

OTPADNE VODE U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Trobić Barić, Ines

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:128:444849>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**



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

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

Ines Trobić Barić

OTPADNE VODE U NAFTNOJ INDUSTRIJI

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2020.

Karlovac University of Applied Sciences

Safety and Protection Department

Professional undergraduate study of Safety and Protection

Ines Trobić Barić

WASTEWATER IN OIL INDUSTRY

Final paper

Karlovac, 2020.

Odjel Sigurnosti i zaštite
Stručni studij sigurnosti i zaštite

Ines Trobić Barić

OTPADNE VODE U NAFTNOJ INDUSTRIJI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr.sc. Igor Peternel,
viši znanstveni suradnik

Karlovac, 2020.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCE
Trg J.J.Strossmayera 9
HR-47000, Karlovac, Croatia
Tel. +385 - (0)47 - 843 - 510
Fax. +385 - (0)47 - 843 – 579



STRUČNI STUDIJ SIGURNOSTI I ZAŠTITE ZAŠTITA NA RADU

KARLOVAC, 2020.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: Ines Trobić Barić

Matični broj: 0416614019

Naslov:

OTPADNE VODE U NAFTNOJ INDUSTRIJI

Opis zadatka:

1. UVOD
2. OTPADNE VODE
3. INDUSTRIJA NAFTE
4. PROIZVODNJA NAFTE I NAFTNIH DERIVATA U RAFINERIJU NAFTE SISAK
5. OTPADNE VODE RAFINERIJE NAFTE RIJEKA I NJIHOV UTJECAJ NA KAKVOĆU MORA RIJEČKOG ZALJEVA
6. ZAKONSKI ZAHTJEVI NA PODRUČJU ZAŠTITE VODA
7. ZAKLJUČAK
8. LITERATURA
9. PRILOZI

Zadatak zadan:
05/2019

Rok predaje rada:
01/2020

Predviđeni datum obrane:
07/2020

Mentor:
Dr. sc. Igor Peternel

Predsjednik ispitnog povjerenstva:
Dr. sc. Zvonimir Matusinović

PREDGOVOR

Ovaj rad nastao je pod mentorstvom profesora dr. sc. Igora Peternela i ovim putem mu se zahvaljujem na ukazanoj pomoći, savjetima i posvećenom vremenu tijekom pisanja završnog rada.

Zahvaljujem se i ostalim profesorima Veleučilišta u Karlovcu na usvajanju novog znanja.

Posebno se zahvaljujem mojoj obitelji koja mi je bila podrška i oslonac tijekom mog školovanja.

SAŽETAK

Sve vode koje su iskorištene za nekakvu namjenu, bilo da je riječ o kućanskim, industrijskim ili poljoprivrednim vodama, potrebno je prikupiti, kao otpadnu vodu, te je na prikladan način obraditi i odvesti u prijemnike bez štetnih posljedica za okoliš i bez narušavanja prirodnog kružnog toka vode.

Otpadne vode zagađuju mora, jezera i podzemne vode čime je ugrožen i opstanak života na Zemlji. One također pospješuju razvoj mikroorganizama koji troše kisik što vodi do gинуuća riba te razvoja patogenih mikroba.

Pojava otpadnih voda onečišćenih uljem započinje prijevozom, preradom i uporabom nafte i njenih produkata. Povećanje proizvodnje i prerade nafte dovodi do porasta količine zauljenih otpadnih voda.

Ključne riječi: *voda, otpadne vode, pročišćavanje, industrija nafte, zagađenje*

SUMMARY

All water used for any purpose, whether domestic, industrial or agricultural, should be collected as waste water and treated appropriately in receivers without adverse environmental effects and without disturbing the natural circulation of water.

Such toxic wastewaters are dangerous for sea, lakes and groundwater, endangering the survival of life on Earth. They also promote the development of oxygen-consuming microorganisms that lead to fish death and the development of pathogenic microbes.

The emergence of oil-contaminated wastewater begins with the transportation, processing and use of oil and its products. An increase in oil production and processing leads to an increase in the amount of oily wastewater.

Key words: *water, wastewater, purification, oil industry, pollution*

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Predmet i cilj rada | 1 |
| 1.2. Izvor podataka i metode prikupljanja..... | 1 |
| 2.1. Karakteristike otpadnih voda | 4 |
| 2.1.1. Karakteristike kućanskih otpadnih voda | 6 |
| 3. INDUSTRIJA NAFTE..... | 12 |
| 3.1. Industrija nafte u Hrvatskoj..... | 14 |
| 3.1.1. Istraživanje i proizvodnja nafte i plina..... | 14 |
| 4.PROIZVODNJA NAFTE I NAFTNIH DERIVATA U RAFINERIJI NAFTE SISAK..... | 17 |
| 4.1. Otpadne vode Rafinerije nafte Sisak..... | 18 |
| 4.2. Obrada otpadnih voda Rafinerije nafte Sisak..... | 19 |
| 5. OTPADNE VODE RAFINERIJE NAFTE RIJEKA I NJIHOV UTJECAJ | 22 |
| NA KAKVOĆU MORA RIJEČKOG ZALJEVA | 22 |
| 5.1. Osnovne karakteristike otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka..... | 25 |
| 5.2. Tehnologija obrade procesnih otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka... | 26 |
| 6. ZAKONSKI ZAHTJEVI NA PODRUČJU ZAŠTITE VODA..... | 35 |
| 6.1. Ciljevi i mjere zaštite vode u Republici Hrvatskoj..... | 37 |
| 7. ZAKLJUČAK..... | 39 |
| 8. LITERATURA..... | 40 |
| 9. PRILOZI | 41 |
| 9.1. POPIS SLIKA | 41 |
| 9.2. POPIS TABLICA..... | 41 |

1. UVOD

1.1. Predmet i cilj rada

Suvremeni svijet nezamisliv je bez energije industrija. Među primarnim oblicima energije najznačajniji su nafta i plin, kapljevita i plinovita smjesa ugljikovodika koje su u stotinu godina potpuno promijenili način života čovjeka, a zatim i samo ljudsko društvo. Nafta predstavlja nezaobilazan čimbenik u suvremenoj ekonomiji i pokretanju gospodarskog rasta o kojem ovisi razvoj ljudskog društva. Zato nafta ima posebno mjesto na svjetskoj sceni i stoga se često naziva „crnim zlatom“.

Bez obzira na veliku važnost, industrijska proizvodnja ima znatan utjecaj na okoliš otpuštanjem štetnih tvari u zrak, tlo i vodu. Naftna industrija predstavlja veće onečišćivače okoliša.

Onečišćenje okoliša posljedica je tehnološke razvijenosti društva u kojem živimo. Intenzivni razvoj industrijske proizvodnje prouzročio je onečišćenje površinskih i podzemnih voda te se stanovništvo suočava s problemima onečišćenja okoliša i sve češćim prijetnjama ljudskom zdravlju. Najprihvatljiviji pristup rješavanju problema jest smanjenje emisija, a kada to nije moguće, potrebno ih je obraditi do razine prihvatljivosti ispuštanja u okoliš. Postavljaju se sve veći zahtjevi u obliku zakonskih propisa o kontroli i obradi pojedinih emisija radi smanjenja njihova utjecaja na okoliš. Stoga su i proizvođači otpadnih voda prisiljeni potražiti učinkovitije i jeftinije tehnologije obrade otpadnih voda koje će biti u skladu s rastućim brojem zakona o zaštiti okoliša.

Predmet ovog rada je utjecaj rafinerija nafte na okoliš. Cilj rada je ukazati na potencijalne opasnosti otpadnih voda rafinerija nafte.

1.2. Izvor podataka i metode prikupljanja

Korišteni su različiti izvori podataka, od stručne literature do interner stranica tematike završnog rada. Ovaj rad se bavi proučavanjem i analiziranjem već postojećih podataka. Kako bi se što detaljnije prikazali podaci, korištene su znanstvene analize, klasifikacije, indukcije, dedukcije i deskripcije.

2. OTPADNE VODE

Gotovo nema osobe koja se barem jedanput nije zabrinula i postavila si pitanje: hoće li u budućnosti imati dovoljno pitke vode i hoće li podzemna voda i nadalje ostati čista?

Suprotno tome vrlo je malo onih koji su se zapitali: a što ćemo s otpadnom vodom koje nastaje sve više?

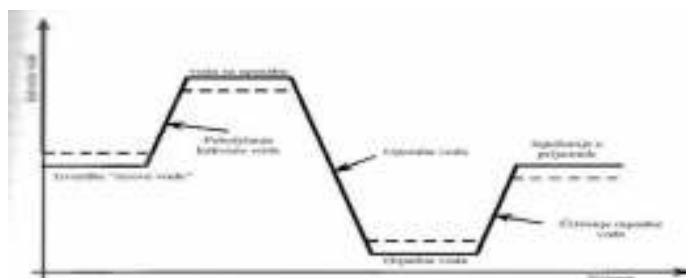
Danas je teško donijeti pravu odluku vezanu za složenu i osjetljivu problematiku voda, a postojećem sustavu vrijednosti profit je jedini kriterij i čini se kako nema nikakve potrebe zaštititi okoliš i ljude. Dugo vremena se kod nas i u svijetu vodno bogatstvo ocjenjivalo prema ukupnoj količini vode te raspoloživom energetske potencijalu. Nakon sve učestalijih incidenata nastalih kao posljedica onečišćenja otpadnim tvarima došlo se do saznanja da je kakvoća vode bitan element za procjenu moguće raspoložive količine od ukupne vodne mase. Za kakvoću voda od posebnog je značaja ispuštanje tekućih i krutih razgradivih otpadnih tvari te unošenje topline, radioaktivnih i nerazgradivih otpadnih tvari. [1]

Otpadne vode su dio hidrološkog ciklusa, odnosno voda koja se uzima kako bi se opskrbito stanovništvo ili za neku drugu namjenu i pomoću sustava odvonje se vraća u prirodu.

Izvor nastanka otpadne vode je važan i o njemu ovisi količina otpadnih tvari i vrsta otpadnih tvari koja se nalazi u određenoj otpadnoj vodi.

Komunalne ili gradske otpadne vode prije ispuštanja u okoliš moraju udovoljiti određenim uvjetima kakvoće kako bi se zaštitila kakvoća prirodnih vodenih sustava. Dolazi do promjene prvotnih fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki utjecajem ljudskog djelovanja, unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari, toplinske energije te drugih uzročnika onečišćenja u količini kojom se mijenjaju svojstva vode u odnosu na njihovu ekološku funkciju i namjensku uporabu. [2]

Zahvati vode mjesta su čovjekove intervencije u hidrološki ciklus. [3] Voda se sve više okreće prema ljudskim potrebama i ljudskim zakonima, a sve manje slijedi zakone hidrološkog ciklusa. To je jedan od razloga zbog kojeg bi za svaki nastanak neravnoteže u prirodi ljudi trebali preuzeti odgovornost. Takva neravnoteža može se ispraviti tako da se upotrijebljenu vodu vrati u hidrološki ciklus, ali sa istom ili barem približno sličnom kakvoćom kakvu je voda imala pri uzimanju.



Slika 1. Promjena kakvoće vode uporabom [3]

Sve vode koje su iskorištene za nekakvu namjenu, bilo da je riječ o kućanskim, industrijskim ili poljoprivrednim vodama, potrebno je prikupiti, kao otpadnu vodu, te je na prikladan način obraditi i odvesti u prijamnike bez štetnih posljedica za okoliš i bez narušavanja prirodnog hidrološkog ciklusa. Prijemnici mogu biti prirodne vode – rijeke, jezera, mora, ali u nekim slučajevima veliki dio otpadne vode moguće je, uz određenu obradu, ponovno koristiti za prvobitne ili neke druge procese. [1]

Sustavi građevina, uređaja, cijevi i kanala kojima se prikupljaju, obrađuju i ispuštaju otpadne vode nazivaju se kanalizacijskim sustavima.

