

# Zbrinjavanje klorsulfonske kiseline zaostale od proizvodnje sulfonamida

Sead Muharemi, bacc.ing.chem.,

Debora Rušin, mag.ing.spec.eko.,

*KEMIS-TERMOCLEAN d.o.o. , Sudiščak 3, Hrvatska*

## 1. Uvod

### 1.1 Općenito o izvozu opasnog otpada

U Hrvatskoj je 2008. godine izvezeno preko 19000 tona opasnog otpada, od toga je poduzeće Kemis-Termoclean d.o.o. izvezlo 3900 tona, a 2009. godine 4200 tona.<sup>1</sup> Glavni razlozi za izvoz opasnog otpada u Hrvatskoj su:

- nepostojanje pogona za obradu, spaljivanje, odnosno mjesta za odlaganje određenih vrsta otpada;
- relativno male količine otpada zbog koji je teško uspostaviti isplativu obradu.

Trenutne zemlje u koje se najčešće izvozi opasni otpad iz Hrvatske su Slovenija, Austrija, Njemačka, i manjim dijelom Češka, Mađarska, Francuska, Švicarska i Nizozemska.<sup>1</sup>

*Tablica 1. Države u koje se izvezio opasni otpad tijekom 2008. godine.<sup>1</sup>*

<b>Država izvoza</b>	<b>Količina (t)</b>
Slovenija	5 543,76
Austrija	5 347,30
Njemačka	4 321,03
Italija	3 914,48
Švicarska	34,03
<b>Ukupno</b>	<b>19 160,60</b>

Vršni dokument koji regulira prekogranični promet opasnog otpada je Baselska konvencija. Naravno, uvjeti za sav cestovni promet opasnih tvari se nalaze unutar ADR propisa, čijeg je ugovora potpisnica i Hrvatska. Daljnjim zakonskim i podzakonskim aktima se regulira prijevoz i ostale vrste rukovanja (skladištenje, obavljanje analiza i sl.) s otpadom unutar zemlje. Opasni otpad koji tvrtka Kemis-Termoclean d.o.o. najčešće izvozi je:

- zauljeni otpad;
- otapala;
- boje i lakovi;
- fiksiri i razvijači;
- otpadne kemikalije;
- farmaceutika;
- azbest.

Udjeli opasnog otpada koje se izvoze iz cijele Hrvatske se vide u tablici 2.

Tablica 2. Izvoz opasnog otpada iz RH u 2008. godini.<sup>1</sup>

Vrsta opasnog otpada	Udio vrste opasnog otpada u ukupnom izvozu opasnog otpada
Olovne akumulatorske ploče	24,53 %
Plivajuća pjena/šljaka	20,40 %
Otpadne boje, lakovi i muljevi od boja ili lakova	12,04 %
Otpad od površinske obrade metala i zaštite metala i drugih materijala	6,64 %
Organska halogenirana otapala, tekućine i matični lugovi, mješavine otapala	6,12 %
Apsorbensi, filtarski materijal, krpe, odjeća...	5,66 %
Otpadna ulja i masti, otpadni zauljeni muljevi i uljne emulzije	4,04 %
Ambalaža koja sadrži ostatke opasnih tvari ili je onečišćena opasnim tvarima	3,85 %
Olovne, nikal-kadmij i baterije sa živom	2,88 %
Građevinski materijal koji sadrži azbest	2,16 %
Ostalo	11,65 %

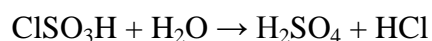
Glavni način prijevoza opasnog otpada je prijevoz cestovnim vozilima, a jednim dijelom se obavlja i željeznicom.

## 1.2 Općenito o zbrinjavanju klorsulfonske kiseline u Plivi

Prestankom rada i zatvaranja pogona „Sulfonamidi“ u tvrtki Pliva prestala je potreba za korištenjem klorsulfonske kiseline. Kiselina je bila uskladištena u dva spremnika od po 100 m<sup>3</sup>. Ujedno prestaje potreba za pogonskim spremnicima te tlačnim i povratnim cjevovodom klorsulfonske kiseline od pogona do skladišta kiselina. Prije demontaže navedenih spremnika bilo je potrebno provesti postupak demontaže i zbrinjavanja cjevovoda klorsulfonske kiseline od skladišta do pogona „Sulfonamidi“, te zatim provesti postupak čišćenja i zbrinjavanje produkata čišćenja spomenuta dva spremnika.

