

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lorena Mrkobrada

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lorena Mrkobrada

PRIMJENA NAJBOLJE RASPOLOŽIVIH TEHNIKA ZA PREVENCIJU I
KONTROLU ONEČIŠĆENJA VODA U RAFINERIJAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica: izv.prof. dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić - predsjednik
Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić - članica
Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić - član
Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – zamjenski član

Sisak, srpanj 2017.

*Zahvaljujem svima koji su svojim prijedlozima i savjetima pridonijeli izradi ovog rada.
Posebno zahvaljujem svojoj voditeljici izv. prof. dr. sc. Tamari Holjevac Grgurić na
strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog završnog rada. Također, hvala svim prijateljima i
Luki, a najveće hvala mojoj obitelji na razumijevanju i podršci tokom studiranja.*

SAŽETAK:

Uporaba raznih naftnih proizvoda danas je svakodnevica, no unatoč njihovoj velikoj primjeni, eksploatacija, transport i preradba sirove nafte predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš. Rafinerije prilikom preradbe sirove nafte upravljaju ogromnim količinama sirovina i proizvoda te su intenzivni potrošači energije i vode, koje se koriste za provođenje velikog broja rafinerijskih procesa. Procesi odvajanja, preradbe i obrade sirove nafte su izraziti izvori emisija u zrak, vodu i tlo, a među najvećim izvorima onečišćenja su procesi katalitičkog krekiranja, hidrokrekiranja, koksiranja te hidrodesulfurizacije.

U ovom radu, naglasak je dan na emisije u vodu koje se javljaju u okviru rafinerijskog postrojenja te na primjenu najbolje raspoloživih tehnika, s ciljem prevencije i kontrole onečišćenja te obrade otpadnih voda u rafinerijama. Ukazan je doprinos integriranog vodenog toka u rafinerijama, koji omogućuje ponovnu uporabu procesne vode, smanjenje emisija u vode pri ispuštanju te ujedno i smanjenje operativnih troškova rafinerije.

Ključne riječi: nafta, rafinerija, najbolje raspoložive tehnike, otpadne vode

SUMMARY

Despite the big consumption of various petroleum products, the exploitation, transportation and processing of crude oil presents a potential environmental risk. Refineries are industrial sites that manage huge amounts of raw materials and products and are also intensive consumers of energy and water. The separation process, processing and treatment of crude oil are significant sources of emissions into air, water and soil, and among the largest sources of pollution are catalytic cracking, hydrocracking, coking and hydrodesulphurization.

In this paper, the emphasis is given to water emissions that occur within the refinery and to the application of the best available techniques for the prevention and control of pollution and wastewater treatment. It was pointed out the integrated water flow in the refinery, which allows reuse of process water, reduction of emissions to water as well as reduction of refinery operational costs.

Keywords: crude oil, refinery, the best available techniques, waste water

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	1
2.1. Sastav nafte	2
2.1.1. Naftni ugljikovodici	2
2.1.2. Naftni neugljikovodici	3
2.2. Pridobivanje nafte iz ležišta	4
2.3. Rafinerije	6
2.3.1. Osnovni postupci preradbe sirove nafte	6
2.4. Izvori emisija u rafineriji	9
2.4.1. Katalitičko krekiranje i hidrokrekiranje	10
2.5. Zakonska regulativa	12
3. OTPADNE VODE U RAFINERIJAMA	15
3.1. Integracija vodenog toka u rafinerijama	16
3.1.1. Sustav vodoopskrbe i odvodnje	16
3.1.2. Kišnica	17
3.1.3. Balastna voda	17
3.1.4. Vatrogasna voda	17
3.2. Obrada otpadnih voda	17
3.2.1. Uklanjanje kisele vode	19
3.2.2. Smanjenje i uporaba ugljikovodika iz otpadnih voda na izvoru	21
3.2.3. Uklanjanje netopljivih tvari	21
3.2.4. Biološka obrada	23
3.2.5. Dodatna obrada	24
4. KONTROLA I MONITORING	25
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA	27

