

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Melita Šivak

**TEHNIKE SMANJIVANJA ŠTETNIH EMISIJA IZ
RAFINERIJA NAFTE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Ante Jukić, docent

Članovi ispitne komisije:

dr. sc. Ante Jukić, docent

dr. sc. Igor Sutlović, docent

dr. sc. Elvira Vidović, viši asistent

Zagreb, rujan 2008.

Zahvaljujem :

Dr. sc. Anti Jukiću , svome mentoru , na ukazanoj pomoći u izradi ovog rada , te na stalnom razumijevanju

Dr. sc. Elviri Vidović , viši asistent, na pomoći i korisnim savjetima

Posebne zahvale mojoj obitelji na potpori i strpljenju , te na svemu što su mi pružili tijekom studija.

SAŽETAK

Rafinerije nafte danas se suočavaju s nesigurnošću opskrbe i visokim, stalno rastućim cijenama sirovine, strogim zakonodavstvom o utjecaju na okoliš i svojstvima proizvoda, kao i jakom konkurencijom. Svi ovi čimbenici potiču ih na snižavanje operativnih troškova gdje god je to izvedivo, i razmatranje ulaganja u tehnološka poboljšanja postojećih postrojenja, kao i izgradnju novih. Pri tome je temeljni cilj proizvodnja većeg udjela i obima vrlo čistih goriva. Stroži propisi o zaštiti okoliša, s ograničenjima udjela aromatskih ugljikovodika (posebice benzena) i sumpora u gorivima, te ispuštanja NO_x i CO_2 tijekom rafinerijske preradbe uzrokuju nužnost odabira između više raspoloživih tehnologija te nadopunu i izgradnju novih pogona nužnih za dobivanje proizvoda traženih svojstava i održiv rad rafinerija. Također, potreba za obradom težih frakcija nafte značajno povećava potražnju za vodikom. Ta rastuća potražnja zahtijeva od rafinerija investiranje u nove pogone za proizvodnju vodika, uzimajući u obzir i tehnologije uklanjanja i zbrinjavanja nastalog CO_2 .

U ovom radu razmatra se široko područje tehnika za kontrolu emisija u zrak rafinerija nafte, mogućnosti i učinak, troškovi, te prednosti i nedostaci njihova uvođenja i rada. Cilj je omogućiti uvid te izbor najbolje raspoložive tehnike za željeno smanjenje štetnih emisija CO_2 , SO_2 , NO_x , hlapljivih organskih spojeva i krutih čestica u zrak u rafinerijama nafte. Dodatno se razmatra i stanje u Hrvatskoj industriji preradbe nafte, s navedenog gledišta.

KLJUČNE RIJEČI

rafinerija nafte, emisije u zrak, najbolje raspoložive tehnike (BAT), nadzor i praćenje, CO_2 , SO_2 , NO_x , hlapljive organske tvari (VOCs), krute čestice

ABSTRACT

Today, oil refineries are facing with inconsistent supply and permamety growing of already high prices of crude, also with strict environmental and products quality laws as well as with strong competition. All this factors force them to lower operational costs, where it is possible, and taking into consideration the investment to technological improvement of existing plants, or even the construction of the new ones. At the same time the goal is to produce larger amounts of highly pure fuels. More strict regulations concerning environmental protection, with limiting contents of aromatic hydrocarbons (particularly benzene) and sulphur in fuels, and emissions of NO_x and CO₂, cause the necessity of choice between different available technologies, retrofitting and construction of new plants, necessary for the production of desirable products and refineries sustainability. Furthermore, the need for the processing of heavy oil fractions, immensely magnifies the demand for the hydrogen. That growing demand requires from refineries investment in new plants for the production of hydrogen, also considering the technologies for removal and management of created CO₂.

This paper analyzes the wide range of methods for the control of the emissions in the air from oil refineries, possibilities and effect, costs, and advantages and disadvantages of their installation and work. The goal is to provide organized preview and selection of the best available technique for desired reduction of harmful emissions from oil refineries in the air. In addition, the situation of oil processing industry in Croatia is discussed.

KEY WORDS

oil refinery, emissions in air, best available techniques (BAT), control and monitoring, CO₂, SO₂, NO_x, volatile organic compounds (VOCs), solid particles

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KONCEPT NAJBOLJE RASPOLOŽIVE TEHNIKE	3
3. KRATKI OPIS RAFINERIJE NAFTE	5
3.1. Procesi i proizvodi rafinerije	5
3.2. Vrste rafinerija nafte	7
3.3. Širenje tehnologija za pročišćavanje	9
4. PRAĆENJE EMISIJA RAFINERIJE NAFTE	10
5. EMISIJE U ZRAK U RAFINERIJAMA NAFTE	12
5.1. Glavni onečišćivači zraka	14
5.2. Izvori onečišćivača	14
6. UGLJIKOV DIOKSID (CO₂)	16
6.1. Izvori i emisija CO ₂	16
6.2. Mogućnosti kontrole emisije CO ₂	17
6.3. Smjernice i ograničenja za smanjenje CO ₂	17
6.4. Tehnologije u razvitku za smanjenje CO ₂	18
7. SUMPOROV DIOKSID (SO₂)	20
7.1. Izvori i emisija SO ₂	20
7.2. Smanjenje količine sumpora u gorivu	21
7.3. Najbolje dostupne tehnike (BAT) za kontrolu SO ₂ u FCC jedinicama	21
7.4. Jedinica za oprabu sumpora	23
7.5. Praćenje emisije SO ₂	26
8. DUŠIKOVI OKSIDI (NO_x)	29
8.1. Izvori emisija NO _x	29
8.2. Tehnike za kontrolu emisije NO _x	30
8.3. Opis tehnologija za kontrolu emisije NO _x	32
8.4. Troškovi tehnologija za kontrolu emisije NO _x	35
8.5. Praćenje emisije NO _x	36
9. HLAPLJIVI ORGANSKI SPOJEVI	39
9.1. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva	39
9.2. Bježeće emisije iz procesnih jedinica	39
9.3. Sustavi sakupljanja i obrade otpadnih voda	42
9.4. Skladištenje	42
9.5. Punjenje / pražnjenje uzrokovano prijevozom	43
9.6. Praćenje emisije hlapljivih organskih spojeva	46
9.7. Sigurnosna pitanja	47

10. KRUTE ČESTICE	48
10.1. Emisije čestica iz sustava za spaljivanje nafte i goriva	48
10.2. Emisije čestica iz FCC jedinica	49
10.3. Emisije čestica iz pogona koksiranja	50
11. RAFINERIJE NAFTE U HRVATSKOJ	52
11.1. Rafinerija nafte Rijeka	53
11.2. Rafinerija nafte Sisak	53
11.3. Modernizacija rafinerija	54
11.4. Mjere za smanjivanje emisija onečišćujućih tvari iz rafinerija	56
11.4.1. Mjere za smanjenje emisije/imisije sumporovodika	56
11.4.2. Mjere za smanjenje emisije/imisije benzena	58
11.4.3. Mjere za smanjenje emisije NO _x	59
11.5. Ciljevi zaštite i poboljšanja kakvoće zraka	60
12. ZAKLJUČAK	62
13. SIMBOLI	63
14. LITERATURA	64
15. ŽIVOTOPIS	65

1. UVOD

Rafinerije nafte, zbog prirode sirovine i proizvoda, kao i mnogih procesnih postrojenja nužnih za preradbu, imaju veliki utjecaj na okoliš koji obuhvaća i tlo, i zrak, i vodu. Ti su utjecaji raznovrsni i kompleksni, a detaljno poznavanje njihova nastanka i djelovanja nužno je kako bi se mogle pratiti i kontrolirati, te razvijati i primjenjivati tehnologije za njihovo smanjivanje.

U ovom radu, na temelju literaturnih podataka zasnovanih na korisničkim iskustvima, opisane su najbolje raspoložive tehnike (engl. *best available techniques*, BAT) upotrebljavane za smanjenje štetnih emisija (ispuštanja) u zrak rafinerija nafte. Ove mjere prvenstveno su vezane za postizanje globalnih strateških ciljeva, a koji su prihvaćeni i od Vlade Republike Hrvatske: smanjenje emisija stakleničnih plinova, povećanje udjela obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji energije, smanjenje nastajanja otpada i prelazak na bez-otpadne tehnologije, uvođenje najboljih mogućih i održivih tehnologija u proizvodnji, široka zaštita prirodnih vrijednosti, te dobivanje i dostupnost pouzdanih informacija.

Jedna od ključnih odredbi kojom se ovi ciljevi žele postići u proizvodnim granama je *Direktiva 96/61/EZ vezana za objedinjeno sprečavanje i kontrolu zagađenja* (poznata još kao IPPC). Tom direktivom su točno određeni zahvati kod kojih je potrebno istovremeno izbjeći proizvodnju otpada, osigurati učinkovito korištenje energije, ugraditi mjere za sprečavanje nesreća (akcidenata) i odrediti mjere kojima će se predmetna lokacija nakon prestanka aktivnosti vratiti u prvobitno stanje. Sve to treba napraviti prema strogim jedinstvenim kriterijima, prema principu *najbolje raspoložive (dostupne) tehnike* uz naglasak da se pri tome ne smije izazvati značajnije onečišćenje okoliša. Ovdje, *najbolja / best* – znači najučinkovitija za postizanje visokog stupnja zaštite okoline, *dostupna / available* – znači ona tehnika koja je razvijena za realnu primjenu, pod ekonomski i tehnički prihvatljivim uvjetima, uzimajući pri tome u obzir troškove, bez obzira da li je tehnika razvijena unutar EU i toliko dugo dok je razumno prihvatljiva za operatora, i *tehnika / technique* – uključuje i upotrebljenu tehnologiju i način kako je izgrađena, vođena i razgrađena / sanirana (instalacija / postrojenje).

Nekoliko važnih načela koja se tiču BAT preispitana su kako bi se osiguralo da se opisane tehnike pravilno procjene u budućim razmatranjima o njihovoj primijenjivosti kao BAT:

- Ne postoji «univerzalna» BAT. Rafinerije nafte razlikuju se po veličini, složenosti, tipovima procesa koje obavljaju i gorivima koje procesuiraju. Klimatski i okolišni uvjeti i lokacija rafinerije (npr. kontinentalna ili obalna, itd.) utječu na prirodu i izvor emisija i njihov učinak na okoliš. BAT zato uključuje potrebne sadržaje da bi razmotrio i ove različitosti.
- Troškovi BAT koji su često navođeni, temelje se na troškovima opreme / uređaja povezanim s njihovom instalacijom i primjenom. Ovaj pristup značajno podcjenjuje aktualne troškove BAT aplikacija. Sveukupni troškovi, uključujući i one koji su povezani s dizajnom, pripremom infrastrukture i instalacijskim troškovima su često i četiri puta veći od samih «hardverskih» troškova.
- Na trošak BAT značajno utječe postojeća razina kontrole u rafineriji.
- Razina kontrole potrebna kao BAT trebala bi diktirati utjecaj koji emisijski onečišćivači imaju na okoliš u koji su ispušteni, a ne jednostavna mogućnost postojanja tehnika/tehnologija za kontrolu i snižavanje ograničenja.

2. KONCEPT NAJBOLJE RASPOLOŽIVE TEHNIKE

Koncept najboljih raspoloživih tehnika (BAT) se može opisati kao:

- «najbolje» za zaštitu okoliša i društva u cjelini.
- «dostupne» tako da dozvoljavaju praktičnu primjenu, pod gospodarski i tehnički održivim uvjetima, uzimajući u obzir troškove i dobivenu korist.
- «tehnike» mogu označavati tehnologije, dizajn i konstrukciju, ali također i održavanje i operativne procedure; zato je to širok pojam, osmišljen tako da uključuje sve faktore važne za okolišnu izvedbu instalacije.

Tehnički kriterij za odabir tehnike uključuje:

- dokazanu operativnost
- dokazanu pouzdanost
- dostupnost
- dugoročnu održivost, uzimajući u obzir postojećepostrojenje i planirani razvoj
- dostupnost alternativa (tj. kako se tehnika uspoređuje s alternativnim opcijama)
- gospodarsku (ekonomsku) održivost

Važno je uzeti u obzir i sljedeća razmatranja povezana s BAT konceptom:

1. Ne postoji «univerzalni» BAT.
2. Primarno, treba uzeti u obzir učinke koje emisije imaju na okoliš koji ih prima; ne moraju sve emisije biti na nuli da bi se spriječio njihov negativan utjecaj na okoliš.
3. U industrijskim zonama, granica za optimalizaciju može biti veća nego li kod rafinerija: npr. toplinska integracija između tvrtki ili između tvrtke i susjednog grada.
4. Važno je razmotriti potpune implikacije primjenjivanih kontrola.
Posebno se trebaju uzeti u obzir energija koja se koristi za postupak / proces, nastajanje otpada, utjecaji na okoliš i troškovi njihova rješavanja.

Tablica 2.1. Prednosti i nedostaci tri metodološka pristupa BAT.

Pristup	Prednosti	Nedostaci
<i>Globalan</i>	Jednostavan Lako je izraditi standard	Nema eksplicitnih tehnoloških analiza
<i>Funkcijski</i>	Ne previše složen Rigorozan Sistematičan	Ne uzimaju se u obzir globalne emisije
<i>Jedinični</i> <i>Oprema</i>	Sistematičan Rigorozan	Složeniji Potreban je češći pregled pojavljivanja novih procesa

3. KRATKI OPIS RAFINERIJE NAFTE

3.1. Procesi i proizvodi rafinerije

Temeljna funkcija rafinerija nafte proizvodnja je tržišno prodajnih proizvoda i međuproizvoda zasnovanih na ugljikovodicima, korištenjem sirove nafte i drugih ugljikovodičnih sirovina. Uglavnom su to goriva i maziva, i u manjem udjelu, određene petrokemikalije. Tako, rafinerija proizvodi mnoštvo proizvoda različitih specifikacija:

1. GORIVA

- ukapljeni naftni plin (UNP ili engl. *liquefied petroleum gases*, LPG)
- različiti benzini (npr. benzini za automobile i zrakoplove)
- kerozini (npr. za zrakoplovna turbine)
- plinska ulja / dizelsko gorivo (npr. automobilsko i brodsko)
- lagana lož-ulja (npr. destilirano gorivo za grijanje)
- teška lož-ulja
- brodska goriva

2. PETROKEMIJSKE SIROVINE

- primarni benzin
- olefini: etilen, propilen, butadien
- aromatski ugljikovodici (BTX): benzen, toluen, ksileni

3. MINERALNA ULJA I OSTALI PROIZVODI

- bijela ulja
- maziva ulja, masti i voskovi (parafin)
- sumpor

Da bi se proizveli završni proizvodi iz polaznih sirovina, rafinerija provodi mnogo procesa. Ti procesi se provode u velikom broju pogona i postrojenja, od kojih svaki ima specifičnu ulogu, odnosno djelovanje. Sirovinski ulazi u jedno postrojenje određeni su izlazima iz drugih; sve do konačnih proizvoda. Takva postrojenja poduprta su s mnogo drugih pogona koji ih

opskrbljuju uslugama zajedničkim za cijelu rafineriju – vodenom parom, energijom, vodom, vodikom, itd. Budući da većina rafinerijskih procesa zahtijeva puno energije, uglavnom imaju i programe za toplinsku integraciju i uštedu energije. Glavne kategorije rafinerijskih pogona navedene uobičajeno se razvrstavaju na sljedeće:

1. Procesi fizičkog odvajanja:

- atmosferska destilacija
- vakuumska destilacija
- destilacija pri visokom tlaku
- ekstrakcija
- deparafinacija / deasfaltacija
- odvajanje plinova

2. Procesi koji uključuju kemijsku konverziju (pretvorbu):

- izomerizacija
- alkilacija
- eterifikacija
- reformiranje
- katalitičko kreiranje
- hidrokreiranje
- toplinsko kreiranje / smanjenje viskoznosti
- naftno koksiranje

3. Procesi čišćenja i obrade:

- odsoljavanje
- hidroobrada / hidrodosulfurizacija / završna obrada vodikom
- koncentriranje kiselih plinova (uklanjanje kiselih plinova)
- oksidacija sumporovodika u sumpor
- obrada kisele vode

4. Procesi pročišćavanja i obrade mazivih ulja

5. Opća / zajednička postrojenja

- izvori električne energije i vodene pare
- rafinirski sustav za kapljevita i plinovita goriva
- sustav baklje za zbrinjavanje isparljivih ostataka
- izvori vode, zraka, vodika i dušika
- sustav rashladne vode
- sustavi za obradu otpadne vode i ugljikovodika

5. Postrojenja za namješavanje i skladištenje

6. Kontrola okoliša:

- obrada vodenih tokova
- kontrola izgaranja i emisija u zrak
- odlaganje otpada
- kontrola buke i (neugodnih) mirisa

3.2. Vrste rafinerija nafte

Rafinerije nafte razlikuju se po složenosti, odnosno prema broju različitih vrsta operacija koje obavljaju. Najjednostavniji tip koristi prvenstveno procese fizičkog odvajanja kao što je destilacija s ograničenom upotrebom konverzijskih procesa, najčešće reformiranja i blage hidroobradbe.