Klorsulfonska kiselina je bezbojna do svijetlo žuta tekućina s vrlo jakim mirisom. Temperatura vrenja joj je 151 °C, a gustoća 1,753 g/mL. Jako je oksidirajuće sredstvo i burno reagira sa vodom, kiselinama, lužinama, alkoholima i fino disperziranim organskim tvarima. Kod zagrijavanja ispušta otrovne pare hidroklorida i sumpornog oksida. U dodiru s metalima proizvodi eksplozivni vodik. Izaziva teške opekline i vrlo je toksična. Klorsulfonska kiselina ne spada u skupinu zapaljivih tekućina, ali s obzirom na iskustva, odnosno na mogućnost nastajanja eksplozivne atmosfere unutar cjevovoda, morala se provesti inertizacija atmosfere dušikom. Ni jedna radna operacija koja je mogla imati za posljedicu iskrenje nije se smjela provesti dok se nije utvrdilo da su stečeni uvjeti za rad, a nakon toga djelatnik vatrogasne postrojbe Plive je još jedanput morao provjeriti da atmosfera nije eksplozivna. Obavezno se morao popuniti zahtjev za rad s otvorenim plamenom kao i odobrenje prema Plivinoj proceduri koje su morale potpisati odgovorne osobe.

Klorsulfonska kiselina je izrazito korozivna i oksidirajuća kiselina koja u kontaktu s vodom burno reagira u egzotermnom procesu prema kemijskoj reakciji:



pri čemu se raspada na hidroklorid i sumpornu kiselinu uz pojavu bijelog dima (plinoviti

hidroklorid). Iz tog razloga je u svim radnim postupcima prilikom čišćenja bilo potrebno imati zaštitna sredstva koja štite od izravnih utjecaja same kiseline, kao i od produkata raspada nakon reakcije s vodom ili neutralizacijskim sredstvom ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , natrijev karbonat).

## **2. Zakonska podloga**

Čišćenje spremnika klorsulfonske kiseline se sastojalo od više faza. Svaka od tih faza tražila je zadovoljavanje propisa iz jednog ili više područja (zaštita okoliša i otpad, zaštita od požara, zaštita na radu i zaštita od kemikalija). Iz tog razloga u izvedbu radova je bilo potrebno uključiti stručnjake iz svih navedenih područja.

### **2.1 Zaštita okoliša i otpad**

Za pravilno obavljanje ovog zadatka bilo je potrebno poštivati sljedeće zakonske i podzakonske akte iz područja zaštite okoliša, odnosno otpada, prema tablici 3.

Tablica 3. Popis propisa iz područja zaštite okoliša, odnosno otpada važnih za ovaj posao.

Br.	Naziv propisa	Glasnik i broj
1.	Zakon o otpadu	Narodne novine, br. 178/04, 153/05, 111/06, 60/08 i 87/09
2.	Zakon o potvrđivanju Baselske konvencije - Nadzor prekograničnog prometa opasnog otpada i njegovo odlaganje	Narodne novine, br. 3/94
3.	Uredba o nadzoru prekograničnog prometa otpadom	Narodne novine, br. 17/07 i 39/09
4.	Pravilnik o gospodarenju otpadom	Narodne novine, br. 23/07 i 111/07
5.	Pravilnik o očevidniku posredovanja, zbrinjavanja i izvoza neopasnog otpada	Narodne novine, br. 51/06
6.	Pravilnik o uvjetima za postupanje s otpadom	Narodne novine, br. 123/97 i 112/01
7.	Pravilnik o vrstama otpada	Narodne novine, br. 27/96
8.	Uredba o uvjetima za postupanje s opasnim otpadom	Narodne novine, br. 32/98 i 69/06
9.	Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada	Narodne novine, br. 50/05 i 39/09

Ukratko sa strane sakupljača/izvoznika bilo je potrebno ispuniti sljedeće uvjete:

- otpad mora biti definiran od strane proizvođača otpada;
- posjedovati odgovarajuću dokumentaciju koja prati otpad;
- biti upisan u očevidnik prijevoznika otpada;