1. UVOD

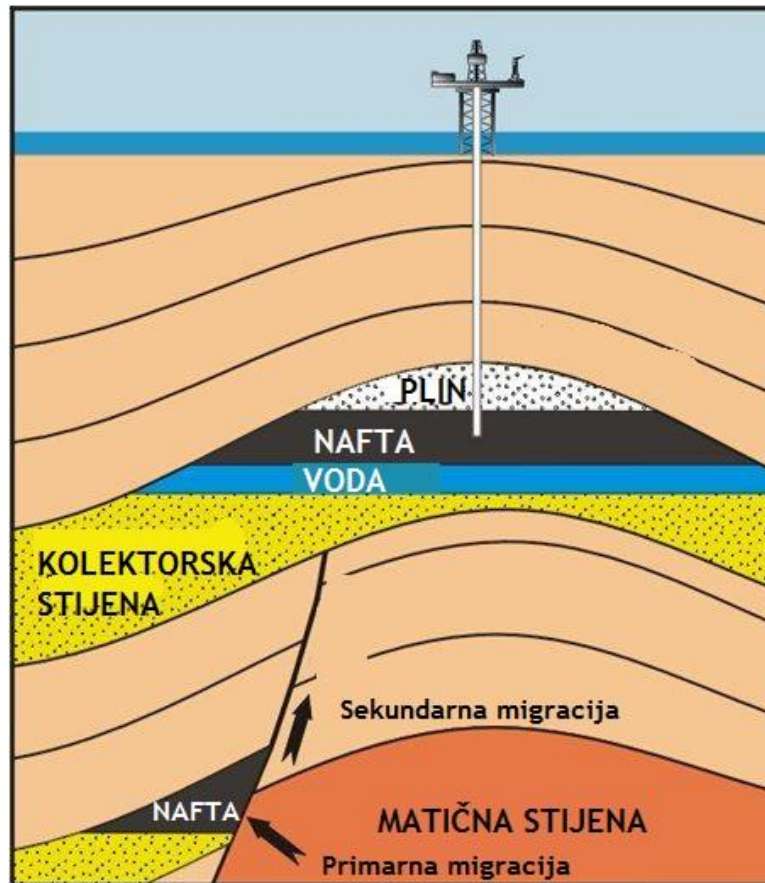
Nafta ima veliku ulogu u svijetu te je ključna za razvoj čovječanstva onako kako ga vidimo danas. Sirova nafta je smjesa ugljikovodika, čija se ležišta nalaze u mnogim dijelovima svijeta i variraju s obzirom na količinu pridobive nafte i sastav nafte. Sirova nafta prerađuje se u rafinerijama u komercijalne, ekonomski isplative proizvode, kao što su to motorna benzinska i dizel goriva, kerozin, loživa ulja, sirovine za petrokemijsku industriju te proizvode kao što su maziva ulja, parafini/voskovi, koks, bitumen i dr. Nafta se obrađuje u procesnim jedinicama za preradu, često i kao smjesa s prirodnim plinom. Iako nam naftni proizvodi olakšavaju život, eksploatacija, transport i preradba sirove nafte predstavlja veliku potencijalnu opasnost za okoliš u smislu stvaranja različitih štetnih emisija u vodu, zrak i tlo. Stoga je vrlo važno sve procese promatrati s ekološkog stajališta i implementirati najbolje raspoložive tehnike u rafinerijskim procesima. Dva su osnovna ekološka aspekta s kojih se promatraju rafinerijski procesi, primarni aspekt koji uključuje smanjenje štetnih emisija iz rafinerijskih postrojenja, i sekundarni aspekt koji uključuje proizvodnju ekološki prihvatljivih goriva, čija se poboljšana svojstva očituju u smanjenim štetnim emisijama iz motora s unutarnjim izgaranjem [1-3].

Tehnološki napredak pri preradbi i transportu nafte te provođenje propisa o zaštiti okoliša, kao i primjena najbolje raspoloživih tehnika za prevenciju i kontrolu emisija u okoliš, znatno pomažu u smanjenju štetnih učinaka rafinerija na okoliš. Ranije, Direktiva o integriranom sprječavanju i kontroli onečišćenja (*IPPC direktiva - Integrated Pollution Prevention and Control Directive*), a danas Direktiva o industrijskim emisijama, uključuje i zahtjev da se okolišne dozvole za industrijske subjekte temelje na primjeni najboljih raspoloživih tehnika (*NRT*) koje su definirane su Referentnim dokumentom (BREF). Najbolje raspoložive tehnike podrazumijevaju sve tehnike, tehnologiju, planiranje, izgradnju, održavanje, rad i zatvaranje pogona, koje su primjenjive u praksi pod prihvatljivim tehničkim i ekonomskim uvjetima te su najučinkovitije u postizanju najvišeg stupnja zaštite okoliša kao cjeline [4]. U cilju zaštite okoliša te smanjenja emisija u vodu, zrak i tlo iz rafinerija, vrlo bitno je poznavati predložene najbolje raspoložive tehnike obrade otpadnih voda, gospodarenje integriranim sustavom vodenog toka u rafineriji, kao i tehnike smanjenja emisija štetnih plinova u zrak, odnosno onečišćujućih tvari u tlo [4].

