

# Toksikološke opasnosti u industriji mineralnih gnojiva

---

**Kadvolt, Tomislav**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:532605>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-05**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Karlovac University of Applied Sciences

Safety and Protection Department

Professional undergraduate study of Safety and Protection

Tomislav Kadvolt

**TOXICOLOGICAL HAZARDS IN  
INDUSTRY OF MINERAL FERTILIZER**

FINAL PAPER

Karlovac, 2016.

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel Sigurnosti i zaštite  
Stručni studij sigurnosti i zaštite

Tomislav Kadvolt

**TOKSIKOLOŠKE OPASNOSTI U  
INDUSTRIJI MINERALNIH GNOJIVA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc.prim.dr.sc. Josip Žunić, dr.med.

Karlovac, 2016.

# VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

ODJEL SIGURNOSTI I ZAŠTITE

Stručni studij: Sigurnosti i zaštite

Usmjerenje: Zaštita na radu

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: Tomislav Kadvolt

Matični broj: 0415611051

Naslov: Toksikološke opasnosti u industriji mineralnih gnojiva

Opis zadatka: Cilj rada jest opisati toksikološke opasnosti u industriji mineralnih gnojiva, sagledavajući što su mineralna gnojiva, korist i štetnost, te potrošnju istih. Konkretno se bazirati na tvornicu mineralnih gnojiva u Kutini, Petrokemija d.d., obraditi proizvodni proces u proizvodnji gnojiva i opisati nastale otrove i njihov utjecaj na zdravlje čovjeka, životinje, biljke i okoliš.

Zadatak zadan:

06/2016.

Rok predaje rada:

09/2016.

Predviđeni datum obrane:

09/2016.

Mentor:

doc.prim.dr.sc. Josip Žunić, dr.med.

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

## PREDGOVOR

Vodeći se mišlju kako dolazim iz grada koji "živi" od industrije mineralnih gnojiva, odlučio sam se konkretnije informirati o istoj, te završni rad napraviti na tu temu. Ovime zahvaljujem profesoru Josipu Žuniću što mi je omogućio pisanje iste. Pisanju ovog rada uvelike je doprinjelo odrađivanje stručne prakse u tvornici Petrokemija d.d., što me uvelo u samo središte problema. Također zahvaljujem roditeljima, Dijani i Dubravku Kadvolt na pomoći koji su mi kao djelatnici tvornice dali materijale koje sam koristio pri izradi ovog rada, te drugim zaposlenicima koji su pripomogli u prikupljanju materijala. Posebna zahvala mojoj djevojci koja me u svemu ovomu gurala i bila mi podrška.

## SAŽETAK

U ovom radu glavna tema su toksikološke opasnosti u industriji mineralnih gnojiva, no kao takav, rad mora obuhvatiti puno širu sliku. Vodeći se tom mišlju, u početku ću razjasniti što su to uopće mineralna gnojiva, njihovu korist odnosno štetnost, te potrošnju na području Republike Hrvatske. Nakon toga, bazirat ćemo se konkretno na tvornicu mineralnih gnojiva u Kutini, Petrokemiju d.d., gdje ćemo obraditi proizvodni proces u proizvodnji gnojiva. Treće poglavlje donosi rezultate godišnje proizvodnje i prodaje mineralnih gnojiva u tvornici Petrokemija d.d., te listu proizvoda proizvedenih istoj. U četvrtom poglavlju bit će riječi o štetnostima u industriji mineralnih gnojiva, što općenito, što konkretno vezano za određene tvari s kojima se u industriji susrećemo. Također ćemo obraditi praćenje kvalitete zraka, u ovom slučaju govorimo konkretno o kvaliteti zraka u Kutini.

Ključne riječi: umjetna gnojiva, oštećenja, štetni učinci, opasnosti, amonijak, kiseline, sumpor dioksid, sumporovodik, dušikov dioksid, kvaliteta zraka.

## SUMMARY

In this paper, the main theme are toxicological hazards in the industry of mineral fertilizers, but as such, paper must include a bigger picture. Guided by this thought, at first I will explain what are fertilizers, their benefits or harm, and consumption on Croatian territory. After that, we'll base on the mineral fertilizer factory in Kutina, Petrokemija d.d., where I will say something about production process in the industry of fertilizers. The third section presents the results of the annual production and sales of the Petrokemija d.d. mineral fertilizers, as well as a list of products produced by the same. The fourth chapter will be concerned with hazards in the industry of mineral fertilizers, in general and specifically related to certain substances that we meet in the industry. We also tackle air quality monitoring, in this case i will talk about the quality of air in Kutina.

Keywords: fertilizers, damage, adverse effects, dangers, ammonia, acid, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, nitrogen dioxide, air quality.

# SADRŽAJ

	Stranica
ZAVRŠNI ZADATAK.....	I
PREDGOVOR .....	II
SAŽETAK .....	III
SADRŽAJ .....	IV
1. UVOD .....	1
1.1. Što su gnojiva .....	1
1.2. Umjetna (anorganska) gnojiva.....	1
1.3. Vrste umjetnih gnojiva .....	2
1.3.1. Dušična gnojiva .....	2
1.3.2. Fosforna gnojiva.....	3
1.3.3. Kalijeva gnojiva .....	3
1.3.4. Magnezijeva gnojiva.....	4
1.3.5. Vapnena ili kalcijeva gnojiva .....	4
1.3.6. Složena mineralna gnojiva .....	4
1.4. Dobrobit i šteta umjetnih gnojiva .....	4
1.4.1. Nitrati i nitriti .....	5
1.5. Uporaba gnojiva u Republici Hrvatskoj.....	6
2. METODA .....	8
2.1. PROIZVODNI PROCES.....	9
2.1.1. Postrojenje za proizvodnju amonijaka .....	9
2.1.2. Postrojenje za proizvodnju uree .....	10
2.1.3. Postrojenja za proizvodnju KAN-a.....	12
2.1.4. Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline .....	15
2.1.5. Postrojenje za proizvodnju sumporne kiseline .....	16
2.1.6. Postrojenje za proizvodnju fosforne kiseline .....	16
2.1.7. Postrojenja za proizvodnju NPK gnojiva .....	18

2.1.8. Energetika.....	20
2.1.9. Prerada i obrada vode.....	22
3. REZULTATI.....	24
3.1. Proizvodni asortiman.....	24
3.2. Godišnja proizvodnja i prodaja gnojiva.....	25
4. RASPRAVA.....	28
4.1. ŠTETNOSTI U INDUSTRIJI MINERALNIH GNOJIVA.....	28
4.1.1. Vrste oštećenja.....	28
4.1.2. Štetni učinci.....	28
4.1.2.1. Akutna otrovnost.....	29
4.1.2.2. Kronična otrovnost.....	29
4.1.2.3. Mutagenost i karcinogenost.....	29
4.1.2.4. Reproductivna toksičnost.....	30
4.1.3. Vrste opasnosti.....	32
4.1.3.1. Opasnosti pri rukovanju opasnim radnim tvarima.....	32
4.1.3.2. Opasnosti od prašine.....	34
4.1.4. Utjecaj pojedinih tvari na čovjeka.....	35
4.1.4.1. Amonijak.....	35
4.1.4.2. Kiseline (sumporna, dušična).....	36
4.1.4.3. Sumpor dioksid.....	37
4.1.4.4. Sumporovodik.....	45
4.1.4.5. Dušikov dioksid.....	39
4.2. KVALITETA ZRAKA.....	47
4.2.1. Kvaliteta zraka u Kutini.....	47
5. ZAKLJUČAK.....	45
6. LITERATURA.....	46
7. PRILOZI.....	47
7.1. Popis slika.....	47
7.2. Popis tablica.....	48



## 1. UVOD

### 1.1. Što su gnojiva

Gnojiva su tvari ili njihove mješavine koje se u poljoprivredi ili vrtlarstvu koriste u svrhu pospješenja rasta biljki i usjeva. Dakle zaključujemo da je njihova primjena na poljoprivrednim zemljištima, što u svrhu masovne, ali i privatne proizvodnje usjeva. Usjevi mogu biti korišteni u prehrambene, kako za ljudske tako i za stočnu hranu, te industrijske svrhe.

Sadržaj gnojiva se može svesti na tri osnovna sastojka, a to su:

- Dušik
- Fosfor
- Kalij

Samim time ih dijelimo na dušična, fosforna i kalijeva gnojiva. Drugi elementi koje gnojiva mogu sadržavati su npr.: kalcij, sumpor, magnezij, ali i elementi u tragovima: bor, klor, mangan, željezo, cink, bakar, molibden, itd.

Prema načinu dobivanja, gnojiva dijelimo na umjetna, dobivena industrijskom proizvodnjom, ili prirodna kao što je kompost koji se dobiva razgradnjom biorazgradivog otpada.

U ovom radu ćemo se bazirati na umjetna gnojiva i njihovu proizvodnju.

### 1.2. Umjetna (anorganska) gnojiva

Kao što smo rekli, umjetna gnojiva se proizvode industrijski i to preradom prirodnih sirovina, dakle možemo zaključiti da su i ona na neki način prirodna. Također mogu nastati kao sporedni proizvod kemijske ili metalurške industrije. Kao takva, važan su izvor biljnih hranjiva, a uglavnom sadržavaju već navedene elemente dušik, fosfor i kalij, jer njih najviše manjka u obradivim poljoprivrednim zemljištima. Prema broju i udjelu hranjivih elemenata mineralna gnojiva dijele se na jednostavna i složena.

Jednostavna mineralna gnojiva sadrže uglavnom jedan hranjivi element, a složena nastaju spajanjem više elemenata kao naprimjer NPK (dušik u nitratnom i amonijskom obliku i vodotopljivi fosfor).

### 1.3. Vrste umjetnih gnojiva

Umjetna gnojiva nadalje možemo podijeliti na nekoliko vrsta, svaka vrsta u svom sastavu ima po jedan osnovni element, te imaju određenu primjenu i svojstva što ćemo ovdje i objasniti.

To su sljedeća gnojiva:

- Dušična gnojiva
- Fosforna gnojiva
- Kalijeva gnojiva
- Magnezijeva gnojiva
- Vapnena ili kalcijeva gnojiva
- Složena mineralna gnojiva

#### 1.3.1. Dušična gnojiva

Ova gnojiva u svom sastavu sadrže kao što samo ime kaže, dušik kao glavni hranjivi element. Prema obliku u kojem se nalazi dušik, razlikuju se nitratna, amonijeva, amonijevonitratna i amidna gnojiva. Sva su nitratna gnojiva potpuno topljiva u vodi. Njihovo je djelovanje vrlo brzo i djelotvorno, ali postoji opasnost od ispiranja. Često se primjenjuju za prihranjivanje usjeva i za uklanjanje nedostatka dušika. Važnija su nitratna gnojiva čilska salitra (s 15% N), sintetska salitra (16% N) i kalcijeva (norveška) salitra (15,5% N i 28% CaO). Od amonijevih mineralnih gnojiva najpoznatiji je amonsulfat (s oko 21% N i 24,2% S). Bezvodni (anhidrirani) amonijak jedno je od najkoncentriranijih gnojiva (82% N). Za njegovu su primjenu potrebne mjere opreza zbog mogućnosti eksplozije ili požara. U amonijevonitratnim gnojivima dušik se nalazi u nitratnom amonijskom obliku pa se biljka nitratnim oblikom koristi odmah, a amonijski se veže na koloide tla i može služiti za kasniju prehranu. –

Kalcijev amonijev nitrat (KAN, nitromonkal, kalkamon) primjenjuje se osobito za kisela tla (N 20,5% do 27%, 10 do 20% CaO i 0 do 7,5% MgO). – Urea ili karbamid ima visok udio dušika, oko 45%. Lako je topljiva i pretvara se preko amonkarbonata u amonijski, a kad postoje uvjeti, u nitratni oblik.

### 1.3.2. Fosforna gnojiva

Fosforna gnojiva razlikujemo po dvije osnovne karakteristike, obliku u kojem je fosfor sadržan u njima, te njihovoj topivosti u vodi. Glavna gnojiva sadrže fosfor u obliku monokalcijeva, dikalcijeva ili trikalcijeva fosfata. U lako topiva fosforna gnojiva ubrajamo superfosfate, srednje topljiva termofosfate i Thomasov fosfat, a teško su topova fino mljevene sirove fosfate. U obliku monokalcijeva fosfata fosfor se nalazi u superfosfatu (16 do 21%  $P_2O_5$ , oko 31%  $SO_3$ , i oko 27% CaO). Superfosfati se mogu upotrijebiti za sve kulture, a često im se dodaju i različiti mikroelementi. Udio fosfora u dikalcijevim fosfatima kreće se između 19 i 35%  $P_2O_5$ . Važni su dikalcijevi fosfati precipitat, koji se mnogo koristi u proizvodnji kompleksnih gnojiva, i termofosfat. Jedan je od najvažnijih termofosfata Rhenania-fosfat (25 do 28%  $P_2O_5$  i oko 30% Ca), od kojega je gotovo ukupna fosforna kiselina pristupačna biljci. Sirovina iz koje se dobivaju fosforna gnojiva sirovi su fosfati ili fosforiti. Bolji sirovi fosfati sadrže 20 do 35%  $P_2O_5$  i 40 do 54% CaO u obliku trikalcijevih fosfata. Poznato je fosforno gnojivo i Thomasov fosfat (12 do 16%  $P_2O_5$ ), koji se dobiva kao sporedni proizvod pri proizvodnji čelika. Prikladan je za kisela tla i višegodišnje kulture. Visoko su koncentrirana fosforna gnojiva metafosfati: kalcijev metafosfat sadrži 60 do 65%  $P_2O_5$  a kalijev 60%  $P_2O_5$  i 40%  $K_2O$ .

### 1.3.3. Kalijeva gnojiva

Kalijeva gnojiva se dijele na gnojiva s klorom, bez klora, siromašna magnezijem i bogata magnezijem. Kalijevo gnojivo s klorom 40%-tna je kalijeva sol (40%  $K_2O$ ), koja sadrži kalij pretežito u obliku KCl. To gnojivo nije prikladno za kulture kod kojih klor nepovoljno utječe na kvalitetu (npr. kod krumpira i povrća). Kalijeva su gnojiva bez klora kalijev sulfat, kalijev metafosfat i kalijev nitrat. Kalijeva su gnojiva bogata magnezijem patent-kalij, kainit, kameks, reformkali, emgekali i dr.