- biti upisan u očevidnik izvoznika otpada;
- posjedovati dozvolu za privremeno skladištenje opasnog otpada;
- imati primjereno skladište (uključuje uvjete na građevinu, opremu i zaposlenike);
- posjedovati ugovor s obrađivačem otpada u inozemstvu;
- posjedovati odgovarajuću ambalažu za otpad;
- osigurati proces zbrinjavanja kako bi se izbjeglo:
  1. rizik onečišćenja: mora, voda, tla i zraka;
  2. pojava buke;
  3. pojava neugodnih mirisa;
  4. ugrožavanje biljnog i životinjskog svijeta;
  5. nastajanje eksplozije ili požara.
- posjedovati odgovarajuću dokumentaciju potrebnu za izvoz, a to je redom ispunjavanje uvjeta da:
  1. je izdano odobrenje države u koju se otpad uvozi;
  2. je sklopljen ugovor između izvoznika i uvoznika otpada;
  3. je izdano odobrenje država kroz koje otpad prolazi na putu do krajnjeg odredišta;
  4. je priložena Obavijest o prekograničnom prometu otpadom – Notifikacija i Dokument o prometu, sukladno Konvenciji o nadzoru prekograničnog prometa opasnim otpadom i njegovom odlaganju;
  5. izvoznik posjeduje odgovarajuću policu osiguranja ili jamstvo banke u iznosu koji je potreban da pokrije troškove zbrinjavanja i/ili uporabe otpada bez opasnosti za okoliš;
  6. izvoznik posjeduje odgovarajuću policu osiguranja ili jamstvo banke u iznosu koji je potreban da pokrije troškove sanacije okoliša u slučaju nezgode.<sup>2</sup>

Prilikom ispumpavanja sadržaja spremnika postavljen je odsisni ventilator i cjevovod sa skruberom kako bi se što više smanjile emisije štetnih para u okoliš. Mjesto pretakanja u kontejner udovoljavalo je svim propisanim zahtjevima za pretakalište. Za cijelo vrijeme radova bile su osigurane dovoljne količine natrijeva karbonata koji se koristio za neutralizaciju manjih izlivanja i eventualne izvanredne situacije.

## 2.2 Zaštita od požara

Za pravilno obavljanje ovog zadatka bilo je potrebno poštivati sljedeće zakonske i podzakonske akte iz područja zaštite od požara, prema tablici 4.

*Tablica 4.* Popis propisa iz područja zaštite od požara važnih za ovaj posao.

<b>BR.</b>	<b>NAZIV PROPISA</b>	<b>GLASNIK I BROJ</b>
1.	Zakon o zaštiti od požara	Narodne novine, br. 91/10
2.	Pravilnik o mjerama zaštite od požara pri izvođenju radova zavarivanja, rezanja, lemljenja i srodnih tehnika	Narodne novine, br. 44/88
3.	Pravilnik o održavanju i izboru vatrogasnih aparata	Narodne novine, br. 35/94, 55/94, 103/96 i 130/07

U praksi je to značilo prisutnost vatrogasne postrojbe Plive sa odgovarajućom opremom. Te mjerenja i potvrde o mjerenjima eksplozivnosti atmosfere.

### 2.3 Zaštita na radu i zaštita od kemikalija

Za pravilno obavljanje ovog zadatka bilo je potrebno poštivati sljedeće zakonske i podzakonske akte iz područja zaštite na radu, prema tablici 5.

*Tablica 5.* Popis propisa iz područja zaštite na radu i zaštite od kemikalija važnih za ovaj posao.

<b>BR.</b>	<b>NAZIV PROPISA</b>	<b>GLASNIK I BROJ</b>
1.	Zakon o zaštiti na radu	Narodne novine, br. 59/96, 94/96, 114/03 i 100/04
2.	Pravilnik o zaštiti radnika od rizika zbog izloženosti kemijskim tvarima na radu	Narodne novine, br. 155/08
3.	Pravilnik o sredstvima osobne zaštite na radu i osobnoj zaštitnoj opremi	Službeni list, br. 35/69 i Narodne novine, br. 18/83 i 59/96
4.	Pravilnik o opremi i postupku za pružanje prve pomoći i o organiziranju službe spašavanja u slučaju nezgode na radu	Službeni list, br. 21/71 i Narodne novine, br. 59/96
5.	Pravilnik o poslovima s posebnim uvjetima rada	Narodne novine, br. 5/84
6.	Pravilnik o sigurnosnim znakovima	Narodne novine, br. 29/05
7.	Pravilnik o najmanjim zahtjevima sigurnosti i zaštite zdravlja radnika te tehničkom nadgledanju postrojenja, opreme, instalacija i uređaja u prostorima ugroženim eksplozivnom atmosferom	Narodne novine, br. 39/06 i 106/07
8.	Pravilnik o zaštiti na radu na privremenim ili pokretnim gradilištima	Narodne novine, br. 51/08