Materijali koji se primjenjuju u kanalizacijskim sustavima moraju zadovoljiti brojne uvjete – od toga da su otporni na različite fizikalno-kemijsko-biokemijske utjecaje otpadnih voda, okoliša u kojemu su smješteni, da ispunjavaju svoju funkciju u sklopu kanalizacijskog sustava ispravno, da svojim sastavom ne remete proces u sustavima za obradu voda, da se relativno lako mogu sanirati u slučaju kvarova i nezgoda, da se mogu što je moguće bolje reciklirati u slučaju prestanka rada pojedinog sustava ili odlagati bez bitnijih utjecaja na okoliš... [1]

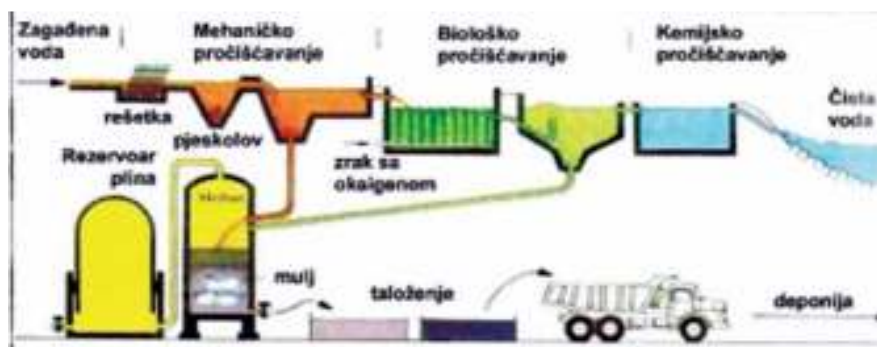
Podjela otpadnih voda:

- kućanske;
- industrijske;
- oborinske.

Može se posebno promatrati i skupina voda koja se odvaja od industrijskih otpadnih voda, a naziva se trećom skupinom otpadnih voda prema podrijetlu:

- poljoprivredne otpadne vode.

Zbog različitog sastava otpadnih voda razlikuju se materijali koji će biti primijenjeni u izgradnji sustava za odvodnju različitih tipova otpadnih voda. [1]



Slika 2. Shema mogućih načina pročišćavanja otpadnih voda [1]

2.1. Karakteristike otpadnih voda

Materijali i oprema u kanalizacijskom sustavu izloženi su različitim utjecajima koji također ovise o brojnim faktorima – npr. poziciji pojedine cjeline u kanalizacijskom sustavu, geografskom položaju, klimatskim uvjetima itd., u kojima se kanalizacijski sustav nalazi.

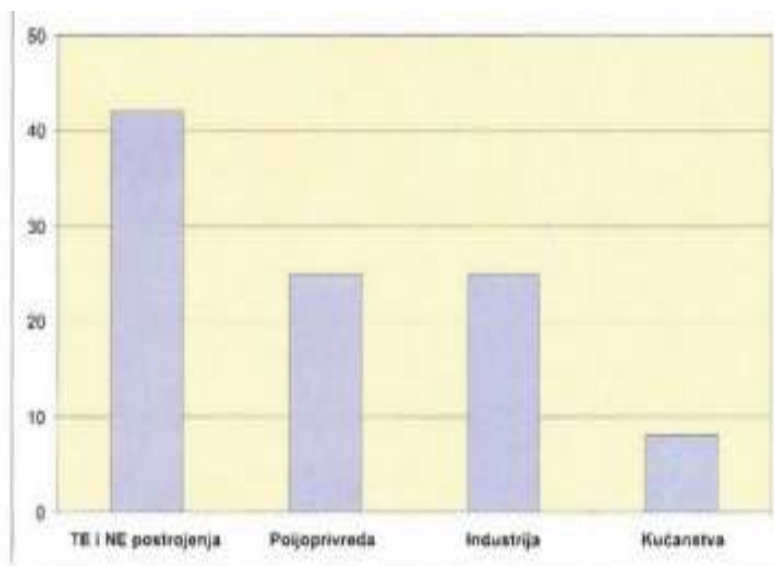
Fizikalni, kemijski i biokemijski sastav otpadnih voda je također ovisan o mnogobrojnim faktorima, između ostaloga i o potrošnji vode po osobi u kućanstvu, topografskim i geografskim uvjetima kanalizacijskog sustava, tipovima industrijskih otpadnih voda i ostalim, tzv. tuđih voda (oborinske, podzemne, drenažne) koje nekontrolirano ulaze u kanalizacijski sustav.

Fizikalne karakteristike otpadnih voda koje utječu na hidrauličko konstruiranje cjevovoda su vrlo slične karakteristikama pitke vode. Međutim, agresivnost takvih voda može bitno odstupati od obične vode. Može doći i do intenzivnog obraštanja stijenci mikroorganizmima, čiji produkti mogu biti korozivni po stijenske sustava, stvaranja anaerobnih uvjeta u sustavu, što pogoduje razvijanju drugih agresivnih tvari, npr. H₂S hidrogen sulfid – sumporovodik, koji je korozivan i na cementnim i metalnim površinama. U kanalizacijski sustav mogu dospjeti i jako lužnate ili jako kisele supstance i također pokrenuti ili ubrzati korozijske procese. Otpadne vode imaju u prosjeku i povišenu temperaturu, tako da se i na taj način ubrzavaju kemijski procesi korozije materijala.

Sustavi za obradu i odvod otpadnih voda mogu biti izvori za različite tipove onečišćenja okoliša – npr. emisije kemikalija, čestica, aerosola, mikroorganizama, neugodnih mirisa pa čak i kao izvor buke – i svaki od njih mora biti kontroliran i održavan unutar zakonski predviđenih granica.

Prosječan udio pojedinih sektora ljudske djelatnosti u nastajanju otpadnih voda kreće se za SAD, a prema tome i za gotovo sve visokorazvijene zapadne zemlje. [1]

Grafikon 1. Udio pojedinog sektora u stvaranju otpadnih voda [1]



2.1.1. Karakteristike kućanskih otpadnih voda

U tu skupinu mogu se svrstati sve vode koje u širem smislu služe za vodoopskrbu stanovništva, odnosno za zadovoljavanje životnih funkcija i sanitarnih potreba. To su u prvom redu otpadne vode koje nastanu pri upotrebi sanitarnih trošila vode u kućanstvima (objektima kolektivnog i individualnog stanovanja), hotelima, uredima, kinima i sl., ali i u objektima industrijskih i drugih proizvodnih pogona gdje također postoje sagrađeni sanitarni čvorovi za radnike. [3]



Slika 3. Postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda za privatnu kuću [4]

Sanitarne otpadne vode opterećene su organskom tvari, pa je njihova osnovna značajka biorazgradivost, tj. razgradnja uz pomoć mikroorganizama razlagača. Biološkom razgradivom tvari u otpadnoj vodi mikroorganizmi se koriste kao hranom, pri čemu se troši kisik. Pokazatelj količine razgradive organske tvari u vodi jest „biokemijska potreba kisika“ (BPK). Za praktične potrebe uveden je pokazatelj „petodnevna biološka potreba kisika“ (BPK₅), koja se odvija pri temperaturi od 20 °C, a izražava se u mg/IO₂.

U sastavu otpadne vode nalaze se i tvari koje ometaju biokemijske postupke razgradnje organske tvari, pa se količina organskih tvari točnije izražava pokazateljem „kemijska potrošnja kisika“ (KPK), i to također u mg/IO₂.

Sastav i koncentracija otpadne tvari u vodi upotrijebljenoj u kućanstvima ovisi o načinu života, klimatskim prilikama, količinama vode kojima se raspolaže u vodoopskrbi stanovništva, o izgrađenosti vodoopskrbnog sustava i dr.

Fekalne otpadne vode u današnje su vrijeme vrlo rijetke, a najčešće se pojavljuju kod izoliranih objekata koji su slabo opskrbljeni tekućom vodom. Iz tog razloga se grade tzv. higijenski suhi zahodi koji služe za odlaganje isključivo urina i fekalija bez ispiranja tekućom vodom. Danas su u svijetu zastupljeni kompostni zahodi koji se realiziraju u ekološki prihvatljivim uvjetima.

Sanitarne otpadne vode razlikuju se od industrijskih otpadnih voda (tehnoloških i rashladnih), iako se veoma često odvede istim kanalima. Sanitarne otpadne vode opterećene su organskom tvari, a prema stupnju biološke razgradnje razlikuju se tri stanja:

- svježa voda – otpadna voda u kojoj biorazgradnja još nije napredovala. Koncentracija otopljenog kisika nije bitno manja od koncentracije u vodovodnoj vodi.
- odstajala voda - voda u kojoj je sadržaj kisika jednak nuli. Kisik je potrošen zbog biološke razgradnje.
- trula voda (septička) – voda u kojoj je biorazgradnja napredovala i teče na anaeroban način (bez prisutnosti kisika).

Pojava trule vode u kanalskom sustavu nastoji se izbjeći zbog toga što ona dovodi do korozije betona i do oštećenja kanalizacijskih objekata. Anaerobnom razgradnjom stvaraju se ugljikov dioksid (CO_2) i sumporovodik (H_2S), koji u vodi dalje oksidira u sumpornu kiselinu (H_2SO_4) i druge korozivne tvari. Ta pojava može se izbjeći većim protokom u kanalu, odnosno većim brzinama kako bi se spriječilo taloženje u kanalskoj mreži.

Sanitarne otpadne vode sadržavaju veoma velik broj mikroorganizama, osobito bakterija i virusa, među kojima se nalaze i patogeni. Njihov broj i vrste u prvom redu ovise o sanitarnim prilikama koje vladaju u području odvodnje.

Temperatura otpadnih voda povišena je u usporedbi s vodovodnom vodom zbog upotrebe tople vode u kupaonicama i kuhinjama te zbog procesa biorazgradnje. Prosječna temperatura otpadnih voda iznosi od 11,6 °C do 20,5 °C. Povišenjem temperature ubrzavaju se biološki procesi razgradnje, čime se otopljeni kisik troši brže i stvara opasnost od truljenja vode u kanalskoj mreži.

Ta je činjenica presudna za ljetne prilike, osobito u toplijim krajevima. Osim značajki koje su nabrojene, sanitarne otpadne vode imaju utjecaja na ekološke i na sanitarne prilike u prijemniku otpadnih voda. Gradske otpadne vode neugledna su izgleda, boje i mirisa, što prouzrokuje dodatno onečišćenje prijemnika u estetskom smislu. [3]

2.1.2. Karakteristike industrijskih otpadnih voda

Industrijski tehnološki procesi međusobno su veoma različiti, pa se i otpadne vode iz pojedinih industrijskih pogona veoma razlikuju po svome sastavu. U načelu te se otpadne vode mogu podijeliti u dvije osnovne skupine:

- biološki razgradive ili kompatibilne vode (npr. prehrambena industrija) koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom
- biološki nerazgradive ili inkompatibilne vode (npr. kemijska ili metalna industrija) koje se prije miješanja s gradskom otpadnom vodom moraju podvrgnuti određenom prethodnom postupku pročišćavanja.

Prije nego što se biološki nerazgradive ili inkompatibilne vode priključe na gradsku kanalsku mrežu, potrebno ih je prethodno pročititi iz sljedećih razloga:

- kako bi se kontrolirale otrovne (toksične) i postojeće tvari koje se gomilaju u živom organizmu i sprječavaju biološku razgradnju
- kako bi se iz otpadnih voda izdvojile eksplozivne, korozivne i zapaljive tvari koje oštećuju kanalizacijske cijevi i objekte
- kako bi se uklonili inhibitori koji onemogućavaju rad uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda. [3]

U praksi industrijske otpadne vode često se dijele i u skupinu onečišćenih voda i skupinu uvjetno čistih voda. Pritom se u uvjetno čiste vode ubrajaju vode koje upotrebom ne pretrpe znatnije promjene u smislu fizikalnih ili kemijskih svojstava, tako da se bez prethodnih procesa obrade mogu uključiti u gradski kanalizacijski sustav ili ispustiti u prijemnik.

Svaka industrijska grana čini specifičan problem po temeljnim sastojcima u otpadnim vodama, a pojedine industrijske otpadne vode mogu sadržavati sastojke koji su otrovni ili teško razgradivi te interferiraju sa živim svijetom okoliša. To su teške kovine, kiseline, lužine, nafta i naftni derivati, masti i mineralna ulja, radioaktivni izotopi, sintetički kemijski spojevi, dakle sastojci koje ne sadržavaju prirodne vode.



Slika 4. Industrijske otpadne vode [5]

Kada se u praksi otpadne vode iz industrijskih pogona na uređaje za pročišćavanje odvođe istim kanalizacijskim sustavom kao i kućanska otpadna voda, tada se opterećenje industrijskim otpadnim vodama izražava „ekvivalentom stanovnika“ (ES) izračunatim prema pokazatelju BPK₅. U Hrvatskoj je prihvaćena vrijednost opterećenja od 60 g BPK₅ po stanovniku na dan. To se najčešće ne podudara sa stvarnim stanjem jer u otpadnim vodama pojedinih industrijskih grana ima tvari koje ometaju biokemijske procese. Zbog toga je bolje da se potrošnja kisika izražava pokazateljem „kemijska potrošnja kisika“ (KPK). [3]

2.1.3. Karakteristike poljoprivrednih otpadnih voda

Oborine ili sustavi za navodnjavanje poljoprivrednog zemljišta ne mogu dovesti točnu količinu vode potrebnu za pojedine agrokulture na pojedinim poljoprivrednim zemljištima. Sva dovedena voda se ne može apsorbirati ili ispariti s mjesta dovođenja nego će se određeni „višak“ vode procijediti u dubinu do podzemnih voda ili otjecati do obližnjih površinskih voda. Taj tzv. višak vode predstavlja poljoprivredne otpadne vode. [1]

Poljoprivredne otpadne vode potrebno je odvesti s mjesta nastajanja, dodatno obraditi i što je više moguće ponovno iskoristiti u sljedećem ciklusu navodnjavanja zemljišta.

Sastav poljoprivrednih otpadnih voda ovisi o primijenjenoj tehnologiji obogaćivanja zemljišta gnojivom, hranjivim tvarima, primijenjenim herbicidima, biocidima, fungicidima i poljoprivrednim kulturama koje se pretežno uzgajaju na određenim područjima. [1]

2.1.4. Oborinske otpadne vode

Oborinske vode tek se uvjetno mogu smatrati čistim vodama, jer one na svome putu ispiru atmosferu i otapaju ili prema površini zemlje prenose sve sastojke koji se na određenom području ispuštaju u atmosferu ili pak pod utjecajem vjetrova dolaze iz drugih znatno udaljenijih krajeva. Primjer za to su tzv. kisele kiše, koje ugrožavaju šume, i tzv. crvene ili žute kiše, koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine čak u Africi. Taj problem u prvom redu valja rješavati kontroliranim ispuštanjem onečišćivača u atmosferu.

Onečišćenje oborinskih voda koje s gradskog područja dotječu u kanalizaciju odnosno u prijemnik ovisi o mnogo činilaca kao što je npr. vrsta površinskog pokrova, intenzivnost i vrsta prometa, utjecaj industrije, trajanje kiše određene jakosti, onečišćenost zračnog bazena, trajanje sušnog razdoblja koje prethodi kiši itd. Koncentracija onečišćenja u oborinskoj vodi mijenja se tijekom trajanja oborine odnosno u procesu formiranog otjecanja. Ustanovljeno je da je u prvom dotoku oborinske vode koncentracija suspendirane tvari i do 10 puta veća nego u završnim fazama otjecanja. Pri jakim i dugotrajnim kišama ta razlika može biti znatno veća, čak i više od 20 puta. S obzirom na biokemijsku potrošnju kisika (BPK) prve rate dotoka su od dva do pet puta opterećenije nego završne.

U skupinu oborinskih voda svrstane su i vode koje potječu od topljenja snijega, koje također poprimaju značajke veoma onečišćenih voda. Posebno su zagađeni oni dotoci koji se pojavljuju pri naglu zatopljivanju, i to u fazama završnog topljenja snijega kada sva nečistoća što se prikupi tijekom razdoblja niskih temperatura dospijeva u kanalizaciju (kao rezultat vlastitih dotoka ili kao posljedica čišćenja ulica). [3]

2.1.5. Procjedne vode

Procjedne vode su podzemne vode, čiste vode, filtrirane tečenjem kroz slojeve tla. Pri rješavanju odvodnje otpadnih voda, često kod objekata na padini brda ili kod dubokih podruma dolazi do procijeđivanja podzemne vode, koja se mora prikupiti posebnim kanalizacijskim sustavom – drenažom – i uključiti u zajednički odvodni sustav. [3]

3. INDUSTRIJA NAFTE

Rafinerije nafte su velika procesna industrijska postrojenja u kojima se iz sirove nafte različitim procesima izdvajaju naftni derivati poput tekućeg plina, mlaznih goriva i ostalih koji su potrebni krajnjim korisnicima. Nafta pravo značenje dobiva u 19. stoljeću kada je 1859. godine, Amerikanac E. L. Drake u Pennsylvaniji izbušio prvu bušotinu, što se uzima kao početak industrijske proizvodnje. Prva velika rafinerija otvorena je u Rumunjskoj, točnije u Ploiesti 1856. godine. U to se doba upotrebljavala isključivo za dobivanje petroleja i kao mast za podmazivanje (kolomast). Najveći svjetski kompleks rafinerija je „Centro de Refinación de Paraguaná“ u Venezueli čiji kapacitet iznosi 956 000 barela na dan. Tek naglim razvitkom automobilske industrije i sve većom potražnjom za naftom, počinju se razvijati tehnologije dobivanja goriva iz nafte, odnosno tehnologije rafiniranja. [6]



Slika 5. Rafinerija nafte u Rijeci [7]

Rafinerije se dijele na:

- najjednostavniji tip – rafinerije koje imaju samo atmosfersku destilaciju, katalitički reforming i proces rafimacije,
- složeni tip rafinerije – rafinerije koje osim postrojenja iz grupe 1. imaju i postrojenja za vakuum-destilaciju (katalitički krekning),
- kompleksne rafinerije – rafinerije koje uključuju i proizvodnju mazivih ulja,
- petrokemijske rafinerije – rafinerije koje obuhvaćaju i petrokemijska postrojenja.

Heinrich rafinerije dijeli na četiri grupe:

1. Hydroskimming rafinerije – najjednostavniji tip rafinerije gdje se benzin dobije miješanjem primarnog benzina, butana;
2. Rafinerije s katalitičkim krekingom – rafinerije koje se grade kada se želi proizvesti veća količina benzina;
3. Rafinerije za duboku konverziju – rafinerije koje omogućavaju veliku fleksibilnost prerade bez obzira na vrstu nafte, međutim troškovi investicija i prerade su vrlo visoki jer proces iziskuje velike količine vodika;
4. Rafinerije za duboku konverziju (hidrokreking-koking) – rafinerije u kojima se koks dobiven kokingom može iskoristiti kao gorivo u industriji, ili se spaljuje u niskokalorični plin, a troškovi proizvodnje su niži nego u ostalim tipovima rafinerija. [6]

Financiranje u sferi rafiniranja uvelike ovisi o ponudi i potražnji. Cijena produkta rafiniranja ovisi o nizu faktora poput ekonomije (globalne, lokalne), vremenskih uvjeta, vrijednosti (rastu, padu) dionica naftnih kompanija i drugih kompanija u naftnoj industriji. Cijena dionica ovisi o potražnji, određenim odlukama vlasti i akcijama OPEC-a. OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) je udruženje država izvoznika nafte koje kontrolira cijenu i količinu nafte koja će se proizvesti. Države članice OPEC-a su Alžir, Indonezija, Iran, Irak, Kuvajt, Libija, Nigerija, Katar, Saudijska Arabija, Ujedinjeni Arapski Emirati i Venezuela.

Budući da je izvoz nafte najznačajniji dio gospodarstva tih država, održavaju se minimalno dva sastanka godišnje na kojima se određuje optimalna količina proizvodnje. Svih 11 članica OPEC-a proizvodi oko 40% ukupne svjetske proizvodnje nafte, a u potvrđenim zalihama ima $\frac{3}{4}$ ukupno potvrđenih zaliha u svijetu. [6]

3.1. Industrija nafte u Hrvatskoj

INA je osnovana 1. siječnja 1964. spajanjem Naftaplina Zagreb, Rafinerije nafte Rijeka i Rafinerije nafte Sisak. Prvih dana djeluje pod nazivom Kombinat nafte i plina, a 31. prosinca iste godine dobiva današnje ime.

Danas je INA srednje velika europska naftna kompanija s vodećom ulogom u naftnom poslovanju u Hrvatskoj te značajnom ulogom u regiji u području istraživanja, razrade i proizvodnje nafte i plina, preradi nafte te distribuciji nafte i naftnih derivata. Upravlja dvjema rafinerijama, u Rijeci i Sisku, i mrežom od 439 benzinskih postaja. [8]

3.1.1. Istraživanje i proizvodnja nafte i plina

Djelatnost Istraživanje i proizvodnja nafte i plina bavi se istraživanjem, razradom i proizvodnjom nafte i prirodnog plina u Hrvatskoj i inozemstvu. Intenzivnije istraživanje i proizvodnja nafte i plina u Hrvatskoj započeli su nakon Drugog svjetskog rata, a nekadašnji INA Naftaplin, koji je sinonim za otkrića brojnih naftnih i plinskih polja, osnovan je davne 1952. godine. Do sada je INA bila uključena u mnoge aktivnosti istraživanja i proizvodnje u Hrvatskoj i 20 država u inozemstvu, od kojih je trenutačno prisutna u Angoli i Egiptu.

U više od 60 godina postojanja opremljeno je i pušteno u rad 45 naftnih i 30 plinskih polja, izgrađeno oko 4500 istražnih i razradnih bušotina ukupne dubine oko sedam milijuna metara, oko 1200 proizvodnih naftnih bušotina te naftaških objekata i postrojenja. Do današnjih dana, Naftaplinova proizvodnja činila je između 50 i 60 posto domaće proizvodnje ukupne primarne energije. [9]

3.1.2. Aktivnosti u Hrvatskoj

INA je snažno posvećena svojim istraživačkim i proizvodnim aktivnostima u Hrvatskoj i trenutačno je jedina kompanija koja raspolaže potrebnom opremom, iskustvom, znanjem i projektima koji mogu ubrzati istražne aktivnosti u Hrvatskoj.

Od 2010. do danas izbušene su 34 bušotine, otkrivena tri kopnena naftna polja i jedno manje plinsko polje na moru i potvrđeno je plinsko-kondenzatno polje na granici Hrvatske i Mađarske. U 2016. godini u Međimurju su privedena dva plinska polja, a treće se privelo 2017. godine. INA je u posljednjih par godina svojim aktivnostima i ulaganjima u nove tehnologije uspjela povećati proizvodnju na domaćim eksploatacijskim poljima i time preokrenula trend prirodnog opadanja proizvodnje.

Na sjevernom Jadranu prisutni su još od 90.-ih godina prošlog stoljeća, a proizvodnja je započela 1998. godine. Istraživačke aktivnosti na ugovornim područjima Sjeverni Jadran i Aiza Laura odvijaju se u suradnji s talijanskom naftnom kompanijom Eni putem zajedničke operative kompanije INAgip. Također na sjevernom Jadranu, kroz suradnju s talijanskom kompanijom Edison putem zajedničke kompanije operative kompanije Edina, eksploatira se plin iz plinskog polja Izabela. [9]

3.1.3. Sigurnost platformi u Jadranu

INA je svjesna svih potencijalnih rizika u svom poslovanju te u svakom dijelu provođenja svojih aktivnosti ima vrlo razrađen sustav zaštite zdravlja, sigurnosti i okoliša. Na platformama nije bilo nikakvih incidenata, a svaka je opremljena brojnim automatskim sigurnosnim sustavima kontrole koji u slučaju bilo koje nepravilnosti zaustavljaju aktivnosti. Te aktivnosti ne mogu se ponovno pokrenuti sve dok se ne detektira i otkloni uzrok.

Sigurnost ljudi, zaštita okoliša i zaštita postrojenja prioritet su kompanije te se sve aktivnosti kontinuirano nadziru i provode u skladu sa ZZSO standardima.

Od samog početka gradnje postrojenja vodi se velika briga o sustavima zaštite sukladno svim nacionalnim i međunarodnim normama i propisima koji se koriste u naftnoj industriji. Glede bušotinskog i sabirno transportnog sustava ugrađuje se sigurnosno-procesno blokadni sustav koji se automatski aktivira kod pojave bilo kojeg procesnog poremećaja/incidenta i zatvara bušotine, dio procesnog postrojenja ili platformu u cijelosti. Nadalje, ugrađuju se sustavi za obradu i skupljanje otpadnih voda koje se prije kontakta s morem temeljito pročišćavaju ispod razina propisanih nacionalnom i međunarodnom zakonskom regulativom.

Sukladno svim dosadašnjim analizama utjecaja na okoliš i provedenim ispitivanjima dokazano je da platforma nema negativan utjecaj na okoliš. [9]



Slika 6. Naftna platforma [10]

4. PROIZVODNJA NAFTE I NAFTNIH DERIVATA U RAFINERIJI NAFTE SISAK

Rafinerija nafte Sisak je smještena u Sisačko-moslavačkoj županiji u gradu Sisku. Prostire se u južnoj industrijskoj zoni na 3-4 km uz desnu obalu Kupe kod ušća u Savu. Samim tim je jasno da se većina otpadnih voda iz rafinerije ispušta i završava u rijekama Kupi i Savi. Rafinerija nafte Sisak je kompleksna rafinerija namijenjena za preradu domaće i uvozne nafte. Sastoji se od nekoliko kombiniranih postrojenja te velikog skladišnog prostora. Veći je dio rafinerije izgrađen 70-tih godina 20. stoljeća te je nebrigom i neulaganjem dosta zastario, pa samim tim predstavlja potencijalno veliku ekološku opasnost iako se to unazad desetak godina pokušava promijeniti restrukturiranjem i modernizacijom pogona i proizvodnje nafte i naftnih derivata. Rafinerija nafte Sisak godišnje preradi 700 000 t nafte i proizvede derivate koji se prodaju na domaćem i inozemnom tržištu.

Nafta je po svom sastavu veoma složena smjesa različitih ugljikovodika, pa se njezin sastav najbolje prikazuje približnim masenim udjelima elemenata koji sačinjavaju ugljik (83-87%), vodik (11-15%), sumpor (0-0.5%), dušik (0-2%) i kisik (0-2%). Nafta je nastala iz ostataka biljaka i životinja koje su postojale prije nekoliko stotina milijuna godina u vodi.

Proces se odvijao u nekoliko faza:

- taloženju ostatka na dnu oceana koje je tijekom vremena prekrpio pijesak i mulj;
- nastanak plina i sirove nafte uslijed djelovanja ogromnih pritisaka i visokih temperatura.

Proces prerade nafte počinje istraživanjem i to geološkim i geofizičkim, područja potencijalno bogato naftom od strane znanstvenika i inženjera, ako se utvrdi postojanje nafte, koja se nalazi zbijena u sitnim porama između stijena pod vrlo velikim pritiskom, buši se eksploatacijska bušotina kroz debele slojeve pijeska, mulja i stijena iz koje se vrši crpljenje iste te transportom do rafinerije za preradu. Transport se može vršiti tankerima, cisternama, željezničkim putem,

odnosno cestovnim te naftovodima što je ujedno i najjeftinija opcija. Velik problem prilikom bušenja i transporta je mogućnost istjecanja nafte u okoliš. Nove tehnologije su doprinijele povećanju preciznosti kod pronalaženja, a to je rezultiralo manjim brojem bušotina. Nafta transportirana u rafinerijama sadržava vodu, soli, sumporne spojeve, kiseline i neke nečistoće. Kako ovi elementi izazivaju koroziju i ostale negativne efekte na postrojenje, nastoje se ukloniti. Voda se uklanja na način da se s dna spremnika u kojem se nalazi nafta, ispušta vodom jer se nafta, pošto je lakša od vode, nataložila na površini. Drugi način je dodavanje emulgatora pri čemu se soli uklanjaju dodavanjem visoko zagrijane vode u tok nafte, a zagrijana voda otapa soli koji se talože na dnu.

Procesi koji se odvijaju u većini rafinerija nafte i u rafineriji nafte Sisak su:

- destilacija,
- alkilacija,
- hidrodosulfurizacija,
- izomerizacija,
- katalitički reforming,
- proces Blending. [11]

4.1. Otpadne vode Rafinerije nafte Sisak

Zbrinjavanje otpadnih voda je ozbiljan problem današnjeg društva. Zaštita voda od onečišćavanja provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi, životinja i biljaka, zaštite okoliša, te omogućavanja neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene. Gotovo 30% industrijskih otpadnih voda ispušta se izravno u prijamnik, prirodni kao rijeke ili sustave javne odvodnje, bez pročišćavanja, ali to u rafineriji nafte Sisak nije slučaj. Rafinerijske otpadne vode nisu puštene u okoliš prije prethodnog pročišćavanja. Obvezno je u sklopu naftnih postrojenja izgraditi uređaje za obradu otpadnih voda. Na svakih milijun tona prerađene nafte rafinerije stvaraju od 0,1-5 milijuna tona otpadne vode ovisno o vrsti rafinerije. Rafinerija nafte Sisak je prema podacima iz 2014. godine ispustila u prijemnik ukupno 2.777.977 m³ obrađene otpadne vode. [11]

4.2. Obrada otpadnih voda Rafinerije nafte Sisak

Otpadne vode rafinerije nafte obrađuju se na četiri postojeća uređaja za pročišćavanje. U starom dijelu na centralnom uređaju za obradu otpadnih voda kapaciteta 180 m³/h, a preostale količine obrađuju se isključivo mehaničkim postupkom na separatoru 4 u količini od 50-120 m³/h. Na postrojenju KP-6 izgrađen je odvojeni kanalizacijski sustav, a oborinsko-zauljene vode se obrađuju kroz tri komore API separatora KP-6, te ispuštaju u rijeku Savu.

Tablica 1. Analitička kontrola kvalitete izlaznog toka vode [11]

| | GODINA IZGRADNJE | TIP OBRADE | MAX. KAPACITET | REALNO | PRERADA | ZADOVOLJENJE ZAKONSKIH P. |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Separator 4 | 1954. | mehanički | 1000 m ³ /h | 50-120 m ³ /h | 4000 000 m ³ /h | NE |
| Centralni uređaj | 1973. | mehanički, kemijski i biološki | 180 m ³ /h | 150-180 m ³ /h | cca. 1,3 mil. m ³ /h | DA |
| API-KP-6 Separator (oborina) | 1979. | mehanički | 400 m ³ /h | 100-400 m ³ /h | cca. 1 mil. m ³ /h | Uvjetno |
| API-KP-6 Separator (tehnološki) | 1979. | mehanički | 400 m ³ /h | 100-150 m ³ /h | cca. 1 mil. m ³ /h | Uvjetno |
| Separator Dorade | 2004. | mehanički | 1800 m ³ /h | Diskontinuirano | 120 000 m ³ /h | Uvjetno |

Od 2007. godine oborinske vode se koriste kao sirova ili rashladna voda za rafinerijske procese.

Prikupljene tehnološke otpadne vode mehanički se pročišćavaju na odvojenom API separatoru, a zatim odvođe prema centralnom uređaju za obradu otpadnih voda te tamo obrađuju cjelovitom kemijsko-biološkom obradom zajedno s otpadnim vodama starog dijela rafinerije (KP-2, KP-4, KP-5).



Slika 7. Centralni uređaj za obradu otpadnih voda OV-4 [11]

Prema vodopravnoj dozvoli potrebno je svakodnevno voditi analitičku kontrolu kvalitete izlaznog toka vode. Uzorak se uzima na „slapištu“ svaka dva sata tijekom cijelog dana te se na taj način dobiva kompozitni uzorak koji se analizira u kontrolno-analitičkom laboratoriju, a rezultati analiza se zapisuju u knjizi „Dnevna kontrola uređaja za obradu otpadnih voda separatora“. Analiziraju se KPK, ulje, suspendirana tvar, fenoli i temperatura. Iz svih danih podataka može se zaključiti kako je 2014. zahvaćeno više vode za tehnološke i sanitarne potrebe u odnosu na 2013. godinu (6,78%), a gubitak vode je smanjen za 57,4%, što je rezultat učinjenih zahvata na sustavima vode. Na ispustu (1) su u 2014. zabilježene povišene vrijednosti svih polutanata. Osim toga na ispustu (2) bile su povišene vrijednosti mineralnih ulja i fenola, a na ispustu (4) lako hlapivih aromatskih ugljikovodika. Hrvatska je zemlja koja je bogata pitkom vodom i gotovo sva njena voda dolazi iz podzemnih izvora. Čak je i u zakonu istaknuto kako uporaba podzemnih voda u svrhu pića, sanitarija i protupožarne zaštite ima prednost nad svim drugim svrhama. Nastavi li se pravilno gospodariti vodom, Hrvatsku bi trebala zaobići kriza koja će se neminovno u jednom trenutku izbiti u svijetu nastavimo li se putanjom stavljanja interesa pojedinaca i skupina ispred interesa javnosti. [11]

4.3. Kakvoća rijeke Save

Da bi se usporedilo kako otpadne vode rafinerije nafte Sisak utječu na rijeku Savu, koja je najviše pogođena ispuštanjem otpadnih voda rafinerije jer ispusti koji idu u rijeku Kupu nemaju neki utjecaj na nju zbog toga što se nalaze oko kilometar od ušća Kupe u Savu, uspoređuje se kakvoća vode sa uzrokovanih postaja:

- Sava, Lukavec; nizvodno od utoka Kupe
- Sava, Galdovo, uzvodno od utoka Kupe

Također se uzima prosječna analiza otpadnih voda rafinerije nafte Sisak – KP-6 za veljaču 2010. godine.