#### 1.3.4. Magnezijeva gnojiva

Magnezijeva su gnojiva magnezijev sulfat, magnezijev klorid, magnezijev oksid ili hidroklorid i druga. Osim toga, postoje magnezijeva gnojiva koja sadrže i druga hraniva, kao dolomit, magnezijev nitrat, magnezijev ortofosfat, kalijev-magnezijev fosfat i dr.

#### 1.3.5. Vapnena ili kalcijeva gnojiva

Vapnena ili kalcijeva gnojiva dodaju se tlu ne samo kao izvor kalcija već i za popravljavanje svojstava tla. Kalcij se može dodati u obliku fino mljevena vapnenca (80 do 95% CaO), u obliku kalcijeva oksida (živo vapno, 70 do 95% CaO) ili gašenog vapna (60 do 70% CaO). Kalcij sadrže i mnoga druga gnojiva.

#### 1.3.6. Složena mineralna gnojiva

Složena mineralna gnojiva sadrže dva ili tri hranjiva elementa – dušik, fosfor, kalij (N-P-K). Miješana su mineralna gnojiva ona u kojima su dušik, fosfor i kalij zastupljeni kao obične fiz. mješavine jednostavnih mineralnih gnojiva. Kompleksna su mineralna gnojiva ona u kojima su hranjivi elementi kemijski vezani u kompleksnim kem. spojevima, u topljivim i za biljke lako pristupačnim oblicima. Obično sadrže sva tri potrebna hranjiva elementa (N, P, K) i proizvode se kem. putem u industriji, za razliku od miješanih gnojiva koja se proizvode često i izvan industrije, izravno na poljoprivr. gospodarstvima.

#### 1.4. Dobrobit i šteta umjetnih gnojiva

Već smo utvrdili koje su sve koristi kod primjene umjetnih gnojiva, obogaćuju tlo hranjivima, pospješuju rast biljaka, sa više hranjiva biljke brže rastu i dr. No kako sve ima drugu stranu tako i gnojiva imaju svoje štetnosti. Nekontroliranom i neadekvatnom primjenom umjetnih gnojiva u tlu možemo izazvati više štete nego koristi, zato je važno prije same primjene znati koliko i čega ćemo dodati zemlji kako bi postigli bolji usjev. Umjetna su gnojiva topiva u vodi te od njihove ukupne količine u tlu veći dio iskoriste biljke. No, neiskorišteni dio tih gnojiva vodeni tokovi prenose u okoliš pa ga na taj način onečišćuju. Osobito je opasno miješanje tih voda s bunarskom ili drugim izvorima pitke vode. Zbog toga se vrsta i količina umjetnoga gnojiva koje se dodaje nekom tlu mora nužno prilagoditi vrsti tla i potrebama biljne kulture koja se na tom tlu uzgaja.

Da bi se ustvrdila opskrbljenost tla biljnim hranjivima, na organiziranim poljoprivrednim dobrima provodi se kemijska analiza uzoraka tla. Na osnovu rezultata analize utvrđuje se količina biljnih hranjiva koje valja dodati ispitivanoj obradivoj površini. Budući da pojedinačni proizvođači u seoskim i prigradskim kućanstvima obično ne raspolažu podatcima o sastavu tla te da zbog neznanja rabe umjetna gnojiva u količini većoj od potrebne. Vodeni tokovi odnose taj višak u okoliš onečišćujući izvore pitke vode. Zato se redovito provodi kemijska i biološka analiza pitke vode.

Zagađenje voda nitratima i nitritima porijeklom iz poljoprivrednih izvora trenutno predstavlja globalni problem. Nitrati i nitriti nalaze se u dušičnim gnojivima, a zbog lakog ispiranja iz tla, završavaju u vodotocima te ih onečišćuju, ograničavajući na taj način izvore pitke vode. Svjesna stanja koje prouzrokuje njihova primjena, Europska je unija donijela direktivu o dozvoljenoj količini dušičnih gnojiva koja se u godini mogu naći na poljoprivrednoj površini, pod nazivom Nitratna direktiva.

Direktiva je stupila na snagu pristupanjem Hrvatske Europskoj uniji te donosi ograničenja u cilju očuvanja podzemnih i nadzemnih voda prema kojoj maksimalne količine dušika po hektaru godišnje, prosječno dodane u obliku prirodnog gnojiva ne smiju iznositi više od 210 kg za pašnjake, odnosno 170 kg za oranice.

Ukoliko je na gospodarstvu proizvedena veća količina dušika (kao prirodnog gnojiva) podijeljena s površinom poljoprivrednog zemljišta viša od 170 kg N/ha, to ukazuje na previsoko opterećenje jedinice površine brojem stoke, a višak je gnojiva potrebno adekvatno zbrinuti. Direktiva također donosi i normative u koje se moraju uklapati spremnici za organska gnojiva te ostale mjere kojih se moraju pridržavati zemlje članice.

#### 1.4.1. Nitrati i nitriti

Nitrati i nitriti su spojevi koji imaju atom dušika vezan za atome kisika, pa tako nitrati imaju vezana tri atoma kisika, a nitriti dva atoma kisika. U prirodi nitrati i nitriti lako prelaze iz jednog u drugi oblik. Oba spoja su anioni što znači ioni s negativnim nabojem. Imaju tendenciju vezanja s kationima kako bi postigli neutralnu ravnotežu.

Dva su glavna izvora odakle nitrati dospjevaju u ljudski organizam: konzervirano meso i voda za piće. U meso se dodaju nitrati da spriječe razvoj mikroorganizama. Od botulizma i drugih bolesti uzrokovanih trovanjem pokvarenom mesnom hranom vreba veća opasnost nego što je toksičnost ovih dodataka. Nitrati u pitkoj vodi prvenstveno potječu kako smo već rekli iz umjetnih gnojiva.

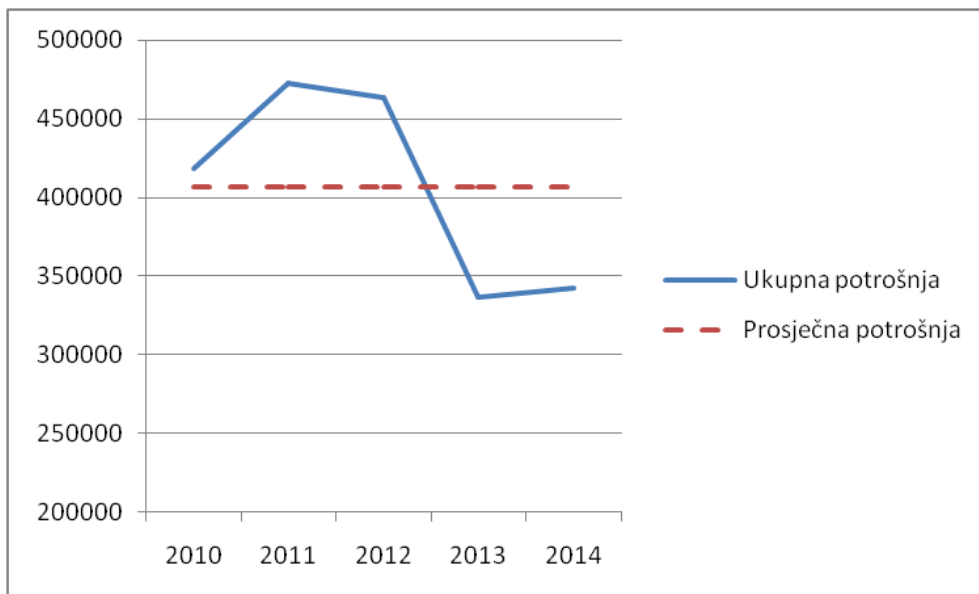
Sami nitrati nisu toksični, već nitriti. Nastaju u organizmu redukcijom nitrata ili dolaze s hranom (također se dodaju u mesne proizvode) ili vodom (redukcija nitrata u prirodi). Nitriti su jako oksidacijsko sredstvo i od tuda njihova toksičnost.

Jedan mehanizam kojim nitriti mogu ugroziti ljudsko zdravlje jest oksidacija hemoglobina u methemoglobin. Ovaj posljednji ne može prenositi kisik pa je učinak sličan gubitku krvi ili trovanju ugljikovim monoksidom. Ipak, malo je vjerojatno da se odjednom unesu u organizam tolike količine nitrita/nitrata da budu opasni za život, ali subtoksične doze na duge staze mogu oslabiti organizam.

Oksidacija baza nukleinskih kiselina kao posljedica konzumacije nitrata ili nitrita je druga vrsta oštećenja stanica, mnogo opasnija jer promjene na DNA mogu dovesti do nastanka raka.

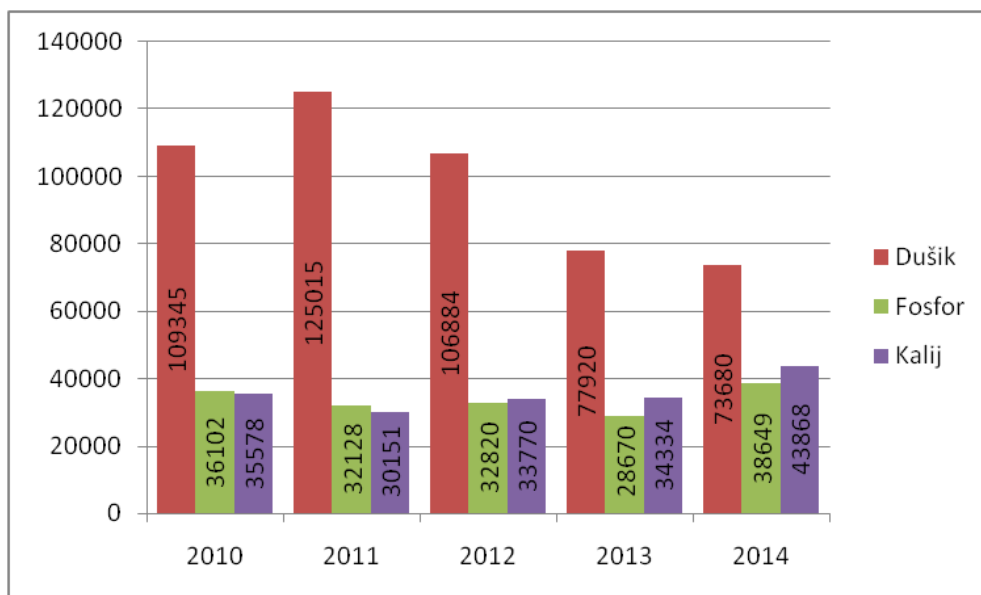
### 1.5. Uporaba gnojiva u Republici Hrvatskoj

U Hrvatskoj se uzevši u obzir razdoblje od 2010. do 2014. godine prosječno troši oko 400 tisuća tona mineralnih gnojiva godišnje. No pogledavši graf (Slika 1.) vidimo značajne oscilacije u potrošnji najvjerojatnije uzrokovane povećanjem cijena gotovo svih sirovina u poljoprivrednoj proizvodnji, odnosno nedostatnim financijskim kapacitetom proizvođača. Najviše se pak u uporabi nalaze dušična gnojiva. Količina gnojiva izražena u tonama godišnje iznosi: 418191 t za 2010.; 472497 t za 2011.; 463688 t za 2012.; 336788 t za 2013.; te 342075 t za 2014. godinu.



Slika 1.: Godišnja potrošnja gnojiva u RH

Iz količina potrošenih gnojiva dolazimo do podatka da je udio aktivnih tvari unesenih putem njih sljedeći (Slika 2.):



Slika 2.: Udio aktivnih tvari

Cilj rada je sagledavanje mogućih toksikoloških opasnosti u industriji umjetnih gnojiva u tvornici Petrokemija Kutina.

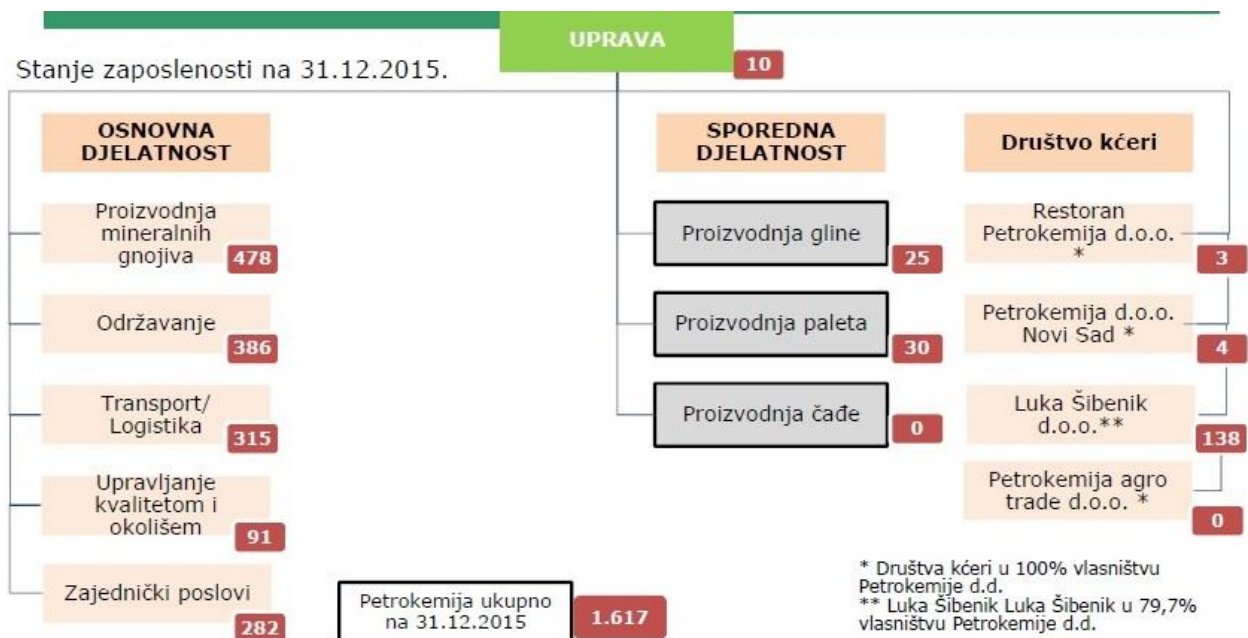
## 2. METODA

Petrokemija d.d. (u nastavku Petrokemija) je tvornica mineralnih gnojiva sa 1617 zaposlenika smještena u Kutini. Iako je drugi po veličini izvoznik u Hrvatskoj i prošle godine zabilježava napredak u proizvodnji i prodaji, Petrokemija ipak 2015. godinu završava sa gubitkom od 93,2 milijuna HRK.

Uz širok asortiman mineralnih gnojiva koja nudi, Petrokemija se također bavi i proizvodnjom glina i tekućih gnojiva, proizvodnjom čađa, te pružanjem drugih usluga kao što su strojarske i elektro usluge, usluge na mjernoj i regulacijskoj tehnici, usluge inženjeringa, građevinske, te specijalističke usluge.

Petrokemija proizvodi mineralna gnojiva uporabom prirodnih mineralnih sirovina, prirodnog plina, atmosferskog dušika i kisika. Iz ovih sirovina se odgovarajućim tehnološkim postupcima proizvode bazne kemikalije, a potom mineralna gnojiva.

Neki od dugoročnih ciljeva Petrokemije su modernizacija s ciljem smanjivanja troškova i humaniziranja rada, te zaštita okoliša u skladu s normama Republike Hrvatske i EU.



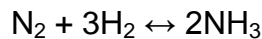
Slika 3.: Shema organizacije Petrokemije d.d. i Grupe Petrokemija [1]



## 2.1. PROIZVODNI PROCES

### 2.1.1. Postrojenje za proizvodnju amonijaka

Postrojenje za proizvodnju amonijaka (Amonijak 2) u Petrokemiji, projektiralo je i izradilo američko poduzeće Pullman Kellogg Ltd. Proces je koncipiran na originalnoj Kelloggovoj metodi, a temelji se na visokotlačnom reformingu za proizvodnju amonijaka koji za postupak koristi prirodni plin. Projektni kapacitet iznosi 1360 t/d ili 448 800 t/a čistog amonijaka. Postrojenje je pušteno u rad 1983. godine kada su proizvedene i prve količine amonijaka. Za proizvodnju amonijaka koristi se prirodni plin, kao sirovina i energent, te zrak. Kao pomoćni medij koristi se i voda obrađena u skladu sa zahtjevima procesa. Amonijak se sintetizira iz dušika i vodika sljedećom reakcijom:



Opremu i postupak proizvodnje možemo podijeliti na četiri dijela:

#### 1. Prerada sirovog sinteznog plina

- hidrogenacija
- desulfurizacija
- primarna reformacija
- sekundarna reformacija
- visokotemperaturna konverzija
- niskotemperaturna konverzija

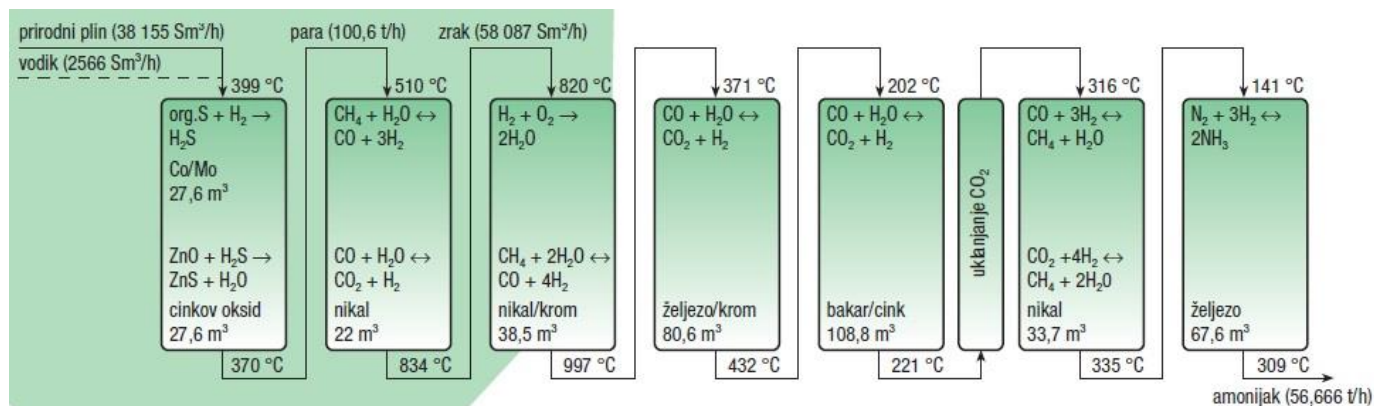
#### 2. pročišćavanje sinteznog plina

- apsorpcija i desorpcija CO<sub>2</sub>
- metanacija

#### 3. Sinteza amonijaka

#### 4. Sustav za pothlađivanje.

Blok shemu proizvodnog procesa amonijaka na postrojenju Amonijak 2 možemo vidjeti na slici 4.



Slika 4.:Blok shema procesa proizvodnje amonijaka na postrojenju Amonijak 2 [2]

### 2.1.2. Postrojenje za proizvodnju uree

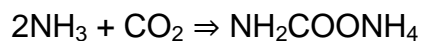
Postrojenje UREA-2 počelo je s proizvodnjom 1983. god. Tehnološki proces proizvodnje uree zasniva se na Stamicarbonovom CO<sub>2</sub> stripping-procesu koristeći tekući amonijak i plinoviti ugljični dioksid. Postrojenje je projektirano za proizvodnju od 1500 tona uree dnevno.

Postrojenje se može podijeliti na nekoliko osnovnih sekcija:

1. sintezna sekcija
2. recirkulacija
3. uparavanje
4. priliranje
5. obrada otpadne vode.

Opis procesa

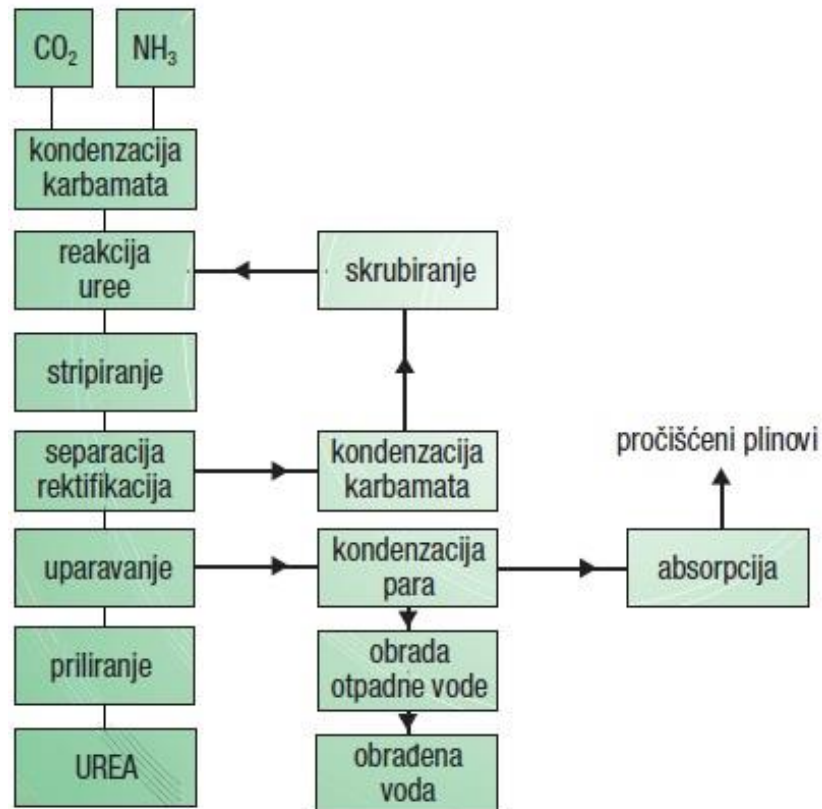
Ugljični dioksid se komprimira na tlak od 140 bar aps. te se uvodi u kolonu za razgradnju karbamata (striper). Tekući amonijak se tlači pomoću visokotlačne amonijačne pumpe na tlak od 157 bar aps. i preko visokotlačnog ejektora uvodi u visokotlačni kondenzator karbamata gdje se odvija reakcija nastajanja karbamata (egzotermna reakcija):



Toplina nastala ovom reakcijom koristi se za proizvodnju 4 bar pare. Nastali karbamat te amonijak i ugljični dioksid odlaze na dno reaktora u kojem se odvija reakcija nastajanja uree koja je endotermna:



Otopina uree, karbamata, amonijaka i ugljičnog dioksida preko prelivne cijevi reaktora odlazi u striper. Plinovi s vrha reaktora odlaze u visokotlačni skruber gdje se dio plinova kondenzira i kao karbamatna otopina odlazi u visokotlačni kondenzator karbamata. Inerti, vodik i mala količina amonijaka i ugljičnog dioksida odlaze u apsorber gdje se izvodi "pranje" plinova amonijačnom vodom. Inerti s vrha apsorbera odlaze u atmosferu. U striperu se izvodi razgradnja karbamata pomoću nadolazeće struje CO<sub>2</sub>. Plinovi izlaze na vrhu stripera prema visokotlačnom kondenzatoru karbamata, dok se 57%-tna otopina uree odvodi u sekciju recirkulacije. Ova otopina expandira s tlaka sinteze na tlak od 3 bar te se kao smjesa pare i tekućine dovodi na vrh rektifikacijske kolone te rasprskava preko sloja punjenja. Para se odvaja na vrhu kolone, dok tekućina prolazi kroz sloj punjenja i ulazi u grijač recirkulacije gdje se zagrijava na 135 °C. Na dnu rektifikacijske kolone dobiva se otopina s veoma malim iznosom otopljenog ugljičnog dioksida i amonijaka. Para s vrha rektifikacijske kolone se uvodi u dno niskotlačnog kondenzatora karbamata te se kondenzira u karbamatnu otopinu. Visokotlačnom crpkom karbamatna otopina se šalje preko visokotlačnog skrubera i visokotlačnog ejektora u visokotlačni kondenzator karbamata. Otopina uree s dna rektifikacijske kolone expandira u fleš-posudi koja radi pod vakuumom pri čemu otopljeni amonijak i ugljični dioksid ispare. Na taj način se dobije 70%-tna otopina koja se koncentrira na oko 99,7% teć. isparavanjem vode u dva stupnja pod vakuumom. Talina se nakon drugog stupnja uparavanja crpi na vrh tornja za priliranje u košaru za priliranje te se rotiranjem košare raspršuje u male kapljice koje očvrstnu za vrijeme padanja kroz toranj.

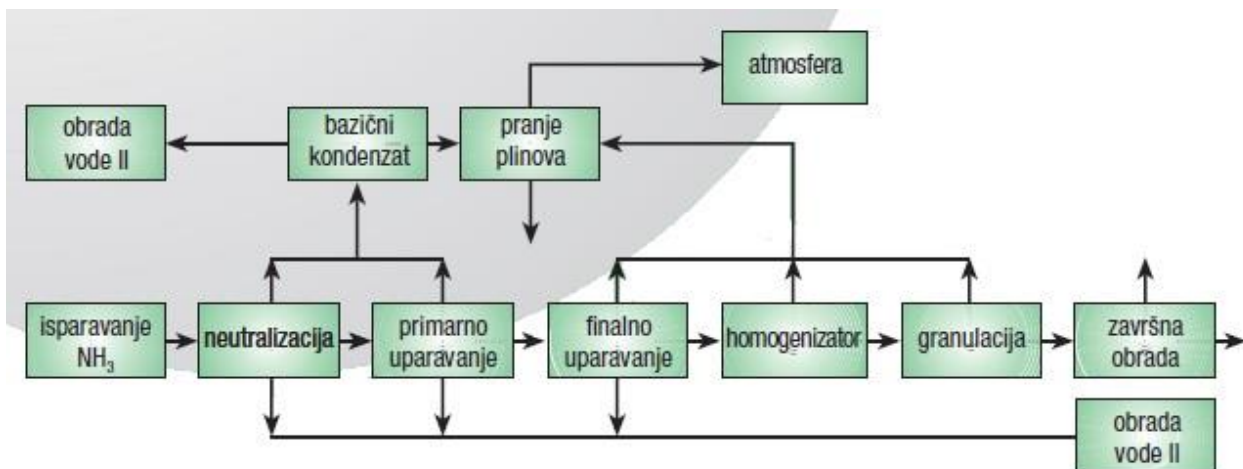


Slika 5.: Procesna shema CO<sub>2</sub> stripping procesa proizvodnje uree [3]

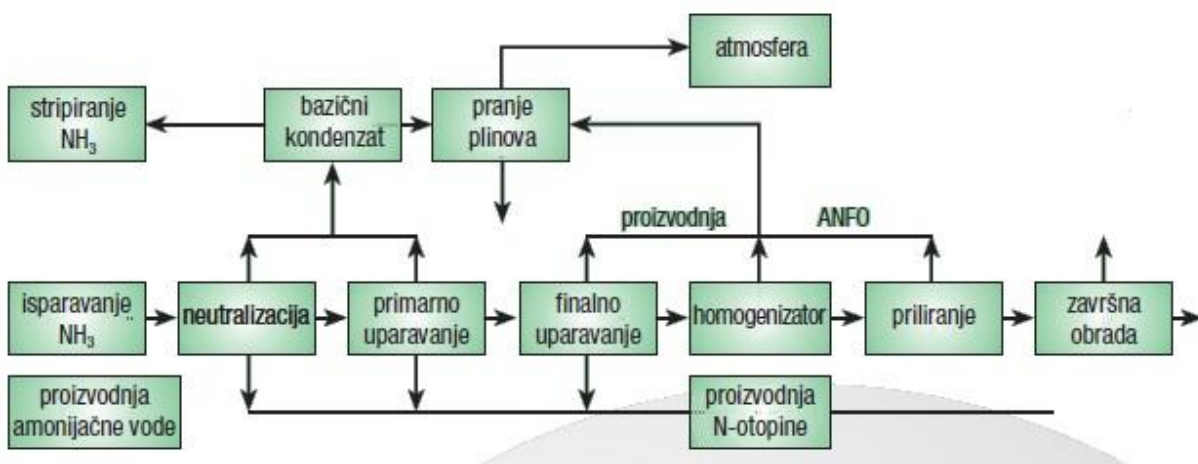
### 2.1.3. Postrojenja za proizvodnju KAN-a

Proces se sastoji od slijedećih faza:

1. Isparavanje amonijaka
2. Neutralizacija amonijaka i nitratne kiseline
3. Primarno uparavanje taline amonij-nitrata
4. Finalno uparavanje taline amonij-nitrata
5. Homogeniziranje i granulacija
6. Završna obrada
7. Pranje plinova

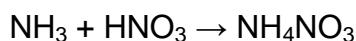


Slika 6.: Shema procesa proizvodnje KAN-1 [4]



Slika 7.: Shema procesa proizvodnje AN/KAN-2 [5]

AN ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) se dobiva neutralizacijom 50 – 70 wt-% vodene  $\text{HNO}_3$  s plinovitim  $\text{NH}_3$ :



Reakcija je vrlo egzotermna i brzo se odvija. Proizvedena toplina često se koristi za proizvodnju pare. Dobivena otopina AN može se koncentrirati uparavanjem. Većina primjenjivanih proizvodnih procesa sastoji se od tri osnovne operacije: neutralizacije, uparavanja i očvršćavanja (priliranje ili granuliranje). Rezultat egzotermne neutralizacije  $\text{HNO}_3$  s plinom  $\text{NH}_3$  je ANS (otopina amonijeva nitrata) i para.  $\text{HNO}_3$  se obično predgrijava u opremi otpornoj na koroziju, posebice ukoliko je koncentracija dušične kiseline bliže donjim vrijednostima raspona 50 – 70 %.