9.	Pravilnik o uvjetima za osposobljavanje radnika za rad na siguran način	Narodne novine, br. 114/02 i 126/03
10.	Pravilnik o posebnim uvjetima koje moraju ispunjavati pravne osobe koje se bave proizvodnjom, prometom ili korištenjem opasnih kemikalija te o uvjetima koje moraju ispunjavati pravne i fizičke osobe koje obavljaju promet na malo ili koriste opasne kemikalije	Narodne novine, br. 68/07

To je u osnovnim crtama značilo da je bilo potrebno osigurati:

- koordinatora za privremeno gradilište;
- primjerenu edukaciju i provjeru zdravstvenog stanja radnika (rad na siguran način, tečaj zaštite od kemikalija, zaštita od požara, osposobljenost za rad s izolacijskim odijelima);
- opremu koja štiti od negativnih utjecaja kiseline i produkata njezinog raspada sa odgovarajućim certifikatom;
- privremeno gradilište mjerama zaštite i obavijestiti nadležne osobe u propisanom roku;
- dežurstvo jedinice Prve pomoći.

Prema fazama rada dalje u tekstu je nabrojana korištena osobna zaštitna oprema.

Prilikom odvajanja cjevovoda te blindiranja cjevovoda radnici su morali imati sljedeću zaštitnu opremu:

- gumene čizme;

- gumirano odijelo;
- gumene rukavice;
- zaštitna maska.

Kod radova zavarivanja bočnog pomoćnog otvora (manloha) radnici su morali imati:

- radno odijelo;
- cipele;
- kožne rukavice;
- masku za varenje;
- zaštitnu masku držati u blizini rada.

Prilikom izrezivanja plašta na spremniku aparatom za autogeno zavarivanje radnici su morali koristiti:

- gumene čizme;
- gumene rukavice;
- gumirano odijelo;
- zaštitnu masku za lice.

Radovi koji uključuju ispumpavanje iz spremnika i pretakanje u spremnike obavljalo se u sljedećoj zaštitnoj opremi:

- gumene čizme;
- gumirano odijelo;
- zaštitna maska;
- gumene rukavice.

U slučaju potrebe ulaska u spremnik i ručnog čišćenja spremnika radnik je morao imati pripremljeno izolacijsko kemijsko odijelo s dišnim aparatom. Taj radnik je morao biti privezan sigurnosnim užetom u slučaju potrebe hitnog izvlačenja iz spremnika. U istovjetnoj opremi morao je biti i drugi radnik kod bočnog otvora s vanjske strane u slučaju potrebe priskakanja u pomoć. Još jedan radnik je morao biti prisutan kod bočnog otvora sa sljedećom zaštitnom opremom:

- gumene čizme;
- gumene rukavice;
- gumirano odijelo;
- zaštitna maska.

Za slučaj izvanrednog događaja morala su biti pripremljena izolacijska odijela s aparatima za disanje. U slučaju eksplozije ili požara zaposlenici skladišta i ostali sudionici čišćenja moraju se hitno evakuirati prema Planu evakuacije, a bilo koji očevidac bi morao postupiti prema važećoj Shemi obavješćivanja u Plivi. Svi radnici su prije obavljanja posla bili upoznati s Planom evakuacije.

### **3. Čišćenje, priprema za izvoz i izvoz**

Postupak čišćenja je izveden u više faza. Prva faza je bila propuhivanje cjevovoda, slijedilo je rastavljanje cjevovoda, zatim propuhivanje spremnika, montiranje bočnog pomoćnog otvora, ispumpavanje kiseline iz spremnika, čišćenje taloga, neutralizacija i čišćenje spremnika. Ispumpana kiselina je morala biti pretočena u odgovarajuće spremnike. U oba spremnika se nalazilo 32 t klorsulfonske kiseline i taloga. Spremnici su istovjetni po svojoj izvedbi, valjkastog oblika, izrađeni od čeličnog lima debljine cca 7 mm, postavljeni vertikalno na

betonski temelj i dimenzija visina 5,13 m; promjer 5 m i volumena 100 m<sup>3</sup>. Oba spremnika su smještena u betonskom prihvatnom bazenu koji je obložen kiselo otpornim pločicama i spojena podzemnim kanalom s podzemnim bazenima.