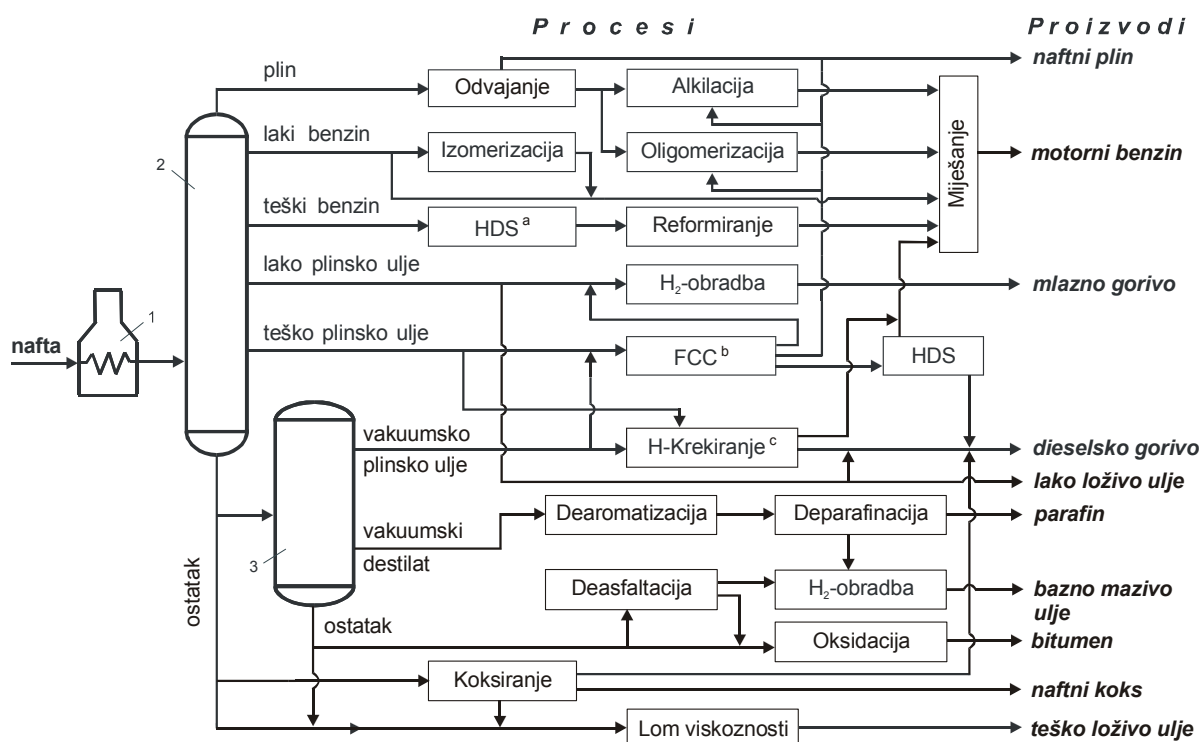
U rafinerijama sa slabije zastupljenim tehnologijama uporabe vodika (hidro-doticajnoj, engl. *hidroskimming*) sirova nafta se obrađuje frakcioniranjem u primarni benzin, kerozin, plinska ulja (dizel) i atmosferski ostatak u jedinici atmosferske destilacije. Primarni benzin, kerozin i dizelske frakcije mogu se obrađivati hidrodosulfurizacijom (HDS). Vodikom obrađeni primarni benzin dijeli se na laki i teški. Teška frakcija se podvrgava procesu katalitičkog reformiranja čime se dobiva komponenta za namješavanje visokooktanskog benzina. Namješavanjem komponenti ovih operacija dobivaju se konačni proizvodi.

Plinoviti tokovi iz HDS jedinica i katalitičkog reformera vode se u pogon za obradbu plinova gdje se razdvajaju na C₃ tok i na C₄ tok. Lakši plinovi (C₁ i C₂) se šalju u rafinerijski sustav za gorivne plinove na izgaranje u vlastitim rafinerijskim kotlovima i pećima. „Kiselí“ plinovi, to jest oni koji sadrže spojeve sumpora, obrađuju se u jedinici za uklanjanje kiselih plinova (obrada aminima), odakle se plin bogat s H₂S prosljeđuje na konverzijsku jedinicu gdje se većina H₂S prevodi oksidacijom u elementarni sumpor. Otpadni plin se spaljuje ili pridružuje ostalim ostatnim plinovima odakle se vodi na daljnju obradbu.

Raspodjela i udjeli proizvoda proizvedenih u «hidroskimming» rafineriji ovise o vrsti (prirodi) prerađivane sirove nafte. Lakše sirovine će proizvesti veće udjele lakših proizvoda kao što su benzin i dizel, dok će teže sirovine proizvesti teža loživa (gorivna) ulja.

Rafinerije veće složenosti upotrebljavaju veći broj konverzijskih procesa, kao što su oštra hidroobradba i katalitičko krekiranje kako bi dobili lakše (većeg udjela vodika prema ugljiku) kapljevite proizvode veće tržišne vrijednosti. Postavljanjem konverzijskih jedinica kao što su katalitičko krekiranje, hidrokreiranje, koksiranje, itd., rafinerije postižu bolji odnos između proizvodnje i tržišnih zahtjeva, i povećavaju vlastitu prilagodljivost i fleksibilnost. Ona se održava variranjem frakcije atmosferskog ostatka ili drugih sirovina podrgnutih konverzijskim postupcima, kao i «oštrinom» konverzijskih procesa, određenima mijenjanjem provedbenih, radnih uvjeta. Povećanjem konverzijskog kapaciteta (oštrine) povećava se i potrebna energija, a time, posljedično, i emisije (ispuštanja) u atmosferu.

U zemljama Europe, složenost rafinerija nafte se povećava nadogradnjom i proširenjima dodatnih konverzijskih jedinica (termalnih, katalitičkih i onih koje upotrebljavaju vodik) kao odgovor na potražnju tržišta za određenom vrstom goriva, kao i strogim zakonodavstvenim zahtjevima na kvalitetu goriva. Dodani konverzijski kapacitet zahtijeva povećanu uporabu goriva, rezultirajući dodatnim emisijama izgarajućih produkata. Također se, zbog većeg broja procesnih jedinica, cijevi i skladišnih tankova povećavaju i emisije curenjem i ispravljanjem.



Slika 3.1. Tipična shema rafinerije nafte veće složenosti.

3.3. Širenje tehnologija za pročišćavanje

Postoji dvojba između potrebe za čistijim gorivima i smanjenjem štetnih emisija u rafinerijama. Dodatni i oštriji procesi kojima se dobivaju čistiji proizvodi, i sami povećavaju emisije (prvenstveno CO₂) iz rafinerija. Na primjer duboke konverzijske jedinice prevode teške ugljikovodike vakuumnog ostatka u lakše produkte. Dva su glavna procesa duboke konverzije:

- toplinski procesi s ili bez katalizatora
- procesi dodavanja vodika

Ovim procesima može se proizvesti:

- plin visoke ogrjevne vrijednosti
- nisko sumporna goriva

Primjena ovih procesa je skupa i često, uz samo postavljanje određenog postrojenja, zahtijeva i druge značajne promjene u rafineriji. Ukupni trošak postavljanja i primjene jedinice za duboku konverziju u određenoj, postojećoj rafineriji, procjenjuje se na 500 do 1000 milijuna Eura. Odluka o provedbi tako velikog ulaganja u rafineriju prvenstveno ovisi o dva uvjeta: potražnji tržišta za određenom vrstom proizvoda i zakonskim zahtjevima za određenom kvalitetom i sastavom goriva.

4. PRAĆENJE EMISIJA RAFINERIJE NAFTE

Rafinerije nafte očigledno imaju potrebu nadzirati provedbu procesa. Zakonodavstvo koje se bavi okolišem također podrazumijeva praćenje i nadziranje procesa, kako bi se pratilo pridržavanje propisa. Objedinjavanjem ovih zahtjeva, postiže se troškovno najučinkovitije rješenje. Ključna točka svih uključenih stranaka jest to da se dobije pouzdana informacija. Potrebna pouzdanost, točnost i učestalost nadzora povezana je s važnošću pojedinih utjecaja (na primjer emisije pojedinih plinova) na okoliš:

- rizik za okoliš uzrokovan emisijom
- razina emisije
- svojstva i ponašanje spoja u okolišu

U svakom slučaju, poželjno je da i industrija i državna tijela upotrebljavaju istovrsne i slične mjerne metode i izvješća, najbolje normirna od odgovorajućih stručnih tijela.

Praćenje emisija u okoliš može se obavljati izravno i neizravno. U izravnom se praćenju emisije mjere izravno na mjestu od interesa, na primjer mjerenje udjela SO₂ u zraku analizatorom postavljenim na željeno mjesto. Neizravno praćenje može se obavljati izračunavanjem u kombinaciji s mjerenjem relevantnih parametara emisije. Na primjer, emisija SO₂ može se pratiti mjerenjem sadržaja sumpora u sirovini i poznavanjem protoka i satava plinova nastalih preradbom.

Relevantni parametri emisije za neizravno praćenje / nadzor mogu biti:

- temperatura
- pad tlaka
- učinkovitost postrojenja / pogona / jedinice
- električna struja

Iz tehničkih i praktičnih razloga, nije uobičajeno provoditi izravna mjerenja emisija iz difuznih izvora. Mjerenja se mogu provoditi povremeno ili stalno, kontinuirano. Neprekidno praćenje nije nužno pouzdanije ili točnije od ostalih vrsta izravnog i neizravnog nadziranja. Kritični faktori i uvjeti za primjerenu upotrebu stalnog nadziranja su:

- dostupnost opreme
- točnost i pouzdanost opreme (izbjegavanje lažnih upozorenja)

- sposobnost i vrijeme za reagiranje ljudi koji su izučeni da donesu odgovarajuću odluku
- sposobnost da se utječe na proces primjenom popravni radnji
- potreba za redovitim održavanjem/baždarenjem i potvrdom rezultata laboratorijskom analizom, npr. u slučaju nesreće

Važno je također prepoznati da takozvano «samo-nadziranje» na vlastiti trošak, može biti zahtijevano od vlasti. U tom slučaju industrija bi trebala biti slobodna izabrati troškovno najučinkovitije rješenje. Gotovo uvijek ono će biti neizravno (procesni parametri) mjerenje radije nego izravno (npr. kvaliteta zraka) nadziranje. Oprema za nadziranje emisija trebala bi imati mogućnosti nulte i baždarnih provjera, kao i alternativno testiranje u slučaju raspada sustava ili sumnjivog rada. Također je važno redovito praćenje ispravnosti i rada opreme za nadziranje od strane pogonskih tehničara i drugih zaduženih osoba.

5. EMISIJE U ZRAK U RAFINERIJAMA NAFTE

Proizvodi rafinerija nafte dobivaju se od sirove nafte. Za većinu rafinerija vrsta proizvoda je ograničena i prilično dobro definirana. Postoje rafinerije koje proizvode i specijalne proizvode kao što su maziva i otapala. Na makro skali, sirove nafte po sastavu variraju samo u stanovitom udjelu. Stoga su i tipovi emisija u okoliš iz rafinerija dobro definirani, zadani.

Rafinerijski procesi općenito se mogu kategorizirati kao:

- zagrijavanje ugljikovodika za preradu
- fizičko odvajanje i pročišćavanje
- kemijska konverzija
- hlađenje proizvoda
- skladištenje sirove nafte i proizvoda

Rafinerijski procesi zahtijevaju mnogo energije; obično je više od 60% CO₂, SO_x i NO_x emisija povezano s energijskim potrebama različitih procesa. Pregled rafinerijskih emisija u atmosferu, njihovi izvori i kontrolne tehnike su dane u Tablici 5.1.

Tablica 5.1. Predmetni pregled povezan s kvalitetom zraka u rafinerijama;
VOC = hlapljivi organski spojevi, PM = krute čestice.

EMISIJA	TEME VEZANE UZ KVALITETU ZRAKA	IZVOR EMISIJE	KONTROLE / BAT
SO _x	EU/UN-ECE, Strategija acidifikacije EC direktive: LCPD, SLFD, IPPC Direktive o kvaliteti zraka: protokol o sumporu, AQFD, nacionalne uredbe o najvišim vrijednostima Drugo: UN-ECE/-WHO, OSPARCOM, US-EPA/ 1990 Uredba o čistom zraku	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine SRU (obnova S) FCC regeneratori Sustav baklje Spaljivanje Postupci dekoksiranja	SRU: treći reaktor, novi dizajn, Jedinica za čišćenje ostalih plinova FCC: De-SO _x katalizator, odsumporivanje sirovine i dimnih plinova Vlažno ispiranje Rafinerijski sustav goriva, nisko sumporne sirovine, spaljivanje plinova
CO ₂	Post-Kyoto UN protokol / konvencija o stakleničkim plinovima (93/76/EEC, 93/389/EEC)	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Spalionice	Energijska učinkovitost: integracija topline / obnova Uporaba goriva s visokim sadržajem vodika Praćenje / procjena / strategije
CO	IPPC UN / konvencija o stakleničkim plinovima Drugo: UN-WHO	Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Sustav baklje Spalionice Hladni odušci	Reguliranje procesa izgaranja Praćenje / procjena Inventar / mjerenja Metode / strategije Redukcija

NO_x	EU/UN-ECE, Strategija acidifikacije EC direktive: LCPD, IPPC, Direktive o kvaliteti zraka: AQFD, N-protokol (93/361/EEC), nacionalne uredbe o najvišim vrijednostima Druglo: UN-ECE/-WHO, OSPARCOM, US-EPA/ 1990 Uredba o čistom zraku	Jedinice za obradu Procesne peći / kotlovi Plinske turbine FCC regeneratori Spalionice Sustav baklje	FCC: CO/NO _x optimalizacija, selektivna (ne)katalitička redukcija, toplinsko de-NO _x plamenici s niskim NO _x injektiranje pare / vode
VOC	EU/UN-ECE, AQFD Direktive o kvaliteti zraka (94/63/EC), UN-ECE/VOC Protokoli MARPOL Konvencija Aneks VI; IMO- MARPOL 73/78 Nacionalne uredbe o najvišim vrijednostima, Strategija o ozonu Druglo: UN-WHO, US-EPA/1990 Uredba o čistom zraku Nacrt EC - dalekosežna prekogranična onečišćenja zraka	Skladištenje i rukovanje Pretakanje Sustavi za odvajanje nafta/voda Bježeće emisije (curenje) Ventili Upuhivanje zraka	Stupanj 1A: Sustav obnove pare, plutajući krov, unutarnji- plutajući poklopac Stupanj 1B: povratak pare. Druglo: spaljivanje, otkrivanje curenja i popravak, tlak/vakumski ventili, suhi sustavi sakupljanja nafte, automatski ispusti
PM	EU/UN-ECE, EC direktive: IPCC, LCPD, Direktive o kvaliteti zraka: AQFD Druglo: UN-WHO, US EPA	Procesne peći / kotlovi FCC regeneratori (De)koksiranje Spaljivanje Sustav baklje	FCC: treći ciklon Multi-cikloni Elektorstatski taložnik Vlažno ispiranje
CH₄	Post-Kyoto UN protokol / konvencija o stakleničkim plinovima (93/389/EEC)	Skladištenje i rukovanje Hladni odušci Curenje	Spaljivanje, Kontrola stvarnog tlaka pare, Održavanje Praćenje / procjena Inventar / mjerenja Metode / strategije, Redukcija
HALONI	UN Montrealski Protokol (94/84/EC)	Protupožarna oprema	Tehnička promjena protupožarnih sustava Upravljanje zalihama
CFC	UN Montrealski Protokol (94/68/EC)	Hlađenje Klimatizacija	Tehnička promjena sustava za hlađenje i klimatizaciju
Ni	Direktive o kvaliteti zraka, AQFD, IPPC, UN-ECE protokoli za teške metale, OSPARCOM	Vidi PM i SO ₂	Vidi PM i SO ₂
Benzen	Direktive kvalitete zraka, AQFD, IPPC	Vidi VOC	Vidi VOC
PAH	Direktive o kvaliteti zraka, AQFD, IPPC, UN-ECE POP protokol, OSPARCOM	Vidi VOC	Vidi VOC

1. LCPD - Large Combustion Plant Directive / Uredba o velikim postrojenjima za izgaranje
2. AQFD - Air Quality Framework Directive / Uredba o sustavu kvalitete zraka
3. SLFD - Sulphur in Liquid Fuels Directive / Uredba o sumporu u kapljevitim gorivima
4. IPPC - Integrated Pollution Prevention Control Directive / Uredba o objedinjenoj kontroli sprečavanja onečišćenja)
5. BAT - Best Available Technique / Najbolja raspoloživa tehnika
6. WHO - World Health Organisation / Svjetska zdravstvena organizacija
7. OSPARCOM - Oslo / Paris Conventions for prevention of Marine Pollution / Oslo - Pariške Konvencije za sprečavanje onečišćenja brodovima
8. IMO - International Maritime Organisation / Međunarodna pomorska organizacija
9. IPCC - International Panel on Climate Change / Međunarodni panel za klimatske promjene
10. PAH - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / policiklički aromatski ugljikovodici
11. UN - United Nations / Ujedinjeni narodi
12. UN-ECE - United Nations - Economic Commission for Europe / Ujedinjeni narodi - Ekonomska komisija za Europu
13. SRU - Sulphur Recovery Units / procesna jedinica za oporabu sumpora
14. FCC / katalitičko krekiranje u vrtložnom (fluidiziranom) sloju

5.1. Glavni onečišćivači zraka

Glavni onečišćivači zraka iz rafinerija nafte i tvari koje bi se trebale uzeti u obzir kod ograničenja vrijednosti emisija, su sljedeće:

- sumporov dioksid (SO₂) i ostali sumporovi spojevi
- oksidi dušika (NO_x) i ostali dušikove spojevi
- hlapljivi organski spojevi (HOS ili VOC), posebice ugljikovodici (osim metana)
- krute čestice (PM) – taložne čestice, uključujući metale i njihove spojeve
- tvari za koje je dokazano da su kancerogene

Onečišćivačima se smatraju i CO₂ emisije. Pokušaji optimalizacije energije koji su standardni postupak u svim rafinerijama, su glavni načini kontrole CO₂. CO emisije su prvenstveno povezane sa slabo provedenim procesima izgaranja. Razmjerno su male i njihov učinak na okoliš je ograničen kada se pravilno upravlja procesima. Većina emisija metalnih čestica u zrak je izravno povezana s izgaranjem gorivnih (loživih) ulja. Tehnike za kontrolu i smanjenje emisija SO₂ i PM, upotrebljavaju se i za smanjenje emisija metalnih čestica (npr. Ni).