Tablica 2. Prosječna analiza otpadnih voda Rafinerije nafte Sisak – KP-6 [11]

| 2010. god | | | | | |
|---------------------|-------|--------|-----------------------|--------|-------------|
| PARAMETAR (mg/l) | KPK | ULJA | SUSPEDNIRANE TVARI | FENOLI | TEMPERATURA |
| | 125 | 30 | 35 | 0,5 | 30°- 40° |
| Sava, Galdovo | 4,95 | <0,005 | 12,9 | <0,003 | 13,4 |
| Sava, Lukavec | 5,3 | <0,005 | 10,7 | <0,003 | 14,5 |
| RNS | 27,63 | 1,21 | 3,7 | 0,09 | 18 |

Iz podataka je vidljivo da su ispuštene obrađene otpadne vode iz rafinerije nafte Sisak u zakonskim okvirima, a Sava nizvodno od rafinerije nema značajnijih promjena. [11]

5. OTPADNE VODE RAFINERIJE NAFTE RIJEKA I NJIHOV UTJECAJ NA KAKVOĆU MORA RIJEČKOG ZALJEVA

Provedeno je istraživanje zbog određivanja utjecaja otpadnih voda Rafinerije Nafte na kakvoću mora Riječkog zaljeva, što je učinjeno prikazom i komentarima rezultata određivanja niza pokazatelja kakvoće otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka i procjenom utjecaja tih parametara na kakvoću mora Riječkog zaljeva.

Onečišćenje obalnog mora ispuštanjem industrijskih otpadnih voda može rezultirati:

- povećanjem koncentracije policikličnih ugljikovodika i kloriranih organskih spojeva koji su utvrđeni kao mutagene i kancerogene tvari;
- povećanjem koncentracije spojeva teških metala koji nisu ili su slabo biorazgradivi, a lancem prehrane akumuliraju se u morskim organizmima;
- eutrofikacijom (i značajnim povećanjem koncentracije fitoplanktona);
- promjenom kvalitativnog i kvantitativnog sastava riba i ostalih organizama u moru.

Primarna produkcija ovisi o količinama raspoloživih hranjivih tvari otopljenih u morskoj vodi. Tu se ubrajaju spojevi dušika, fosfora, koji mogu ograničiti rast fitoplanktona. Veće količine spomenutih hranjivih tvari u plićim područjima (kao što je more Riječkog zaljeva) uzrokovat će eutrofikaciju mora.

Iz ekoloških i ekonomskih razloga nužno je poboljšati tehnička rješenja obrade i sustava za ispuštanje otpadnih voda primorskih naselja, tako da se u kombinaciji s drugim mjerama zaštite obalnog mora spriječe negativne pojave koje uzrokuje eutrofikacija. Otpadne vode, dolaskom u more putem podmorskog ispusta – raspršivanjem, mogu imati različiti utjecaj na prihvatni sustav. U ekonomskom smislu utjecaj će biti povoljan ako je lokacija ispusta na otvorenome moru te ako je osiguran visoki stupanj razrjeđenja i stalna izmjena s relativno čistim vodama otvorenoga mora.

Nepovoljan utjecaj pojavit će se kod zatvorenih ili poluzatvorenih prihvatnih sustava ograničenoga volumena, kada je slaba dinamika morske vode, a relativno velika količina otpadne vode, odnosno veliki donos hranjivih tvari. U ovakvim slučajevima moguća je pojava eutrofikacije i kod manjeg donosa hranjivih tvari, ako se znatnije smanji dinamika izmjene morske vode zbog neuobičajenih meteoroloških prilika.

Kod poluzatvorenih obalnih voda treba posebno razmatrati ukupnu količinu otpadne vode te brzinu izmjene morske vode u toku jedne godine. Kod poluzatvorenih prihvatnih sustava su za pojavu eutrofikacije odgovorne hranjive soli, pa je u ovakvim slučajevima potrebno izvršiti analizu donosa hranjivih tvari (fosfora, dušika) i utvrditi godišnju količinu njihova unosa u akvatorij prijemnika. Na temelju hidrografskih istraživanja treba odrediti brzinu izmjene vodene mase i raspodjelu koncentracije hranjivih soli u prijemniku. Briga o kvaliteti morske vode zbog onečišćenja se povećava. Morska voda je izložena stalnom onečišćavanju dotokom iz rijeka. Pošto je većina izvora smještena na obali, morska voda se najprije onečišćuje u obalnoj zoni, posebice u zaljevima i ušćima. Međutim, ta se zona sve više koristi u rekreativne svrhe te za ribolov i uzgajanje riba. Stoga postoji sukob interesa; s jedne strane postoji ispuštanje otpadnih voda u more, a s druge strane raste potreba za rekreacijom i uzgojem ribe uz obalu.

U procesu pridruživanja Europskoj uniji, Republika Hrvatska je prilagodila zakone i propise kako bi zadovoljila propisane standardne Europske unije. Stoga su i zakoni, vezani na zauljene otpadne vode, usklađeni s direktivama Unije. Prema Zakonu o vodama (NN 153/09) i Zakonu o izmjenama i dopunama zakona o vodama (NN 130/11, NN 56/13), pravne i fizičke osobe, koje pri obavljanju gospodarske ili druge poslovne djelatnosti unose, ispuštaju ili odlažu opasne ili druge onečišćujuće tvari u vode, dužne su te količine i sastav tvari, prije ispuštanja, uskladiti s izdanom vodopravnom dozvolom, odnosno s maksimalno dozvoljenim koncentracijama za pojedine potencijalno opasne tvari. [12]

Pojava otpadnih voda onečišćenih uljem započinje prijevozom, preradom i uporabom nafte i njenih produkata. Zauljene vode uključuju tehnološke vode koje sadrže naftu i njene derivate te druge spojeve iz procesa prerade nafte. Povećanje proizvodnje i prerade nafte dovodi do porasta količine zauljenih otpadnih voda.

Prisustvo ulja ima nepovoljan utjecaj na sve dijelove ekosustava. Specifikacije prezentirane u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) i Uredbi o opasnim tvarima u vodama (NN 137/08) definiraju dopuštene koncentracije ulja i drugih onečišćujućih tvari u vodi. Prije ispuštanja otpadnih voda potrebno je provesti postupak uklanjanja ulja. Druge tehnološke mogućnosti za zaštitu prirodnih voda od onečišćenja uljem uključuju promjenu tehnološkoga procesa bez korištenja vode, razvijanje sustava bez istjecanja ili bez otpadnih voda u pojedinim industrijskim procesima. Negativan utjecaj zauljenih otpadnih voda ovisi o kemijskoj strukturi ulja koja određuje njihovu otrovnost i učinak na organizme u vodi.

Industrijski tehnološki procesi međusobno su veoma različiti pa se i pripadne otpadne vode razlikuju po sastavu. Prema biorazgradivosti, otpadne vode se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine:

- biološki razgradive (npr. pročišćene vode iz nekih prehrambenih industrija) mogu se uvjetno miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom;
- biološki sporo razgradive, odnosno inkompatibilne vode (npr. iz kemijske ili metalne industrije) moraju se prije miješanja s gradskom otpadnom vodom podvrgnuti odgovarajućem predtretmanu.

Svaka industrijska grana predstavlja specifičan problem, suglasno sastojcima u otpadnim vodama, jer one mogu sadržavati tvari koje su otrovne ili teško razgradive te utječu na živi svijet u okolišu. To su teške kovine, kiseline, lužine, nafta i naftni derivati, masti i mineralna ulja, radioaktivni izotopi, sintetički kemijski spojevi, odnosno sastojci koji se ne nalaze u prirodnim vodama. [12]

5.1. Osnovne karakteristike otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka

Rafinerija nafte Rijeka svrstava se u rafinerije s dubokom konverzijom, što ima za posljedicu povećani sadržaj sulfida, merkaptana i amonijaka u procesnim otpadnim vodama. Pod procesnim otpadnim vodama podrazumijevaju se tokovi otpadnih voda koji imaju povišene koncentracije ugljikovodika, otopljenih organskih ili anorganskih komponenti.

Općenito razlikujemo tri glavna tipa procesnih otpadnih voda: sulfidne, lužnate i zauljene.

Sulfidne otpadne vode karakterizira povišen sadržaj sulfida i amonijaka te organske tvari. Sadržaj sulfida i amonijaka iznosi 100 mg/l do nekoliko postotaka, dok je sadržaj organskoga opterećenja, izražen kroz KPK vrijednost, od 0,4 do 1,5 g/l. Organsko opterećenje potiče uglavnom od fenolnih spojeva. Lužnate otpadne vode su istrošene lužine koje izlaze iz tzv. Merox procesa za obradu plina i benzina. Izlazna lužina je zasićena sulfidima, merkaptanima i amonijakom, dok je u slučajevima obrade krekiranih benzina u njima moguć i visok sadržaj fenola.

Zauljene otpadne vode sadrže relativno nisku koncentraciju organskih tvari (KPK ispod 100 mg/l), a opterećene su ugljikovodicima.

U Tablici 3 prikazuje se ukupni protok vode kroz rafinerijski ispust u 2010., 2011. i 2012. godini, a sastav ispuštene vode, tj. usporedba prosječnih godišnjih koncentracija ispuštenih onečišćujućih tvari i zagađivala u more iz Rafinerije nafte Rijeka (RNR) s maksimalno dozvoljenim koncentracijama prema Vodopravnoj dozvoli za RNR je prikazan u Tablici 4. [12]

Tablica 3. Ukupni protok vode kroz rafinerijski ispust 2010., 2011. i 2012. godini [9]

| ISPUST OBRAĐENE OTPADNE VODE | 2010. (m ³) | 2011. (m ³) | 2012. (m ³) |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Ukupno | 1 235 471,0 | 1 483 510,0 | 1 475 244,0 |

Tablica 4. Usporedba prosječnih godišnjih koncentracija ispuštenih onečišćujućih tvari i zagađivala u more iz Rafinerije nafte Rijeka s maksimalno dozvoljenim koncentracijama prema Vodopravnoj dozvoli za RNR [9]

| ONEČIŠĆUJUĆA TVAR | DOZVOLJENA KONCENTRACIJA PREMA VODOPRAVNOJ DOZVOLI (mg/l) | PROSJEČNA KONCENTRACIJA U 2010. (mg/l) | PROSJEČNA KONCENTRACIJA U 2011. (mg/l) | PROSJEČNA KONCENTRACIJA U 2012. (mg/l) |
|--|---|--|--|--|
| Mineralna ulja | praćenje | 0,61 | 2,26 | 1,02 |
| Cijanidi | 0,5 | 0,01 | 0,07 | 0,01 |
| Fenoli | 0,1 | 0,01 | 0,02 | 0 |
| Sulfidi | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |
| Suspendirane tvari | 35 | 8,69 | 32,77 | 5,83 |
| KPK (mg/lO ₂) | 125 | 50,55 | 108,83 | 38,58 |
| BPK ₅ (mg/lO ₂) | 25 | 5,27 | 25 | 6,42 |
| Amonijak | praćenje | 29,5 | 29,46 | 6,72 |
| Nitriti | praćenje | 0,59 | 0,02 | 1,81 |
| Nitrati | praćenje | 7,05 | 1,37 | 3,38 |
| Ukupni dušik | 10 | 39,56 | 36,36 | 14,09 |
| Ukupni fosfor | 2 | 0,49 | 0,66 | 0,46 |
| Bakar | 0,5 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| Cink | 2 | 0,13 | 0,21 | 0,1 |
| Ukupni org. ugljik | 30 | 22,13 | 27,44 | 10,95 |

5.2. Tehnologija obrade procesnih otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka

Tehnologija obrade otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka može se podijeliti na :

- predobradu;
- primarnu obradu;
- sekundarnu obradu;
- tercijarnu obradu.

