sigurnost postrojenja njemačkog Saveznog ministarstva za zaštitu okoliša, očuvanje prirode i nuklearnu sigurnost

TATB 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen

TDS Ukupno otopljene krute tvari

THF Tetrahidrofuran

TMT Trimerkaptotriazin

TNT 2,4,6-Trinitrotoluen

TO Toplinski oksidator

TOC Ukupni organski ugljik

TPP Trifenilfosfin



TPPO Trifenilfosfin-oksid  
TWG Tehnička radna skupina

## U

---

UBA *Umweltbundesamt* (Njemački Savezni ured za zaštitu okoliša)

UK Ujedinjeno Kraljevstvo

US Sjedinjene Američke Države

USD Američki dolar

UV Ultraljubičasto

## V

---

VOC Hlapivi organski spoj (HOS)

VSS Hlapive suspendirane krute tvari

v/v Volumni omjer

## W

---

WEA Procjena cjelokupnih otpadnih voda (efluenta)  
Procjena ekotoksičnih utjecaja (postojanosti, bioakumulacije i  
toksičnosti) u cijelom uzorku otpadnih voda. Za izražavanje razine  
toksičnosti obično se koriste dva postupka: EC<sub>50</sub> i LID.

WESP Vlažni elektrostatski uređaji za taloženje

wt-% Postotak težine

w/w Maseni omjer

WWTP Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda