

UNIS "GINEX" d.d. GORAŽDE

## PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA IZ PROCESA PROIZVODNJE EKSPLOZIVNIH MATERIJA I HEMIKALIJA

Rezime: UNIS "GINEX" d.d. Goražde je dioničko društvo za proizvodnju i promet hemikalija, pripalnih i inicirajućih sredstava. Pogoni i postrojenja društva, smješteni su u krugu bivšeg vojno industrijskog kompleksa namjenske proizvodnje "POBJEDA" Goražde, na prostoru uz Podhranjenski potok, koji se ulijeva u rijeku Drinu u centru Goražda. Izvori emisije su otpadne vode koje nastaju u dva pogona. U Pogonu za mehaničku i hemijsku obradu elemenata nastaju otpadne vode kao posljedica površinske obrada metala. Prečišćavanje ovih otpadnih voda će se odvijati u postrojenju za obradu tehnoloških otpadnih voda na nivou Industrijske zona "Pobjeda" Goražde. Otpadne vode iz Pogona za izradu i preradu eksploziva i hemikalija, specifičnog su karaktera sadrže u sebi baze, kiseline, teške metale...Prema osobinama otpadnih voda, grupisane su u tri odvojena toka pod nazivom: TOK I, TOK II i TOK III. Proces prečišćavanja se odvija u vlastitom postrojenju. Određen broj parametri prelaze dozvoljene vrijednosti, pa se kontinuirano radi na iznalaženju rješenja, kako bi svi parametri bili u okviru dozvoljenih graničnih vrijednosti.

Ključne riječi: eksplozivi, hemikalije, prečišćavanje, otpadne vode  
e-mail: [ginexinfo@bih.net.ba](mailto:ginexinfo@bih.net.ba)

*Autori:*

*Vildana Smajović bsc. ing. ekol.  
Elma Obarčanin dipl. ing. tehn.*

## UVOD

Privredno društvo UNIS "GINEX" d.d. Goražde je osnovano i otpočelo sa proizvodnjom 1952.godine. Procesom privatizacije u 2002. godini 49% državnog kapitala je privatizovano, dok je 51% ostalo u državnom vlasništvu, tako da preduzeće mijenja oblik organizovanja u Dioničarsko društvo, čija je osnovna djelatnost proizvodnja i promet hemikalija, inicirajućih i eksplozivnih sredstava.

Pogoni i postrojenja društva UNIS "GINEX" d.d. Goražde smješteni su u krugu bivšeg vojno industrijskog kompleksa namjenske proizvodnje "POBJEDA" Goražde. To je lokalitet udaljen oko 2 km sjeverozapadno od centra Goražda, na prostoru uz Podhranjenski potok, koji se ulijeva u rijeku Drinu u centru Goražda.

U neposrednoj blizini pogona i postrojenja UNIS "GINEX" d.d. Goražde nema značajnih naselja. Najbliža gradska naselja nalaze se jugoistočno od predmetnih pogona i postrojenja, a to su rubna naselja uže gradske zone Goražda, Popov Do i Grabovik. Na predmetnom lokalitetu nema materijalnih dobara koja mogu biti ugrožena potencijalnim uticajem pogona i postrojenja UNIS "GINEX" d.d. Goražde, što uključuje i objekte kulturno - istorijskog i arheološkog naslijeđa. Izuzetak čine materijalna dobra pet preduzeća koja se nalaze u zajedničkom kompleksu industrijske zone "Pobjeda" Goražde, među kojima je i UNIS "GINEX" d.d. Goražde.

U proizvodnom programu UNIS "GINEX" d.d. Goražde se nalaze:

- inicijalne kapisle za sve tipove pištoljske, revolverске, puščane, lovačke, topovske i protivavionske municije;
- inicijalne kapisle i pripale za artiljerijsku, minobacačku i raketnu municiju;
- detonatorske kapisle za artiljerijsku, minobacačku i raketnu municiju;
- inicijalne eksplozivne materije; smjese brizantnih eksplozivnih materija; usporačke smjese i hemikalije.