5.2. Izvori onečišćivača

Rafinerijski onečišćivači zraka uglavnom potječu od:

- Za ugljikov dioksid
 - procesne peći, kotlovi, plinske turbine
 - regeneratori FCC jedinice (za katalitičko kreiranje)
 - spalionice i sustav baklje
- Za sumporov dioksid
 - procesne peći, kotlovi, plinske turbine
 - regeneratori FCC jedinice (za katalitičko kreiranje)
 - procesna jedinica za oporabu sumpora (SRU)
 - spalionice i sustav baklje
- Za dušikove okside
 - procesne peći, kotlovi, plinske turbine
 - regeneratori FCC jedinice (za katalitičko kreiranje)
 - spalionice

- Za taložne čestice
 - procesne peći i kotlovi, posebice kada se lože kapljevita goriva
 - regeneratori FCC jedinice i CO kotlovi
 - pogoni koksiranja i spalionice
- Za hlapljive organske spojeve
 - sustavi skladištenja i rukovanja
 - nafta/voda sustavi za odvajanje
 - bježeće (cureće) emisije (na brtvama i spojnica, itd.)
 - ventili

6. UGLJIKOV DIOKSID (CO₂)

6.1. Izvori i emisija CO₂

Fosilna goriva se sastoje ponajviše od ugljika i vodika u različitim omjerima. Njihovo izgaranje zato rezultira emisijom ugljikova dioksida CO₂ i vodene pare H₂O.

Isporuka goriva za zadovoljenje društvenih potreba za energijom jedan je od glavnih ciljeva rafiniranja sirove nafte. Budući da je taj proces sam po sebi energijski intenzivan, određena količina goriva koju proizvedu rafinerije, koristi se za vlastitu potrošnju. Svaka rafinerija ima vlastiti raspon vrsta i količina goriva kojeg proizvodi. Ta uvjetovanost izravno utječe i na emisije CO₂ iz rafinerije. CO₂ je nužna komponenta za biološki život, i kada je na normalnoj razini nema negativnog učinka na zdravlje, vegetaciju ili materiale. Zbog globalnih klimatskih promjena ipak se nastoji čim više smanjiti količinu ugljičnog dioksida koja nastaje izgaranjem ugljikovodičnih goriva, što je propisano i odgovarajućim međunarodnim ugovorima.

Upotreba plinovitih ili kapljevitih goriva za pogonske operacije i neke rafinerijske procese, uključuje:

- katalitičko krekiranje
- proizvodnju vodika
- regeneraciju katalizatora
- spaljivanje uljnih taloga
- infrastruktura

To su glavni izvori emisija CO₂ iz rafinerijske industrije. U tablici 6.1. dan je proračun emisija CO₂ za više različitih rafinerijskih goriva.

Tablica 6.1. Proračun emisije CO₂ za razna rafinerijska goriva.

TIP GORIVA	TIPIČNI SASTAV	kg CO ₂ / kg goriva	kg CO ₂ / GJ
• gorivni plin	30% H ₂ / 35% C ₁ / 35% C ₂	1,99	43
• prirodni plin	100% metan	2,75	56
• ukapljeni naftni plin (UNP / LPG)	50% C ₃ / 50% C ₄	3,02	64
• destilirano gorivno ulje	60% P / 10% O / 30% A	3,22	74
• ostatna goriva	50% P / 50% A	3,26	79
• koks	90% C / 10% H	3,63	117

Kratice: C-ugljik, H-vodik, P-parafini, O-olefini, A-aromati

6.2. Mogućnosti kontrole emisije CO₂

Za razliku od SO₂ ili NO_x, tehnologije obrade plinova izgaranja s ciljem smanjenja CO₂, nisu dostupne. Mogućnosti za smanjenje emisije CO₂ u rafinerijama su:

- racionalna uporaba energije
- uporaba goriva koja sadrže veće udjele vodika

Racionalna uporaba energije znači:

- poboljšanje izmjene topline između rafinerijskih tokova
- integracija rafinerijskih procesa kako bi se izbjeglo hlađenje komponenti
- obnavljanje otpadnih plinova i njihova upotreba kao goriva (na primjer, plinova koji idu na baklju)
- uporaba toplinskog sadržaja sagorjivnih plinova

Racionalna uporaba energije također zahtijeva dobro gospodarenje u smislu maksimiziranja obnavljanje topline i kontrole / vođenja procesa (npr. O₂ suvišak, uravnoteženje toplinske bilance refleksa, skladišne temperature produkata, održavanje i čišćenje opreme). Da bi se postigli optimalni rezultati, potrebni su stalno obrazovanje osoblja i jasne, jednoznačne upute.

6.3. Smjernice i ograničenja za smanjenje CO₂

Zakonodavstveni (politički) zahtjevi za reformuliranje goriva kojima je svrha smanjenje emisija nastalih izgaranjem ugljikovoidčnih goriva tijekom njihove uporabe, imaju za posljedicu potrebu za novim rafinerijskim postrojenjima. Nove procesne jedinice povećavaju

potrošnju goriva same rafinerije. Zahtjevi za izmjenom kvalitete transportnih goriva zbog ekoloških razloga, kao što su:

- duboka desulfurizacija benzina i dizelskih goriva
- potpuno uklanjanje aromatskih ugljikovodika iz goriva
- povećanje cetanskog broja dizelskog goriva
- smanjenje specifične težine ili teških ostataka

ne povećavaju obujam proizvoda (izlaz) rafinerije, već zahtijevaju dodatnu potrošnju goriva u novim procesnim jedinicama.

Nadalje, smanjenje sadržaja aromatskih ugljikovodika u benzinu umanjuje potrebu za procesom reformiranja što rezultira manjkom vodika. Kao posljedica, nužno je novo postrojenje za proizvodnju vodika koje će povećati emisiju CO₂ same rafinerije. Vidljivo je iz ovoga primjera, da je nužno pronaći ravnotežu između novih zahtjeva na kvalitetu goriva i zahtjeva za smanjenjem emisije CO₂.

Uspješni napori zadnjih godina da se smanji potrošnja energije, poništena je potrebom za novim procesnim jedinicama (uz popratnu dodatnu emisiju CO₂) zbog izmjena u kvaliteti goriva. Utvrđeno je, da se ispusti 10 kg CO₂ za svaki kg sumpora manje u proizvodu. Svako daljnje smanjivanje količine sumpora u gorivima uzrokovat će i daljnji, još veći porast ispuštanja CO₂.

6.4. Tehnologije u razvitku za smanjenje CO₂

Za razliku od smanjenja drugih onečišćivača, ne postoje velike mogućnosti izvedivih tehnologija za uklanjanje ugljikovog dioksida iz sagorjevnih plinova. Ipak, znanstveno se razmatra određeni broj mogućnosti njegova odlaganja. Zbog tehničkih, ekoloških i ekonomskih aspekata, zadovoljavajuće i održivo rješenje još nije raspoloživo.

Nadolazeće tehnologije koje se razmatraju su:

- odlaganje u dubine oceana
- odlaganje u duboke vodonosnike
- odlaganje u iscrpljene naftna i plinska ležišta (rezervoare)
- odlaganje kao krutine u izolirana skladišta

Ekološki problemi uključuju utjecaj na biološki dio okoliša područja za odlaganje i moguće «curenje» tj. ponovno ispuštanje uskladištenog plina u atmosferu. Koja se god mogućnost uzme u obzir, i sama troši energiju i doprinosi dodatnoj emisiji ugljikovog dioksida. Precizna usporedba ovih pristupa vrlo je teška. Ipak, nema sumnje da tehnologija očvršćivanja CO₂ zahtijeva najviše energije i ulaganja (vidi tablicu 6.2).

Tablica 6.2. Procijenjeni troškovi odlaganja CO₂ (dio troškova koji se odnosi uglavnom na injektiranje).

Odlaganje CO₂	Oceani	Iscrpljena naftno-plinska ležišta	Očvršćivanje
Trošak, EUR / t CO ₂	3,4	6,8	500

7. SUMPOROV DIOKSID (SO₂)

7.1. Izvori i emisija SO₂

Većina rafinerijskih procesa zahtijeva toplinu, a to se ostvaruje zagrijavanjem parom ili pećima. Emisije SO₂ su rezultat izgaranja goriva koja sadrže sumpor. Gorivo potrebno za dobivane pare ili gorivo za loženje peći, potječu bilo iz prirodnog plina, koji se kupuje drugdje, bilo iz goriva koje proizvodi sama rafinerija, ili kombinacijom obaju načina. Sastav i kvaliteta rafinerijska goriva, kako plinovitih tako i kapljevitih, varira ovisno o kvaliteti prerađivane sirove nafte.

Sva sirova nafta sadrži sumpor. Zbog toga se prilikom spaljivanja rafinerijskih goriva emitira SO₂. Postoji direktna veza između količine sumpora u gorivu i količine emitiranog SO₂.

CONCAWE studija daje rezultate o količini SO₂ koja je ispuštena u atmosferu iz 70 rafinerija u 1995. U tom su izvještaju, također, pobrojani izvori emisija SO₂. Najveći izvor emisije SO₂, nekih 60%, je emisija koja se događa prilikom spaljivanja goriva. Emisije SO₂ iz FCC jedinica su povezane sa sumporom koji je prisutan u polaznim sirovinama i emitiran tijekom procesa katalitične regeneracije. Posljednji korak u jedinici za obradu sumpora predstavlja spaljivanje sumporovodika koji nije preveden u elementarni sumpor. Emisije SO₂ iz baklja ovise o sumporu koji je prisutan u plinskom gorivu. Postoje kontinuirani i diskontinuirani izvori SO₂ emisija, a njihov broj varira od rafinerije do rafinerije s tim da je volumen po izvoru relativno malen.

Tablica 7.1 Prosjek ispuštenog SO₂ u atmosferu iz 70 europskih rafinerija.

	Ispušteni SO ₂ prikazan kao sumpor (kt / g)	Postotak rafinerijske emisije SO ₂ (%)
Gorivo spaljeno u pećima / bojlerima	257	59,4
FCC jedinice	58	13,5
Sulphur Recovery Units (jedinica oporabu sumpora)	46	10,7
Baklje	22	5,0
Mješavina	49	11,4
	432	100

7.2. Smanjenje količine sumpora u gorivu

Kako je izgaranje goriva glavni izvor emisija SO_2 iz rafinerija, tehnološka poboljšanja u svrhu zaštite okoliša bi se trebale usredotočiti na smanjenje potrošnje goriva. S obzirom da postoji izravna veza između sadržaja sumpora u gorivu i emisija SO_2 , postoje dva načina smanjenja: (1) smanjenje količine sumpora u gorivu ili (2) smanjenje emisije plina iz dimnjaka.

Smanjenje količine sumpora u gorivu može se postići djelomičnim prelaskom na prirodni plin, djelomičnim prelaskom na nisko sumpornu sirovu naftu ili rafinerijskom desumporizacijom goriva. Prve dvije mogućnosti obično ne zahtijevaju veliko ulaganje; troškove čine troškovi provedbe povezani sa razlikom troškova za sirovu naftu i goriva sa visokim ili niskim sadržajem sumpora. Kada povezivanje na mrežu prirodnog plina nije moguće, prebacivanje na sirovu naftu niskog sadržaja sumpora je jedina mogućnost koja ne traži velika kapitalna ulaganja.

Rafinerijsko plinsko gorivo se sastoji od C_1 do C_5 komponenata i vodika. Plinovi dolaze iz različitih izvora i onda se sabiru u rafinerijski sustav plinskog goriva. Kapljevito rafinerijsko gorivo se često sastoji od težih ostataka, u kojima je koncentriran sumpor. Moguće je obrađivati kapljevito gorivo procesom hidroobrade, kako bi se odstranio sumpor, međutim, zbog prisutnih teških frakcija potrebni su mnogo energije i velika ulaganja.

Zato se u većini rafinerija uspostavlja ravnoteža između tipa nafte koja se obrađuje (visoko sumporna / nisko sumporna), rafinerijskog plinskog goriva, prirodnog plina i kapljevito rafinerijskog goriva. Međusobni omjeri ovise o lokalnim okolnostima kao što su složenost rafinerije, te postupak proizvodnje plinskog goriva .

7.3. BAT (najbolje dostupne tehnike) za kontrolu SO_2 u FCC jedinicama

Tijekom procesa fluid katalitičkog krekinga (FCC), dolazi do prevođenja težih frakcija u vrijedne proizvode kao što je LPG (ukapljeni naftni plin), mješljive komponente benzina, plinsko i loživo ulje. Kao sporedni proizvod se dobije plin koji se šalje u rafinerijski sustav goriva. Tijekom procesa dolazi do taloženja koksa na katalizator, koji se uklanja naknadnim izgaranjem u regeneratore. Plinovi razvijeni u regeneratore se ispuštaju u atmosferu, što predstavlja izvor emisija SO_2 i NO_x iz FCC procesa.

Sumpor u FCC procesu je razdijeljen između tekuće faze, sumporovodika u plinovitim proizvodima i SO₂ emisije iz regeneratora u približnom omjeru 20/45/5.

De-SO_x katalitički aditiv

To je aditiv FCC katalizatora koji veže SO_x komponente u regeneratoru. U dijelu reaktora taj metal-sumponi sastojak se pretvara u sumporovodik, koji se dalje obrađuje obradom izlazne plinske struje. Količina SO_x koja se ukloni ovisna je o količini De-SO_x aditiva dodanog jedinici; učinkovitost uklanjanja obično je 30-50%. Ovaj postupak ne zahtijeva velika financijska ulaganja.

Desumporizacija ulazne sirovine u FCC

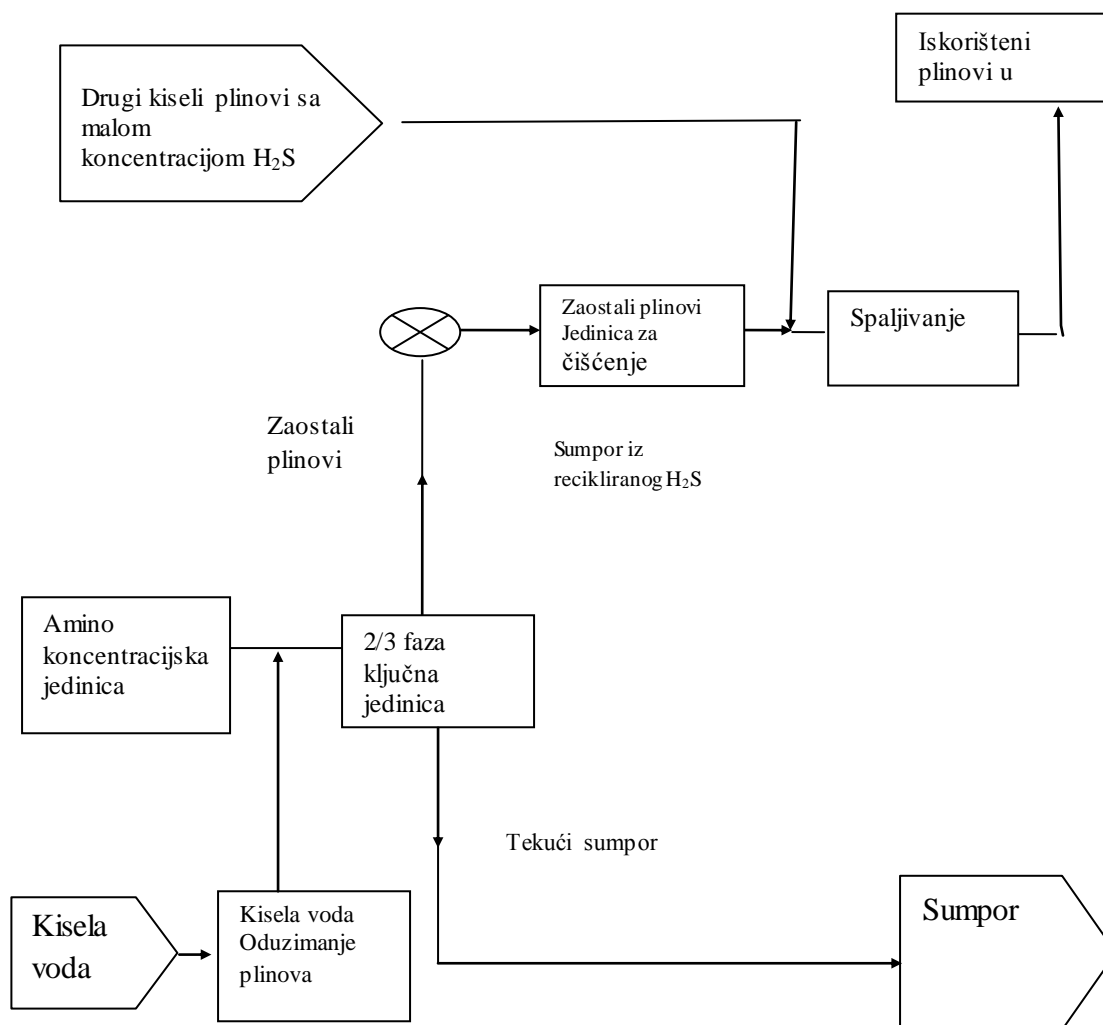
U desumporizacijskoj jedinici, sumpor je uklonjen u procesu hidroobrade. Za odvijanje tog procesa potrebni su vodik i energija. Kao rezultat, izlazne struje FCC jedinice imaju nizak sadržaj sumpora. Učinkovitost uklanjanja sumpora ovisi o točki vrenja sastavnica koje ulaze u FCC proces. Što je teže punjenje potrebno je više energije za jednaku učinkovitost uklanjanja sumpora. Ova mogućnost je najskuplja od sve tri navedene ovdje i rijetko se koristi za redukciju SO₂ u FCC jedinici.

Uklanjanje plinova iz dimnjaka-desumporizacija

Većina sustava za desumporizaciju plinova iz dimnjaka (SDP) koristi tehnike adsorpcije ili apsorpcije za uklanjanje SO₂, regenerativno ili neregnerativno. Ti sustavi su općenito osjetljivi na druge onečišćivače kao što su soli, sumpor trioksid itd. Ovo predstavlja prepreku primjeni FCC-a i može zahtijevati sustav plinskog čišćenja uzvodno od SDP. SO₂ koji se ukloni iz plinske faze, trebat će nadalje obrađivati ili zbrinjavati. Sustavi za desumporizaciju plinova iz dimnjaka su rijetko primjenjivi na druge rafinerijske jedinice osim za FCC regeneratore.