Predobradom se prilagođava sastav pojedinih parametara u otpadnim vodama kako bi se omogućilo kasnije učinkovitije pročišćavanje prije njihova ispuštanja u more. Sekundarnom obradom otpadnih voda odstranjuje se njihovo organsko opterećenje. Nakon sekundarne obrade pročišćena otpadna voda smije se ispuštati u more kroz podmorski ispust, uz odgovarajuću disperziju, kako bi se postiglo zadovoljavajuće razrjeđenje. Tercijarnom (biološkom) obradom organske se tvari iz otpadnih voda, uz pomoć mikroorganizama, pretvaraju u biomasu ili plinove.

Sustav za obradu otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka sastoji se od sljedećih postupaka:

1. Transporta otpadne vode (kanalizacijska mreža),
2. Predobrade u okviru FCC² i HDS/MDC² postrojenja (striperi otpadnih voda),
3. Predobrade sulfidnih voda u okviru POOV (striper otpadnih voda),
4. Predobrade otpadnih lužina (kemijska oksidacija sa vodikovim peroksidom),
5. Mehaničke obrade za procesnu vodu (API separator),
6. Mehaničke obrade za oborinsku vodu (API separator),
7. Fizikalno kemijske obrade (flokulator),
8. Fizikalne obrade (flotator),
9. Biološke obrade (produžena aeracija, nitrifikacija, denitrifikacija),
10. Dispozicija vode (dubinski ispust),
11. Sekcija za obradu muljeva (reciklaža u slop sustav).

Tablica 5. Tehnike za pročišćavanje otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka [12]

| STUPANJ PROČIŠĆAVANJA | TIP OBRADE | TVAR KOJA SE ODSTRANJUJE |
|-----------------------|---|--|
| Predobrada | striperi | sulfidi, amonijak, merkaptani, lakohlapljivi fenoli |
| | oksidacija (s H ₂ O ₂ , ozonom ili tekućim kisikom) | sulfidi, amonijak, merkaptani, lakohlapljivi fenoli |
| Primarna obrada | neutralizacija | pH |
| | fizikalna obrada (API separatori) | ugljikovodici, suspendiranje tvari |
| Sekundarna obrada | flokulacija | ugljikovodici, suspendiranje tvari |
| | flotacija | ugljikovodici, suspendiranje tvari |
| | aerobna razgradnja | KPK, BPK ₅ , TOC, fenoli, H ₂ S, merkaptani, HCN |
| Tercijarna obrada | 1. produžena aeracija | KPK, BPK ₅ , TOC, fenoli, H ₂ S, merkaptani, HCN |
| | 2. nitrifikacija | NH ₃ , HCN, amini |
| | 3. denitrifikacija | nitriti, nitriti, KPK, BPK ₅ |

U Rafineriji nafte Rijeka se u procesu predobrade sulfidna voda obrađuje stripiranjem s vodenom parom (u radu su dva stripera otpadnih voda; jedan u okviru postrojenja FCC-a, a drugi u okviru MHC/HDS postrojenja). Sulfidna voda iz postrojenja termičkog krekiranja, HDS-a, atmosferske destilacije i katalitičkog reformiranja obrađuje se u kontinuiranom režimu rada, stripiranjem s vodenom parom na centralnom striperu otpadnih voda.

Nakon stripiranja, otpadna voda se uključuje u glavni tok obrade ispuštanjem u tzv. zauljenu kanalizaciju.

Otpadna lužina se obrađuje oksidacijom s vodikovim peroksidom ili se kontrolirano ispušta direktno u glavni tok. Nakon uključanja u glavni tok obrade lužina se neutralizira sulfatnom kiselinom. Zajednički tok svih otpadnih voda iz rafinerijskih procesa obrađuje se fizikalnom obradom na tzv. API separatoru, što predstavlja primarni dio obrade. Nakon API separatora otpadne vode obrađuju se flokulacijom, flotacijom i aeracijom u sekundarnom procesu obrade. Tercijarna obrada (biološka) obuhvaća postupke produžene aeracije (uključujući nitrifikaciju) i denitrifikacije.

Biološkom obradom otpadnih voda odstranjuju se otopljene organske i anorganske tvari. Organske otopljene tvari, koje se odstranjuju iz otpadne vode rafinerije, su fenoli i organski spojevi dušika i sumpora (merkaptani), dok su anorganske tvari sulfidi, cijanidi i amonijak. Odstranjivanje navedenih tvari vrši se mikrobiološkom oksidacijom, pomoću bakterija, do sljedećih konačnih produkata:

- fenoli se oksidiraju do ugljikovog dioksida,
- organski spojevi dušika se oksidiraju do nitrata preko međustupnja u vidu amonijaka i nitrita,
- merkaptani se oksidiraju do sulfata preko međustupnja u vidu sulfonata,
- sulfidi se oksidiraju do sulfata,
- cijanidi se oksidiraju do nitrata (preko međustupnja u vidu amonijaka) i ugljikovog dioksida,
- amonijak se oksidira do nitrata preko međustupnja, odnosno, nitrata.

Karakteristični pokazatelji kakvoće (odnosno štetnosti) otpadnih voda iz rafinerijskih procesa su sljedeći: temperatura, pH vrijednost, kemijski utrošak kisika (KPK), biološki utrošak kisika u pet dana (BPK₅), ukupni organski ugljik (TOC), ukupne suspendirane tvari, fenoli, ugljikovodici, ukupni dušik, ukupni fosfor, amonijak, sulfidi, merkaptani, cijanidi, kloridi, sulfati, željezo, cink, bakar i vanadij. [12]

5.3. Utjecaj povećanog unosa dušika na more riječkog zaljeva

Ukupni dušik sastoji se od organskog dušika, amonijaka i dušikovitih soli. Od navedenih spojeva najznačajniji utjecaj imaju dušikove soli (nitriti i nitrati) koje imaju ulogu hranjivih tvari, te njihovim ispuštanjem može doći do porasta biomase u morskom ekosustavu (prvenstveno fitoplanktona i algi pričvršćenih na dno). Porast biomase fitoplanktona može ograničiti dostupnost svjetla ostalim organizmima te dovesti, uslijed bakterijske razgradnje, do niskog sadržaja kisika u moru, pomora organizama pri dnu i time značajnih posljedica po strukturu i funkciju ekoloških sustava. U mnogim obalnim ekosustavima su brzine primarne proizvodnje ograničene opskrbom fosfora i dušika u dostupnoj formi (primarno nitrati i amonijak). Povećanjem dostupnosti dušika može porasti brzina primarne proizvodnje fitoplanktona. Povećani unos dušika, uz fosfor, vodi k eutrofikaciji i s njome povezanim štetnim ekološkim promjenama. Promjene podrazumijevaju hipoksiju (zone sa malim količinama kisika), anoksiju (zone bez kisika), alteracije u strukturi zajednice, degradaciju kvalitete staništa, smanjenje bioraznolikosti te povećanu učestalost pojavljivanja i cvjetanja algi. Unos fosfora i dušika predstavlja jedan od najvećih problema onečišćenja u obalnim vodama i jedan od najvećih prijetnji ekološkom integritetu tih sustava. Dušik, koji dospjeva u zaljev površinskim ili podzemnim vodama, djeluje kao gnojivo i potiče stvaranje nepoželjnih algi u vodi. Često se alge smjeste na dno gdje guše školjke i druge organizme. Razgradnja algi izaziva nestajanje kisika, pomor riba i pojavljivanje neugodnih mirisa. Plivanje i plovidba mogu također biti otežani.

Ako se nastavi trend povećanog unosa kisika u more, kvaliteta mora može biti znatno smanjena.

Hoće li onečišćujuća tvar, koja izlazi iz nekog ispusta, uzrokovati eutrofikaciju ovisi o koncentraciji te tvari na ispustu, ukupnom protoku vode tog ispusta i o mjeri u kojoj izvor onečišćenja doprinosi onečišćenju morske vode nekog područja.

Podatci u tablici 3, tablici 4 i tablici 6 prikazuju koliko ispust Rafinerije nafte Rijeka, obzirom na dušik, predstavlja dominantnog potencijalnog uzročnika eutrofikacije mora Riječkoga zaljeva.

Tablica 6. Godišnje opterećenje ukupnim dušikom i fosforom u tgod-1 po slivnim područjima za vodotoke, komunalne i industrijske vode za 2000. godinu

[12]

| SLIV | VODOTOCI | KOMUNALNE VODE | | INDUSTRIJSKE VODE | | SVEUKUPNO (t god ⁻¹) | | |
|--------------------|--------------|----------------|-------------|-------------------|------------|-------------------------------------|--------------|-------------|
| | | N | P | N | P | N | P | |
| Istarski | 607 | 26 | 818 | 53 | 49 | 5 | 1474 | 84 |
| Primorsko-goranski | 262 | 7 | 769 | 147 | 146 | 0 | 1177 | 154 |
| Dalmatinski | 12684 | 786 | 1143 | 93 | 16 | < 1 | 13843 | 880 |
| UKUPNO | 13553 | 819 | 2730 | 293 | 211 | 6 | 16494 | 1118 |

Poznavanje unosa hranjivih soli i njegove promjenjivosti vrlo je važno za razumijevanje biogeokemijskih ciklusa u moru kao i za upravljanje okolišem. Na temelju mjerenja njihovih koncentracija u rijekama, te na području ulaza ispusta kanalizacijskih sustava u more, procijenjen je ukupni unos dušika i fosfora uz hrvatsku obalu i zbirno prikazan u Tablici 6.

Približna prosječna godišnja koncentracija ukupnog dušika iz ispusta je 30,00 mg/l (približna prosječna godišnja vrijednost izmjerenih vrijednosti u 2010., 2011. i 2012. godini na ispustu Rafinerije nafte Rijeka, prikazanih u Tablici 4, a ukupan godišnji protok vode iz ispusta (približna prosječna godišnja vrijednost izmjerenih vrijednosti u 2010., 2011. i 2012. godini, prikazanih u Tablici 3) iznosi 1 398 075 m³/god. Godišnje se ispušta približno 41,94 t dušika iz rafinerijskog ispusta, što u usporedbi s ukupnom godišnjom količinom kisika, koji ulazi u more Riječkoga zaljeva, od 1177 t/god (prema mjerenjima prikazanim u Tablici 6 vezanim za Primorsko-goransku županiju), čini 3,56 % ukupne godišnje količine dušika koji se ulijeva u Riječki zaljev.

Iako ukupna godišnja koncentracija dušika ispuštenog iz Rafinerije nafte Rijeka u godinama 2010., 2011. i 2012. (Tablica 4) prelazi maksimalnu dozvoljenu koncentraciju prema Vodopravnoj dozvoli, zbog navedene usporedbe procjene udjela unosa dušika u more Riječkoga zaljeva iz ispusta u odnosu na ukupan godišnji unos dušika vodotocima i putem svih otpadnih voda, Rafinerija nafte Rijeka nije značajan uzročnik eutrofikacije izazvane dušikom. [12]

5.4. Utjecaj povećanog unosa fosfora na more riječkoga zaljeva

Ukupna godišnja koncentracija fosfora, ispuštenoga iz ispusta Rafinerije nafte Rijeka u godinama 2010., 2011. i 2012. (Tablica 4), ne prelazi maksimalne dozvoljene koncentracije određene Vodopravnom dozvolom. Međutim, dosadašnja istraživanja pokazala su da je fosfor moguća ograničavajuća tvar za rast i razvoj nekih vrsta fitoplanktona mora Riječkoga zaljeva.

Hrvatski dio Jadranskog mora je po svojoj prirodi oligotrofan, gdje je u prirodnim uvjetima primarna produktivnost uvjetovana niskom koncentracijom hranjivih tvari. Vrlo kompleksne i varijabilne termohaline osobine u obalnim vodama Jadranskog mora su u direktnoj vezi s izmjenom topline između atmosfere i morske površine, dotokom slatke vode, podzemnim izvorima i oborinama, dinamikom cirkulacije i izmjenom različitih vodenih masa. Unos hranjivih tvari se u posljednjih nekoliko desetljeća dramatično povećao zbog intenzivne urbanizacije obalnih područja. Slatkovodni dotoci, otpadne vode i oborine značajno utječu na koncentraciju hranjivih tvari u površinskim vodama obalnih područja. Hidrografske i hidrodinamičke osobine obalnih mora ovise o sezonskim meteorološkim karakteristikama i o mjeri u kojoj na more utječe opskrba slatkom vodom.

Kroz Tablicu 3, Tablicu 4 i Tablicu 6 napravljena je procjena predstavlja li ispust Rafinerije nafte Rijeka, obzirim na fosfor, potencijalnog uzročnika eutrofikacije mora Riječkog zaljeva.

Približna prosječna godišnja koncentracija fosfora koji izlazi iz ispusta Rafinerije nafte Rijeka je 0,54 mg/l (približno prosječna godišnja vrijednost izmjerenih vrijednosti u 2010., 2011. i 2012. godini, prikazanih u Tablici 4), a ukupan godišnji protok vode iz ispusta (približna prosječna godišnja vrijednost izmjerenih vrijednosti u 2010., 2011. i 2012. godini, prikazanih u Tablici 3) iznosi 1 398 075 m³/god.

Godišnje se ispušta približno 0,76 t fosfora iz ispusta, što u usporedbi s ukupnom godišnjom količinom fosfora, koji ulazi u more Riječkoga zaljeva, od 154 t (prema procjenama prikazanim u Tablici (6)) vezanim uz Primorsko-goransku županiju) čini 0,49 % ukupne godišnje količine fosfora koji se ulijeva u Riječki zaljev.

Može se zaključiti da je udio fosfora, koji se otpadnom vodom rafinerije unosi u more Riječkog zaljeva, vrlo mali u odnosu na ukupnu količinu fosfora koja dotječe vodotocima i otpadnim vodama. Ukupne godišnje koncentracije fosfora ispuštenoga iz ispusta Rafinerije nafte Rijeka u godinama 2010., 2011. i 2012. ne prelaze maksimalne dozvoljene koncentracije određene Vodopravnom dozvolom, a gore navedena usporedba pokazuje da ona nije potencijalni uzročnik eutrofikacije izazvane fosforom. [12]

5.5. Analize i procjene utjecaja ispuštenih otpadnih voda na kakvoću mora

Utjecaj ispuštanja otpadnih voda u more Riječkoga zaljeva može se procijeniti nakon što se učini razvidnim područje oko ispusta koje je zahvaćeno povišenim koncentracijama onečišćujućih tvari ili zagađivala. Područje povišenih koncentracija može se izračunati modelima koji se simuliraju na računalu. Prije svega, valja odrediti polje gibanja vodenih masa pomoću jednog od hidrodinamičkih modela. Zatim se to polje na numeričkoj mreži koristi kao „pogon“ za model širenja tvari iz izvora kroz morsku vodu. Međutim, kako hidrodinamički, tako i modeli širenja otopljene tvari zahtijevaju parametre koje valja odrediti mjerenjem.

Srećom, u Riječkom zaljevu su nužna mjerenja već obavljena, tako da je bilo moguće rekonstruirati strujno polje i polje koncentracija ukupnoga fosfora.

Rezultati pokazuju da se najveće koncentracije ukupnoga fosfora nalaze uz obalu od Preluka do Bakarskog zaljeva, uz dominantan doprinos iz komunalnih voda grada Rijeke, zatim uz obalu od Voloskoga do Opatije, a najmanje povišene koncentracije se mogu naći uz obalu otoka Krka. Precizne simulacije širenja tvari u more su jedini pokazatelji koji omogućavaju izradu adekvatnog praćenja dosega ispusta u more.

Temelj rezultata istraživanja, provedenih u okviru Projekta zaštite onečišćenja voda u priobalnom području IBRD 7226/HR (Projek IBRD 7226/HR 2009.), te rezultata drugih dosadašnjih i postojećih projekata, definirana su obalna područja hrvatskog djela Jadranskog mora u kojemu se pojavljuju intenzivnija onečišćenja ili zagađenja. U tim je područjima uočeno neznatno povećanje, stanje trofije ekosustava u granicama koje za sada ne predstavljaju znatniji problem. Jedno od tih područja je Riječki zaljev i međutočno područje.

U programu monitoringa Projekta zaštite od onečišćenja voda u priobalnom području mjereni su parametri: temperatura, salinitet, morske struje, prozirnost i boja mora, otopljeni kisik, pH, hranjive soli (amonijak, nitriti, nitrati, ortofosfati, ortosilikati, ukupni fosfor, ukupni dušik), biomasa i sastav fitoplanktona (klorofil-a), broj bakterijskih stanica (direktno brojanje), sanitarni indikatori. Međutim, numerički su modelirane morske struje, temperatura, salinitet, gustoća mora, otopljeni kisik, fekalni streptokoki i fekalni koliformi.

U provedbi nastavka istraživanja bilo bi potrebno provesti modeliranje s proširenim skupom parametara koji bi uključivao amonijak, nitrite, nitrate, ortofosfate i klorofil-a, koji su također referentni za procjenu stanja mora. U projektu su za procjenu trofičkog stupnja priobalnog područja istočne obale Jadranskoga mora korištena mjerenja biomase fitoplanktona (izražena kroz koncentraciju klorofil-a), kao izravan odgovor na unos hranjivih soli, broja heterotrofnih bakterija i zasićenja otopljenim kisikom kao neizravnim odgovorima na proces eutrofikacije, te trofičkim indeksom (TRIX). Na području Rijeke su izmjerene koncentracije klorofil-a iznad 1 µg/l, maksimalne vrijednosti broja heterotrofnih bakterija oko $1,6 \cdot 10^6$ stanica/ml (brojnost bakterija niža od vrijednosti $1 \cdot 10^6$ stanica/ml su tipične za oligotrofna mora), u pridnenom sloju su prosječne vrijednosti zasićenja kisikom bile između 80 i 85 %, a trofički indeks je iznosio oko 5,2 (Projek IBRD 7226/HR 2009.). Mjerenja koncentracija hranjivih soli Riječkoga zaljeva i međutočnoga područja obavljena su u okviru Projekta IBRD u 2007. i 2008. godini.

Zbog slatkovodnoga donosa s kopna, u listopadu 2007. godine izmjerene su malo povišene koncentracije anorganskog dušika na ušću Rječine, u ožujku 2008. godine su koncentracije hranjivih soli u površinskom sloju oko ušća rijeka i do tri puta više nego u prethodnome razdoblju. U lipnju 2008. godine su koncentracije svih hranjivih soli niže, uz porast ukupnoga anorganskog dušika i ortosilikata na crikveničkom području (Projekt IBRD 7226/HR 2009.) [12]

6. ZAKONSKI ZAHTJEVI NA PODRUČJU ZAŠTITE VODA

Zakonska regulativa RH, regulira prava i obveze svakog pojedinog korisnika vodnog dobra, obzirom na njegov utjecaj na vodne resurse. U cilju sustavne zaštite voda od onečišćenja od strane Hrvatskih voda izdaju se Vodopravne dozvole. Vodopravnim dozvolama za ispuštanje otpadnih voda u prijamnike definira se obim i kakvoća otpadnih voda te definiraju uvjeti ispuštanja, pročišćavanja te nadzora.

U slučaju odstupanja od propisanih uvjeta, izdaje se privremeni dokument Dozvolbeni nalog. Nalog propisuje koje mjere treba poduzeti korisnik vodnog dobra da se stanje uskladi s odgovarajućim propisom. Vodopravna dozvola se izdaje na ograničeni vremenski rok, najčešće na razdoblje od 5 godina. Dok se ne donesu granične vrijednosti emisija otpadnih voda za naftnu industriju primjenjivat će se vrijednosti iz tablice 7. [11]

Tablica 7. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u tehnološkim otpadnim vodama i referentne metode ispitivanja [11]

| POKAZATELJI I MJERNE JEDINICE | GRANIČNE VRIJEDNOSTI | | REFERENTNE METODE SPITIVANJA |
|--|----------------------|--------------------------|---|
| | POVRŠINSKE VODE | SUSTAV JAVNE ODVODNJE | |
| FIZIKALNO KEMIJSKI POKAZATELJI | | | |
| 1 pH | 6,5-9,0 | 6,5-9,5 | HRN ISO 10523:1998 |
| 2 Temperatura °C | 30 | 40 | SM |
| 3 ΔT ne više od °C | 3 | 3 | |
| 4 Boja | bez | - | HRN EN ISO 7887:2001 |
| 5 Miris | bez | - | HRN EN 1622:2002 |
| 6 Taložive tvari ml/h | 0,5 | 10 | SM |
| 7 Suspendirana tvar mg/l | 35 | - | HRN ISO 11923:1998 |
| BIOLOŠKI POKAZATELJI | | | |
| 8 Toksičnost (na dafnije) G | 3 | - | HRN EN ISO 6341:2000 |
| ORGANSKI POKAZATELJI | | | |
| 9 BPK ₅ mgO ₂ /l | 25 | vidi članak 4. | HRN EN 1899-1:2004 |
| 10 KPK ₅ mgO ₂ /l | 125 | vidi članak 4. | HRN ISO 6060:2003 HRN ISO 15705:2003 |
| 11 Ukupni organski ugljik (UDU) mgC/l | 30 | - | HRN EN 1484:2002 |
| 12 Teško topljive lipofilne tvari (ukupna ulja i masti) mg/l | 20 | 100 | SM |
| 13 Mineralna ulja mg/l | 10 | 30 | HRN EN ISO 9377-2:2002 |
| 14 Lakohlapljivi aromatski ugljikovodici mg/l | 0,1 | 1,0 | SM |
| 15 Adsorbilni organski halogeni mg/l | 0,5 | 0,5 | HRN EN 1485:2002 |
| 16 Lakohlapljivi klorirani ugljikovodici mgCl/l | 0,1 | 1,0 | HRN EN ISO 10301:2002 |
| 17 Fenoli mg/l | 0,1 | 10,00 | HRN ISO 6439:1998 |
| 18 Detergenti, anionski mg/l | 1 | 10,00 | HRN EN 903:2002 |
| 19 Detergenti, neionski mg/l | 1 | 10,00 | HRN ISO 7875-2:1998 |
| 20 Detergenti, kationski mg/l | 0,2 | 2,0 | Nema standardne metode |
| ANORGANSKI POKAZATELJI | | | |
| 21 Aluminij mg/l | 3,0 | - | HRN ISO 10566:1998 HRN ISO 12020:1998 HRN ISO 15586:2003 HRN EN ISO 11885:1998 ISO 17294-2:2003 |
| 22 Arsen mg/l | 0,1 | 0,1 | HRN EN ISO 11969:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 23 Bakar mg/l | 0,5 | 0,5 | HRN ISO 8288:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 24 Barij mg/l | 5 | 5 | HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 25 Bor mg/l | 1,0 | 10,0 | ISO 17294-2:2003 |
| 26 Cink mg/l | 2 | 2 | HRN ISO 8288:1998 ISO 17294-2:2003 |
| 27 Kadmij mg/l | 0,1 | 0,1 | HRN ISO 8288:1998 HRN EN ISO 5961:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 28 Kobalt mg/l | 1 | 1 | HRN ISO 8288:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 29 Kositar mg/l | 2 | 2,0 | HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 30 Krom, ukupni mg/l | 0,5 | 0,5 | HRN N 1233:1998 ISO 17294-2:2003 |
| 31 Krom (VI) mg/l | 0,1 | 0,1 | HRN ISO 11083:1998 |
| 32 Mangan mg/l | 2,0 | 4,0 | HRN ISO 6333:2001 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 33 Nikal mg/l | 0,5 | 0,5 | HRN ISO 8288:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 34 Olovo mg/l | 0,5 | 0,5 | HRN ISO 8288:1998 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 35 Selen mg/l | 0,02 | 0,1 | HRN ISO 9965:2001 HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 36 Srebro mg/l | 0,1 | 0,1 | HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 37 Željezo mg/l | 2 | - | HRN ISO 6332:2001 HRN ISO 15586:2003 |
| 38 Živa mg/l | 0,01 | 0,01 | HRN N 12338:2002 HRN EN 1483:1998 |
| 39 Vanadij mg/l | 0,05 | 0,1 | HRN ISO 15586:2003 ISO 17294-2:2003 |
| 40 Fluoridi, otopljeni mg/l | 10,0 | 20,0 | HRN ISO 10359-1:1998 HRN N ISO 10304-1:1998 |
| 41 Sulfiti mg/l | 1 | 10 | SM |
| 42 Sulfidi, otopljeni mg/l | 0,1 | 1,0 | HRN ISO 10530:1998 HRN ISO 13358:1998 |
| 43 Sulfati mg/l | 250 | vidi članak 4. | HRN EN ISO 10304-2:1998 |
| 44 Kloridi mg/l | - | vidi članak 4. | HRN ISO 9297:1998 HRN ISO 10304-2:1998 |
| 45 Fosfor, ukupni mgP/l | 2 (1 - jezera) | vidi članak 4. | HRN ISO 6878:2001 |
| 46 Klor, slobodni Cl ₂ mg/l | 0,2 | 0,5 | HRN EN ISO 7393-1:2001 HRN EN ISO 7393-2:2001 HRN EN ISO 7393-3:2001 |