Otpadne vode se javljaju u dva pogona:

- Pogonu za mehaničku i hemijsku obradu elemenata,
- Pogonu za izradu i preradu eksplozivnih materija i hemikalija.

## POGON ZA MEHANIČKIH I HEMIJSKU OBRADU ELEMENATA

U Pogonu za mehaničku i hemijsku obradu elemenata izrađuju se mehanički elementi inicijatora plastičnom deformacijom i obradom rezanjem. Sirovine koje se koriste u ovom procesu su traka ili šipka bakra, legura bakra, aluminijum i legura aluminijuma, kao i ulja i emulzije za podmazivanje alata i mašina. Mehanički elementi u zavisnosti od vrste proizvoda se zatim različito hemijski obrađuju. Sirovine u ovom procesu su rastvori sumporne, azotne i hromne kiseline, rastvori industrijskih odmašćivača (dobavljači: "Sur-Tec" i "Rösler"), sredstava za nagrizanje i pasivizaciju (dobavljača "Rösler"), te rastvor soli nikla (hlorida i sulfata) sa bornom kiselinom (dobavljača "Sur-Tec"). Procesi površinske obrade koji se koriste su: odmašćivanje, nagrizanje, pasivizacija i elektrolitičko niklovanje. Proces proizvodnje u zavisnosti od proizvoda obuhvata jedan ili/i više od navedenih procesa.

Tokom hemijske obrade dolazi do nastanka otpadnih voda koje sadrže povišene vrijednosti za slijedeće parametre: ukupni nitrogen, ukupni fosfor, nitrati, bakar. Dok je vrijednost pH smanjena i niska. Analizu otpadnih voda provodi akreditirana i ovlaštena institucija u skladu sa propisima. Tretman otpadnih voda iz ovog pogona će se odvijati u objektu 121. Objekat 121 je u vlasništvu firme "Pobjeda- Rudet" Goražde, koja je ovlaštena Ugovorom o zajedničkom finansiranju, na aktivnosti za rekonstrukciju i modernizaciju postrojenja za obradu otpadnih tehnoloških voda površinske zaštite na nivou Industrijske zona "Pobjeda" Goražde.

## POGON ZA IZRADU I PRERADU EKSPLOZIVNIH MATERIJAMA I HEMIKALIJA

Otpadne vode iz Pogona za izradu i preradu eksploziva i hemikalija, specifičnog su karaktera sadrže u sebi baze, kiseline, teške metale i slično. Otpadne vode iz Pogona za izradu i preradu eksploziva i hemikalija podvrgavaju se tretmanu otpadnih voda prema Glavnom projektu Postrojenja za primarni proces prečišćavanja tehnoloških otpadnih voda, objekat „402“ urađen 2011. godine.



Slika broj 1 Objekat "402"

Objekat je dimenzija 15,70x 14 m u kojem su prostori za uređaje koji određuju i prate rad i to prostor za hemijsku obradu voda sa neutralizacionim bazenom, zatim prostor sa postrojenjem za filter presu koja ima vezu preko vanjskog prostora sa bazenom za aeraciju svih voda, prostor za taložnik i posude za hemikalije. Pored objekta data su tri bazena koji prihvataju otpadne vode raznih proizvodnih pogona.

#### TOKOVI I POSTUPAK PREČIŠĆAVANJA

Otpadne vode iz Pogona specifičnog su karaktera, jer se proizvodnja odvija diskontinuirano, te parametri prečišćene vode variraju sa kombinatorikom plana proizvodnje predviđen za taj dan i njihovim količinama otpadnih voda. Objekti u kojima nastaju otpadne vode povezani su podzemnim cjevima za otpadne vode koje treba dovesti u prihvatne bazene za odgovarajuće otpadne vode u objektu "402". Pogon za prečišćavanje tehnoloških otpadnih voda PIPEH-a imaju mogućnost rada ručnog i automatskog moda. Međutim zbog specifičnog načina proizvodnje pogona (diskontinualan proces proizvodnje), pogon većinu vremena radi na ručnom modu.