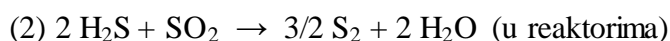
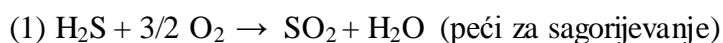
7.4. Jedinica za oporabu sumpora (Sumpor Recovery Unit, SRU)

Plin bogat sumporovodikom nastaje u različitim procesima konverzije i obrade u rafineriji. Koncentrira ga se koristeći amino scrubbing proces (koji se može opisati kao čišćenje plina u kemijskom reaktoru). Uobičajeno se kiseli plin bogat H₂S-om šalje u jedinicu za obradu sumpora (Sulphur Recovery Unit, SRU). Često se u jedinicu za obradu sumpora šalje i izlazni plin iz scrubbing jedinice kisele vode.



Slika 7.1 Sveobuhvatni *Sulphur Recovery System* (sustav prevođenje sumpora u elementarni sumpor) u rafineriji

Osnovna kemijska reakcija u SRU je:



SRU je karakterizirana pomoću ukupnog iskorištenja s obzirom na obnavljanje sumpora (efikasnost uklanjanja sumpora):

$$\text{Iskorištenje (\% masa)} = \frac{\text{proizvodnja tekućek sumpora}}{\text{sadržaj sumpora u sirovini}} \cdot 100$$

Uobičajena efikasnost uklanjanja sumpora u dvostupnjevitoj jedinici za obnavljanje je u rasponu između 94 – 96%.

Drugi važan parametar je pouzdanost opreme jer ako je SRU izvan upotrebe, a ostale operacije u rafineriji rade nepromijenjeno, dolazi do dodatnih emisija SO₂. Ipak, puno je toga napravljeno u prošlosti da bi se povećala pouzdanost SRU-a.

Neke rafinerije zato imaju ugrađena dva ili više SRU-a. Obično, oni rade pri podijeljenom opterećenju, tako da, ako se jedna jedinica ugasi iz bilo kojeg razloga, većina njezinog opterećenja se može prebaciti na drugu jedinicu u pogonu, smanjujući porast emisije. Ako je potrebno, izmjene se mogu napraviti na glavnim procesnim jedinicama kako bi se smanjila količina nastalog H₂S-a.

Plin bogat sumporovodikom može također biti poslan u druge procese. Posebno mali protoci plinova koji sadrže nisku koncentraciju H₂S-a, mogu se ponekad obrađivati bolje u drugim procesima. Odlučujući faktori za odabir drugoga procesa su pouzdanost, ekonomičnost, te tražena razina sumpora.

Emisijska ograničenja za Sulphur Recovery Unit bi trebala uzeti u obzir sljedeća dva parametra, uz kapacitet:

- iskorištenje
- dostupnost

Tehnologije za sprečavanje /redukciju emisija

Zaostali plinovi iz SRU sadrže sumporove okside i sumporovodik, čineći 5 % od ukupnog ulaznog sumpora, za pogone s iskorištenjem od 95 %. Za proizvodnju 30 000 tona sumpora godišnje, emisije sumpora su 1580 tona (ili 3160 tona SO₂).

Poboljšanje iskorištenja i posljedično smanjenje emisija sumpora se može postići kroz dvije glavne tehnologije i / ili kombinacijom istih:

- dodatak trećeg rektora
- dodatak jedinice za obradu zaostalih plinova

Navedene tehnologije su naširoko smatrane najboljima dostupnima za sprečavanje / redukciju emisija SO_2 .

U «Super Claus» procesu, zaostali plin se provodi kroz reaktor sa selektivnim oksidacijskim katalizatorima, koji pretvaraju H_2S , uz suvišak kisika, u sumpor.

«Clauspol» proces se temelji na Clausovoj reakciji (sumporovodik sa sumporovim oksidom reagira i nastaju sumpor i voda). Reakcija se događa u koloni s punilima, plin ulazi na dnu kolone, dok se otapalo u katalizatoru distribuira na vrhu kolone. Sumpor se prikuplja s dna kolone.

«Sulfreen» proces se također bazira na Clausovoj reakciji. Ovdje se nastali sumpor apsorbira na aluminijskom aktivnom katalizatoru. Koriste se dva reaktora; dok jedan radi kao adsorber, drugi se regenerira.

«Hydro sulfreen» proces je Sulfreen proces uz korak predobrade. Prethodni korak obrade se sastoji od pretvorbe COS i CS_2 u H_2S , a slijedi ga Clausova reakcija.

«CBA/Amoco» proces hladne apsorpcije je veoma sličan Sulfreen procesu, osim što CBA proces koristi vruću procesnu struju, kako bi se postigla regeneracija katalitičkog sloja tj. uklanjanje nataloženog sumpora. Ova vruća procesna struja je dio ulazne struja u prvi Clausov reaktor.

«Sulpherox©» proces je moguća alternativa Clausovom procesu. U ovom procesu H_2S se pretvara u elementarni sumpor u reakciji s hidratiziranim željezom, Fe^{3+} . Organski ligandi se koriste da bi povećali topljivost željeza u promatranoj otopini. Potrošeni željezni kelat se obnavlja reakcijom Fe^{2+} sa zrakom do nastanka Fe^{3+} . Kruti sumpor koji nastaje može se lako izdvojiti filtracijom.

7.5. Nadzor emisije SO₂

Analizatori emisije SO₂ za direktno nadziranje su lako dostupni na tržištu. Važno je uzeti u obzir otpornost aparata zbog mogućih neželjenih posljedica koje se mogu dogoditi u plinskim dimnjacima.

Budući da postoji direktna veza između količine sumpora u gorivu i emisije SO₂, emisija SO₂ se može nadzirati indirektno putem mjerenja parametara važnih za proces. Npr. mogu se izračunati iz neprekidnog mjerenja potrošnje goriva i količine sumpora u rafinerijskom gorivu. Indirektno nadziranje je mnogo isplativije nego direktno mjerenje količine SO₂ iz dimnjaka.

Tablica 7.2 Analiza najboljih dostupnih tehnika za kontrolu SO₂ fluida katalitičkog kreiranja
 Primjer: Kapacitet procesa: 1,5 Mt / godini (FCC), 30 000 bpd
 Volumen plina: 10⁹ m³ / godini
 Početna koncentracija onečišćivača: 4 000 mg / m³ (sadržaj S u sirovinama približno oko 2,5%)
 (Ove vrijednosti mogu varirati ovisno o sirovini i procesu)

NAZIV TEHNIKE	DE-SO _x KATALIZA	DESUMPORIZACIJA DES TILIRANE SIROVINE ⁽²⁾	DESUMPORIZACIJA OSTATKA SIROVINE ⁽²⁾	DESUMPORIZACIJA DIMNOG PLINA	REGENERATIVAN FGD	Na SKRUBER VLAŽNIH PLINOVA
UČINKOVITOST	30 - 50%	do 90%	do 85%	90%	95 - 98%	do 85%
TIPICAN NIZVODNI IZLJEV	3 000 do 1 300 mg/m ³	ispod 400 mg/m ³ ovisno o polaznoj sirovini	ispod 600 mg/m ³ ovisno o polaznoj sirovini	400 mg/m ³	200 do 100 mg/m ³	Ispod 600 do 100 mg/m ³ ovisno o polaznoj sirovini
TROŠKOVI ULAGANJA	0 ⁽³⁾	80-100 M € ⁽⁴⁾	200-300 M €	15-20 M €	24-28 M €	10 M €
TROŠKOVI OPERACIJE	0,50 - 0,1 € / bbl tj. 1 M € / godini	4 - 9 M € / godini	15 - 25 M € / godini	2 - 3 M € / godini	1,5 M € / godini	2 - 5 M € / godini
OSTALI UČINCI ⁽⁵⁾	Moguća je povećana potrošnja energije.	Povećana potrošnja energije. Proizvodi s malim sadržajem sumpora. Odlaganje katalizatora. Smanjena emisija NO _x -a.	Povećana potrošnja energije. Proizvodi s malim sadržajem sumpora. Odlaganje katalizatora. Smanjena emisija NO _x -a.	Povećana potrošnja energije. Nastajanje nus-proizvoda. Zaliha sirovog materijala u upravljanje njime.	Povećana potrošnja energije.	Otpadna voda. (Na ₂ SO ₄) Smanjena emisija.

Izvor: IFP, Procesiranje ugljikovodika, industrija

Napomena: Operacijski troškovi uključuju samo direktne gotovinske troškove tj. ne uključuju (pad vrijednosti) troškova niti financijske dugove. Troškovi ulaganja se odnose na nove pogonske instalacije

⁽²⁾ Ove tehnike se rijetko koriste u okolišne svrhe

⁽³⁾ U nekim slučajevima, kapacitet obrade amina se mora povećati kao i SRU kapacitet

⁽⁴⁾ Ne uključuju proizvodnju H₂ i objekte za rukovanje sa sumporovodikom

⁽⁵⁾ Voda koja se koristi za različite napredne FFC sekcije iznosi 20-40 m³ / h otpadne vode

Primjer: Kapacitet procesa: 30 000 t / godini proizvodnje sumpora (učinkovitost obnove sumpora 94 - 96% za dvije jedinice faze)

Volumen plina: 60 milijuna m³ / godini

Početna koncentracija onečišćivača: 34 000 mg SO₂ / m³

Tablica 7.3 Analiza najboljih dostupnih tehnika za kontrolu SO₂ jedinice za obnovu sumpora (ključna jedinica)

NAZIV TEHNIKE	3. REAKTOR	Samostojeći SCOT	Kaskadni SCOT obični regenerator	Super CLAUS	Super CLAUS + CLAUS faza	CLAUSPOL	SULFREEN	HIDRO SULFREEN	CBA/AMOCO hladna realna apsorpcija
UKUPNA UČINKOVITOST	98,6	99,9	99,8 - 99,95	98,5	99,2	99,6	99	99,5	99
TORŠKOVI ULAGANJA M€	2-3	7,7 15 - 20 ⁽¹⁾ 17 ⁽¹⁾	8,5	3,0	4,5	14 ⁽¹⁾ 10	3 ⁽¹⁾ 10 ⁽¹⁾	4 ⁽¹⁾ 9 ⁽¹⁾	10 - 15
OPERACIJSKI TROŠKOVI M€ / godini	0,1	0,1	0,1	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	0,1	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	
TROŠKOVI UČINKOVITOSTI €/t	32	32	32	32 - 161	32 - 160	32	32 - 160	32 - 160	
OSTALI UČINCI	zanemarivi	Opterećenje SRU povećano za 8%	Opterećenje SRU povećano za 8%. Povećana potrošnja energije.						

Izvor: IFP, Procesiranje ugljikovodika, industrija

Napomena: Operacijski troškovi uključuju samo direktne gotovinske troškove tj. ne uključuju (pad vrijednosti) troškova niti financijske dugove.

⁽¹⁾ Troškovi ulaganja se odnose na nove pogonske instalacije

⁽²⁾ Ove tehnike se rijetko koriste u okolišne svrhe

⁽³⁾ U nekim slučajevima, kapacitet obrade amina se mora povećati kao i SRU kapacitet

⁽⁴⁾ Ne uključuju proizvodnju H₂ i objekte za rukovanje sa sumporovodikom

⁽⁵⁾ Voda koja se koristi za različite napredne FFC sekcije iznosi 20-40 m³ / h otpadne vode

8. DUŠIKOVI OKSIDI (NO_x)

8.1. Izvori emisija NO_x

Emisije NO_x se promatraju kao zbroj dušikova oksida (NO) i dušikova dioksida (NO₂). Emisije NO_x iz rafinerija nafte najviše ovise o tipu upotrebljavanog goriva, sadržaju dušika ili vodika u gorivu, dizajnu opreme za izgaranje, i radnim uvjetima. Stoga se mogu očekivati velike razlike u razini emisije NO_x između pojedinih rafinerija pa čak i između različitih peći i aparatura za gorenje unutar iste rafinerije u različito vrijeme. Razlike u temperaturi, vremenu zadržavanja i koncentraciji kisika rezultiraju različitim razinama toplinski nastalog NO_x. Najvažniji je utjecaj temperature pri čemu emisija NO_x eksponencijalno raste s povećanjem temperature.

Emisije NO_x se povećavaju korištenjem goriva bogatih vodikom i ostatnih goriva koja sadržavaju dušik. Goriva s velikom količinom vodika rezultiraju višim temperaturama plamena, što dovodi do viših razina NO_x. Iako ne završava sav dušik u gorivu kao emisija NO_x, doprinos NO_x goriva može varirati od nikakvog, kao u slučaju prirodnog plina kao goriva, do nekoliko puta prema toplinskom NO_x doprinosu, kod opreme za rafinerijska goriva. Rafinerijska plinovita goriva često sadrže dušik iz amina i drugih spojeva. Kapljevita rafinerijska goriva često sadrže značajnu količinu dušika, pogotovo ako su ostaci iz procesnih postupaka. Čvrsta goriva, kao što su talozi koksa na katalizatoru, često imaju visoku razinu dušika.

Prema tome, usporedba alternativnih tehnologija za nadzor koje se mogu uzeti u obzir za BAT, moraju se razmatrati prema tipu opreme za izgaranje i na temelju određenih, ali reprezentativnih goriva.

Kao što je već spomenuto, emisije iz određene opreme za igaranje variraju i dane su u tablici 8.1, kao opći pokazatelj nekontroliranih NO_x razina koje se mogu očekivati za FCC regeneratore, plamene peći, kotlove i plinske turbine. Široki raspon razina emisije za FCC regenerator odraz je različitog sadržaja dušika u sirovini (i gorivu) za FCC jedinicu, kao i radnim, operativnim uvjetima regeneratora i kotla za otpadnu toplinu. Plamene peći, kotlovi i plinske turbine za koje su dane vrijednosti u tablici, su svi loženi mješavinom rafinerijskih plinova vodeći sličnoj razini NO_x emisije.

Tablica 8.1. Područje razina NO_x emisija za nekontroliranu opremu izgaranja.

FCC	Plamene peći i kotlovi ⁽¹⁾	Plinske turbine ⁽¹⁾
200-2 000 mg / Nm ³ @ 3% O ₂ ⁽²⁾	75-400 ppm @ 3% O ₂	160-510 ppm @ 15% O ₂

⁽¹⁾ Plamene peći, kotlovi i plinske turbine ložene mješavinom rafinerijskih plinova.

⁽²⁾ Razine emisije FCC regeneratora odražavaju široki raspon dušika u gorivo koji se može nalaziti u FCC sirovini unutar jedinica s različitim zalihama sirovina i konfiguracijama slijednog (upstream) procesa.

8.2. Tehnike za kontrolu emisije NO_x

Tehnike za kontrolu emisije NO_x razvrstavaju se u 4 glavne kategorije:

- promjene uvjeta koji prethode izgaranju
- preinake izgaranja
- obrada dimnih (sagorjevnih) plinova
- nadolazeće tehnologije (u razvoju)

Promjene uvjeta koji prethode izgaranju uključuju denitrifikaciju sirovina za plamene peći, kotlove i FCC jedinice. U FCC jedinicama može se postići kompromis između razina emisije ugljičnog monoksida i NO_x.

Preinake izgaranja obuhvaćaju promjene u opremi za izgaranje ili radnih (operativnih) uvjeta gdje se smanjuje temperatura plamena ili se mijenjaju koncentracije reaktanata kako bi se smanjilo (minimiziralo) nastajanje NO_x. One uključuju: peći i kotlove (oprema za izgaranje) niskog NO_x, recirkulaciju sagorjevnih plinova (FGR) ili injektiranje uz razrjeđivanje parom i aditive za smanjivanje NO_x za FCC regeneratore.

Tehnike nakon izgaranja uključuju selektivnu nekatalitičku redukciju (SNCR) i selektivnu katalitičku redukciju (SCR). SNCR i SCR se upotrebljavaju za velike kotlove i za rafinerijske peći koje sagorjevaju plin. Niti jedna od tehnika post-izgaranja nije primijenjena na pećima u europskim rafinerijama. Primjena ovih tehnika može se razmotriti za potpuno nove peći, budući da prostorni i uvjeti dizajna, naknadnu primjenu ovih tehnika na postojećim pećima čine nemogućim. Kako nema iskustvenih spoznaja sa SCR na rafinerijskim pećima loženima teškim uljem, a iskustva sa SNCR na uljem loženim pećima su u najboljem slučaju ograničena, primjena post-sagorjevnih tehnika na pećima loženima ostatnim uljima koje

prevladavaju u europskim rafinerijama ostaje tehnologija u razvitku (nadolazeća). Probno, ispitno postrojenje za ocjenu SCR na peći loženoj teškim uljem u tijeku je na jednoj rafineriji u Nizozemskoj. Tehnike post-izgaranja mogu se upotrebljavati zasebno, ili u kombinaciji.

Ove tehnike za kontrolu i specifična oprema za izgaranje, kojoj je potrebna kontrola, sugeriraju da se određene kombinacije tehnika za kontrolu NO_x trebaju razmotriti i uzeti u obzir (vidi tablicu 8.2). Kako slijedi iz prethodne rasprave i danih podataka, nisu sve kombinacije niti praktične niti isplative za cijelo područje tipova goriva kao i tipova opreme za izgaranje koje se nalaze u rafinerijama.

Tablica 8.2. Tehnologije za kontrolu NO_x koje se preporuča razmotriti.