Predgrijavanje uz pomoć pare ili vrućeg kondenzata iz AN procesa je najučinkovitiji način korištenja tog viška topline. Otopina amonijeva nitrata se obično koncentrira u uparivaču na sadržaj vode potreban za određeni finalni proizvod. Koncentracija vode je obično ispod 1 % za prilirani proizvod i 8 % za neke procese granuliranja.

### Proces proizvodnje AN/KAN-2

Postrojenje za proizvodnju AN/KAN izgrađeno je po licenci firme KALTENBACH-THURING i u mogućnosti je proizvesti 500 t/d čistog  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u obliku sljedećih alternativnih proizvoda:

- 650 t/d KAN-a s 27 % N
- 525 t/d AN-a s 33,5 % N
- 501 t/d AN-a s 34,8 % N - tehnički
- 501 t/d AN-a s 34,8 % N – porozni sa 6 % ili 12 % apsorpcija ulja
- 40 t/d 95 % taline AN-a.

U posebnom dijelu postrojenja mogu se proizvoditi sljedeći tekući proizvodi :

- BARRETT OTOPINA s 40 % N u količini od 147 t/d
- UAN-OTOPINA s 30 % N u količini od 650 t/d
- AMONIJAČNA VODA s 25 %  $\text{NH}_3$  u količini od 50 t/d

### Proizvodnja Barrett i UAN otopina

Procesna linija Barrett i UAN otopina u potpunosti je uključena u AN/KAN postrojenje i kao sirovinu koristi 95 %-tnu otopinu amonijevog nitrata s tog postrojenja. Otopine dušičnih proizvoda koje to postrojenje daje pripravljaju se u reakcijskoj posudi. Različite komponente uvode se u tu posudu i dobivena smjesa hladi se recirkuliranjem produkta kroz vodeni hladnjak. Dio tog toka upućuje se u spreminke.

### Proizvodnja amonijačne vode

Amonijačna voda na postrojenju AN/KAN-2 proizvodi se šaržno. Demineralizirana voda i tekući amonijak uvode se u reakcijsku posudu. Dobivena smjesa hladi se recirkuliranjem proizvoda kroz vodeni hladnjak. Proizvod s potvrđenom dobrom kvalitetom upućuje se u spremnik.

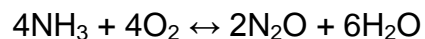
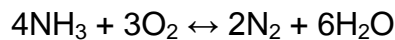
#### 2.1.4. Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline

U Petrokemiji postoje dva postrojenja za proizvodnju dušične kiseline. U kompleksu "1. faze" je postrojenje kapaciteta 2 puta po 405 t/d koje je u funkciji od 1968. godine. U sklopu "2. faze" je postrojenje kapaciteta 450 t/d kiseline, a u radu je od 1982. godine. Ukupan kapacitet na oba postrojenja iznosi 1260 t/d. Oba postrojenja su izgrađena po licenci francuske tvrtke "Grande Paroisse" iz Pariza. Iako među njima postoje male tehnološke različitosti, postrojenja su vrlo slična pa se za oba pogona može uzeti isti tehnološki opis.

Tekući amonijak oksidira u dušikove okside i hladi se, a dušikovi oksidi reagiraju s vodom i tvore dušičnu kiselinu.  $\text{NH}_3$  reagira sa zrakom na katalizatoru u oksidacijskom dijelu. Dušikov monoksid i voda nastaju u ovom procesu prema sljedećoj jednadžbi:



Tvorba dušikovog oksida, dušika i vode odvija se istovremeno prema sljedećim jednadžbama:



Reakcija se odvija u prisutnosti katalizatora. Katalizator se uobičajeno sastoji od nekoliko istkanih ili ispletenih žičanih mrežica načinjenih od legure s oko 90 % platine i rodija za veću črstoću, a ponekad sadrži i paladij.

### 2.1.5. Postrojenje za proizvodnju sumporne kiseline

Postrojenje za proizvodnju sumporne kiseline u Petrokemiji d.d. Kutina izvedeno je po licenci firme Chemiebau Bayer. Postrojenje je u radu od 1983. godine. Nominalni kapacitet je 1500 t/d koncentrirane sumporne kiseline ( 98,4 %) visoke čistoće. Najveći dio proizvedene kiseline se koristi za proizvodnju fosforne kiseline, odnosno za proizvodnju fosforne komponente umjetnih gnojiva. Manji dio kiseline se koristi kod prerade vode, za poboljšanje fizikalnih svojstava umjetnih gnojiva ili kao gotov proizvod prodaje na tržištu.

Tehnološki proces sadržava sljedeće faze:

- taljenje i filtracija sumpora
- spaljivanje sumpora do SO<sub>2</sub>
- katalitička oksidacija SO<sub>2</sub> u SO<sub>3</sub>
- apsorpcija SO<sub>3</sub> i proizvodnja koncentrirane sumporne kiseline
- sušenje atmosferskog zraka
- proizvodnja pare 40 bara.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proizvodi se od SO<sub>2</sub> koji se dobiva izgaranjem elementarnog sumpora. SO<sub>2</sub> se potom pretvara u SO<sub>3</sub> u plinovitoj fazi kemijske uravnotežene reakcije uz pomoć katalizatora:



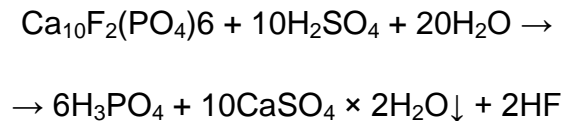
Sumporna kiselina se dobiva apsorpcijom SO<sub>3</sub> i vode u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (u koncentraciji od barem 98 %).

### 2.1.6. Postrojenje za proizvodnju fosforne kiseline

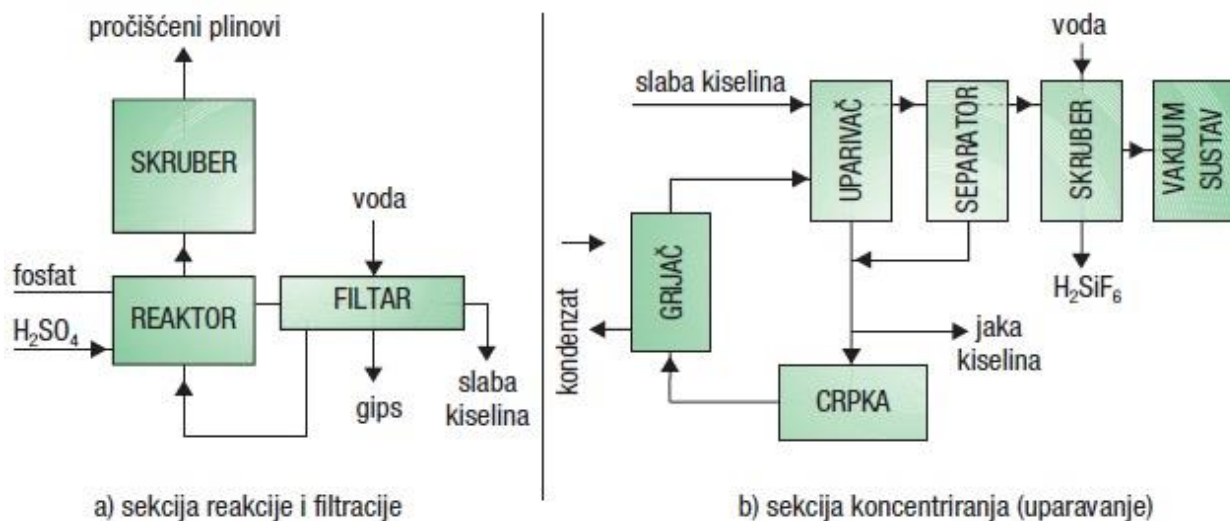
Petrokemija d.d. je odabrala dihidratni postupak proizvodnje fosforne kiseline (licencor: Fisons, projektant: Davy International Ltd ). Kapacitet postrojenja: 500 t/d P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slabe kiseline, 550 t/d P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jake kiseline i 17 t/d H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.



U četverekomornom reaktoru se samljeveni sirovi fosfat (fluorapatit) razgrađuje koncentriranom sulfatnom kiselinom na temperaturi 70 - 85 °C i uz 26 - 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u lugu. Razgradnja se odvija prema reakciji:



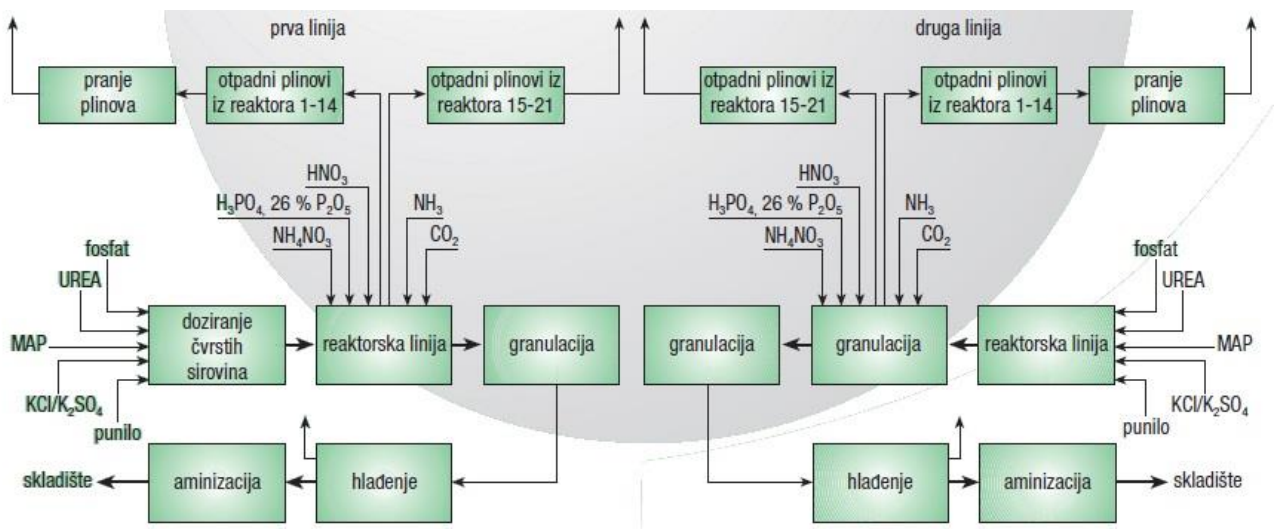
Iz nastalog luga se vakuum-filtracijom izdvaja slaba fosforna kiselina (26-30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a filter-kolač (gips) se razmuljuje i hidrauličkim transportom odlaže na deponiju. Nastala slaba kiselina se dijelom koristi izravno u proizvodnji gnojiva NPK na postrojenju NPK-1, a dijelom šalje na koncentriranje. Dobivena jaka kiselina (52-57% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se koristi na postrojenju NPK-2 za proizvodnju MAP-a ili direktno u proizvodnji NPK-a. Kao nusprodukt tijekom koncentriranja nastaje heksafluorosilikatna kiselina (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) koja se koristi u proizvodnji sintetskog kriolita.



Slika 8.: Shema proizvodnje fosforne kiseline [6]

### 2.1.7. Postrojenja za proizvodnju NPK gnojiva NPK 1

Postrojenje NPK-1 s radom je počelo 24. travnja 1968. Konstruirano je za proizvodnju 1350 t/d formulacije NPK 13-10-12 ili 445 500 tona godišnje, po postupku francuske firme P.E C. (Potasse et Engrais Chimique). Postrojenje je osposobljeno za proizvodnju velikog broja različitih formulacija NPK gnojiva u omjeru hranjivih elemenata 1:2:3, preko 1:1:1 pa sve do 2:1:1, dnevnim kapacitetom 1600 t/d formulacije 15-15-15.



Slika 9.: Blok shema postrojenja NPK 1 [7]

### MAP/NPK 2

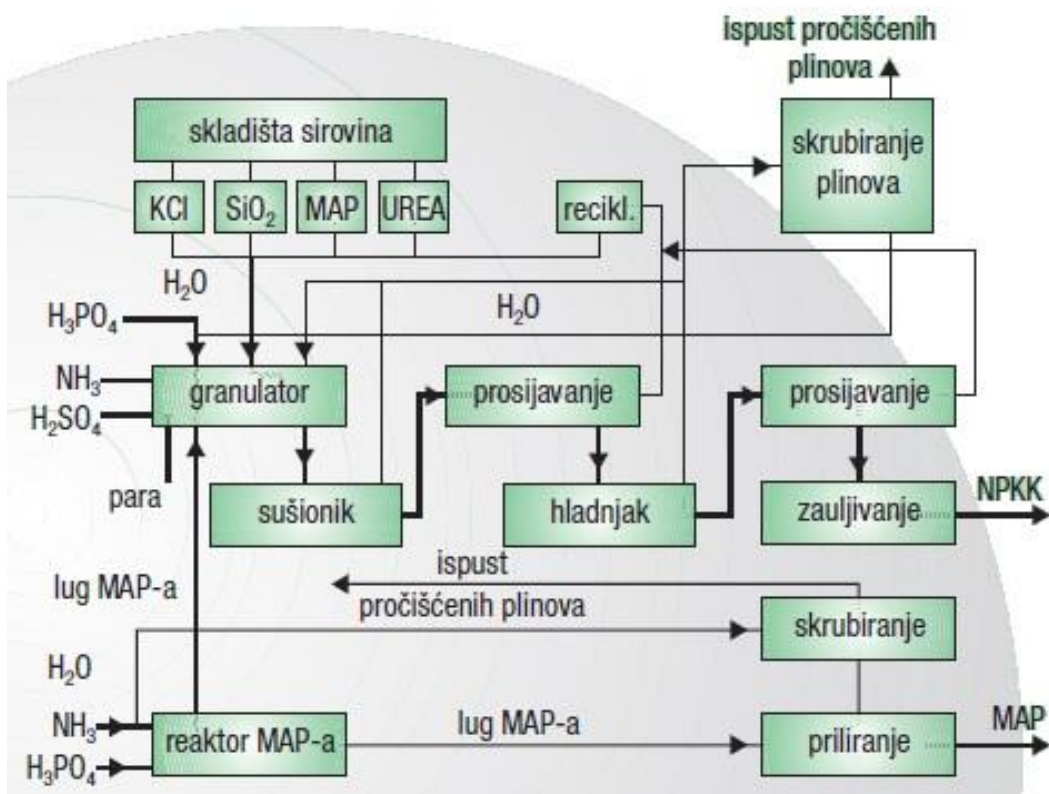
Licencor: FISONS LTD, projektant: DAVY INTERNATIONAL LTD. Postrojenje je pušteno u rad 17. svibnja 1983. Kapacitet postrojenja: NPK-kompleksna gnojiva 1320 t/d (rad s lugom MAP-a), 1200 t/d (rad sa cijevnim T-reaktorom) NPK, PK i NP - mješana gnojiva 600 t/d, MAPmonoamonijev fosfat 1050 t/d.