Slika broj 2 Nadzorno-komandni ormar u objektu "402"

Kao što je u uvodu već rečeno otpadne vode su kiselog karaktera uslijed upotrebe sumporne i azotne kiseline, i olovnih jedinjenja. Prema osobinama otpadnih voda, objekti u kojima nastaju otpadne vode grupisani su u tri odvojena toka pod nazivom: TOK I, TOK II i TOK III i povezani su sa objektom za prečišćavanje.

## TOK I

Otpadne vode svrstane u TOK I sadrže vode od proizvodnje: olovo tricinat, TNR, DDNF, koje se prihvataju u cisternu u bazenu ispred objekta „402“ uz prethodan tretman uništavanja zaostalog eksploziva iz otpadnih voda od olovo tricinata u objektu „610-A“ gdje se vrši i predtretman izdvajanjem olova iz otpadne vode. Otpadne vode od trinitrorezorcina (TNR) idu direktno u cisterni, odakle se pumpom prebacuju na prvu operaciju prečišćavanja u objekat „402“ (redukcija nitro jedinjenja). Otpadne vode koje dolaze na postrojenje u sklopu TOK-I sadrže znatne koncentracije nitroaromatskih jedinjenja, izrazito su žuto obojene i toksične. Pored toga, otpadne vode su kisele od prisutne sumporne i azotne kiseline. Otpadne vode dovode se na postrojenje posebnom kanalizacijom i uvode u prihvatni rezervoar.

Prvi korak u prečišćavanju TOK-a I je proces redukcije nitroaromata sa željeznim opiljcima na 60 °C. Nakon završetka procesa redukcije, sadržaj posude se hladi na temperaturu 20°C.

Neutralizacija otpadnih voda izvodi se 30% emulzijom hidratisanog kreča koji se, priprema u posebnoj prostoriji.

Neutralizacija otpadnih voda TOK-a-I obavlja se doziranjem odgovarajuće količine 30% CaCO<sub>3</sub>.

Kontrola dostignutog pH vrši se preko industrijskog pH metra, čiji pokazni instrument pokazuje stanje pH vrijednosti u bazenu, te omogućava ispravno doziranje.

Nakon neutralizacije stvara se veoma koncentrovana suspenzija mulja, stoga se pumpom visokog pritiska čitav sadržaj bazena prepumpava preko komorne filter prese. Filtrat iz filter prese se odvodi u bazen za aeraciju, dok se filterski kolač, pakuje u dvostruke vreće koje se vežu, i tako privremeno odlagažu pod nastrešnicu „402-A“ do trajnog zbrinjavanja.

Tabela 1.

Proizvod Vrsta otpadnih voda	Supstance koje otpadna voda sadrži
Olovo tricinat	Olovo, sulfati, nitrati
Trinitrorezorcin (TNR)	Rezorcin, sulfati, nitrati
Diazodinitrofenol (DDNF)	Fenoli, hloridi, nitriti



Reaktori za redukcija toka I



Bazen za neutralizaciju toka I

Slika broj 3



Muljna pumpa

Komorna filter presa

Slika broj 4



Vertikalni taložnik  $V=15 \text{ m}^3$



Dražićana voda u taložniku

Slika broj 5





Voda prije tretmana



Voda nakon tretmana

Slika broj 6

## TOK II

Otpadne vode svrstane u TOK II prihvataju se direktno nakon uništavanja zaostalog eksploziva tamo gdje je prisutan (tetrazen, olovo azid) u aeracioni bazen na tretman otpadnih voda u objektu "402".

Tabela2.

Proizvod Vrsta otpadnih voda	Supstance koje otpadna voda sadrži
Tetrazen	Sulfati,
Aminogvanidinbikarbonat (AGB)	Sulfati,
*Natrijum azid	Nitrati,
*Koloidni olovo azid	Olovo, nitrati
Bijeli olovo azid (BOA)	Olovo, nitrati
**Olovo nitrat	Olovo, nitrati
**Olovo dioksid	Olovo, nitrati
**Olovo acetat	Olovo,
**Olovo hromat	Olovo, Cr <sup>6+</sup> (šestovalentni hrom)
**Barijum nitrat	Ba, nitrati
**Barijum hromat	Ba, Cr <sup>6+</sup> (šestovalentni hrom)
Prerada kalijum hlorata	Hloridi
Prerada barijum nitrata	Ba, nitrati
Pasivizacija Al u prahu	Cr <sup>6+</sup> (šestovalentni hrom)

\*ovi proizvodi se ne rade istovremeno u jednom danu (smjeni).

\*\*ne radi se više od 2 (dva) proizvoda istovremeno u jednom danu (smjeni).

Otpadne vode iz TOK-a II su pretežno kiselog karaktera, sadrže nešto teških metala, sulfata i nitrata te visoke vrijednosti HPK. Iz pojedinih objekata ("610", "501") otpadne vode mogu biti blago alkalne. Otpadne vode iz ostalih odjeljenja dovode se posebnom kanalizacijom direktno u bazen za aeraciju. Vode su oslobođene prisustva eksploziva, pretežno su kisele, sa visokom koncentracijama

organskih materija koje se definišu preko HPK. Ispitivanja procesa prečišćavanja su pokazala da se i ovaj tok otpadnih voda mora neutralisati sa  $\text{CaCO}_3$  uz intenzivnu aeraciju, te uz dodatak odgovarajuće količine aktivnog uglja i poliakrilamidnog flokulanta. Otpadne vode, označene sa TOK-II, uvode se u bazen za aeraciju u kome se prikupljaju i neutralizovane i filtrirane otpadne vode TOK-a I, kao i otpadne vode TOK-a III koje su prošle kolone za izmjenu jona. Nakon što se prikupe svi tokovi, pristupa se aeraciji uvođenjem zraka preko duvaljke. Pored aktivnog uglja, u bazen se dozira odgovarajuća količina rastvora poliakrilamida. Doziranje se izvodi slobodnim padom. Nakon što se dovrši proces aeracije, koji u procesu traje od 1 do 2 h, sva količina otpadnih voda se preko pumpne stanice prepumpava u taložnik, vertikalnog tipa sa konusnim dnom, u kome se sakuplja mulj. Bistre otpadne vode se preko preliva odvođe u kanalizaciju, dok se muljni dio sa dna taložnika preko pumpe visokog pritiska prebacuje na filtriranje u komornoj filter presi. Kako je proces obrade svih tokova otpadnih voda diskontinualan, to se zadržavanje otpadnih voda u taložniku može produžiti do slijedećeg dana kada se ugušćeni mulj sa dna može otpustiti, nakon čega je taložnik spreman da primi novu količinu otpadnih voda iz bazena za aeraciju.



Slika broj 7 Bazen za aeraciju

### TOK III

Otpadne vode TOK-a III su isključivo otpadne vode od živinog fulminata. Nakon uništavanja zaostalog eksploziva sabiraju se u prihvatnoj cisterni zapremine  $3\text{m}^3$  nakon čega se uspješno prečišćavaju od žive u jonoizmjenjivačkoj koloni odgovarajućim smolama. Nakon toga se ispuštaju u aeracioni bazen.

Tabela 3.

Proizvod Vrsta otpadnih voda	Supstance koje otpadna voda sadrži
Živin fulminat	Živa, Nitrati

Otpadne vode od živinog-fulminata sadrže u određenim koncentracijama živu, te imaju nisku pH vrijednost. S obzirom da nastaju diskontinualno, otpadne vode ovog toka se prikupljaju u posebnom rezervoaru, zapremine  $3\text{m}^3$ . Otpadne vode, koje ne sadrže eksploziv, se prepumpavaju preko pumpne stanice u jonoizmjenjivačke kolone za uklanjanje žive.

Uklanjanje žive vrši se u procesu izmjene jona u ukupno tri izmjenjivačke kolone, izrađene od nehrđajućeg čelika.

Ukupna zapremina jonoizmjenjivačke smole u jednoj koloni je 25 l.