Na osnovu karakteristike otpadne vode izračunava se tzv. koeficijent K_1 koji je proporcionalan onečišćenju i koji u principu povećava iznos. Istodobno, pravilnik uključuje i stupanj obrade otpadnih voda kroz koeficijent K_2 , tako da se primjerice mehaničkom obradom ne postiže smanjenje, dok se uz instaliranu biološku obradu iznos naknade smanjuje trostruko.

Tablica 8. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda za rafineriju nafte Sisak [11]

| | | | |
|-----------------------------|------------------|------------|---|
| 47. Klor ukupni Cl_2 mg/l | 0,5 | 1,0 | HRN EN ISO 7393-1:2001 HRN EN ISO 7393-2:2001 HRN EN ISO 7393-3:2001 |
| 48. Ortofosfati mg P/l | 1,0 (0,5 jezera) | - | HRN ISO 6878:2001 |
| 49. Dušik ukupni mg N/l | 10 | vidi čl. 4 | HRN ISO 5663:2001 + (NO ₂ -N+NO ₃ -N) HRN EN ISO 11905-1:2001 EN 12260:2003 |
| 50. Amonij mg N/l | 10 | - | HRN ISO 5664:1998 HRN ISO 71 50-1:1998 |
| 51. Nitriti mg N/l | 1 | 10 | HRN EN 26777:1998 |
| 52. Nitrati mg N/l | 2,0 | - | HRN ISO 7890-1:1998 HRN ISO 7890-3:1998 |
| 53. Cijanidi ukupni mg/l | 0,5 | 1,0 | HRN ISO 6703-1:1998 |
| 54. Cijanidi slobodni mg/l | 0,1 | 0,1 | HRN ISO 6703-2:2001 |

6.1. Ciljevi i mjere zaštite vode u Republici Hrvatskoj

U Republici Hrvatskoj je prihvaćen niz zakonskih propisa, koji uređuju zaštitu kakvoće vode, a najvažniji su:

- Zakon o zaštiti okoliša, NN 82/94;
- Zakon o vodama, NN 107/95;
- Uredba o klasifikaciji voda, NN 77/98;
- Uredba o opasnim tvarima u vodama, NN 78,98;
- Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99;
- Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, NN 40/99;
- Uredba o procjeni utjecaja na okoliš, NN 59/00. [13]

Ciljevi i mjere zaštite voda u Republici Hrvatskoj su:

- sačuvati još danas čiste vode kao jedine rezerve vode za piće,
- sanirati ili otkloniti onečišćenja koja ugrožavaju vodu za piće na postojećim ili planiranim izvorištima voda,
- očuvati kakvoću voda i mora provođenjem i održavanjem mjera zaštite i kontrolom rada izgrađenih objekata i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda,
- ostvariti održiv razvoj u kojem će racionalno korištenje prirodnih resursa osigurati očuvanje njihove kakvoće, te zdravih ljudi,
- izvore ili uzroke onečišćenja treba uklanjati, sprječavati, odnosno smanjivati na mjestu njihovog nastanka,
- težiti izgradnji centralnih uređaja za zajedničko pročišćavanje gradskih i industrijskih otpadnih voda,
- poticati građenje pojedinačnih uređaja za prikupljanje otpadnih voda tamo gdje nema tehničkog ili ekonomskog opravdanja za izgradnju zajedničkog sustava odvodnje s centralnim uređajem,
- prednost gradnje uskladiti s gospodarskim mogućnostima,
- dati prednost mjerama zaštite kojima se postižu veći učinci zdravstvene i ekološke dobrobiti. [13]

7. ZAKLJUČAK

Onečišćenje okoliša posljedica je tehnološke razvijenosti društva u kojem živimo. Porastom čovječanstva raste potreba da se proširuju poduzeća, tvrtke i industrije. Intenzivni razvoj industrijske proizvodnje prouzročio je onečišćenje površinskih i podzemnih voda te se stanovništvo suočava s problemima onečišćenja okoliša i sve češćim prijetnjama ljudskom zdravlju.

Otpadne vode prije ispuštanja u okoliš moraju se svesti na maksimalne dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom. Kako bi ljudska zajednica opstala, potrebno je zaštititi postojeće zalihe vode i poboljšati već postojeće onečišćene vode. Problem pročišćavanja voda potrebno je što prije riješiti jer je podzemna voda, koja je osnovni izvor života, zagađena do alarmantnih granica. Voda je obnovljiva, ali se mora spriječiti daljnje nekontrolirano zagađivanje kako bi se sačuvala postojeće rezerve pitke vode. To ćemo poduzeti provođenjem Zakona o vodama i drugih pravilnika koji govore o reguliranju tog problema.

Građani su svjesni važnosti rafinerija za preradu nafte i naftovodnog sustava kojim se ona distribuira, ali ne može im se zamjeriti strah koji izražavaju zbog mogućih onečišćenja zraka, voda i tla. Strah građana donekle proizlazi i zbog slabog poznavanja dotične materije. Najbolje bi rješenje bila bolja komunikacija lokalnog stanovništva s mjerodavnima u sustavu proizvodnje i distribucije nafte.

Neminovno je da rad rafinerije u Sisku i Rijeci utječe na okoliš i kvalitetu života građana onečišćenjem zraka i vode, ali također je vidljivo da INA d.d. kao vlasnik rafinerije nafte poduzima odlučne mjere da se postojeće onečišćenje svede na najmanju moguću mjeru.

8. LITERATURA

- [1.] Jurac, Z. : Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, (2009.), ISBN: 978-953-7343-24-8
- [2.] Državni plan za zaštitu voda, NN, 8/99, 1999.
- [3.] Tušar, B. : Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o. Zagreb, (2009.), ISBN:978-953-6970-65-0
- [4.] https://www.google.com/search?q=ku%C4%87anske+otpadne+vode&sxsrf=ACYBGNR-S8Vhvl1ca9fynVPWReSXJwy9bQ:1575395108753&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiQ29mOhJrmAhXH5KQKHbUyBtQQ_AUoAXoECAwQAw&biw=1536&bih=754#imgrc=44TVwC2UzIXWVM – pristupljeno 10.09.2019.
- [5.] <https://panopticum.hr/nalaz-istrazivanja-otpadnih-voda-u-svijetu/> - pristupljeno 10.09.2019.
- [6.] Cerić, E. : Crude Oil, processes and products, IBO d.o.o., Sarajevo, (2012.), ISBN: 978-9958-9173-4-9
- [7.] <https://www.fiuman.hr/rafinerija-nafte-rijeka-upozorava-na-mogucnost-pojacane-buke-i-dimljenja-sve-do-uskrasa/> - pristupljeno 30.11.2019.
- [8.] <https://www.ina.hr/o-kompaniji/povijest/24> – pristupljeno 30.11.2019.
- [9.] <https://www.ina.hr/o-kompaniji/temeljne-djelatnosti/istrazivanje-i-proizvodnja-nafte-i-plina/28> – pristupljeno 30.11.2019.
- [10.] <https://www.zarada.ba/rad-na-naftnoj-platformi-kolika-je-zarada/> - pristupljeno 30.11.2019.
- [11.] <https://repozitorij.vuka.hr/islandora/object/vuka%3A606> – pristupljeno 30.11.2019.
- [12.] https://www.voda.hr/sites/default/files/pdf_clanka/hv_86_2013_311-320_mrsahaber-et-al.pdf – pristupljeno 30.11.2019.
- [5.] Tušar, B. : Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatia knjiga, Zagreb, (2004.), ISBN: 953-6321-34-3

9. PRILOZI

9.1. POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1. Promjena kakvoće vode uporabom [3] | 3 |
| Slika 2. Shema mogućih načina pročišćavanja otpadnih voda [1] | 4 |
| Slika 3. Postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda za privatnu kuću [4]..... | 6 |
| Slika 4. Industrijske otpadne vode [5]..... | 9 |
| Slika 5. Rafinerija nafte u Rijeci [7]..... | 12 |
| Slika 6. Naftna platforma [10] | 16 |
| Slika 7. Centralni uređaj za obradu otpadnih voda OV-4 [11]..... | 19 |

9.2. POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Analitička kontrola kvalitete izlaznog toka vode [11] | 19 |
| Tablica 2. Prosječna analiza otpadnih voda Rafinerije nafte Sisak – KP-6 [11] | 21 |
| Tablica 3. Ukupni protok vode kroz rafinerijski ispušt 2010., 2011. i 2012. godini [9] | 25 |
| Tablica 4. Usporedba prosječnih godišnjih koncentracija ispuštenih onečišćujućih tvari i zagađivala u more iz Rafinerije nafte Rijeka s maksimalno dozvoljenim koncentracijama prema Vodopravnoj dozvoli za RNR [9]..... | 26 |
| Tablica 5. Tehnike za pročišćavanje otpadnih voda Rafinerije nafte Rijeka [12] | 27 |
| Tablica 6. Godišnje opterećenje ukupnim dušikom i fosforom u tgod-1 po slivnim područjima za vodotoke, komunalne i industrijske vode za 2000. godinu [12] | 30 |
| Tablica 7. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u tehnološkim otpadnim vodama i referentne metode ispitivanja [11] | 36 |
| Tablica 8. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda za rafineriju nafte Sisak [11] | 37 |

9.3. POPIS GRAFIKONA

| | |
|--|---|
| Grafikon 1. Udio pojedinog sektora u stvaranju otpadnih voda [1] | 5 |
|--|---|