*Slika 1. Spremnici s klorsulfonskom kiselinom.*

Prije početka čišćenja sadržaja iz spremnika provedeni su pripremni radovi na spremnicima i oko njega. Mjesto izvođenja radova se ogradio montažnom ogradom s istaknutim znakovima ograničenja kretanja osobama koje nisu u funkciji čišćenja, kao i znakovi upozorenja na opasnost pri radu. Na radilištu su bile sigurnosno tehničke liste za klorsulfonsku kiselinu i natrijev karbonat. Ispunio se obrazac procjene rizika, te su provedene sve radnje navedene u njemu. Ispred spremnika montiran je šator koji je bio zaštita od sunca za radnike. Prije svakog radnog dana u suradnji s hidrometeorološkim zavodom je utvrđena vlažnost zraka te se u slučaju prevelike vlažnosti radovi odgođeni za taj dan budući da klorsulfonska kiselina reagira i s vlagom iz zraka.



Slika 2. Znakovi obavijesti na mjestu radova.

### 3.1 Postupak inertizacije, propuhivanja i rezanja cjevovoda

Postupak inertizacije i propuhivanja cjevovoda proveo se s dušikom u bocama. Mjesto priključivanja boca je bilo u pogonu Sulfonamida, a smjer propuhivanja od pogona prema spremnicima. Pritisak dušika je bio namješten na 1-1,5 bar. Prije početka popuhivanja bilo je potrebno pripremiti teflonske brtve za sve prirubnice. Promjer cjevovoda je 50 mm. U cjevovod se ispustilo 10 boca dušika.



*Slika 3.* Boce s dušikom.

Nakon ispuštanja dušika atmosfera je provjerena eksplozimetrom da se utvrdi inertnost. U slučaju da je eksplozimetar pokazao da ima zapaljivih i eksplozivnih para inertizaciju je trebalo ponoviti s još 5 boca dušika. Nakon toga je bilo potrebno zatražiti dozvolu za rad s otvorenim plamenom i provesti cjelokupnu proceduru vezanu za rad s otvorenim plamenom. Cjevovod se na jednom dijelu podigao prema gore tako da se dobije pad prema spremnicima i osigura ocjeđivanje cjevovoda prema spremnicima. Rezanje se, radi dodatne sigurnosti, izvodilo s ručnom pilom za željezo. Prilikom rezanja pojavila se minimalna količina kiseline na rezu za koju je bila pripremljena plastična posuda s natrijevim karbonatom. Nakon rezanja cjevovoda odmah su blindirana oba kraja odrezanog cjevovoda. Rad se obavljao na visini tako da su se morala osigurati sigurnosna užad i remenje. Po rezanju dijelova cjevovoda, cijevi su spremljene u polipropilenske sanduke s metalnim ojačanjima.

### 3.2 Spajanje oduška spremnika na kolonu za apsorpciju plinova i montaža crpke za ispumpavanje klorsulfonske kiseline

Na krovu spremnika se nalazio otvor na koji se montirala nova LDPE cijev, a koja je bila spojena na kolonu za ispiranje plinova. Montiran je bio i kanalni ventilator koji je služio za odsisavanje plinova iz spremnika i njihovog potiskivanja prema koloni za ispiranje plinova.



*Slika 4.* Ventilator spojen na kolonu za ispiranje plinova.

U neposrednoj blizini predviđenog bočnog otvora u prihvatnom bazenu montirana je prijenosna vijčana crpka čiji je usisni dio cjevovoda fiksno montiran i učvršćen. Tlačni dio cjevovoda (cca 10 m) bio je proveden do mjesta gdje se vršilo pretakanje u spremnike. Cjevovod i crpka su ispitani na nepropusnost. Prije početka izvođenja čišćenja spremnika odspojeni su tlačni i povratni cjevovod. Dubinska crpka koja se nalazila u spremniku R-6 također je demontirana i izvađena pomoću pokretnog krana.



*Slika 5. Vijčana crpka.*

### 3.3 Inertizacija spremnika i montaža pomoćnog bočnog otvora

Prvo je izmjerena razina klorsulfonske kiseline unutar spremnika tako da se može odrediti najmanja moguća visina za rezanje pomoćnog otvora.

Spremnik se inertizirao na isti način kao i cjevovod s tim da je ispušteno 5 boca dušika. Po ispuštanju dušika eksplozimetrom je utvrđena inertnost atmosfere. U slučaju da je eksplozimetar pokazivao da ima zapaljivih i eksplozivnih para inertizacija bi se ponovila s još 5 boca dušika. Nakon toga je zatražena dozvolu za rad s otvorenim plamenom i provela se cjelokupna procedura vezana za rad s otvorenim plamenom. Eksplozivnost se mjerila na na otvoru oduška spremnika i s vanjske strane spremnika na mjestu gdje se montirao bočni pomoćni otvor. Za vrijeme radova s otvorenim plamenom bio je osiguran stalni dotok dušika u unutrašnjost spremnika. Radovima s otvorenim plamenom se pristupilo odmah nakon provjere inertnosti.

Već unaprijed je pripremljen okvir za bočni pomoćni izlaz s odgovarajućom brtvom i poklopcem. Mjesta izrezanog plašta su se zaštitila gumom da ne bi došlo do oštećenja radnih odijela radnika prilikom čišćenja. Prilikom rezanja plašta spremnika uz radnika koji je obavljao rezanja plašta bio je prisutan još jedan radnik u potpunom izolacijskom odijelu za slučaj izvanrednog događaja. U blizini su iz istog razloga bila pripremljena još dva izolacijska odijela i dva radnika.



*Slika 6.* Pomoćni bočni otvor.

### 3.4 Čišćenje spremnika

Nakon što su završene pripreme radnje, pristupilo se ispumpavanju sadržaja iz spremnika. Prije samog uključivanja crpke na mjestu pretakanja su pripremljeni spremnici. Spremnici su odvedeni do privremenog skladišta opasnog otpada gdje je kiselina pretočena u spremnike po specifikacijama obrađivača otpada u inozemstvu. Prije otvaranja poklopca bočnog pomoćnog

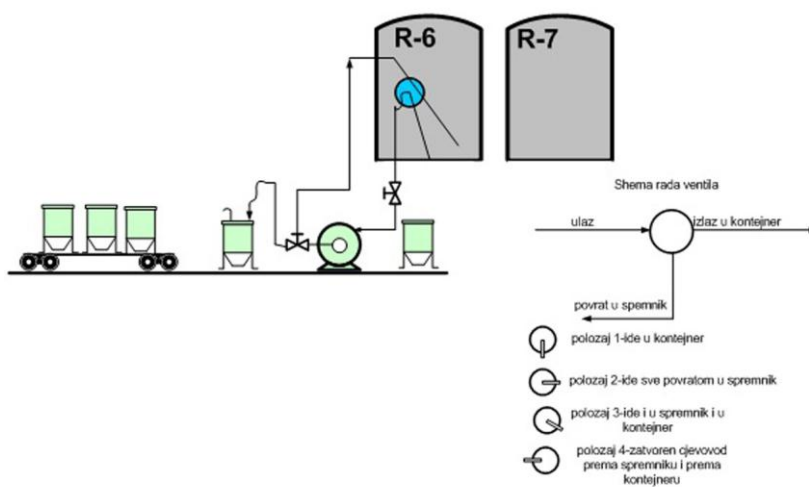
otvora uključen je ventilator adsorpcijske kolone. Kod bočnog otvora kao nadzor bila su prisutna dva radnika koji su se povremeno mijenjali tijekom rada. Kod mjesta pretakanja također su bila dva radnika. Procjene o prestanku rada i o kraćim odmorima radnika donosile su se na licu mjesta prema potrebama. Kada se zbog umora zaposlenika ili drugih okolnosti procijenilo da se prepumpavanje mora zaustaviti i da je za taj radni dan posao završen obavezno se zatvarao bočni otvor poklopcem i isključio rad ventilatora. Također se vršila neutralizacija crpke i crijeva. Promijenjeno je 3 crpke zbog kvarova nastalih uslijed korozije, ali to je još uvijek manji trošak nego kupnja crpke otporne na utjecaje klorsulfonske kiseline.