	Specifične funkcije	Međufunkcionalni aspekti - upravljanje gorivom		
	FCC	Kotlovi	Plinske turbine	Plamene peći
NO _x	<ul style="list-style-type: none"> • SNCR • SCR • Aditivi za uklanjanje NO_x • Optimalizacija CO promotora 	<ul style="list-style-type: none"> • recirkulacija izlaznih plinova • ultra niski NO_x plamenici • SNCR • SCR • niski NO_x plamenici uz SCR 	<ul style="list-style-type: none"> • izgarači sa suhim niskim NO_x • injektiranje pare • SCR • injektiranje pare uz SCR • izgarači s niskim NO_x uz SCR 	<ul style="list-style-type: none"> • plamenici s niskim NO_x • ultra niski NO_x plamenici • SCR • SNCR

8.3. Opis tehnologija za kontrolu emisije NO_x

Pristupi koji prethode izgaranju (engl. *pre-combustion*)

Denitrifikacija goriva

Upotreba sporednih produkata i otpadnih tokova kao goriva za plamene peći, kotlove i plinske turbine, nije samo gospodarski isplativo već i doprinosi okolišu tako da se koristi ono što bi inače bilo otpadni rafinerijski tok koji bi se spalio bez obnove energijskog sadržaja. Čišća goriva za spaljivanje, npr. prirodni plin, mogu zamijeniti ove sporedne proizvode i otpadne tokove i na taj način smanjiti NO_x na specifičnoj jedinici izgaranja, ali ostavljajući otpadni proizvod za daljnje odlaganje i zbrinjavanje.

Sadržaj dušika u sirovini FCC jedinice određen je sirovom naftom koju prerađuje rafinerija i drugim podprocesnim jedinicama (upstream) FCC jedinice. Obrada sirovine vodikom može smanjiti unesenu količinu dušika, što smanjuje količinu dušika u koksu koji se spaljuje u regeneratore, bitno smanjujući gorivni NO_x. Međutim, oštra hidroobrada vrlo je skupa i energijski zahtijevna i obično se provodi samo da bi se postigle zahtijevane specifikacije (sastav) goriva.

Optimalizacija CO promotora

FCC regeneratori funkcioniraju u potpunom ili djelomičnom tipu izgaranja. U djelomičnom tipu izgaranja, prisutna je značajna količina CO u dimnom plinu i ona se troši u donjem toku regeneratore u CO kotlu, da bi se izvukla energija iz CO i kako bi se postigli zahtjevi očuvanja okoliša. U potpunom tipu izgaranja nema kontrole CO u donjem toku zbog čega se često regeneratore dodaje poticatelj (promotor) oksidacije CO za pospješivanje katalitičke oksidacije CO. Ovaj promotor također katalizira oksidacijugorivnog dušika u koksu, povećavajući razinu NO_x. Mijenjanjem količine upotrebljenog CO promotora može se smanjiti emisija NO_x, ali uz povećanje emisije CO.

Preinake (modifikacije) izgaranja

Injektiranje razrjeđivača

Inertni razrjeđivač, kao što je dimni plin, para, voda ili dušik, dodaju se jedinici za izgaranje, kako bi se snizilo temperaturu i koncentraciju NO_x proizvođači reaktante u području plamena te na taj način smanjujući i termalno nastali NO_x.

Recirkulacija dimnih (sagorjevnih) plinova

Vanjska recirkulacija dimnog plina (engl. *flue gas recirculation*, FGR) primjenjuje se u kotlovima kako bi povećala učinak rezrijeđivača, i na taj način snizila temperaturu izgaranja. Uobičajeno se 20% od dostupnog dimnog plina iz dimnjaka kanalizira i miješa sa svježim zrakom za gorenje. U komponentama kotla FGR povećava hidraulična opterećenja i pomiče toplinski teret prema konvektivnoj sekciji(ama), pa može biti nepraktičan. Sigurnosne mjere zbog mogućnosti eksplozije u slučaju pucanja cijevi čine FGR nepraktičnim za primjenu kod plamenih peći.

Injektiranje pare ili vode

Ova tehnika se naširoko primjenjuje za plinske turbine u novim instalacijama, a također i onima već postavljenim. Primjenjiva je i kod plamenih peći i kotlova. Unutar rafinerijske industrije, prevladava injektiranje pare. Glavni trošak manji je od onoga za SCR, i čini ovu tehnologiju dobrim prvim izborom za bitna smanjenja razine NO_x , s čestim dodavanjem SCR ako je potrebno još veće smanjenje NO_x .

Injektiranje dušika

Kao razrijeđivač za smanjivanje razine emisije NO_x plinskih turbina može se upotrijebiti dušik dobiven kao sporedni produkt pri razdvajanju zraka u rafinerijskom pogonu plinifikacije. Dodani molekularni dušik snizuje temperaturu izgaranja, a time i nastajanje toplinskog NO_x .

Plamenici s niskim NO_x

Plamenici s niskim NO_x , bilo za zrak ili gorivo, imaju svrhu snižavanja vršne temperature, smanjenjem koncentracije kisika u primarnoj zoni izgaranja i smanjujući vrijeme zadržavanja na visokoj temperaturi, te tako smanjujući toplinski nastali NO_x . Raspored dodavanja goriva je također potreban kako bi se osigurao učinak ponovnog izgaranja dodatno reducirajući NO_x . Redukcije dobivene plamenicima s niskim NO_x u prosjeku se kreću oko 40 %. Plamenici s ultra niskim NO_x imaju dodanu unutarnju recirkulaciju, čime omogućavaju smanjenje razine emisija NO_x za 75% ili više. Primjena je jednostavna na novim instalacijama peći i kotlova. Dodavanje plamenika s niskim NO_x postojećim jedinicama za izgaranje ovisi o dizajnu pojedine peći, i može biti jednostavno, teško ili nemoguće, zbog povećanog volumena plamena. U mnogim slučajevima naknadno postavljanje zahtijeva bitne izmjene donje razine, podnožja peći i kontrolnog sustava što umnogome doprinosi ukupnim troškovima. Ovo značajno povećava trošak po jedinici uklonjenog NO_x , što smanjuje isplativost ove tehnike.

Za nove instalacije početni troškovi mogu biti veći, ali su troškovi rada i održavanja plamenika s niskim NO_x usporedivi s onima za standardne plamenike.

Takozvani suhi izgarači s niskim NO_x postižu 90% smanjenje emisije NO_x u plinskim turbinama s prirodnim plinom kao gorivom. Upotrebljavaju se zasebno ili s dodanim SCR. Izgarači s niskim NO_x nisu raspoloživi za plinske turbine koje kao gorivo upotrebljavaju mješavinu rafinerijskih plinova koji sadrže više od 5 do 10 vol. % vodika.

Pristupi post-izgaranja

Pristupi post-izgaranja obrađuju dimne plinove nastale u procesu izgaranja, smanjujući i pretvarajući NO_x u molekularni dušik, N₂. Teorijski, mogu se primijeniti za smanjenje NO_x iz bilo kojega uređaja za gorenje. Trenutno raspoložive tehnike post-izgaranja upotrebljavaju amonijak ili derivate amonijaka kao reaktante iz kojih mogu nastati soli amonijum sulfata. Nastajanje amonijačnih soli može voditi ka zatajenju opreme za izmjenu topline, stoga je kod ove tehnike potrebno kontrolirati i ograničiti najveću razinu sumporovog oksida i minimalnu temperaturu dimnjaka.

Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

SNCR je nekatalitički proces za uklanjanje dušikovih oksida iz dimnih plinova reakcijom u plinovitoj fazi amonijaka ili uree na visokim temperaturama, tj. oko 950 °C. Reaktant se injektira kroz višestruke raspršivače u radijalnu ili konvekcijsku sekciju procesne peći ili kotla. Da bi se postiglo o mješanje, mala količina reaktanta uštrcava se usputno s plinom nosiocem, obično zrakom ili parom. Dobivena smanjenja razine NO_x bila su do 60%, ako je kod temperatura dimnog plina bila jednaka onoj modelnoj. Učinkovitost je bila manja za više i niže temperature. Razmatranje troškova obuhvaća početne glavne troškove preinake peći ili kotla, sustave dovođenja i injektiranja reaktanta, kao i troškove amonijaka ili uree trošenih za reakciju s NO_x.

Selektivna katalitička redukcija (SCR)

SCR proces uklanja dušikove okside reakcijom pare amonijaka s dimnim plinovima, preko katalizatora, pri čemu se NO_x reducira na dušik i vodenu paru. Katalizatori mogu postići visoka smanjenja razine NO_x redukcije unutar raspona temperature od 250 do 550 °C. Time se znatno povećava fleksibilnost SCR za naknadne primjene. Ipak, zbog velikog zahtjevanog prostora, naknadno postavljanje SCR često je nepraktično i preskupo. Glavni troškovi

uključuju strukturu nosioca katalizatora i troškove katalizatora. Slično SNCR, nužni su i troškovi sustava dovođenja i injektiranja reaktanta, kao i potrošnog amonijaka ili uree.

SCR tehnologijom može se postići blizu 90% smanjenje razine NO_x , osim kod vrlo niskih NO_x koncentracija, gdje je smanjenje razine NO_x obično oko 75%. Može se koristiti kao dodatna kontrolna tehnologija uz plamenike s niskom NO_x razinom, injektiranje pare ili SNCR tehnologiju.

Tehnologije u razvitku

Tehnologije u razvitku obuhvaćaju SCR za uljem ložene grijače, SNCR na uljem loženim grijačima i aditive za nisku razinu NO_x . Aditivi za uklanjanje NO_x jesu nadolazeća tehnologijakoa može imati buduću primjenu za kontrolu NO_x iz FCC regeneratora. Dodaju se FCC regeneratoru kako bi poticali razgradnju NO_x reakcijom dušikovih oksida s ugljičnim monoksidom ili koksom. Često su to aditivi za uklanjanje SO_2 emisije iz FCC regeneratora, koji imaju sposobnost istodobnog uklanjanja i NO_x . Zasad se istražuju u laboratorijskim uvjetima i još nisu komercijalno predstavljeni. Uporaba aditiva privlačna je s gospodarskog gledišta, budući da ne zahtijevaju preinake opreme i izostanka kapitalnih troškova. Premda, očekuje se da operativni troškovi zamjene aditiva budu visoki.

8.4. Troškovi tehnologija za kontrolu emisije NO_x

Kapitalni troškovi postavljanja instalacija za kontrolu emisije NO_x korišteni u ovome radu (vidi tablice 8.3-8.6), jesu ukupni troškovi izgradnje (engl. *total erected cost*, TEC). Uz troškove opreme, oni također uključuju i inženjerske, instalacijske, te troškove osiguranja. Obično su troškovi opreme samo 20 do 25% ovih ukupnih troškova. Operativni troškovi na godišnjoj razini korišteni u ovome radu uključuju izravne i neizravne troškove operativne troškove kao i 15% od godišnjeg kapitalnog tereta.

Za iznesene analize, prirodni plin ili mješavina rafinerijskih plinova odabrana je kao bano gorivo za usporedbu tehnologija za kontrolu NO_x za plamene peći, kotlove i plinske turbine. Mješavina sadrži oko 50 vol. % metana, oko 25 vol. % od C_2 do C_4 spojeva, o ostatak je vodik. Mješavina predstavlja plinovito gorivo koje se može ložiti u rafinerijskim jedinicama

za spaljivanje te ima nekontroliranu emisiju NO_x usporedivu onoj destiliranog goriva, i za oko 50% veću u usporedbi s prirodnim plinom. Bilo kakve promjene u razini nekontrolirane emisije NO_x imat će primarni utjecaj na isplativost (EUR po toni smanjenja NO_x) specifične kontrolne tehnologije.

8.5. Praćenje emisije NO_x

Kada su jednom instalirane, tehnike za kontrolu emisije se nadziru radi prilagođavanja. Uz periodično uzorkovanje dimnog plina uobičajeno zahtijevanog odredbama, ponekad je potreban i sustav neprekidnog praćenja emisija (engl. *continuous emission monitoring systems*, CEMS). Isprva, takvo nadziranje se obavljalo uporabom posebnih NO_x analizatora u CEMS. Nedavno su demonstrirani točni i pouzdani sustavi nadzora predviđanjem emisije (engl. *predictive emission monitoring systems*, PEMS), prihvaćeni i od regulatornih vlasti kao alternativni analizatori. PEMS upotrebljavaju postojeća procesna osjetila (senzora) već instalirana na postrojenju za operativna i mjerenja stanja okoliša, skupa s razumijevanjem kako ta mjerenja djeluju na emisije NO_x , kako bi predvidjeli razine emisije NO_x . Uporaba postojećih procesnih senzora pruža gospodarski učinkovit, isplativiji i povoljan pristup u usporedbi sa stalnim mjerenjima emisije NO_x .

U slučaju praćenja NO_x , PEMS uključuje i mjerenja temperature predgrijanja zraka, radnu temperaturu peći, sadržaj vodika u gorivu, koncentraciju kisika u dimnom plinu, kao i vlažnost okoliša.

Tablica 8.3. Kontrola emisije NO_x za plamene peći i kotlove ložene mješavinom rafinerijskih plinova; osnova: 100 GJ instalirano, 150 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 3% kisika (300 mg / Nm³).

	Recirkulacija dimnih plinova uz plamenike s niskim NO _x	Plamenici s ultra niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s ultra niskim NO _x i SCR
Smanjenje NO _x , %	70	75	60	90	90+
Najniže do, ppm @ 3% O ₂	45	30	50	15	10
Investicijski troškovi, M EUR	0,9	0,2-0,6	0,4-0,5	2,8-3,2	3,0-3,5 (2,1)
Godišnji operativni troškovi, M EUR	0,08	-	0,025	0,15	0,15 (0,26)
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	2000-4300	650, 600-700, 1700-5000	2000-2500, 1800-4300	8300-9800, 12000, 4200-9000	9100-10500, 9000
Drugi učinci	dodatna energija za ventilator	nema	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora

Tablica 8.4. Kontrola emisije NO_x za plamene peći i kotlove ložene ostatnim gorivnim (loživim) uljem; osnova: 100 GJ instalirano, 250 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 3% kisika (500 mg / Nm³).

	Kotlovi			Peći
	Plamenici s niskim NO _x	SNCR	SCR	Plamenici s niskim NO _x
Smanjenje NO _x , %	40	60	75	40
Najniže do, ppm @ 3% O ₂	150	100	65	150
Investicijski troškovi, M EUR	0,3-0,9	0,4-0,9	2,4-3,4	0,3-0,9
Godišnji operativni troškovi, M EUR	do 0,02	0,05-0,07	0,1-0,2	do 0,02
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	500-1800	1500-4300	4500-10200	500-1800
Drugi učinci	nema	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , zbrinjavanje katalizatora	nema

Tablica 8.5. Kontrola emisije NO_x za plinske turbine ložene prirodnim plinom ili mješavinom rafinerijskih plinova; osnova: 85 MW izlazna snaga turbine, 250 ppm nekontrolirane NO_x emisije pri 15% kisika (350 g / GJ).

	Plamenici sa suhim niskim NO _x	Injektiranje pare	SCR	Injektiranje pare i SCR	Plamenici sa suhim niskim NO _x i SCR
Gorivo	prirodni plin	mješavina rafinerijskih plinova	mješavina rafinerijskih plinova	mješavina rafinerijskih plinova	prirodni plin
Smanjenje NO _x , %	90	80-90	90	98-99	98
Najniže do, ppm @ 15% O ₂	25	25-42	25	3-6	5
Investicijski troškovi, M EUR	2,2	3,4	4,9-5,4	8,3	7,2
Godišnji operativni troškovi, M EUR	-	0,8	1,3	2,1	1,2
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	350	1500	1700-8000	3600-3800	7600
Drugi učinci	nema	energija za proizvodnju pare, viša emisija CO i ugljikovodika	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , odlaganje i zbrinjavanje katalizatora	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , odlaganje i zbrinjavanje katalizatora	energija za proizvodnju pare i NH ₃ , rizik emisija NH ₃ i CO, odlaganje i zbrinjavanje katalizatora

Tablica 8.6. Kontrola emisije NO_x za FCC (katalitičko kreiranje u vrtložnom / fluidiziranom sloju) jedinicu; osnova: 30 k bbl / dan FCC jedinica s CO kotlom, 800 mg / Nm³ nekontrolirane NO_x emisije.

	Optimalizacija CO promotora	SNCR	SCR	Hidroobrađena sirovina
Smanjenje NO _x , %	30	60	85	do 85
Najniže do, mg / Nm ³ @ 3% O ₂	560	320	120	120
Investicijski troškovi, M EUR	-	5,4	6,3 (11-13)	80-100
Godišnji operativni troškovi, M EUR	-	0,1	0,4-0,8	4-9
Troškovna učinkovitost EUR / tona uklonjenog NO _x	-	1900	2800-3300	28000
Drugi učinci	visoke emisije CO	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃	energija za proizvodnju NH ₃ , rizik emisija NH ₃ , odlaganje i zbrinjavanje katalizatora	energija za proizvodnju H ₂ za hidroobradu, smanjene emisije SO _x , zbrinjavanje katalizatora

9. HLAPLJIVI ORGANSKI SPOJEVI

9.1. Izvori emisija hlapljivih organskih spojeva

Glavni izvori hlapljivih organskih spojeva (HOS, engl. *volatile organic compounds*, VOC) u rafinerijama su izlazne «bježeće» (engl. *fugitive*) emisije iz sustava cjevovoda, sustava otpadnih voda, spremišnih tankova, te sustava punjenja i pražnjenja.

9.2. Bježeće emisije iz procesnih jedinica

Bježeće emisije iz procesne opreme najveći su pojedinačni izvor HOS ispuštenih u atmosferu u rafineriji i često čini 50% od ukupnih emisija. Bježeće emisije sadrže emisije koje se događaju zbog stvari kao što su ventili, brtve pumpi (crpki) i kompresora, te otvorenih izlaza.

Faktori koji utječu na ovakvo otpuštanje ugljikovodika su dizajn opreme, kvaliteta brtvenih sustava, te programi održavanja. Lošiji dizajn (sa širim i većim tolerancijama), loši brtveni sustavi i ograničeno održavanje vode do većih emisija.

Smatra se da na ventile otpada otprilike 50-60% bježećih emisija. Nadalje, glavnina bježeće emisije dolazi od razmjerno male frakcije izvora (na primjer, manje od 1% plin / kapljevina službujućih ventila mogu doprinosti do preko 70% bježećih emisija rafinerije).