Za proizvodnju na postrojenju MAP/NPK-2 koriste se sljedeće sirovine i energenti:

- krute sirovine: KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Urea, MAP, amonijev sulfat, punilo - kvarcni pijesak i mikroelementi
- tekuće sirovine: fosfatna i sulfatna kiselina, amonijak, N-otopina (Barrett), obrađena sirova voda
- energofluidi: prirodni plin, instrumentalni servisni zrak, dušik, para tlaka 4 i 12 bara
- električna energija napona 380 i 3000 V

Na postrojenju MAP/NPK-2 proizvode se kompleksna NPK gnojiva visoke koncentracije hranjiva (do 60 %) koja su namijenjena za osnovnu i startnu (predsjetvenu) gnojidbu ratarskih kultura, također se mogu proizvoditi i miješana NPK, NP i PK gnojiva koja pored navedene namjene za kompleksna NPK gnojiva, mogu imati svoju primjenu u fazi prihrane ratarskih kultura. Proizvodni program postrojenja obuhvaća i proizvodnju monoamonijevog fosfata ( MAP-a) koji se primjenjuje ili kao sirovina unutar tvornice gnojiva ili kao gotov proizvod za prodaju na tržištu. Postrojenje je tako koncipirano da omogućuje rad oba proizvodna procesa (NPK i MAP) odvojeno ili povezano kao jedan proces. Sam proces proizvodnje na postrojenju MAP/NPK-2 možemo podijeliti u nekoliko proizvodnih operacija:

- doprema sirovina
- neutralizacija
- granulacija i priliranje
- sušenje i prosijavanje
- hlađenje i završno prosijavanje
- zauljivanje i zaprattivanje
- ispiranje (skrubiranje) procesnih plinova
- proizvodnja mješanih gnojiva.



Slika 10.: Blok shema postrojenja NPK 2 [8]

### 2.1.8. Energetika

Energetski sustav u vrijeme početka rada tvornice svodio se na proizvodnju toplinske energije namijenjene pokrivanju potreba postrojenja, dok se električna energija kupovala od elektroprivrede. Osnovicu sustava su tada činila četiri generatora pare ukupnog kapaciteta 30 t/h 12 bar pare. Kapacitet postrojenja za proizvodnju mineralnih gnojiva nije bio dovoljno velik da zadovolji sve veće zahtjeve za gnojivima, te je donesena odluka o izgradnji drugog kompleksa kojim bi se povećala proizvodnja gnojiva. Taj drugi kompleks je završen 1983. i s ukupnom proizvodnjom od 1,5 mil. tona gnojiva godišnje. Sukladno tome izgrađen je i energetski sustav koji je pored toplinske energije proizvodio i električnu energiju dostatnu za sva postrojenja unutar tvornice. Tako su osnovu energetskog sustava činila tri generatora pare ukupnog kapaciteta od 360 t/h vodene pare te turbogeneratorski set kapaciteta 35 MW. Takav energetski sustav postoji i danas, ali s nizom manjih preinaka i inovacija koja su napravljena na osnovi iskustava u

eksploataciji, a s ciljem ili smanjenja troškova proizvodnje ili olakšavanja odvijanja proizvodnje. Pored navedenih generatora pare koji s cjelokupnom zajedničkom armaturom i opremom spadaju u postrojenje Energana, energetska postrojenja čine još i postrojenja za pripremu, obradu i distribuciju voda (rashladni, demineralizirani sustav, sustav pitke vode, kondenzata, akumulacijski sustavi), sustav za prijenos i distribuciju električne energije, sustav za skladištenje, transport i pripremu loživog ulja, sustav za transport i pripremu plina, kompresornica zraka, pomoćna energetska postrojenja i instalacije. Toplinska energija se, osim u paroproizvodnom postrojenju javlja i kao posljedica egzotermnih procesa kod postrojenja za proizvodnju amonijaka i sumporne kiseline te služi za pokrivanje vlastitih potreba za toplinskom energijom (postrojenje Amonijak II) ili se distribuira u parni sistem Energetike (postrojenje Sumporna kiselina). Raspoloživi kapaciteti Energetike u normalnim uvjetima (ispravnost svih dijelova energetskog sustava) udovoljavaju potrebama postojećih proizvodnih postrojenja u potpunosti. Postrojenje Energana projektirano je s ciljem da podmiri potrebu procesnih postrojenja za toplinskom i električnom energijom. Potrošnja toplinske energije prikazano kroz paru 122 bar i 540 °C kreće se na razini od 1 500 000 tona godišnje ovisno o planu proizvodnje za tekuću godinu. Od toga toplinska energija ima udio od 90%, dok se ostali dio troši za proizvodnju električne energije. Sukladno tim zahtjevima osnovu Energane čine tri generatora pare sa ukupnim kapacitetom od 360 t/h vodene pare karakteristika 122 bara i 540 °C, te turbogeneratorski set kapaciteta 35 MW. Para sa karakteristikama od 122 bara i 540 °C namijenjena je u normalnom radu isključivo za 35 MW turbinu koja je izvedena kao akcijska, kondenzacijska, jednokučišna turbina s reguliranim oduzimanjem. Oduzimanje je izvedeno nakon četvrtog stupnja s karakteristikama pare 42 bar i 410 °C uz protok 0 - 200 t/h. Ovisno o potrebi toplinske energije potrošača (40 bar pare) određuje se protok oduzimanja te se time ostvaruje optimalno iskorištavanje energije. Para od 12 i 4 bar za potrebe potrošača dalje se dobiva na protutlaku turbina na pojedinim postrojenjima i od egzotermnih procesa na nekim postrojenjima. Optimalna cijena električne energije postiže se kada se što više električne energije proizvodi na račun toplinske energije, tj. pri najvećem mogućem oduzimanju pare. Također na cijenu koštanja energije osim navedenog, utječe i vrsta goriva. Dva generatora pare mogu se ložiti ili prirodnim plinom ili srednje teškim loživim

uljem, dok treći generator pare ima mogućnost kombiniranog rada. U normalnim uvjetima rada svih postrojenja (nema gubitaka energije redukcijama) te loženje generatora na plin, udio energije u cijeni gotovog proizvoda varira i kreće se u granicama od oko 20 %. U slučaju određenih poremećaja, a samim time i različitim potrebama za električnom i toplinskom energijom dolazi do značajnijeg odstupanja. Potrošnja energije ima značajan udio u cijeni gotovog proizvoda. Određenim tehničkim i organizacijskim aktivnostima u vođenju energetske sustava mogu se postići značajne uštede na troškovima energije, ali isto tako i na smanjenju štetnog djelovanja na okoliš. Od tehničkih aktivnosti prvenstveno se odnosi na opremu za mjerenje sadržaja kisika u dimnim plinovima, koja izravno ukazuju na kvalitetu izgaranja. Također postoje i analizatori vodljivosti napojne vode, kotlovske vode, zasićene i pregrijane pare koji indirektno govore o stanju tlačne opreme.

#### 2.1.9. Prerada i obrada vode

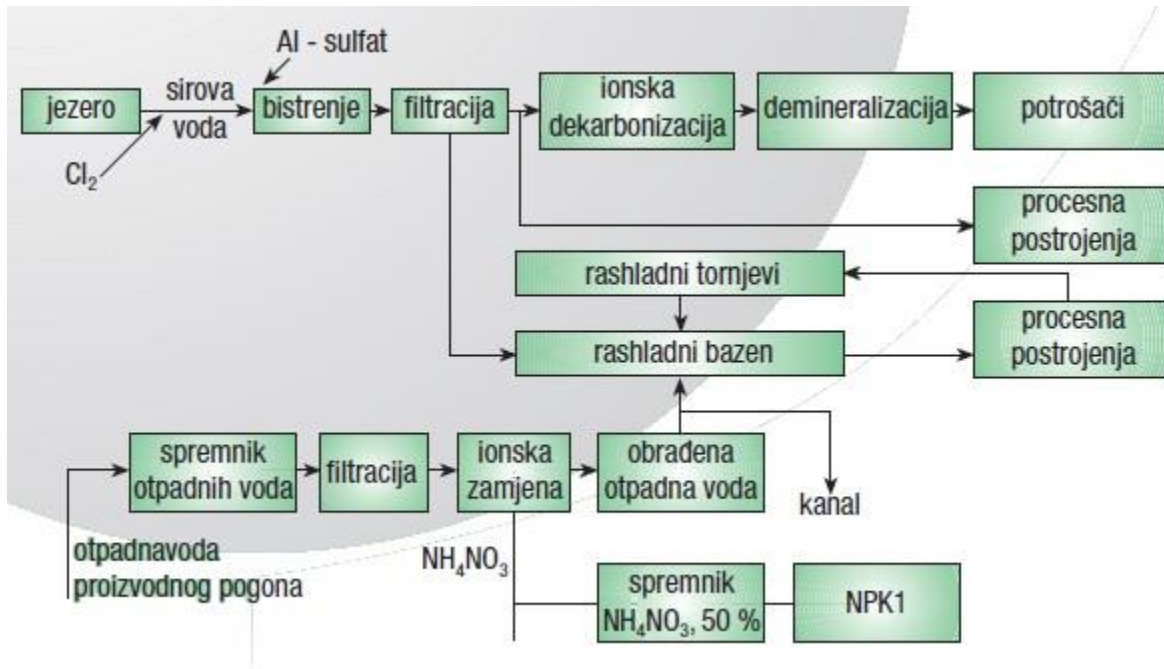
##### Prerada vode I.

Iz akumulacijskog jezera Ilova se sirova voda dobavlja na proizvodnju pitke vode kapaciteta 120 m<sup>3</sup>/h i dekarbonizirane vode kapaciteta 960 m<sup>3</sup>/h uz upotrebu kemikalija. Dekarbonizirana voda se koristi za proizvodnju demineralizirane vode kapaciteta 65 m<sup>3</sup>/h, dopunu rashladnog sustava i za procesna postrojenja. Demineralizirana voda se upotrebljava za napajanje parnih kotlova i kao procesna voda za postrojenja. Rashladni sustav je otvoreni recirkulacijski sustav kapaciteta 20 000 m<sup>3</sup>/h i koristi se za hlađenje proizvodnih postrojenja. Pitka voda se koristi za opskrbu pitkom vodom Petrokemije Kutina.

##### Prerada vode II.

Iz akumulacijskog jezera Pakra se sirova voda dobavlja za proizvodnju dekarbonizirane vode kapaciteta 1620 m<sup>3</sup>/h uz upotrebu kemikalija. Dekarbonizirana voda se koristi za procesna postrojenja, ionsku dekarbonizaciju, za nadopunu rashladnog bazena i za proizvodnju demineralizirane vode kapaciteta 280 m<sup>3</sup>/h. Demineralizirana voda se upotrebljava za napajanje kotlova i kao procesna za postrojenja. Rashladni sustav je otvoreni recirkulacijski sustav kapaciteta 33 000 m<sup>3</sup>/h i koristi se za hlađenje proizvodnih

postrojenja. Postrojenje za obradu otpadnih voda kapaciteta 285 m<sup>3</sup>/h obrađuje otpadnu vodu tvornice mineralnih gnojiva. Obrađena otpadna voda se koristi za nadopunu rashladnog bazena, a proizvedeni 50 %-tni amonij-nitrat se vraća u proces proizvodnje NPK gnojiva.



Slika 11.: Shema obrade vode [9]

### 3. REZULTATI

#### 3.1. Proizvodni asortiman

Kao što je već navedeno, Petrokemija nudi široku lepezu proizvoda i usluga, no u ovom radu smo bazirani samo na proizvodnju mineralnih gnojiva. To su dušična mineralna gnojiva, složena NPK mineralna gnojiva, NPK mineralno gnojivo s mikroelementima, te bazni tehnički proizvodi i kemikalije.

Dušična mineralna gnojiva:

- UREA N 46
- KAN N (MgO) 27 (4,8) prilirani i granulirani
- AN N 33,5
- UAN N 30 tekući

Složena NPK mineralna gnojiva:

- NPK (SO<sub>3</sub>) 5-20-30 (26)
- NPK 7-20-30
- NPK (SO<sub>3</sub>) 7-14-21 (24)
- NPK (MgO, SO<sub>3</sub>) 7-14-21 (2,18)
- NPK (SO<sub>3</sub>) 15-15-15 (7)
- NPK (MgO) 8-16-24 (2)
- NPK 8-26-26
- NPK 10-20-30
- NPK 10-30-20
- NPK 12-52-0 MAP
- NPK (MgO) 13-10-12 (4)
- NPK 15-15-15
- NPK 20-10-10
- NPK (SO<sub>3</sub>) 15-15-15 (25)
- NPK (SO<sub>3</sub>) 15-15-15 (18)
- NPK 5-15-30



- NP 20-20
- PK 20-30

NPK mineralno gnojivo s mikroelementima

- NPK 5-15-30 + 0,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bazni tehnički proizvodi i kemikalije:

- Urea 46% N za uporabu u industriji
- dušična (barett) otopina 41% N
- AN – amonij-nitrat porozni 34,8% N (niske gustoće)
- AN – amonij-nitrat tehnički 34,8% N (visoke gustoće)
- nitratna kiselina (56 – 60% m/m)
- sulfatna kiselina 98% m/m
- amonijak tekući, bezvodni 82,3% N
- akumulatorsko-sulfatna kiselina 32° BE
- amonijačna voda 25% NH<sub>3</sub>
- fosfatna kiselina 28% m/m i 54% m/m
- silikofluorovodična kiselina

### 3.2. Godišnja proizvodnja i prodaja gnojiva

Petrokemija godišnje proizvodi oko 1500 tisuća tona gnojiva za potrebe domaćeg i inozemnog tržišta što ostvaruje uz pomoć sljedećeg proizvodnog kapaciteta. Iskorištenje tog kapaciteta je u 2015. godini bilo 90%.