Izabrana je specijalna jonoizmjenjivačka smola Lewatit-MONO PLUS TP 214, čiji maksimalan kapacitet iznosi 100,3 g Hg/l smole, a radni kapacitet iznosi 70,1 g Hg/l smole

Prema ovome, jedna kolona je dovoljna za višemjesečni rad bez zamjene smole, iako trenutno postoje tri kolone. Jedna služi kao radna, druga kao filter za poliranje vode a treća služi kao rezerva. Kada radni filter bude iscrpljen, (smola zasićena) filter koji je polirao ide za radni a rezervni sa novom smolom ide za poliranje (Ovaj način rada naziva se sistem vrteški).

Ovakav sastav proizilazi iz izuzetnog značaja koji uklanjanje žive ima u slučaju predtretmana otpadnih voda PIPEH-a.

Brzina protoka otpadnih tehnološke vode kroz kolone (i pješčani filter) je  $100 \text{ l/h} \pm 5$ . Kada se smola u jednoj od kolona zasiti, što se utvrđuje prema kvalitetu izlazne vode, a određuje se na AAS hidridnom tehnikom hladnih para, kolona se otvara i smola zasićena sa živom se ispušta u plastične kontejnere i čuva kao čvrsti tehnološki otpad, a u kolonu se sipa 25 l nove smole i ciklus se nastavlja.

Sva tehnička voda koja se koristi za pranje kolona pri zamjeni smola, odvodi se u bazen namijenjen za tu operaciju, a odatle prebacuje u sabirnu cisternu  $V=3 \text{ m}^3$  na dalji tretman.



Jonoizmjenjivačke kolone za uklanjanje žive

Slika br. 8

Kao što se vidi, iz šeme 1 različiti tokovi se spajaju nakon prethodne obrade u dijelu postrojenja gdje se vrši aeracija uz neutralizaciju i taloženje.

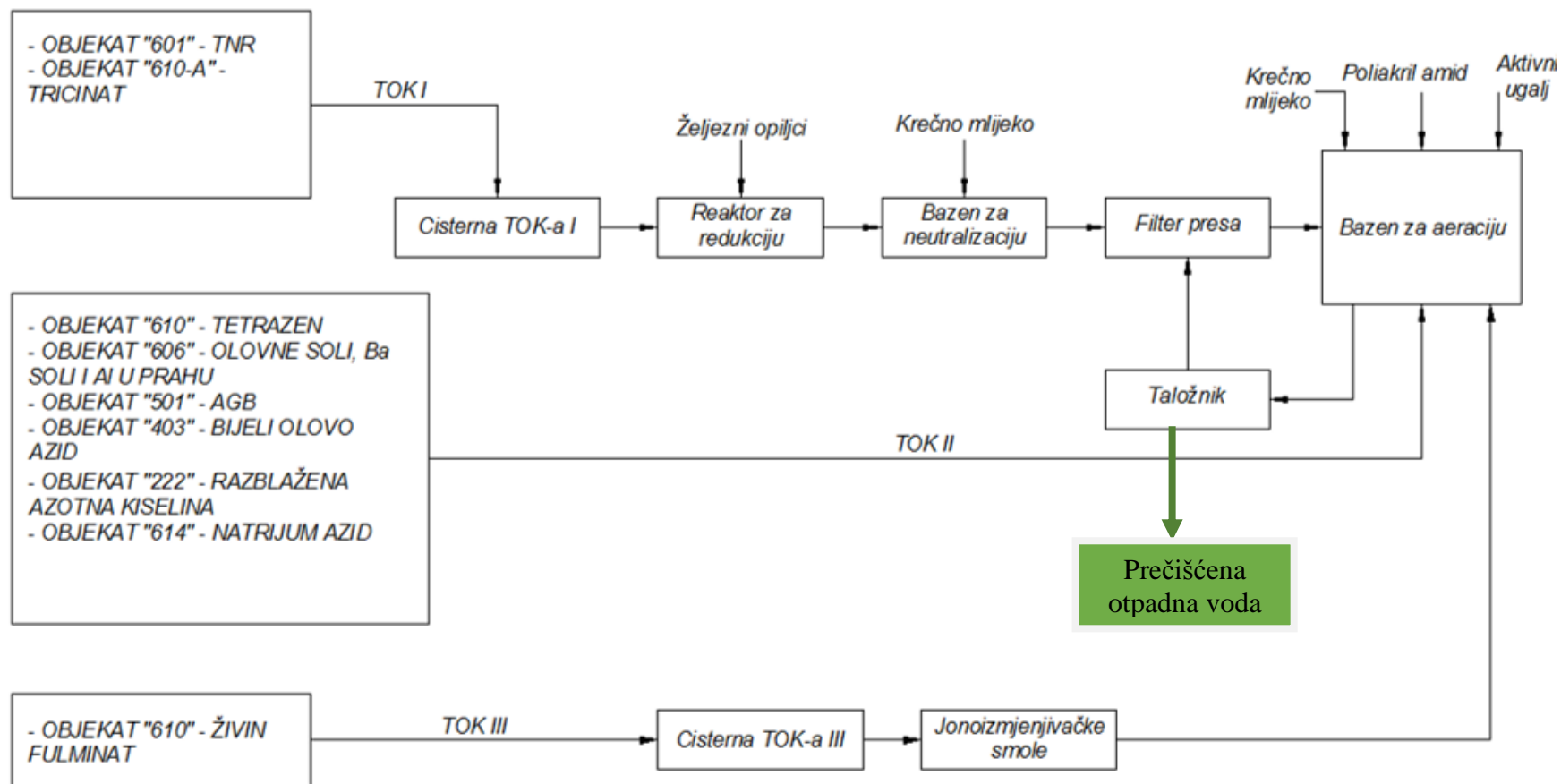
Filtriranje mulja iz svih tokova vrši se na filter presi.