Za pojedine ventile je vjerojatnije da će «curiti», kao što su:

- ventili koje se često rabe, kao što su kontrolni, troše se brže i omogućavaju nastajanje izlaznih puteva za neželjenu emisiju; noviji, ventili s kontrolom slabog curenja pružaju dobra svojstva otpornosti prema propuštanju i kontrole bježećih emisija
- ventili s rastućom sustavom kontrole skloniji su curenju u odnosu na ventile drugih konstrukcija

Program otkrivanja curenja i vršenje popravaka

Prva razina kontrole bježećih emisija je Program za otkrivanje curenja i popravak (engl. *leak detection and repair program*, LDAR). Tehnika za LDAR jest izmjeriti koncentraciju plina na potencijalnom mjestu curenja na dijelu cjevovoda (prema propisanom postupku) i izvršiti popravak mjesta curenja ako je razina koncentracije curećeg plina koja je izmjerena jednaka ili veća od određene propisane koncentracije (10 000 ppm).

Glavni faktori koji odlučuju o isplativosti LDAR programa uključuju:

- definiranje curećih komponenti
- učestalost potrebnih pregleda
- određivanje potrebne razina čuvanja zapisa
- koje su komponente uključene u LDAR program
- što je potrebno za popravak «curećih» komponenti

Razuman odabir gore navedenih faktora može rezultirati programom koji donosi značajno smanjenje bježećih emisija HOT po EUR / tona trošku znatno manjem u odnosu na programe strogo konzervativne u definiranju gore navedenih čimbenika. Iskustveno se pokazalo da rafinerije koje primijenjuju godišnje LDAR programe s nadziranjem i popravkom komponenata koje propuštaju više od 10 000 ppm mogu postići smanjenje bježećih emisija za najmanje 50% već u prvoj godini.

Spaljivanje na baklji

Jedna od kontrolnih tehnika kontrole jest prikupljanje HOS iz ventila, pumpi i kompresora i usmjeravanje u sustav baklje. To može biti otežano i skupo ako se uspostava sustava čini naknadno (engl. *retrofit situation*) (vidi tablicu 9.1).

Tablica 9.1. Tehnike kontrole hlapljivih organskih tvari u procesnim jedinicama rafinerije.

Izvor emisije	Rafinerijske procesne jedinice i oprema	
Tehnologija kontrole	programi za otkrivanje curenja i popravak	sakupljanje atmosferskih i ventilnih hlapljivih organskih tvari i priključivanje sustavu baklje / peći za spaljivanje otpadaka (spalionice)
Učinkovitost	50-90%	do 99,5% učinkovitost uništavanja u spalionicama
Investicijski troškovi	umjereni	1,3 M EUR za 5 Mt / god. rafinerije
Operativni troškovi	0,1-0,15 M EUR za 300 000 BPSD rafinerije 0,06 M EUR za 5 Mt / god. rafinerije 0,04-0,08 M EUR / god. za 10 000 ppm programe do 0,8 M EUR / god. za 100-500 ppm programa	3,0 M EUR
Ostali utjecaji / učinci	troškovi popravaka nisu uključeni u gore navedene troškove	povećanje emisije CO ₂ zbog izgaranja

Tehnologije razmatranja dizajna

Kako bi se ograničile emisije hlapljivih organskih spojeva, treba razmotriti osnovne aspekte dizajna koji obuhvaćaju:

- minimizirati broj spojnih prstenova
- odabir ventila s niskim unutarnjim bježećim emisijama
- prikladne su pumpe i kompresori s poboljšanim britvama i brtvenim kapljevinama
- korištenje zatvorenih sustava za uzorkovanje i sakupljanje, s odvajanjem vlažnih i suhих naftnih otpadnih tokova
- omogućiti otkrivanje i održavanje mjesta i izvora curenja
- usmjeravanje otpadnih plinova u najbliže potrošače, peći / spalionice / baklju
- injektiranje pare na visokim razinama plamena kako bi se povećala učinkovitost izgaranja i minimiziralo gubitak djelomično gorivih hlapljivih organskih spojeva

9.3. Sustavi sakupljanja i obrade otpadnih voda

Zauljene vode, koje nastaju u različitim stupnjevima rafinerijskih procesa, mogu znatno doprinijeti emisijama HOS u atmosferu. Zauljene vode se obično prevode do vodeno uljnih separatora (odvajača) gravitacijskog tipa zbog oprabe uljne faze. Dio ulja pluta na površini separatora od čega određena količina i isparava. Isparavanje se povećava s povišenjem temperature, kao i s povećanjem razine turbulencije (vrtloženja). Na uređaju mogu biti prisutni i odvodni kanali ili otvoreni sustavi usmjeravanja toka gdje se također događa isparavanje.

Prva razina kontrole je osigurati da se te emisije HOS minimaliziraju sprečavanjem nafte i njenih frakcija da onečiste rafinerijsku drenažnu mrežu oborinske vode i sustave rashladne vode, te smanjiti što je više moguće onečišćenje procesne vode. Smanjenje onečišćenja nftom i njenim frakcijama najisplativiji je način smanjenja emisija u zrak iz sabirnih otpadnih voda i sustava za obradu. ovo se postiže i redovitim provjerama i održavanjem postrojenja.

Sljedeća je razina kontrole postavljanje vodenih klopki (zatvora) na odvodnim kanalima i ispuštima te odgovarajućih poklopaca (zatvarača, prekrivača) na separatorima i drugoj opremi i uređajima kako bi se spriječilo ili smanjilo isparavanje s izloženih površina.

9.4. Skladištenje

Primarna kontrola emisije uzrokovane skladištenjem osiguravanje je odgovarajućih i prikladnih skladišnih posuda kapljevina i plinova. U tablici 9.2. dan je pregled tehnika za kontrolu HOS tijekom skladištenja.

Tablica 9.2. Tehnike za kontrolu emisije hlapljivih organskih spojeva tijekom skladištenja.

Izvor emisije	Skladište rafinerije		
Tehnologija kontrole	unutarnji plutajući krovovi u tankovima s fiksnim krovim	sekundarno/dvostruko brtvljenje na tankovima s plutajućim krovom	ostale krovno primjenjive tehnike kontrole emisija brtvljenjem
Učinkovitost	90-95%	95%	do 95%
Investicijski troškovi, M EUR	0,20->0,40 za tankove promjera 20-60 metara	0,05-0,10 za tankove promjera 20-50 metara	0,006 za tankove od 50 metara
Operativni troškovi	mali	zamjena svakih 10 godina	mali
Ostali utjecaji	smanjuje neto skladišni kapacitet za 5-10%	može smanjiti maksimalni kapacitet skladištenja tanka	nije prikladan za visoko sumpornu sirovu naftu

9.5. Punjenje / pražnjenje uzrokovano prijevozom

Zakonodavstvo zahtijeva kontrolu emisija hlapljivih organskih spojeva iz sustava distribucije benzina. Ovo prvenstveno utječe na radnje punjenja i pražnjenja tankova tijekom prijevoza goriva željeznicom, cestama i plovidbom, gdje se odvija uporaba pare. Također bi trebala postojati kontrola emisija HOS i drugih proizvoda.

Plovila i teglenice

Pare HOS koje nastaju tijekom ukrcavanja proizvoda (kao što je benzin ili proizvodi sličnog tlaka pare) u plovila i teglenice, u idealnom slučaju trebali bi biti reciklirani ili usmjereni kroz jedinicu za obnovu pare. Kada se proizvod ukrcava iz tanka s plutajućim krovom, pare se mogu usmjeriti izravno u postrojenje za obnovu pare, spalionicu ili na baklju.

Željeznički vagoni i cestovni prijevoz

Uz obnovu pare, za punjenje i pražnjenje željezničkih vagona i kamiona (cisterni) postoji nekoliko alternativa za smanjenje emisija pare hlapljivih organskih spojeva. To su:

- Punjenje s dna.

Cijev za punjenje/pražnjenje spojena je prstenastom spojnicom s otvorom smještenim na najnižem dijelu tanka. Ventilacijska cijev u tanku je spojena na ravnotežnu liniju plina. Spojnica na punjenju ima poseban dizajn («suhi spoj») koji omogućava razdvajanje s minimalnim izlivanjem/emisijama.

- Balansiranje pare.

Pare koje su ispuštene tijekom radnje punjenja mogu se vratiti u tank ako je on tipa fiksnog krova, gdje se mogu uskladištiti prije obnove pare ili uništenja. Ovaj sustav može također biti korišten i za plovila i teglenice.

Dostupne tehnologije smanjenja emisija

Među mjere prikladne za primjenu u rafinerijama, mogu se uključiti sljedeće tehnike:

- uništenje ispušnih produkata u procesnim grijačima ili posebnim spalionicama ili bakljama
- sustavi za obnovu pare, prilagođeni smanjenju emisija ugljikovodika iz skladišta i jedinica za ukrcavanje benzina, te ostalih visoko hlapljivih proizvoda. Takvi sustavi za obnovu pare mogu se sastojati od sljedećih temeljnih komponenata:
 1. Sustav za prikupljanje ili balansiranje plina.
 2. Sustav za obnovu koji koristi takve mjere kao što su adsorpciju, apsorpcija i kondenzacija i/ili spaljivanje preostalih HOS.

Tehnologije za obnovu ugljikovodičnih para

Ugljikovodične pare otpuštaju se iz benzina ili sirove nafte u tankovima tijekom radnji pretakanja (punjenja i pražnjenja). Ugljikovodici su obično u smjesi sa zrakom ili inernim plinom.

Obnova pare uključuje dva procesa:

- izdvajanje ugljikovodika iz zraka (separacija)
- ponovna kondenzacija izdvojenih ugljikovodika u kapljevito stanje

Razdvajanje (separacija)

Postoje četiri procesa koja se mogu koristiti za izdvajanje ugljikovodičnih para iz trajnih (permanentnih) plinova:

- adsorpcija izmjenjivim tlakom (engl. *pressure swing adsorption*) na aktivnom ugljiku
- adsorpcija naftnim ispiranjem
- razdvajanje selektivnom membranom
- kondenzacija hlađenjem ili kompresijom (stlačivanjem)

Ponovna kondenzacija

Postoje tri procesa, koja se uglavnom koriste u Europi da bi se postigla ponovna kondenzacija izdvojenih ugljikovodičnih para:

- ponovna adsorpcija u benzinu ili sirovoj nafti
- kondenzacija
- kompresija

Tablica 9.3. Tehnike za kontrolu hlapljivih organskih spojeva u operacijama pretakanja.

Izvor emisije	Radnje pretakanja (cesta, željeznica i unutar rafinerije)	
<i>Tehnologija kontrole</i>	Poboljšanje balansiranja pare i operacije	Prikupljanje pare iza čega slijedi obnova / uništenje
<i>Učinkovitost</i>	do 80%	do 99,2%
<i>Investicijski troškovi, M EUR</i>	0,08	2-25; 3,2-16 za brodsko ukrcavanje; 0,1-0,22 / brod za konverziju
<i>Operativni troškovi, M EUR</i>	niski	0,02-1 / 0,22-1,1
<i>Ostali utjecaji / komentari</i>	Ne mogu sve pare biti prikupljene. Može utjecati na brzinu punjenja i operativnu fleksibilnost. Potrebno je spriječiti opasnosti od eksplozivnih smjesa.	Troškovi naknadnog postavljanja vrlo su specifični (prema određenom mjestu).

9.6. Praćenje emisije hlapljivih organskih spojeva

Iz tehničkih i praktičnih razloga, nije izvedivo provoditi izravna mjerenja emisija iz difuznih izvora. Optimalni pristup, da bi se izbjegle neproporcionalne emisije iz takvih izvora, jesu usklađeni program preventivnog održavanja i program za otkrivanje (detekciju) curenja i vršenje popravaka u kombinaciji s bliskim pogonskim nadziranjem procesnih operatera, koncentriranih na izvorišne točke.

Tehnologije

Postoje brojni sustavi za prostornu detekciju plina dostupni za upotrebu u praćenju emisija. Skupi sustavi kao DIAL (Differential Absorption Lidar) mogu se povremeno upotrebljavati kako bi se ustanovile «vruće» točke koncentriranja hlapljivih organskih spojeva, a na taj način i područja (zona) velikog ispuštanja (curenja) u rafinerijskim postrojenjima. Manje složeni sustavi, kao LPM (Long Path Monitors) ili osjetila na izvorišnim točkama mogu se koristiti za neprekidno praćenje pojedinih zona, ali oni neće pribaviti informacije o trenutnim, aktualnim izvorima emisija.

Posljednji napreci u detekciji propuštanja (curenja) i popravku uključuju razvitak SMART LDAR sustava. Taj uređaj može detektirati (upotrebom laserske tehnologije) ugljikovodične emisije curenjem uz pomoć video slike u stvarnom vremenu nadgledane opreme. Ova se tehnologija još razvija i još je potrebno riješiti brojna tehnička pitanja prije nego se počne upotrebljavati kao rutinski alat, i prije nego se prihvati kao jedna od najboljih dostupnih tehnika (BAT).

Mjerni sustavi omogućavaju praćenje i kvantificiranje emisija HOS iz plamena. Ultrazvučni *time-of-flight* uređaji nude najbolju preciznost i osiguravaju podatke o svojstvima plina preko izlazne molekularne mase. Pregledavanje ispusnih ventila upotrebom prenosivih akustičnih monitora, kako bi se identificirali ventili koji propuštaju u sustav plamena, pomaže smanjenju plamena, a time izravno i bilo kakvoj emisiji HOS iz plamena.

9.7. Sigurnosna pitanja

Znatna pažnja mora se posvetiti dizajnu i operaciji balansiranja pare te sustavima uporabe (obnove) pare. Imajući na umu da veliki broj u biti nekontroliranih izvora pare u određenom isparnom prostoru može formirati plinsku smjesu sastava koji može biti u ili izvan eksplozivnog područja. Nužno je provedbom odgovarajućih mjera osigurati da se plamen / eksplozija iz jednog dijela sustava ne proširi kroz sustav.

10. KRUTE ČESTICE

Dva glavna izvora krutih čestica (engl. *particulate matter*) u rafinerijama nafte su:

1. procesni grijači (peći) i kotlovi (izgaranje nafte)
2. regeneratori katalizatora FCC jedinica – za katalitičko kreiranje u vrtložnom sloju

Emisije mogu jako varirati ovisno o (za procesne grijače i kotlove) vrsti i kvaliteti goriva i radnim uvjetima, ali također i o dizajnu plamenika i peći, a za katalitičke regeneratore ovisno o tipu opreme za hvatanje i sakupljanje prašine / čestica i svojstvima katalizatora.

10.1. Emisije čestica iz sustava za spaljivanje nafte i goriva

Krute čestice u dimnim plinovima javljaju se u sljedećim oblicima:

- čađa, veličina čestica je ispod 1 μm - vidljivi dim uzrokovan svim prisutnim česticama, najviše onima od 0,5 - 5 μm
- cenosfere: potječu od ostataka kapljevite faze pri izgaranju kapljica teških ulja, na razmjerno niskim temperaturama (< 700 °C); po veličini su jednake ili veće od originalnih kapljica sirovine
- čestice koksa, nastale kreiranjem kapljevite faze izgaranjem pri visokim temperaturama (> 700 °C); veličina čestica je obično od 1 do 10 μm
- fine čestice (< 0,01 μm): njihov doprinos ukupnoj masi emisije je zanemariv

Pod normalnim uvjetima, krute tvari u izlaznim plinovima peći ili kotlova sastoje se prvenstveno od čestica koksa s nešto cenosfera, ovisno o uvjetima izgaranja. Emisija čestica uređaja za spaljivanje naftnih goriva može jako varirati. Ovisi o većem broju više ili manje neovisnih parametara kao što su: vrsta goriva, dizajn plamenika, koncentraciji kisika, izlaznoj temperaturi, vremenu zadržavanja kapljica goriva. Općenito, količina emisija nastala izgaranjem naftnih goriva je vrlo mala. Za nove peći s optimiranim dizajnom plamenika i atomizacijom pare manja je od 200 mg / Nm³ (za starije tipove peći iznosila je od 500 do 1000 mg / Nm³).

10.2. Emisije čestica iz jedinica katalitičkog krekiranja u vrtložnom / fluidiziranom sloju

U jedinici za katalitičko krekiranje (FCC) teška naftna frakcija se dovodi u kontakt s vrućim tokom fino raspodijeljenih čestica katalizatora (veličine 5 - 125 μm) u reaktoru. Tijekom reakcije krekiranja, koks se taloži na katalizatoru, koji se zatim odvodi na obnavljanje u regenerator gdje se koks spaljuje u struji zraka prije vraćanja katalizatora u reaktor. Budući da se sa sagorjevnim plinovima odvodi i znatan dio katalizatora, plinovi se provode kroz sustav ciklona. Raspodjela veličina čestica pokazuje da je gotovo 90 mas. % čestica manjih od 10 μm . U praksi, procesni uvjeti mogu imati veliki utjecaj na emisiju krutih čestica, i stoga se kontrola emisije čestica iz FCC jedinice u rafinerijama provodi već duže vrijeme. Više je tipova regeneratorskih uređaja u upotrebi u rafinerijama. Temeljni dizajn uključuje dva stupnja ciklona u posudi regeneratorske jedinice, čime se sprječava gubitak katalizatora iz FCC sustava. Ipak, manje čestice katalizatora nije moguće u potpunosti zadržati u sustavu.

Da bi se poboljšala kontrola emisija čestica, mogu se primijeniti različite mjere se u radnim parametrima. Može se upotrijebiti sekundarna oprema za kontrolu emisije može se također koristiti, međutim uređaji koji najbolje odgovaraju bit će veoma specifični za određeno mjesto. Postoji niz mogućnosti za obnovu čestica iz sagorjivih plina regeneratorske jedinice. Najčešće su:

- tercijarni cikloni
- multi cikloni
- elektostatički precipitatori (taložnici)
- ispirajući plinovi

Tercijarni cikloni

Obično su prirodan prvi izbor uređaja za uklanjanje čestica: to su konvencionalne ciklone, postavljene izvana na regenerator, i djeluju po istom principu kao unutarnji prvi i drugi cikloni. To su uređaji velike brzine djelovanja, a obnovljeni katalizator se vraća u sakupljač.