*Slika 7. Pretakanje u spremnik.*

Kada se iz spremnika isumpao sav sadržaj koji crpka može izvući pristupilo se uklanjanju taloga. Čeličnom grabljicom privukao se zaostali talog do samog otvora. Željeznom lopaticom taj se talog pokupio i spremio u spremnike. Ovako očišćeni spremnik bio je spreman je za neutralizaciju. Prije početka neutralizacije bilo je potrebno uključiti ventilator. Neutralizacija se napravila s 200 kg natrijevog karbonata. Kada je ovaj dio posla bio obavljen s grabljicom

se uklonila sva sol. Nakon toga u spremnik se kroz bočni otvor utočila voda u količini da potpuno prekrije podnicu. Ova voda se pomoću crpke ispumpala u spremnike. Završno ispiranje spremnika se obavilo mlazom vode pod tlakom po stjenkama kroz gornji otvor. Po završenom ispiranju napravljena je laboratorijska analiza vode koja je zadovoljavala uvjete za ispuštanje u kanalizaciju.



Slika 8. Shema postupka čišćenja spremnika.

### 3.5 Priprema za izvoz i izvoz

Klorsufonska kiselina je izrazito reaktivna i agresivna kemikalija, te ju je kao takvu praktički nemoguće neutralizirati u običnim reaktorima. Jedina druga alternativa je spaljivanje kiseline. Budući da Hrvatska nema spalionice u kojima se mogu spaljivati kiseline, a pogotovo ne ovako reaktivne, jedini izbor je bio izvoz u strane spalionice. Nakon prikupljanja ponuda izbor je pao na njemačku spalionicu Currenta. Kiselina je kod proizvođača otpada bila skladištena u čeličnim spremnicima, a zahtjev obrađivača je bio da se doveze u spremnicima od 25 L. Odmah je iskrsnuo problem nabavke primjerenih spremnika budući da većina

materijala nije otporna na djelovanje klorsulfonske kiseline. U sljedećoj tablici vidimo otpornost nekih od materijala na klorsulfonsku kiselinu.

*Tablica 6. Otpornost materijala na klorsulfonsku kiselinu.<sup>3</sup>*

<b>Materijal</b>	304 nehrđajući čelik	316 nehrđajući čelik	Aluminij	Bronca	Ugljični čelik	Lijevano željezo
<b>Kompatibilnost</b>	D	B	C	B	D	D
<b>Materijal</b>	Keramika	Bakar	Epoxy	Fluoro ugljikovodici	Hastelloy	LDPE
<b>Kompatibilnost</b>	A	D	C	D	A	D
<b>Materijal</b>	Prirodna guma	Neopren	Najlon	Polikarbonat	Polipropilen	Poliuretan
<b>Kompatibilnost</b>	D	D	D	C	D	D
<b>Materijal</b>	PTFE	PVC	Silikon	Titanij	HDPE	
<b>Kompatibilnost</b>	A	D	D	A	C	

*Legenda:*

*A – izvrsna,*

*B – dobra, blaga korozija,*

*C – zadovoljavajuća, umjereni efekti, nije prikladno za duže korištenje,*

*D – nezadovoljavajuća, teški efekti, nije prikladno.*

Iako HDPE ne zadovoljava uvjete za dugotrajno skladištenje te kiseline, u praksi je pokazao dobru izdržljivost, a i spremnici s atestom (UN brojem) su nabavljeni od obrađivača.



*Slika 9.* Spremnici u kojima se izvozila kiselina.

Kiselina je po dolasku od proizvođača do privremenog skladišta opasnog otpada pretočena u 25 L spremnike. Kiselina se pretakala u digestoru na čiji je izlaz bila priključena kolona za adsorpciju plinova. Pri izradi mehaničkih spojeva unutar digestora dobila se prilika isprobati otpornost različitih materijala u dodiru s klorosulfonskom kiselinom. Vidjelo se da većina vrsta polimera ne može izdržati niti par sekundi u dodiru s kiselinom, a da se potpuno ne raspadne. Od uobičajenih polimera teflon i HDPE su pokazali najbolju izdržljivost.