Dotok praktično svih tokova je diskontinualan, tako da otpadne vode dotiču u kratkom vremenu nakon ispuštanja iz pogona, odnosno nakon što se u pogonima izvrši uništavanje zaostalog eksploziva.

Izgrađeni su posebni kanalski vodovi odgovarajućih karakteristika da transportuju tokove otpadnih voda i odvede na odgovarajuće mjesto na samom postrojenju. Na ovaj način se obezbjeđuje da se otpadne vode različitih karakteristika ne mješaju u kanalizaciji, te da se mogu obrađivati na postrojenju prema predviđenoj tehnologiji.



## ŠEMA TRETMANA OTPADNIH TEHNOLOŠKIH VODA U OBJEKTU „402“



Šema broj 1

## ANALIZA PREČIŠĆENE OTPADNE VODE

Nakon što se završi proces prečišćavanja otpadnih voda ista se redovno kontroliše prije ispuštanja u internoj laboratoriji UNIS "GINEX" d.d. Goražde namjenjenoj isključivo za ispitivanje otpadnih voda. Laboratorija je opremljena sofisticiranom opremom za ispitivanje parametara vode (Atomski apsorpcioni spektrometar za ispitivanje teških metala, hidridnom tehnikom za ispitivanje žive, UV VIS-om za ispitivanje nemetala, plinskom podstanicom sa acetilenom i argonom, inkubatorom sa organizmima *Daphnia Magna* za ispitivanje za Test-a toksičnosti, te ostalom pratećom laboratorijskom opremom).



UV-VIS



Atomski apsorpcioni spektrometar  
sa hidridnom tehnikom



Laboratoriia za ispitivanje otnadnih voda UNIS „GINEX“  
Slika broj 9

Parametri koji prelaze dozvoljene granice MDK propisane Uredbom o ispuštanju otpadnih voda su: sulfati, nitrati, toksičnost i ponekad olovo, zavisno od kombinatorike dnevne proizvodnje. Intenzivno se rade probe i iznalazak novih tehnika i tehnologija prečišćavanja kako bi i ovi navedeni parametri koji prelaze MDK bili u skladu sa vrijednostima koje su definisane navedenom uredbom.

Izvori:

- "Glavni projekat postrojenja za prečišćavanje tehnoloških otpadnih voda" Knjiga II
- Rezultati eksperimentalnih istraživanja UNIS "GINEX" d.d. Goražde
- Izvještaji o ispitivanju kvaliteta otpadnih voda (monitorinzi) ovlaštenih institucija