Multicikloni

Ovo alternativno rješenje originalno je bilo razvijeno za dodatno iskorištenje energije sagorjivnih plinova. Učinkovitije je za krupnije čestice i dizajnirano je kako bi se spriječio ulazak u turbinu bilo kakvim česticama većim od 10 mikrona.

To je sustav koji ovisi o centrifugalnom odvajanju čestica pri velikoj brzini, a plinoviti tok se raspodjeljuje preko većeg broja paralelno spojenih manjih ciklona. Četvrti stupanj ciklona obrađuje manju količinu plina koji sadrži čestice katalizatora odvojene u multiciklonima.

Elektrostatički precipitator

Više je tipova i izvedbi elektrostatičkih precipitatora (ESP), ali su svi izvedeni po istim principima. Uređaj stvara električni naboj na česticama katalizatora kako bi ih pokrenuo i izdvojio iz glavnog plinskog toka na zid elektroda, dopuštajući im da taloženje u uređaju za sakupljanje. ESP zahtijeva nekoliko odjeljaka za djelovanje i veliki volumen kojim se osigurava dovoljno niska brzina plina dovoljno niske kako bi se dalo vremena česticama da se pomaknu u područje zida. Nakupljeni talog čestica odvodi se mehaničkim podražajem (vibracijom).

Ispirači plina

Sustav je učinkovito oruđe za smanjenje emisije čestica. Međutim, stvara sekundarne probleme odlaganja vodenog otpada i povećava energijsku potrošnju rafinerije.

10.3. Emisije čestica iz pogona koksiranja

U preradbi nafte, koksiranje je proces oštrog toplinskog krekiranja koji maksimalizira oštrinu do te mjere da se koks dobiva uz maksimalnu proizvodnju isplativijih lakših proizvoda. Prema tome, pogon za dobivanje koksa je toplinska konverzijska jedinica koja:

- prerađuje teške ostatke
- nadalje povećava iscrpak vrijednijih lakih proizvoda

Emisije pogona za proizvodnju koksa su, izuzev dimnog plina peći; fine čestice koksa nastale zbog nužnog rukovanja koksom.

Kontrola emisija

Emisije finih čestica koksa kontroliraju se odgovarajućim sustavima prilagođenima različitim stadijima procesa. Najbolje raspoložive tehnike za smanjenje emisija čestica povezanih s pogonom koksiranja su slični već predstavljenim za ograničenje emisija čestica iz FCC jedinica (vidi tablicu 10.1). Dodatno, mogu se upotrebljavati i vrećasti filteri po cijeni od oko 5 M EUR. Za rukovanje koksom, posebice ako se zeleni koks koristi kao gorivo, najbolja raspoloživa tehnologija zatvorenog sustava rada za minimiziranje ispuštanja finih čestica koksa, investicijskih je troškova od približno 30 M EUR za tipičnu jedinicu koksiranja kapaciteta 1,5 Mt godišnje.

Tablica 10.1. Kontrola emisije čestica iz jedinica katalitičkog kreiranja u vrtložnom sloju; Primjer: kapacitet procesa 1,5 Mt / a (FCC) (30 000 bpd), koks 75 000 t / g, Volumen plina: $10^9 \text{ m}^3 / \text{g}$, Zagađivač: početna koncentracija $4\,000 \text{ mg} / \text{m}^3$ (sadržaj S u sirovini približno 2,5 mas. %) (Ove vrijednosti mogu varirati ovisno o sirovinama i procesu.)

Naziv tehnike	Treći ciklon	Multicikloni	Elektrostatički precipitator (ESP)	Ispirač plina	Odabir katalizatora
<i>Učinkovitost</i>	30 - 40 %	50 - 70 %	90 - 95 %	do 95 %	do 85 %
<i>Tipični izlazni tok</i>	40 - 250 mg/m^3	60 - 250 mg/m^3	< 50 mg/m^3	< 50 mg/m^3	ispod 300 mg/m^3
<i>Troškovi ulaganja (investicijski)</i>	1-2,5 M eura	1-2 M eura	4-6 M eura	4-6 M eura	ništa
<i>Radni troškovi (operativni)</i>	0,7 M € / god	0,1 M € / god	0,25 - 0,5 M € / god	2,5 M € / god	zanemarivi
<i>Ostali utjecaji</i>	Odlaganje finih čestica katalizatora 300-400 t/a/jedinica (trošak odlaganja 120/300 EUR/t).	Moguće smanjenje potrošnje energije (oporaba energije).	Povećana potrošnja energije (struja). Odlaganje finih čestica katalizatora.	Otpadna voda (Na_2SO_4). Smanjenje emisije SO_2 . Povećanje potrošnje energije.	Može povećati nastanak koksa

11. RAFINERIJE NAFTE U HRVATSKOJ

U Hrvatskoj, tvrtka INA Industrija Nafte d.d. posjeduje i koristi rafinerijska postrojenja i pogone za proizvodnju goriva i maziva, kao i određeni opseg potrebne mreže za distribuciju nafte i drugih proizvoda. Isporuka nafte rafinerijama obavlja se cjevovodima, a prijevoz drugih proizvoda se obavlja morem, cestom i željeznicom uz korištenje određenog broja skladišta proizvoda. Prodaja je organizirana putem veleprodaje i kroz maloprodajnu mrežu.

INA ima dvije rafinerije goriva, smještene u Rijeci i u Sisku. Rafinerija u Rijeci je srednje veličine i smještena je na morskoj obali s pristupom luci za brodove dubokog gaza i cjevovodnom sustavu JANAF. Položaj rafinerije je pogodan za opskrbu tržišta ne samo u Hrvatskoj nego i u južnim dijelovima Bosne i Hercegovine, Slovenije, Crne Gore i drugih zemalja na Mediteranu. Riječka rafinerija godišnje prerađuje 3 – 3,5 milijuna tona nafte i proizvodi određen broj naftnih proizvoda namijenjenih domaćem i inozemnom tržištu. Rafinerija ima devet spremnika za skladištenje nafte s ukupnim skladišnim kapacitetom od 396.000 m³. Rafinerija u Sisku je od Zagreba udaljena 50 km, a područje Zagreba bilježi najveću potrošnju naftnih proizvoda u zemlji. Smještaj rafinerije je pogodan i za opskrbu drugih lokalnih tržišta u Hrvatskoj kao i onih u sjeverozapadnoj Bosni i Hercegovini, sjeveroistočnoj Sloveniji i zapadnoj i sjevernoj Srbiji. Rafinerija prerađuje naftu iz domaćih izvora (koju proizvodi sama INA) uz rusku naftu uvezenu naftovodima. Moguća je i opskrba naftom s Mediterana putem naftovoda JANAF. Rafinerija posjeduje devet spremnika za naftu s ukupnim skladišnim kapacitetom od 365.000 m³. Rafinerija prosječno godišnje preradi 2,0 – 2,2 milijuna tona nafte i proizvede određeni broj naftnih derivata koji se prodaju na domaćem i susjednim izvoznim tržištima.

INA je 2005. godine krenula u opsežan program modernizacije svojih rafinerija, što je nužno da bi proizvodila višu kvalitetu proizvoda koji mogu udovoljiti zahtjevima i specifikacijama Europske Unije. Projekt će omogućiti proširenje rafinerijskih kapaciteta na 7,7 milijuna tona godišnje te postizanje standarda kvalitete Euro V, što znači ne samo dodatnu konkurentnu prednost nego i korištenje tehnologija koje manje zagađuju okoliš.

11.1. Rafinerija nafte Rijeka

Rafinerija nafte Rijeka smještena je u vrhu Jadranskog mora, na 3,5 četvorna kilometra priobalnog područja Kostrene i Bakra, 12 kilometara južno od Rijeke, najkraće i najpogodnije veze srednje Europe do Mediterana.

Rafinerija ima vlastitu luku, priveze i uređaje na moru za dopremu i otpremu roba, sirove nafte i naftnih derivata. Postrojenja za proizvodnju maziva i bitumena nalaze se na Mlaki. Povezana je podmorskim naftovodom - dugim 7,2 km, promjera 20" - s lukom i naftnim terminalom u Omišlju na otoku Krku. Potpuno je izgrađena kopnena prometna infrastruktura (ceste i željeznička pruga), sa svim uređajima za otpremu naftnih derivata.

U proizvodnom su programu Rafinerije nafte Rijeka: ukapljeni naftni plin, primarni benzin, motorni benzini, petroleji, gorivo za mlazne motore, dizelska goriva, loživa ulja, brodska goriva, bitumeni, tekući sumpor, bazna ulja, motorna i industrijska maziva, mazive masti i parafin. Kvaliteta tih proizvoda regulirana je Ininim, hrvatskim i europskim normama, a moguća je i proizvodnja prema posebnim zahtjevima kupaca, utvrđenima ugovorom.

Poslovanje Ininih rafinerija u skladu je sa zahtjevima međunarodnih normi za sustav upravljanja kvalitetom ISO 9001:2000, za sustav upravljanja zaštitom okoliša ISO 14001:1996 i za sustav upravljanja zaštitom zdravlja i sigurnosti OHSAS 18001:1999, što je potvrđeno dodijeljenim certifikatima. Kontrola kvalitete Ininih proizvoda provodi se suvremenim metodama ispitivanja u Rafinerijinim laboratorijima, u skladu s Ovlašnicom po normi HRN EN ISO/IEC 17025:2000 što su je dodijelili Državni zavod RH za normizaciju i mjeriteljstvo i Hrvatska akreditacijska agencija (HAA).

11.2. Rafinerija nafte Sisak

Rafinerija nafte Sisak kontinentalna je rafinerija, smještena 50 kilometara južno od Zagreba. Nalazi se na križanju cestovnih, željezničkih i riječnih putova, blizu domaćih naftnih polja. Uz domaću, prerađuje i uvoznu sirovinu, kojom se snabdijeva Jadranskim naftovodom iz dva smjera - Mediterana i Rusije. Lokalnim naftovodom transportiraju se nafta i kondenzat iz domaćih nalazišta u Moslavini, a rijekom Savom nafta sa slavonskih naftnih polja. Rijeka

Sava predstavlja spoj s istočnim tržištem, a blizina transportnog koridora Zapadna Europa – Zagreb – Beograd – Srednji istok, jedna je od prednosti geografskog položaja ove rafinerije.

Rafinerija nafte Sisak kompleksna je rafinerija s dobro odabranom tehnologijom. Raspolaze s oko milijun prostornih metara skladišnog prostora, suvremenim instalacijama za otpremu proizvoda, riječnom lukom s četiri pristana za dopremu nafte i otpremu derivata. Rafinerija nafte Sisak svojom paletom proizvoda pokriva 64 % hrvatskog tržišta te središnju i sjevernu BiH. Proizvodi Rafinerije Sisak su sljedeći: UNP, motorni benzini, dizelska goriva, primarni benzin, gorivo za mlazne motore, petrolej za bušotine, loživa ulja, naftni koks – zeleni i kalcinirani te bitumen.

Rafinerija nafte Sisak može se pohvaliti prvim integriranim sustavom upravljanja u Hrvatskoj. Kvalitetom svojih proizvoda, Rafinerija nafte Sisak dobrim dijelom zadovoljava europske standarde. Modernizacijom rafinerijskih postrojenja do 2010. godine proizvodit će se goriva kvalitete Euro V i povećati kapacitet prerade sa sadašnjih 2,3 na 3,2 milijuna tona godišnje. Modernizacija Rafinerije uključuje sljedeće projekte: izomerizaciju, HDS FCC benzina, Clausovo postrojenje, nadogradnju pogona Kosksiranja, HDS/MHC, proizvodnju vodika, te rekonstrukciju postojećih postrojenja.

11.3. Modernizacija rafinerija

Usprkos relativno dubokoj konverziji prerade u rafinerijama, radi postojećih i budućih europskih zahtjeva kvalitete, već je počela modernizacija obje rafinerije, kojom će se - osim nove kvalitete goriva - dobiti i veći preradbeni kapaciteti te znatno poboljšanje kvalitete okoliša.

Nakon izgradnje novih postrojenja i rekonstrukcije postojećih, što je predviđeno u fazama do 2009., odnosno do 2011. godine, rafinerije će proizvoditi niskosumporna goriva po europskim normama koje će biti na snazi od 2009. godine (Euro V). Ukupna je vrijednost modernizacije oko milijardu USD. U prvoj fazi modernizacije u Rafineriji Sisak izgradit će se Izomerizacija, Hidrodesulfurizacija (HDS) FCC benzina i postrojenje za izdvajanje sumpora (Claus), a u

Rafineriji Rijeka planirana je izgradnja kompleksa blagog hidrokrekiranja (MHC) s pomoćnim postrojenjima.

U sljedećoj fazi u Rijeci se planira izgradnja postrojenja za obradu ostataka, dok će se u Sisku obnoviti Koking (postrojenje kosiranja) i povećati kapacitet te izgraditi kompleks blagog hidrokrekiranja (MHC) i novi HDS dizelskoga goriva.

Završena gradnja postrojenja Claus u Rafineriji nafte Sisak

U Rafineriji nafte Sisak dovršena je gradnja postrojenja za odsumporavanje po Clausovom postupku (tzv. Claus), koji se gradio u sklopu modernizacije Ininih rafinerija. Kako je i bilo predviđeno, izgradnja postrojenja dovršena je u kolovozu 2007. godine, zahvaljujući velikom angažmanu rukovoditelja i radnika koji su sudjelovali u ovom velikom poslu.

U tijeku su posljednje provjere ovog velikog postrojenja, vrijednog 24 milijuna eura, a očekuje se da će sve potrebne dozvole nadležnih institucija i inspektorata biti izdane uskoro, nakon čega će Claus odmah biti pušten u probni rad. Postrojenje za odsumporavanje riješit će probleme koji su se javljali zbog ispuštanja sumporovodika u zrak, između ostalih, i vrlo neugodne mirise.



Slika 11.1. Izgradnja novih pogona u sklopu modernizacije rafinerije nafte u Sisku.

11.4. Mjere za smanjivanje emisija onečišćujućih tvari iz rafinerija

11.4.1. Mjere za smanjenje emisije/imisije sumporovodika

U nastavku, raspravit će se i navesti glavne mjere za smanjivanje emisija sumporovodika u Ininim rafinerijama nafte.

Modernizacija postrojenja proizvodnje koksa (Koking)

Koking postrojenje ima dvije koksne komore. Svaka komora je u pogonu 48 sati, što omogućava vađenje koksa iz komore u vremenu od 24 sata. U uobičajenom radnom procesu svakodnevno se provodi postupak prebacivanja koksa iz jedne komore u drugu. Napunjena koksna komora priprema se za pražnjenje te se pritom provodi 45 minutno parenje komore za frakcionator, te potom 4 satno parenje za blow-down. Pare iz dimnjaka blow-down, koje sadrže i H₂S, odlaze u atmosferu. Od 2003. godine se na blow-down provodi mjera za smanjenje emisija H₂S, koja se sastoji u produljenom vremenu parenja koksni komora prema frakcionatoru do 60 minuta.

Blow-down sistem je osnovni dio procesa komornog koksiranja, koji ima funkciju kondenziranja para i plinova ugljikovodika za vrijeme parenja koksni komora i hlađenja sirovine. Doziranje aditiva u vodu za tuširanje ugljikovodika u blow-down smanjuje se emisija H₂S. Mjera se sastoji u kemijskom tretmanu kondenziranih para i plinova ugljikovodika kemikalijom za uklanjanje H₂S. S tim aditivom je provedeno testiranje, kojim je potvrđeno smanjenje emisije H₂S za oko 80 %.

Modernizacijom koking postrojenja trajno će se riješiti i problem ispuštanja kiselih para i plinova ugljikovodika iz blow-down u zrak, a obuhvatit će obradu kiselih para i plinova ugljikovodika te njihovo spaljivanje na baklji. Modernizacija treba obuhvatiti i rekonstrukciju sustava baklje. Osim navedenog modernizacija predviđa uvođenje automatske regulacije cirkulacionog sustava za rezanje koksa, čime će se smanjiti fugalne emisije H₂S iz drenažnog bazena, u koji se trenutno ispušta zeleni koks isječen hidraulički u koksni komorama.

Revitalizacija kalcinatora zelenog koksa

Revitalizacija kalcinatora zelenog koksa je kratkoročna mjera, koja se provodi u okviru realizacije tzv. "malih projekata", a uključuje rekonstrukciju rotacijske peći, pomoćnih sustava i parnog kotla utilizatora. U procesu kalcinacije u kalcinatoru zelenog koksa, zeleni koks, produkt komornog kokinga, se na visokoj temperaturi prevodi u kvalitetan kalcinirani koks. Plinovi izgaranja iz kalcinatora usmjeravaju se u kotao utilizator, gdje se na zagrijaču vode, isparivaču i pregrijaču pare, proizvodi para, koja se odvodi do parnog kondenzacijskog turboagregata. Pri tom iz kotla utilizatora dolazi do povećanog emitiranja spojeva sumpora (SO_2 , H_2S). Mjerom je između ostalog predviđena automatska regulacija loženja kotla utilizatora na osnovi iskorištenja i sigurnosti loženja otpadnom toplinom i nereagiranim plinovima iz koksa i mazuta.

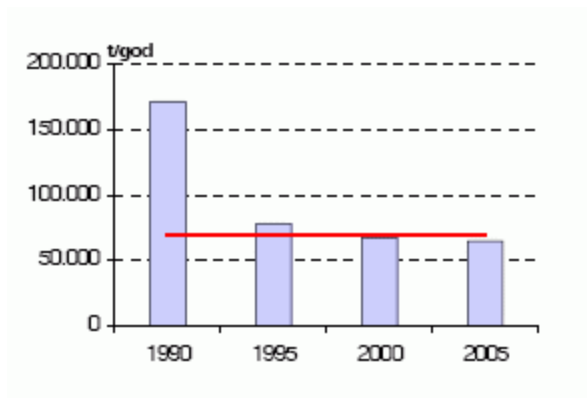
Izgradnja postrojenja za obradu kiselih plinova aminom i proizvodnju sumpora (Claus)

U postrojenju se sumpor, koji je u rafineriju ušao sa sirovom naftom u obliku raznih spojeva, regenerira Clausovim postupkom. Tu se prerađuju kiseli plinovi bogati sumporovodikom iz jedinice za obradu aminom i kiseli plinovi iz jedinice za stripiranje kiselih voda. Komponente, koje uz H_2S ulaze u Claus jesu NH_3 , CO_2 i mala količina različitih NMVOC. Clausov proces se sastoji iz djelomičnog sagorijevanja plina bogatog H_2S te potom reakcije nastalog SO_2 i nesagorjelog H_2S u prisutnosti katalizatora (aktivni Al_2O_3) pri čemu nastaju elementarni sumpor, voda i toplina.