Nakon potvrde termina kod obrađivača slijedio je dogovor s prijevoznikom koji uključuje provjeru opremljenosti vozila opremom i dokumentacijom. To je uglavnom uhodana procedura i propisana je ADR propisima. Dokumentacija koja mora pratiti izvoz otpada je sljedeća:

- movement document;
- prijevozni list;
- notifikacija;
- sigurnosno tehničke liste;

- fakture;
- izjave odgovornih osoba;
- izjava za carinu;
- originalne dozvole svih država provoznica;
- dispozicija;
- podaci o prijevozniku.

Po dolasku prve prijevoza spremnika u prostor obrađivača nekoliko spremnika je propustilo nešto kiseline. Iz tog razloga je za sljedeće prijevoze odlučeno da se kiselina pretače u staklene spremnike smještene unutar drvenih kutija, iako staklena ambalaža nosi sa sobom očite nedostatke u obliku povećane mase, veće cijene zbrinjavanja i problema pri prijevozu.

Nakon obrade slijedi slanje potvrđenog Movement document-a izvozniku otpada (unutar 3 dana). Izvoznik šalje Movement document nadležnom Ministarstvu, a potvrđeni plavi primjerak pratećeg lista se šalje proizvođaču otpada.

#### **4. Zaključak**

Prvi problem koji se susreo je nemogućnost zbrinjavanja svih vrsta otpada u Hrvatskoj. Samim time cijene zbrinjavanja su puno veće, a to povlači i veću cijenu proizvoda ili usluge zavisno od proizvođača otpada. Izgradnjom spalionice opasnog otpada problemi s većinom opasnog otpada bili bi riješeni. Naravno u budućnosti je za očekivati da će biti sve više i drugih vrsta obrade opasnog otpada osim iskorištavanja u energetske svrhe. Klorsulfonska kiselina je na kraju zbrinuta spaljivanjem u spalionici opasnog otpada tvrtke Currenta u Njemačkoj.

Iako je posao sa sobom nosio mnoge tehničke i rizike za zaposlenike možemo zaključiti da je pri obavljanju svakog sličnog posla potrebno upotrijebiti procesni pristup i unaprijed prepoznati rizike koje nosi sa sobom. Rezultat je interdisciplinarno rješavanje problema i uključivanje stručnjake iz više grana tehničke struke. Prepoznati rizici kao prisustvo eksplozivne atmosfere je riješeno inertizacijom dušikom, pretjerano ispuštanje klorovodika reakcijom s vlagom iz zraka je riješeno suradnjom s hidrometeorološkim zavodom i provjerom stanja vlage u zraku. Ostali rizici vezani uz sigurnost na radu i zaštitu okoliša su bili standardne prirode te su se riješili uobičajenim sredstvima.

Bitni dio priprema je prepoznavanje odgovarajućih zakonskih propisa koje je potrebno poštivati pri izvođenju radova. Dobar dio tih propisa se ne koristi u većini situacija zato je jako bitno imati dobro osposobljen kadar u tom području. Sustav visokog školstva u području zaštite okoliša i otpada za sada ne zadovoljava potrebe industrije u tom pogledu ali se vide napreci kao recimo studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, gdje su zastupljeni predmeti koji obrađuju propise iz područja zaštite okoliša i otpada. Na poslu zbrinjavanja klorsulfonske kiseline posebnu pozornost je trebalo obratiti na propise iz područja zaštite okoliša, otpada, zaštite na radu, zaštite od požara i zaštite od kemikalija.

Na još jedan problem se naišlo prilikom nabavke odgovarajuće ambalaže. Trenutno je u Hrvatskoj jako teško naći ambalažu za netipične tvari. Ako se i pronade odgovarajuća ambalaža, a ne posjeduje atest, odnosno odgovarajući UN broj, ispitivanje te ambalaže i dobivanje certifikata se ne može obaviti u Hrvatskoj. U slučaju klorsulfonske kiseline literaturnim pretraživanjem i iskustvima se došlo do dvije vrste zadovoljavajuće ambalaže, a to su bili spremnici od polietilena visoke gustoće, odnosno staklena ambalaža. Polietilen visoke gustoće je pokazao zadovoljavajuću otpornost na kraći rok, ali budući da se nije znalo koliko će točno kiselina biti skladištena iz sigurnosnih razloga se prešlo na staklenu ambalažu.

## **5. Literatura**

1. <http://www.azo.hr>
2. Narodne novine br. 87/09, Zakon o otpadu, 2009.
3. <http://www.coleparmer.com/techinfo/ChemComp.asp>