Bazne kemikalije:

- amonijak, tekući bezvodni 82,3 % N = 450.000 t/g
- nitratna kiselina 100 % = 415.000 t/g

Mineralna gnojiva:

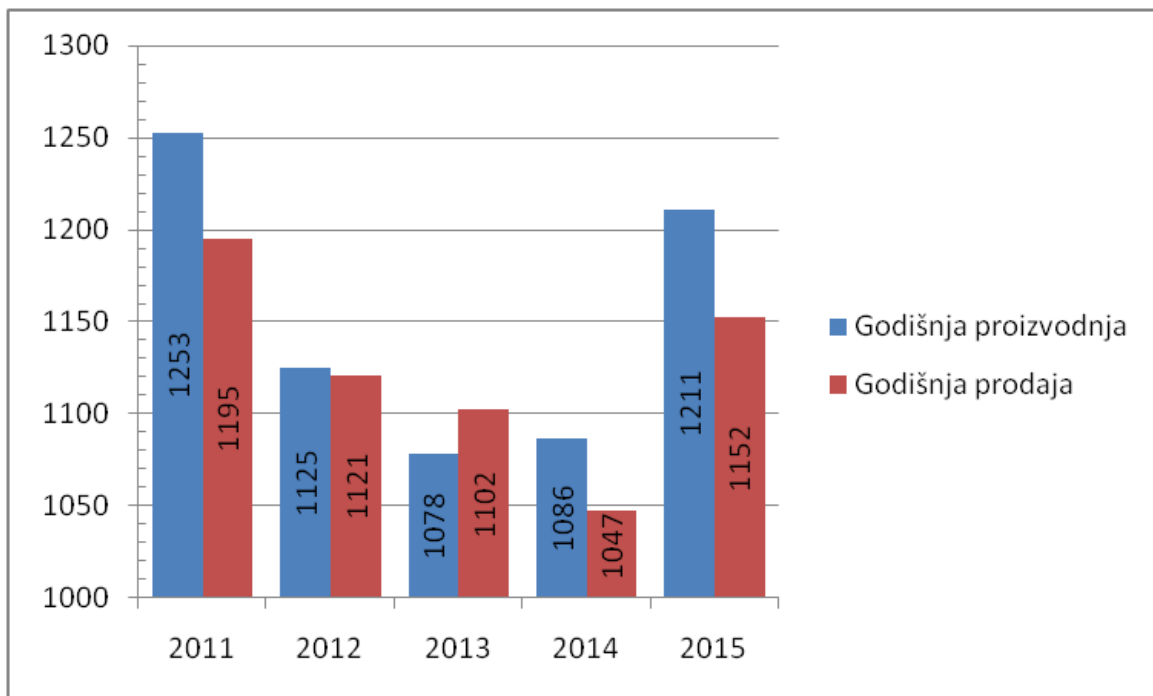
- KAN 27 % N = 400.000 t/g
- UREA 46 % N = 500.000 t/g

- NPK gnojiva = 600.000 t/g

Alternativno na postrojenju za proizvodnju KAN 27 % N moguće je proizvoditi:

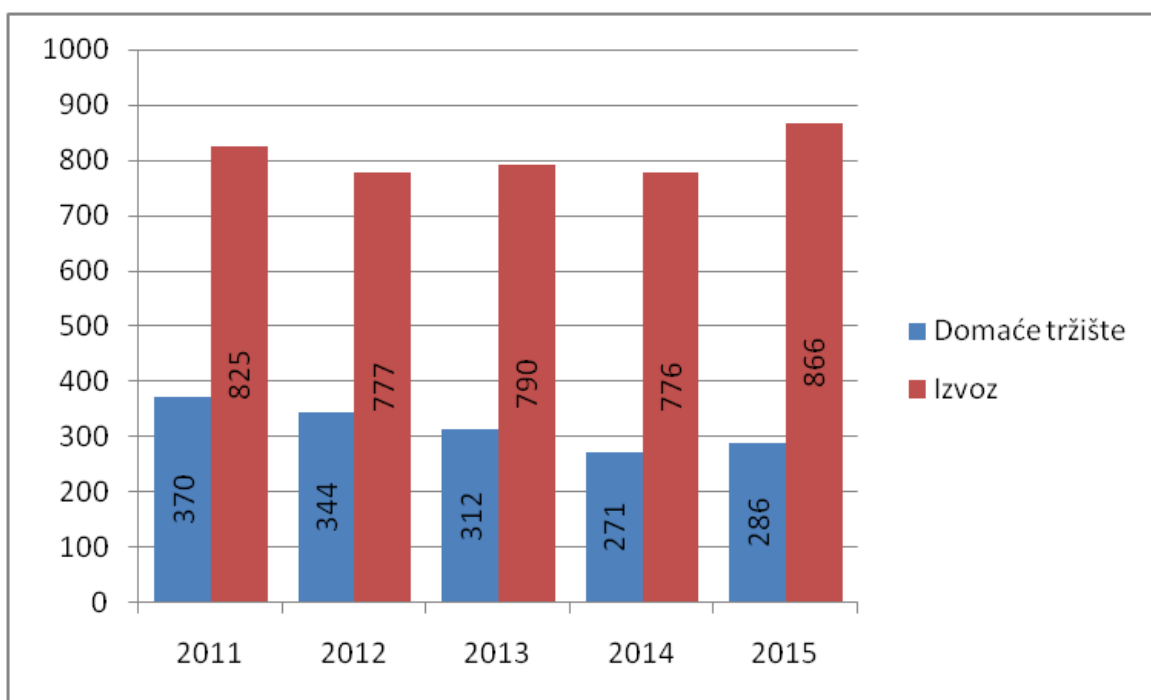
- poljoprivredni AN 33, 5 % N = 500 t/d
- UAN 30 % N – urea amonij nitrat = 650 t/d
- barret otopina 41 % N - N otopine = 147 t/d
- amonijačna voda 20, 5 % N = 45 t/d

Uzevši u obzir razdoblje od pet godina, od 2011. do 2015., godišnja proizvodnja Petrokemije iznosi oko 1500 tisuća tona gnojiva. Nakon teške krize i rapidnog pada proizvodnje i prodaje 2011., Petrokemija nakon 2013. godine bilježi lagan porast i oporavak što se vidi u grafu (Slika 12.; podaci su izraženi u tisućama tona). U 2015. godini je to bilo 1152 tisuće tona što je za 10 % više no u 2014. U odnosu na 2014. godinu, proizvodnja NPK kompleksnih mineralnih gnojiva veća je za 65,4%, grupa jednostavnih dušičnih mineralnih gnojiva KAN, AN, UAN, AS i ASN veća za 1,5%, dok je zbog remonta i tržišnih razloga manja proizvodnja uree za 3,7%.



Slika 12.: Godišnja proizvodnja i prodaja

Kako je već rečeno, Petrokemija je drugi najveći izvoznik u Hrvatskoj sa oko 800 tisuća tona gnojiva godišnje. Gledavši prodaju na domaćem tržištu i izvoz, oko 25% prodaje pokriva domaćim tržištem dok se ostatak izvozi. Na grafu (Slika 13.) možemo iščitati detaljne brojke o zastupljenosti na domaćem/inozemnom tržištu. Navedene brojke se mjere u tisućama tona.



Slika 13.: Prodaja – domaće tržište i izvoz

## 4. RASPRAVA

### 4.1. ŠTETNOSTI U INDUSTRIJI MINERALNIH GNOJIVA

#### 4.1.1. Vrste oštećenja

Kada govorimo o oštećenjima, najčešće su to oštećenja u organizmu, koži i očima. Oštećenja mogu nastupiti na bilo kojem mjestu, a zakonodavac pak razlikuje oštećenja prema njihovoj veličini ili mjestu nastanka. Oštećenja prema vrsti možemo podijeliti na prolazna i neprolazna.

Prolazna oštećenja su ona koja možemo otkloniti uz primjenu odgovarajućih medicinskih postupaka ili koja će nestati sama od sebe. To su naprimjer ozlijede na koži poput opekotina, ogrebotina i dr. ili ona unutar organizma kao povraćanje, proljev itd. Nakon povlačenja oštećenja, osoba ne osjeća nikakve posljedice. Neprolazna oštećenja pak ne možemo otkloniti ili barem ne u potpunosti. Ona mogu biti lakša, poput ožiljaka ili pak teža poput naprimjer otkazivanja organa, koja otežavaju život odnosno umanjuju njegovu kvalitetu. Najteže je ono koje rezultira smrću.

#### 4.1.2. Štetni učinci

Vrste štetnih učinaka s kojima se susrećemo u kemijskoj industriji, odnosno industriji mineralnih gnojiva možemo podijeliti na sljedeće:

- Akutna otrovnost
- Kronična otrovnost
- Nagrizajuće djelovanje
- Nadražujuće djelovanje i preosjetljivost
- Mutageno djelovanje
- Izazivanje tumora
- Štetno djelovanje na plodnost
- Štetno djelovanje na plod
- Štetno djelovanje na potomstvo
- Ekotoksičnost

#### 4.1.2.1. Akutna otrovnost

Pojam akutne otrovnosti se odnosi na jednokratni unos visoke doze neke kemikalije u organizam, te na posljedice koje pri tome nastaju. Štetni učinci do kojih dolazi pri akutnoj otrovnosti su oštećenja organa, što može dovesti do invalidnosti osobe, ili u najgorem slučaju smrt. Otrovnost ne ovisi samo o tome koliko je neka kemikalija otrovna, već i o unešenoj dozi, tako da inače tek štetne stvari u visokim dozama mogu dovesti do teških oštećenja ili smrti.

Propisima se akutna otrovnost izražava dozom kemikalije za izazivanje smrti kod 50% pokusnih životinja – LD<sub>50</sub>, Letalna (Smrtonosna) Doza za 50% životinja koje su bile izložene otrovu. Razlike otrovnosti većine tvari na čovjeka i pokusnu životinju nisu jako velike. Pokusima se utvrđuje kako određene količine djeluju na organizam u svrhu kliničkih liječenja i donošenja mjera zaštite.

#### 4.1.2.2. Kronična otrovnost

Do nje dolazi prilikom dužeg unosa kemikalije u organizam, uz višu ili manje redovitu učestalost unosa, te različite doze. Unešene doze su znatno manje no one pri akutnom trovanju, a same po sebi ne moraju izazvati nikakve učinke na organizam. Ovdje podatke o učincima također dobivamo kroz pokuse na životinjama, no i epidemiološkim istraživanjima na skupinama ljudi, koji su na radnom mjestu ili okolišu dugotrajno izloženim nekoj kemikaliji. Metode ovih ispitivanja propisuje Europska Komisija.

#### 4.1.2.3. Mutagenost i karcinogenost

Mutagenost je pojava štetnih djelovanja na genetski materijal ili DNK, koje imaju izrazito važno djelovanje u organizmu. Kemikalije različitim mehanizmima mogu izazvati mutaciju. Tako dolazi do mutacije kemijskom izmjenom na genetskom materijalu čime pogođena DNK molekula mijenja svoja svojstva. Takva oštećenja se mogu ispraviti raznim mehanizmima i ne mora doći do posljedica štetnog događaja. Također čovjek može živjeti s izmjenjenim genetskim materijalom, ukoliko ne dođe do diobe promijenjene stanice ili do pojave malignog tumora.

Karcinogenost je izrazito opasno svojstvo i važno je utvrditi koje kemikalije ga izazivaju. Karcinogene tvari dijelimo u tri skupine i to prema vjerojatnosti izazivanja raka. Prva skupina "karc. kat. 1" ubraja tvari za koje je sasvim sigurno dokazano da mogu izazvati rak kod čovjeka, kao npr. benzen, vinil-klorid, azbest, kromati, arsenovi spojevi itd. U drugu "karc. kat. 2" svrstavamo tvari za koje nema dokaza da mogu izazvati tumor u čovjeka, ali je dokazano da ga mogu izazvati u barem dvije životinjske vrste i da sumnjamo kako bi mogle izazvati tumor kod čovjeka. Na kraju, treća skupina "karc. kat. 3" karcinogenih kemikalija su one za koje postoje dokazi o tome da su mutagene na barem dva propisana laboratorijska modela, ali nema nikakvog dokaza o tome da bi mogle izazvati rak u životinja ili još manje čovjeka.

#### 4.1.2.4. Reproductivna toksičnost

Reproduktivno štetne učinke, odnosno reproduktivnu otrovnost kemikalija dijelimo na četiri skupine. To su:

- Štetni učinci na plodnost
- Štetni učinci na plod
- Štetni učinci na potomstvo
- Drugi štetni učinci

Kao i kod karcinogenih kemikalija ove se moraju posebno označiti uz navođenje kategorije reproduktivne otrovnosti. Tako se kemikalije sa sigurnim dokazom reproduktivne otrovnosti označavaju s "repro. kat. I", one kod kojih je dokazano da štetno djeluju samo kod životinja s "repro. kat. II" i one kod kojih tek laboratorijska istraživanja upućuju na reproduktivnu otrovnost "repro. kat. III".

#### Utjecaji na funkciju spolnih žlijezda

Kada govorimo o utjecaju na funkciju spolnih žlijezda, najčešće se radi o utjecaju na sintezu spolnih hormona čije posljedice mogu biti različite, kao npr.:

- Izazivanje privremene ili stalne sterilnosti
- Promjene potencije ili libida
- Utjecaji na biološke cikluse i njihovi poremećaji

- Drugi učinci

Do smanjenja plodnosti može doći na različite načine, kod muškaraca to može biti smanjenje pokretljivosti spermatozoida, dok u žena dolazi do štetnih učinaka na jajnu stanicu. Takvi učinci mogu biti prolazni ili trajni, no bitno je što se to odražava na bračni par. Kemikalija koje uzrokuju takve pojave ima mnogo, a registracijom istih konstantno se povećava broj tvari kod kojih je rečeni učinak dokazan što pridonosi pravodobnoj prevenciji i zaštiti od opasnosti.