Kapacitet Claus postrojenja može se povećati na način da se umjesto zraka za proces sagorijevanja koristi kisik (OksiClaus proces). Ovim procesom ne postiže se dodatna korist u djelotvornosti i konverziji, osim povećanja kapaciteta do 200 %. Potrebno je napomenuti i da broj katalitičkih stupnjeva ovisi o stupnju željene konverzije.

Virtualno osjetilo za jedinicu recikliranja sumpora (JRS):

- JRS uklanja zagađivače okoliša iz toka otrovnih plinova prije nego su ispušteni u atmosferu
- otrovni kiseli plinovi su među najvećim zagađivačima zraka i glavni su uzročnici kiselih kiša
- virtualna osjetila mogu procijeniti koncentraciju sumporovodika (H_2S) i sumporovog dioksida (SO_2) na kraju toka JRS-a



Slika 11.2. Emisija SO₂ u Republici Hrvatskoj.

Usporedbom 1990. i 2005. godine može se vidjeti da je došlo do značajnog smanjenja emisija SO₂ zbog uporabe goriva s manjim sadržajem sumpora i ugradnje uređaja za odsumporavanje u termoelektranama na ugljen. Sektor koji najviše doprinosi emisiji SO₂ je izgaranje u termoenergetskim postrojenjima i rafinerijama. Crvenom linijom označena je dozvoljena kvota emisija određena Gothenburškim protokolom, koja iznosi 70.000 t/god.

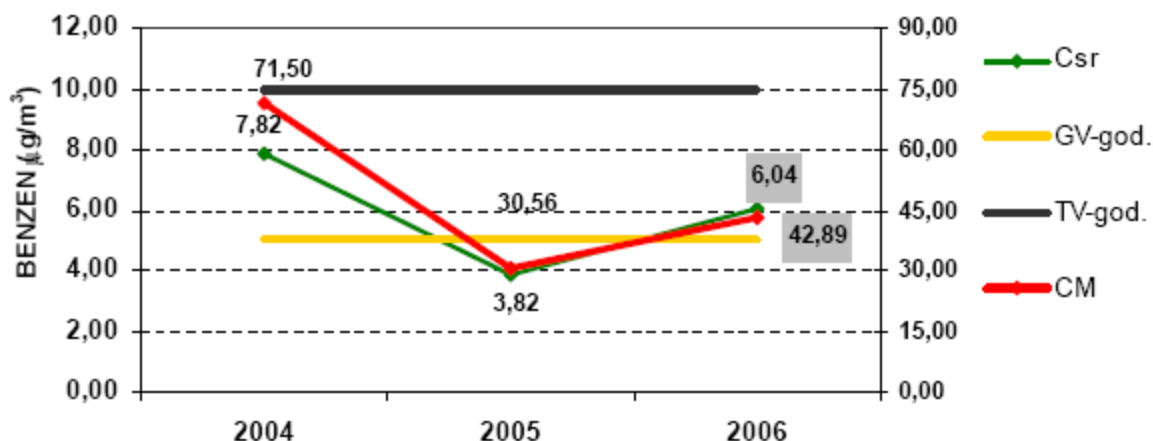
11.4.2. Mjere za smanjenje emisije/imisije benzena

Mjere za smanjenje emisija/imisija benzena obuhvaćaju kratkoročne mjere (ukupno 56 mjera) i dugoročne mjere (ukupno 16). Kratkoročne mjere pri tom podrazumijevaju one sanacijske postupke i/ili neke druge radnje koje je neophodno poduzeti u roku od 1 godine kako bi se smanjila postojeća razina emisija benzena iz rafinerije u zakonom predviđene okvire.

Ako se mjerenjem pokaže da rafinerija i dalje predstavlja značajni izvor emisija benzena, ista mora realizirati i aktivnosti koje su planirane kroz program dugoročnih mjera do 2011. godine. Navedeno pretpostavlja da će već primjena kratkoročnih mjera biti dostatna za značajno smanjenje emisija/imisija benzena te da implementacija dijela dugoročnih mjera neće morati biti nužno provedeno samo iz razloga daljnjeg smanjenja NMVOC emisija već i iz razloga usklađivanja tehnologije sukladno suvremenim principima i najboljim raspoloživim tehnikama (BAT).

Iz kretanja srednjih godišnjih koncentracije benzena (slika 11.3) vidljivo je da je najviša koncentracija izmjerena 2004. godine, kada je srednja godišnja koncentracija iznosila 7,82 µg/m³. 2005. godine zabilježen je trend pada srednjih koncentracija benzena (3,82 µg/m³), kao rezultat provođenja kratkoročnih mjera za smanjenje onečišćenja zraka benzena u INA

Rafineriji nafte Sisak. Te godine je kakvoća zraka sukladno Uredbi o GV i ZOZZ bila I kategorije. Godine 2006. ponovno je zabilježen porast te je za promatrani period mjerenja od siječnja do prosinca iznosila $6,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, što je iznad dopuštene godišnje GV-god od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ali i niže od dopuštene tolerantne vrijednosti (TV-god.) od $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tako da je kakvoća zraka II kategorije. Maksimalne mjesečne koncentracije izmjerena na AMP-Sisak 1 slijede trend srednjih godišnjih koncentracije benzena.

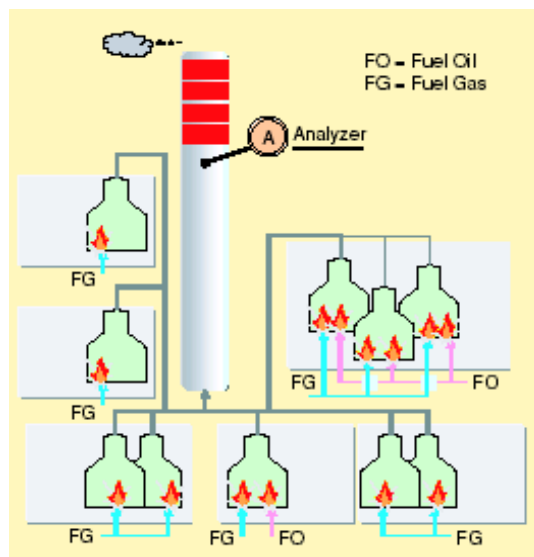


Slika 11.3. Kretanje srednjih godišnjih (Csr) i maksimalnih godišnjih (CM) koncentracija benzena.

11.4.3. Mjere za smanjenje emisije NO_x

Pod izrazom NO_x podrazumijevaju se dušikov oksid (NO) i dušikov dioksid (NO_2). Tijekom prošlog stoljeća razina NO_x u atmosferi se povećavala, a glavni izvor njihova nastanka je sagorijevanje fosilnih goriva. NO_x ima mnogobrojne negativne efekte na kvalitetu zraka jer doprinosi pojavama poput kiselih kiša, te nastanku smoga (posebice u gradovima) što otežava disanje i smanjuje vidljivost. Stacionarni izvori, poput rafinerija, značajno doprinose emisiji dušikovih oksida budući da se sagorjevni plinovi ispuštaju iz dimnjaka pod visokim temperaturama.

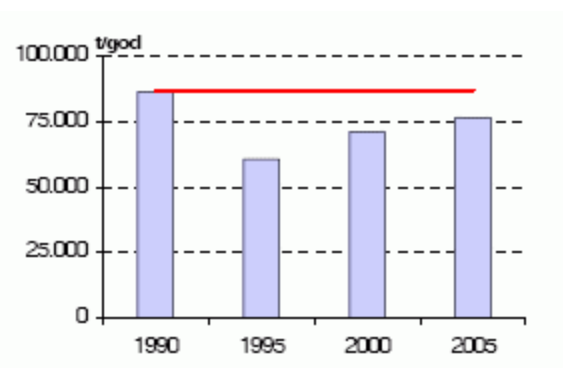
Smanjenje emisije NO_x iz rafinerija može se postići optimiranjem procesa izgaranja goriva u kotlovima i pećima i obrade sagorjivnih plinova u dimnjacima (slika 11.4). Ovi se procesi i obrade najčešće vode na način da se parametri procesa određuju na temelju modela koji procjenjuje količinu nastalog NO_x i izračunava procesne parametre temperature i sastava gorivne smjese kako bi nastala emisija NO_x bila ispod željene razine.



Slika 11.4. Shema optimiranja procesa izgaranja i obrade sagorjivnih plinova s ciljem smanjenja emisije NO_x u rafinerijama; A – analizator NO_x , FO – gorivno ulje, FG – gorivni plin.

Emisija NO_x u 2005. godini bila je niža za približno 12 % u odnosu na 1990. godinu (slika 11.5), međutim, prisutan je blagi trend porasta u razdoblju od 2000. do 2005. g., kao posljedica povećanja potrošnje goriva u cestovnom prometu i koji najviše doprinosi emisiji NO_x (više nego rafinerije).

Dozvoljena kvota emisija za Hrvatsku prema Gothenburškom protokolu iznosi 87.000 t/god.



Slika 11.5. Emisija NO_x u Republici Hrvatskoj.

11.5. Ciljevi zaštite i poboljšanja kakvoće zraka

Plan zaštite i poboljšanja kakvoće zraka provedbeni je dokument Strategije zaštite zraka koja je sastavni dio Strategije zaštite okoliša RH. Strategija zaštite okoliša s Nacionalnim planom djelovanja za okoliš utvrdila je temeljne ciljeve zaštite i poboljšanja kakvoće zraka te propisala dugoročne mjere za ostvarenje ciljeva. Osnovni ciljevi su: uskladiti postojeće

zakonodavstvo s pravnom stečevinom EU, smanjiti emisije štetnih tvari na razine koje neće utjecati na zdravlje ljudi i okoliš te revidirati i nadograditi sustav praćenja (monitoringa) emisija i kakvoće zraka.

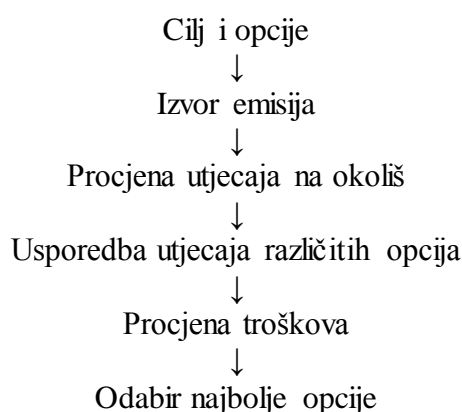
Opći su ciljevi zaštite i poboljšanja kakvoće zraka u RH za razdoblje od 2008. do 2011.:

- postupno smanjenje onečišćenja zraka s ciljem zaštite zdravlja ljudi, okoliša i materijalnih dobara,
- kontinuirano unaprjeđivanje sustava za praćenje i izvješćivanje o emisijama i kakvoći zraka, posebice u pogledu osiguranja i kontrole kvalitete podataka,
- unaprjeđenje aktivnosti i suradnje na međunarodnom planu, posebice u prijenosu tehnologija,
- promicanje politike održivog razvoja, integracijom ciljeva politike zaštite zraka u sektorske strategije i planove, posebice glede pitanja smanjenja emisije plinova iz rafinerija i Kyotskog protokola,
- smanjenje emisije onečišćujućih tvari iz rafinerija s ciljem ispunjenja obveza prema međunarodnim konvencijama i protokolima.

12. ZAKLJUČAK

Refinerije nafte, zbog prirode upotrebljavane sirovine i gotovih proizvoda, njihove široke uporabe, te mnogobrojnih procesnih postrojenja i velikog obima proizvodnje, imaju veliki utjecaj na okoliš. Za praćenje i smanjenje tog utjecaja nužno je poznavati tehnologije kojima se to postiže, i njihovu primjenjivost. U ovom radu opisan je koncept *najbolje raspoložive tehnike*, BAT (engl. *Best Available Technique*), koji podrazumijeva primjenu najučinkovitijih tehnika, s tehnološkog i gospodarskog gledišta, raspoloživih u pojedinim industrijskim područjima, s ciljem postizanja visokog stupnja zaštite okoliša.

Uzimajući u obzir štetne utjecaje na okoliš raznih emisija u zrak iz rafinerija nafte (SO_x , NO_x , CO_2 , hlapljivi organski spojevi, lebdeće čestice, benzen, ...) nameće se pitanje koju od raspoloživih tehnologija izabrati kao najučinkovitije rješenje za okoliš i rafineriju. Navedeno pitanje najbolje je razmotriti prema shemi:



Vidljivo je da je, prvenstveno, potrebno definirati cilj. Dalje, jako je važno dobro proučiti sustav i okolnosti, kao i poznavati mogućnosti pojedinih tehnika, kako bi se odabrale najbolje za pojedini sustav. Na temelju svih ovih parametara zajedno, te stavljenih u korelaciju sa predviđenim troškovima moguće je optimirati sustav tj. ostvariti optimalni učin u zaštiti okoliša s obzirom na količinu emisija.

Hrvatska, na žalost, ne sudjeluje u procesima donošenja BREF-ova (dokumenti koji se odnose na razvitak najboljih dostupnih tehnika), pa se u EU ne čuju naši problemi vezani za mogućnosti prilagođavanja. Tako, Hrvatska ima točno određenu kvotu dozvoljenih emisija CO_2 , ali osim ograničenja vezana za CO_2 postoje i ograničenja vezana uz SO_2 i NO_x koja se moraju ispuniti. To se, prije svih, odnosi na INA-u, kao najvećeg proizvođača goriva, koja mora provesti uklanjanje sumpora (odsumporavanje) iz proizvoda u skladu sa zakonom.

13. SIMBOLI

BAT (Best Available Techniques,) – najbolje dostupne tehnike

BPD (Barrels Per Day)

BTX - aromatski ugljikovodici

CEMS (continuous emission monitoring systems) - sustav neprekidnog praćenja emisija

DIAL (Differential Absorption Lidar) - skupi sustavi

ESP (electrostatic precipitator) - elektrostatički precipitator

FCC (Fluidised Catalytic Cracking) – fluidno katalitičko krekiranje

FGD (flue gas desulphurisation systems) - desumporizaciju plinova iz dimnjaka

FGR (flue gas recirculation) - recirkulacija dimnog plina
TEC (total erected cost) - ukupni troškovi izgradnje

HDS (hydrodesulphurisation) - hidrodosulfurizacija

HOS (volatile organic compounds - VOC) - hlapljivi organski spojevi

IPPC (Integrated Pollution Prevention & Control Directive) - direktiva vezana za objedinjeno sprečavanje i kontrolu zagađenja

LDAR (leak detection and repair program) - program za otkrivanje curenja i popravak

LPG ili **UNP** (liquefied petroleum gases) – ukapljeni naftni plin

LPM (Long Path Monitors) - manje složeni sustavi

PEMS (predictive emission monitoring systems) - sustavi nadzora predviđanjem emisije

PM (Particulate Matter) - krute čestice

SCR (Selective Catalytic Reduction) - selektivnu katalitička redukcija

SNCR (Selective Non – Catalytic Reduction) - selektivna nekatalitička redukcija

SRU (Sulphur Recovery Units) - procesna jedinica za oporabu sumpora

14. LITERATURA

1. Z. Janović: *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko udruženje za goriva i maziva, Zagreb, 2005.
2. *European oil industry guideline for risk-based assessment of contaminated sites*, Report No. 2/97, CONCAWE, Brussels, 1997.
3. EU Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution and control. Official Journal of the European Communities No. L257, 10.10.1996.
4. J. H. Jenkins: *CO₂ and refining trends and challenges*, Petroleum Technology Quarterly Q3 (2008) 31-35.
5. *Environment: A Special Report*, Hydrocarbon Processing 76 (1997) 45-90.
6. www.uop.hr
7. www.ina.hr
8. K. Coppola, J. Buchanan, M. Delaney: *Develop a «real-time» emissions monitoring strategy for your facility*, Hydrocarbon Processing 85 (2006) 87-91.
9. *A survey of diked-area liner use at aboveground storage tank facilities*, API Publication No. 341, American Petroleum Institute, Washington DC, 1998.
10. T. K. Chow, T. M. Flood, J. A. Gebur, V. W. Wong: *Technology for SO_x removal*, Petroleum Technology Quarterly Q3 (2005) 77-82.
11. M. N. Saxena, W. Flintoff: *Engineering and economics of CO₂ removal and sequestration*, Hydrocarbon Processing 85 (2006) 57-64.
12. I. Moore: *Reducing CO₂ emissions*, Petroleum Technology Quarterly Q2 (2005) 97-103.
13. C. Radcliffe: *Reducing FCC unit NO_x emissions*, Petroleum Technology Quarterly Catalysis 13 (2008) 59-65.
14. www.ambassadors-anv.org/srp/images/stories.hr
15. O. C. Leite: *Industrial flaring: efficiency and smokeless combustion*, Petroleum Technology Quarterly Q3 (2007) 133-141.
16. www.azo.hr
17. T. Friesen, R. Patel: *Upgrade your furnace for clean fuels*, Hydrocarbon Processing 85 (2006) 77-82.
18. J. H. Siegel: *Improve VOC emission predictions*, Hydrocarbon Processing 76 (1997) 119-121.

15. ŽIVOTOPIS

Melita Šivak rođena je 11.10.1986. u Sisku, Republika Hrvatska. Osnovnu školu i ekološku tehničku školu završila je u Kutini.

2005. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Ekoinženjerstvo. Studentsku praksu odradila je u INI Petrokemiji Kutina, na zavodu za otpadne vode i pogonu za fosforni kompleks.