### Štetan utjecaj na plod

Najopasniji učinak prema dosadašnjim saznanjima je teratogenost, odnosno utjecaj na plod. Plod u prva tri mjeseca razvoja podliježe nevjerojatnim transformacijama i samim time je izrazito osjetljiv na vanjske utjecaje. Kemikalije koje preko krvotoka majke prelaze u plod mogu imati ubojito djelovanje za vrijeme njegovog formiranja. Upravo se iz tih razloga trudnice treba zaštititi od bilo kakvih kemikalija, lijekova i opojnih sredstava kako bi se spriječilo oštećenje ploda i rađanje defektnog djeteta.

### Štetni utjecaji na potomke

Čak i nakon poroda, dijete je ugroženo. Ono može preuzimati štetne kemikalije od majke i dojenjem. Te kemikalije se skladište u tijelu djeteta ili rade štetu odmah po unosu. Posljedice toga mogu biti različite, od usporavanja rasta djeteta, utjecaja na pamćenje, sposobnost učenja, pa sve do sterilnosti ili karcinogenosti u kasnijem životu. Takve posljedice se mogu prenjeti čak i na unuke, a postoje čak i istraživanja o utjecaju na praunučad.

### Drugi reproduktivno štetni utjecaji

Naravno da postoje i brojni drugi reproduktivno štetni utjecaji kemikalija, no znatan dio njih i ne znamo prepoznati. Postoje saznanja o endokrinim disruptorima, gdje kod vodozemaca, npr. žaba, zbog utjecaja kemikalija žapci pretvaraju u hermafrodite i tako se zaustavlja reprodukcija žaba. Nema dokaza o štetnostima kod ljudi, no ne treba isključiti tu mogućnost. Također su dokazani i učinci kemikalija na hormonalne statuse

kod ljudi. Npr. histruizam odnosno povećana dlakavost koja je izučavana kod žena. Sam po sebi i ne predstavlja neki značajniji problem, no nije zanemariv.

#### 4.1.3. Vrste opasnosti

Kada govorimo o industriji mineralnih gnojiva susrećemo se sa raznim vrstama opasnosti, pogotovo na zastarjelim postrojenjima poput Petrokemije d.d. gdje iako se konstantno poduzimaju mjere zaštite i opreza, dolazi do nezgoda.

Samo neke od opasnosti u toj industriji su:

- Mehaničke opasnosti od predmeta obrade, alata, strojeva
- Opasnosti pri horizontalnom i vertikalnom transportu
- Opasnosti od pada s visine ili u dubinu
- Opasnosti od električne struje
- Opasnosti pri rukovanju opasnim radnim tvarima
- Opasnosti od prašine
- Opasnosti od buke
- Opasnosti od vibracije

Kako su glavna tema ovog rada toksikološke opasnosti, posvetit ćemo se konkretno točkama pet i šest, odnosno opasnostima pri rukovanju s opasnim radnim tvarima, te opasnostima od prašine.

##### 4.1.3.1. Opasnosti pri rukovanju opasnim radnim tvarima

Opasne radne tvari nastaju i prisutne su kod proizvodnje, prerade, transporta, skladištenja raznih tvari koje mogu biti u krutom, tekućem ili plinovitom stanju.

S obzirom na svojstva i način djelovanja na ljudski organizam, sve štetne i opasne tvari mogu se podijeliti u slijedeće skupine:

- otrovne tvari
- agresivne ili nagrizajuće
- lako zapaljive i eksplozivne



Bazirajmo se trenutno samo na prve dvije točke, odnosno na njihove značajke i prevenciju.

### Otrovne tvari

Već u malim količinama unešene u organizam dovode do poremećaja životnih funkcija, a posljedica je trovanje. U ovu grupu spadaju neki metali (olovo, živa, kadmij), zatim neki pesticidi te plinovi kao što su ugljični monoksid, suporovodik, arsen, cijanovodik i dr.) Te tvari mogu ući u organizam udisanjem, gutanjem ili kroz kožu.

### Agresivne i nagrizajuće tvari

Kiseline i lužine imaju svojstvo nagrizanja ili oštećenja tvari s kojima dolaze u dodir pa tako djeluju i na organizam čovjeka. Mogu uzrokovati teška oštećenja kože, očiju, dišnih puteva i probavnih organa (sulfatna, nitratna, klorna kiselina, natrijeva i kalijeva lužina te mnoge druge). Nagrizajuće djelovanje je jače, ako je kiselina ili lužina jača, tj. jače koncentracije. Kiseline i lužine pojavljuju se u obliku tekućine ili krutine, zatim u obliku para, prašina i magle, a što ovisi o različitim uvjetima primjene kiselina i lužina. Kiseline i lužine djeluju na kožu i stvaraju rane slične opeklinam pa se i zovu „kemijske opekline“. Kiseline nisu zapaljive, ali mogu uzrokovati požar, jer u dodiru s metalima razvijaju zapaljiv plin – vodik, a u dodiru s organskim tvarima razvijaju veliku toplinu.

### Mjere zaštite

Koncentraciju opasnih tvari nužno je kontrolirati mjerenjima i držati ih u granicama dopuštenih koncentracija – GVI i KGVI.

Granična vrijednost izloženosti na radu (GVI) je granica od prosjeka vremenski izmjerenih koncentracija (prosječna koncentracija) tvari (plinova, para, aerosola, prašine) u zraku na mjestu rada u zoni disanja radnika u odnosu na određen ciljani period. Smatra se da utvrđena granična vrijednost izloženosti pri temperaturi od 20 °C i tlaku zraka od 1013 mbara prema sadašnjim saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osmosatnom radu (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje), a izražena je u ml/m<sup>3</sup> (ppm), odnosno u mg/m<sup>3</sup> ili u broju vlakana /cm<sup>3</sup>.

Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI) je ona koncentracija kemikalije kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji opasne tvari može trajati najviše 15 minuta i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom radnog vremena. Između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje 60 minuta. Vrijednosti kratkotrajne izloženosti se izražavaju u ml/m<sup>3</sup> (ppm) ili mg/m<sup>3</sup>.

#### 4.1.3.2. Opasnosti od prašine

Prašine su sitne čestice krutih tvari koje su raspršene u zraku. Nastaju mehaničkim usitnjavanjem krutih tvari – postupcima kao što su: tucanje, mljevenje, miješanje, brušenje, poliranje i sl.

Posebnim propisima utvrđene su maksimalno dopustive koncentracije (MDK) pojedinih štetnih tvari u zraku radnih prostorija i prostora, koje prema sadašnjem stupnju spoznaje ne izazivaju oštećenja zdravlja radnika i ne zahtijevaju primjenu zaštitnih mjera. Osim toga propisima su utvrđene i kratkotrajno dopustive koncentracije (KDK) koje su više od MDK. Najopasnije su čestice srednje veličine (3 – 5 mikrona) koje pri udisanju dolaze do pluća i tamo se zadržavaju. Prašine mogu štetno djelovati na dišne organe, oči i kožu.

S obzirom na djelovanje na ljudsko prašine dijelimo na:

- nadražujuće prašine koje obično imaju samo lokalno djelovanje (vapno, soda)
- otrovne prašine koje mogu ući u organizam udisanjem, gutanjem ili kroz kožu (spojevi olova, arsena, žive i sl.)
- prašine koje uzrokuju plućne bolesti (kremen, azbest)

Prašine mogu ugroziti život i zdravlje radnika. Štetno djelovanje očituje se u oštećenju dišnih organa, očiju i kože izloženih radnika, a ako se radi o otrovnim tvarima tada dolazi do akutnog ili kroničnog trovanja. Bolesti uzrokovane udisanjem prašine nazivamo pneumokoniozama.

## Mjere zaštite

Primjena osnovnih pravila zaštite na radu:

- zamjena štetnih tvari onima koje nisu štetne ili koje su manje štetne
- izgradnja objekata u skladu s propisanim pravilima zaštite na radu
- nabava oruđa za rad, čijim se korištenjem neće oslobađati štetne tvari (hermetizacija procesa, tj. takva izvedba postrojenja da se štetne tvari ne mogu oslobađati u radni prostor)
- ako to nije moguće zbog značajki tehnološkog procesa, potrebna je odgovarajuća lokalna i opća ventilacija.

Primjena posebnih pravila zaštite na radu:

- prethodni i periodični pregledi radnika raspoređenih na ove poslove (poslovi s posebnim uvjetima rada)
- osposobljavanje radnika po posebnim programima za rukovanje opasnim tvarima
- korištenje osobnih zaštitnih sredstava
- skraćivanjem vremena izlaganja.

### 4.1.4. Utjecaj pojedinih tvari na čovjeka

U ovom potpoglavlju ćemo se fokusirati na toksičnost tvari koje pronalazimo u industriji mineralnih gnojiva. Kao najčešće smo izdvojili:

- Amonijak
- Kiseline (sumporna, dušična)
- Sumpor dioksid
- Sumporovodik
- Dušični dioksid

#### 4.1.4.1. Amonijak

Amonijak je spoj dušika i vodika formule  $\text{NH}_3$ . Pri normalnoj temperaturi i tlaku amonijak je bezbojan plin, oštra, karakteristična mirisa, lakši od zraka, lako topljiv u vodi. Toksičan je i korozivan prema pojedinim materijalima.

### Toksičnost (NH<sub>3</sub>)

Akutno trovanje: Par sekundi nakon iznenadnog izlaganja visokim koncentracijama plina, dolazi do naglog gušenja, pojave grčeva koja je uvjetovana hipoksijom, i letalnog ishoda.

Teško trovanje: Nakon izlaganja visokim koncentracijama amonijaka javljaju se:

- iritacija očne sluznice sa suženjem, bolovima u očima, iritacija gornjih respiratornih puteva, jak nadražajni kašalj, bolovi iza grudne kosti, tahikardija i cirkulatorni kolaps,
- latentni period 4 do 8 sati,
- faza pogoršanja - slabost, dispneja, tahipneja, plućni edem (dispneja, kašalj, iskašljavanje pjenušavog sekreta, cijanoza, hipotenzija, tahikardija, filiforman puls); analiza plinova arterijske krvi pokazuje respiratornu i metaboličku acidozu.

Lako trovanje: Pri izlaganju malim koncentracijama amonijaka dolazi do pojave iritacija sluznice očiju i respiratornog trakta, konjuktivitisa, salivacije, mučnine, povraćanja, glavobolje, crvenila lica.

### Dijagnoza i terapija (NH<sub>3</sub>)

Dijagnoza trovanja amonijakom i ostalim iritansima postavlja se na osnovu anamneze, kliničke slike i potvrde prisustva plina u povišenim koncentracijama u zraku. U terapiji trovanja amonijakom primjenjuju se isti principi kao u liječenju trovanja ostalim iritansima.

#### 4.1.4.2. Kiseline (dušična, sumporna)

Dušična kiselina ( HNO<sub>3</sub>) je izrazito korozivna i toksična jaka kiselina. Koncentrirana dušična kiselina je jako oksidirajuće sredstvo. U čistom stanju je bezbojna, ali sa starenjem postaje žućkasta zbog akumuliranja dušikovih oksida. Sumporna kiselina ili sulfatna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) je nagrizajuća, uljasta, bezbojna tekućina, miješa se u svim omjerima sa vodom. To je snažna, anorganska kiselina s oksidirajućim i dehidratacijskim djelovanjem.

### Toksičnost ( $HNO_3$ , $H_2SO_4$ )

Kiseline izazivaju koagulacijsku nekrozu na mjestima kontakta sa tkivom i to izraženiju što je kiselina koncentriranija.

Trovanje kiselinom izaziva jaku bol na mjestu dodira sa tkivom, kašalj, promuklost, nemogućnost gutanja, slabljenje pulsa, prestanak lučenja mokraće, a smrt može nastupiti nakon 1-2 sata zbog edema glotisa ili šoka. Ostavljaju brazdaste rastvorne tragove na koži oko usta i na bradi. Kod produljenog toka javlja se povraćanje krvavih masa, proljev i tamna stolica, moguće probijanje stijenke želuca sa smrtnim ishodom i poslje 2-4 dana. Ova trovanja ostavljaju vrlo često teške posljedice u vidu suženja jednjaka.

### Dijagnoza i terapija ( $HNO_3$ , $H_2SO_4$ )

Ova trovanja se lako prepoznaju po mirisu koji se jako osjeća na povređenoj osobi. Ako povrijeđeni može da guta, treba mu odmah dati da pije vodu ili mlijeko, ali u samo prvih nekoliko minuta. Greška je davanje povrijeđenom bilo što da pije ako je prošlo više od nekoliko minuta od trovanja. Ne treba primjenjivati neutralizirajuća sredstva (baze). Ne pokušavati sa povraćanjem, jer kiselina pri prolazu kroz oštećeni jednjak izaziva još dublja oštećenja (perforacija) i oštećenja početnih dijelova dišnih puteva. Povrijeđenog odmah prebaciti u bolnicu.

#### 4.1.4.3. Sumpor dioksid

Sumporov dioksid ( $SO_2$ ) pri sobnoj temperaturi je bezbojan, otrovan i nadražujući plin neugodna, oštra i bockava mirisa, koji podražuje na kašalj, a nastaje izgaranjem sumpora, sumporovodika, te prženjem sulfidnih ruda.

### Toksičnost ( $SO_2$ )

Štetno djeluje na organizam čovjeka, naročito na dišne puteve, a u većim koncentracijama ima toksično djelovanje. Može izazvati dišne probleme kao što su kašalj, kratki dah, bol u grlu, napor kod disanja, gušenje, gubitak svijesti, a pošto je jaki iritans u dodiru s kožom uzrokuje jaku bol, crvenilo i plikove posebno na sluznicama.

Kod kontakta s očima tekućina može prouzročiti bol, jako crvenilo, oticanje kapaka, oštećenje šarenice, oštećenje rožnice. Visoke koncentracije plina mogu prouzročiti bol i prekomjerno suzenje te akutno oštećenje rožnice.

#### Dijagnoza i terapija (SO<sub>2</sub>)

Ne smije se zaboraviti da znaci nakupljanja vode u plućima mogu nastupiti do 2 dana nakon trovanja. Stoga unesrećenog treba što prije otpremiti u bolnicu. Onečišćenu kožu treba isprati s mlazom mlake vode najmanje 5 minuta. Ako se i nakon toga osjeća iritacija, unesrećenog treba uputiti liječniku (naročito u slučaju kontaminacije tekućim SO<sub>2</sub>). Oči treba ispirati barem 5 minuta (kod onečišćenja plinom) do 20 minuta (tekući SO<sub>2</sub>) ili dok ne prestane iritacija. Preporuča se pozvati liječnika.

#### 4.1.4.4. Sumporovodik

Sumporovodik (H<sub>2</sub>S) je bezbojan, vrlo otrovan plin. Pri sobnoj temperaturi to je otrovan i zapaljiv plin bez boje, neugodna mirisa po pokvarenim (trulim) jajima. Na sreću, zbog vrlo neugodna mirisa, koji se osjeća u koncentracijama mnogo manjim od otrovnih, može ga se na vrijeme otkriti.

#### Toksičnost (H<sub>2</sub>S)

Unatoč velikoj otrovnosti, većoj od otrovnosti cijanovodika, manje je opasan jer se isprva lako osjeti dok su mu koncentracije još preniske, međutim ima anestezirajući učinak na njušni živac, pa potencijalna žrtva uskoro gubi osjet mirisa.

Otrovnost mu je širokog spektra, a najveći utjecaj ima na živčani sustav. Stvara složene veze sa željezom u enzimima mitohondrijskim citokroma, te tako blokira vezanje kisika i stanično disanje. Izlaganje niskim koncentracijama može izazvati iritaciju očiju, suho grlo i kašalj, kratak dah i nakupljanje tekućine u plućima. Ovi simptomi obično nestaju za nekoliko tjedana. Dugoročno izlaganje niskim koncentracijama može prouzrokovati umor, gubitak apetita, glavobolje, slabljenje pamćenja i slične simptome.

#### 4.1.4.5. Dušikov dioksid

Dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ) je nitrozan plin, crvenosmeđe boje (ukapljen je žućkasta tekućina) dobro topljiv u vodi. Vrlo je otrovan plin (nadražljivac), neugodnog, oštrog i karakterističnog mirisa. Reagira sa vodom i stvara nitratnu kiselinu koja ima korozivno djelovanje.

#### Toksičnost ( $\text{NO}_2$ )

U značajnim količinama ovaj plin je vrlo toksičan, te može izazvati ozbiljna oštećenja na plućima. Njegovo prodiranje u dišne putove uzrokuje iritaciju i oštećenje tkiva, a poznat je i utjecaj  $\text{NO}_2$  na povećanje alergijskih respiratornih oboljenja jer smanjuje imunitet organizma.  $\text{NO}_2$  također pridonosi zakiseljavanju, eutrofikaciji te stvaranju smoga. Dušični dioksid je snažan oksidirajući kemijski spoj koji u zraku može reagirati, te stvoriti dušičnu kiselinu, kao i otrovne organske dušične spojeve.

## 4.2. KVALITETA ZRAKA

U Republici Hrvatskoj se temeljem Zakona o zaštiti zraka (NN 130/11, NN 47/14) te Pravilnika o praćenju kvalitete zraka (NN 3/13) mjerenje onečišćujućih tvari u zraku obavlja u državnoj mreži za trajno praćenje kvalitete zraka, te u lokalnim mrežama (u nadležnosti županija, Grada Zagreba, gradova i općina). Također, u okolini izvora onečišćenja zraka, onečišćivači (najčešće industrijska postrojenja, farme, odlagališta) su dužni osigurati praćenje kvalitete zraka prema rješenju o prihvatljivosti zahvata na okoliš ili rješenju o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša/okolišnoj dozvoli, te su ova mjerenja posebne namjene sastavni dio lokalnih mreža za praćenje kvalitete zraka.

Kategorija kvalitete zraka utvrđuje se za svaku onečišćujuću tvar posebno jedanput godišnje za proteklu kalendarsku godinu, a s obzirom na kategorizaciju razlikujemo:

- Prvu kategoriju kvalitete zraka – čist ili neznatno onečišćen zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon,
- Drugu kategoriju kvalitete zraka – onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti i dugoročni ciljevi za prizemni ozon.

### 4.2.1. Kvaliteta zraka u Kutini

Praćenje kakvoće zraka grada Kutine provodi se od 1976. godine putem klasičnih mjernih postaja, a od 2004. godine i automatskim kontinuiranim mjerenjem na državnoj mjernoj postaji DMP – Kutina sukladno nacionalnom programu praćenja kakvoće zraka (Program mjerenja kakvoće zraka u državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka, NN 43/02). Odlukom o određivanju lokacija postaja u lokalnoj mreži za praćenje kakvoće zraka na području grada Kutine (Službene novine Grada Kutine, br 4/07) šest klasičnih mjernih postaja uspostavljenih 1980. godine proglašeno je lokalnom mrežom klasičnih mjernih postaja za praćenje kakvoće zraka, putem koje se provodi mjerenje imisijskih koncentracija općih pokazatelja onečišćenja (dušikov dioksid, sumporov dioksid i dim, ukupna taložna tvar UTT) ali i za kutinsko područje specifičnih onečišćujućih tvari kao amonijaka, sumporovodika i fluorovodika.





Slika 14.: Mreža mjernih postaja na području Kutine [10]

*Mjerenje koncentracije određenih tvari u zraku po postajama se mjeri na ovaj način:*

- Postaja K1: dim, taložna tvar, amonijak, dušikov dioksid, fluoridi
- Postaja K2: sumpor dioksid, dim, taložna tvar, amonijak, dušikov dioksid, sumporovodik, fluoridi
- Postaja K3: dim, taložna tvar, amonijak, dušikov dioksid, fluoridi
- Postaja K5: dim, amonijak, dušikov dioksid, fluoridi
- Postaja K6: dim, taložna tvar, amonijak, dušikov dioksid, fluoridi

- Postaja K7: sumpor dioksid, dim, taložna tvar, amonijak, dušikov dioksid, sumporovodik, fluoridi

Na državnoj mjernoj postaji DMP – Kutina 1 mjere se: dušikov dioksid, sumporovodik, amonijak, sumporovodik, ugljični monoksid i lebdeće čestice PM<sub>10</sub>.

*Mjerenja na DMP se vrše sljedećim metodama:*

Sumporov dioksid

Tip mjerne metode: UV fluorescencija; automatski analizator

Vrsta mjerenja: Fiksna

Dušikov dioksid

Tip mjerne metode: Kemijska luminiscencija; automatski analizator

Vrsta mjerenja: Fiksna

Ugljikov monoksid

Tip mjerne metode: Neraspršujuća infracrvena spektroskopija; automatski analizator

Vrsta mjerenja: Fiksna

PM<sub>10</sub> – lebdeće čestice

Tip mjerne metode: Automatski analizator

Vrsta mjerenja: Fiksna

Sumporovodik

Tip mjerne metode: UV fluorescencija uz pretvorbu H<sub>2</sub>S u SO<sub>2</sub>; automatski analizator

Vrsta mjerenja: Fiksna

*Pojašnjenje PM<sub>10</sub>*

Čestice u zraku (eng. Particulate Matter) su kompleksna mješavina različitih kemijskih spojeva (nitrati, sulfati, organski kemijski spojevi, metali, sol) i čestica vode. Veličina čestica je direktno povezana za potencijalom čestica da naškodi zdravlju ljudi. Čestice se mogu podijeliti na dvije kategorije (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2,5</sub>). PM<sub>10</sub> čestice imaju promjer manji od 10.0 10<sup>-6</sup> m, dok PM<sub>2,5</sub> čestice imaju promjer manji od 2.5 10<sup>-6</sup> m. Čestice većeg promjera su prisutne u blizini autocesta i većih gradilišta. Tijekom šumskih požara se

emitiraju čestice manjega promjera, no one se mogu i formirati kada plinovi emitirani iz termoelektrana, industrijskih postrojenja i osobnih vozila reagiraju u zraku. Čestice čiji promjer je manji od  $10.0 \cdot 10^{-6}$  m mogu proći kroz dišni sustav ljudi, te ozbiljno naškoditi zdravlju ljudi (plućne bolesti; srčane bolesti).

Kvaliteta zraka u Kutini za 2015. godinu

Kako bi konkretno razmotrili kvalitetu zraka u Kutini, za primjer smo uzeli samo 2015. godinu. Mjerenja su vršena na gore navedenim postajama, a rezultati su sljedeći:

Tablica 1.: Praćenje kvalitete zraka

Čisti ili neznatno onečišćen zrak	Onečišćen zrak	Onečišćujuća tvar
I kategorija $C < GV$	II kategorija $C > GV$	
K2, K7, DMP		Sumporov dioksid ( $SO_2$ )
K1, K2, K3, K6, K7		Taložna tvar
K1, K2, K3, K5, K6, K7, DMP		Amonijak ( $NH_3$ )
K1, K2, K3, K5, K6, K7, DMP		Dušikov dioksid ( $NO_2$ )
K2, K7, DMP		Sumporovodik ( $H_2S$ )
	DMP	PM10

Tablica 2.: Pojašnjenje praćenja kvalitete zraka

<b>Mjerna postaja</b>	<i>Broj prekoračenja granične vrijednosti (GV) u razdoblju od 1. do 12. mjesec 2015. / Dopušteni broj prekoračenja</i>
K 1 - Dom zdravlja	2 / 7
K 2 - Vatrogasni dom	6 / 7
K 3 - Meteorološki krug	6 / 7
K 5 - Dom športova	1 / 7
K 6 - Husain	3 / 7
K 7 - Krč	0 / 7
<b>UKUPNO</b>	<b>18</b>

Iz prikazanih tablica vidimo kako nije prekoračen broj dopuštenih prekoračenja ispušnih plinova u 2015. godini, odnosno da je kakvoća zraka zadovoljavajuća. Jedina prekoračenja koja su zabilježena jesu ona od strane DMP i to za vrijednost PM<sub>10</sub> čestica, što se ne može dovesti jedino i isključivo u vezu sa industrijom mineralnih gnojiva. Tu u obzir ulazi i promet, grijanje u kućanstvima i dr.

Ovakvi rezultati su nastali isključivo kao rezultat velikih ulaganja sredstava u modernizaciju pogona kojoj je cilj bio i bolja zaštita okoliša.

Petrokemija ima i certifikat ISO 14001 za zaštitu okoliša.

## 5. ZAKLJUČAK

Kroz izradu ovog rada sam zaključio kako je industrija mineralnih gnojiva važan čimbenik u raznim područjima. Gledajući od ekonomskog kao grana industrije sa jednim od najvećih izvoza, socijalnog – tvornica kao poslodavac velikog broja stanovnika Kutine i okolnih mjesta, prehrambenog i dr..

Štetnosti u industriji i uporabi mineralnih gnojiva će uvijek biti, no na nama je da ih svojim razumjevanjem i primjenom raznih propisa svedemo na minimum, pošto jedino gašenjem tvornice možemo u potpunosti otkloniti opasnosti, a to je nedopustivo zbog gore navedenih aspekata.

Opasnosti pri primjeni gnojiva možemo otkloniti njihovim pravilnim korištenjem i edukacijom krajnjih korisnika. Industrijske pak opasnosti umanjujemo educiranjem zaposlenika kako bi pravilno baratali opasnim radnim tvarima, kako bi se pravilno zaštitili osobnim zaštitnim sredstvima, te konstatntim ulaganjima u modernizaciju sustava kao što je to slučaj u tvornici Petrokemija d.d.. Ulaganjima doprinosimo sigurnosti radnika, ali i svih građana kroz regulaciju ispuštanja otrovnih tvari.

## 6. LITERATURA

- [1.] Plavšić, F., Wolf-Čoparda, A., Lovrić, Z.: “Zašto i kako povećati sigurnost pri radu s opasnim kemikalijama”, Priručnik za osobe koje rade s opasnim kemikalijama, O-tisak, Zagreb, 2007., ISBN 978-953-97205-5-9
- [2.] Vukorepa, K., Burger, A., “Sigurnost i osnove zaštite na radu”, <http://hns-cff.hr/>, pristupljeno 25.3.2016.
- [3.] Karoglan Todorović, S.: “Dobra poljoprivredna praksa”, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Zagreb, 2010.
- [4.] Ministarstvo zaštite okoliša i prirode: “Procesi proizvodnje umjetnog gnojiva i čađe”, <http://www.mzoip.hr/>, pristupljeno 25.3.2016.
- [5.] Gugić, J., Duvančić, M., Šuste, M., Grgić, I., Didak, S.: “Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Republici Hrvatskoj”, *Agroeconomia Croatica* 4 (2014.), 1, 32-39
- [6.] Ostroški, Lj.: “Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2015.”, Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Zagreb, 2015., ISSN 1333-3305
- [7.] N.A.: “Gnojiva”, <http://www.enciklopedija.hr/>, pristupljeno 25.3.2016.
- [8.] Seletković, T.: “Petrokemija, Kutina”, <http://www.poslovni.hr/>, pristupljeno 25.3.2016.

## 7. PRILOZI

### 7.1. Popis slika

	Stranica
Slika 1.: Godišnja potrošnja gnojiva u RH.....	7
Slika 2.: Udio aktivnih tvari.....	7
Slika 3.: Shema organizacije Petrokemije d.d. i Grupe Petrokemija .....	8
Slika 4.:Blok shema procesa proizvodnje amonijaka na postrojenju Amonijak 2.....	10
Slika 5.: Procesna shema CO2 stripping procesa proizvodnje uree .....	12
Slika 6.: Shema procesa proizvodnje KAN-1 .....	13
Slika 7.: Shema procesa proizvodnje AN/KAN-2 .....	13
Slika 8.: Shema proizvodnje fosforne kiseline .....	17
Slika 9.: Blok shema postrojenja NPK 1 .....	18
Slika 10.: Blok shema postrojenja NPK 2 .....	20
Slika 11.:Shema obrade vode.....	23
Slika 12.: Godišnja proizvodnja i prodaja.....	26
Slika 13.: Prodaja – domaće tržište i izvoz .....	27
Slika 14.: Mreža mjernih postaja na području Kutine .....	<b>4Error! Bookmark not defined.</b>

## 7.2. Popis tablica

	Stranica
Tablica 1.: Praćenje kvalitete zraka .....	43
Tablica 2.: Pojašnjenje praćenja kvalitete zraka .....	44