2. OPĆI DIO

Nafta je sastavljena od smjese brojnih ugljikovodika, alkana, cikloalkana i aromatskih spojeva, zatim sadrži sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima teške metale. Sirove nafte značajno se razlikuju prema svojstvima, ovisno o podrijetlu i sastavu. Razlikujemo parafinske, naftenske, aromatske i miješane nafte.

Nafta se pridobiva iz ležišta, koja su nastala uslijed dugogodišnjeg taloženja organskih tvari, sastavnih dijelova živih bića, i koje su djelovanjem temperature, tlaka te drugih čimbenika tvorile razne ugljikovodike, koji čine komponente nafte. Nafta nastaje u takvim ležištima, tzv. matičnim stijenama, a zatim migrira u propusne, kolektorske stijene. U nalazištima nafte uvijek nalazimo smjesu vode, nafte i prirodnog plina (slika 1).



Slika 1. Migracija unutar ležišta nafte [5]

2.1. Sastav nafte

2.1.1. Naftni ugljikovodici

Prema procjeni, nafta sadrži oko tri tisuće različitih spojeva ugljikovodika, od čega je veći dio spojeva u vrlo malim udjelima, a neki i samo u tragovima. Sadržaj ugljikovodika u nafti iznosi od 50 do 98 % mas. Benzinske frakcije nafte uglavnom čine niži ugljikovodici, dok su destilacijski ostaci visokog vrelišta siromašniji ugljikovodicima manje molekulne mase. Brojnost naftnih ugljikovodika posljedica je postojanja velikog broja izomera organskih spojeva, osobito alkana velikih molekulskih masa [1,5].

Sastav nafte, prikazan u tablici 1, iskazuje se udjelom najvažnijih skupina ugljikovodika:

- parafina (alkana),
- cikloparafina (naftena, cikloalkana) i
- aromatskih ugljikovodika.

Tablica 1. Udjeli pojedinih skupina ugljikovodika u nafti

Udio (% mas.)	Skupina ugljikovodika			
	Alkani	Cikloalkani	Aromati	Asfalteni
Interval	15-60	30-60	3-30	ostatak
Prosječna vrijednost	30	50	15	5

Alkani, C_nH_{2n+2} , temeljni su sastojci svih nafta i prisutni su u velikom rasponu od 15-60 % mas. Alkani mogu biti:

- normalni (ravnolančani) alkani,
- izoalkani i
- granati alkani.

Cikloalkani, C_nH_{2n} , najzastupljeniji su ugljikovodici u nafti, 25-75 % mas. Prisutni su u svim naftama i u svim derivatima te se zbog toga nazivaju i naftenima. Mogu biti monociklički, najčešće ciklopentan i cikloheksan, zatim biciklički i kondenzirani (dekalin, adamantan i dr.).

Aromatski ugljikovodici, prisutni su u nafti u udjelu od 10-20 % mas., dok je u aromatskim naftama moguć udio i do 35 % mas. Najznačajniji i najzastupljeniji aromati u nafti su benzen, toluen, ksileni, etil-benzen, naftalen te u manjim količinama antracen, fenantren, piren i njihovi alkilni derivati.

2.1.2. Naftni neugljikovodici

Pod pojmom naftnih neugljikovodika podrazumijevamo sumporove, dušikove i kisikove spojeve.

Sumporovi spojevi u nafti su prisutni u masenim udjelima od 0,1-3,0 % mas. sumpora. Spojevi sumpora koji su nađeni u nafti su merkaptani, alkilsulfidi i ciklički sulfidi te tioli i sulfidi. Sumporni spojevi vrlo su nepoželjni u frakcijama nafte, s obzirom da su vrlo korozivni, a i djeluju kao katalitički otrovi tj. reduciraju djelovanje katalizatora u procesima. Dio sumporovih spojeva toplinski je nepostojan te se tijekom preradbe nafte razgrađuje uz nastajanje sumporovodika i drugih jednostavnijih sulfida. Tijekom izgaranja goriva s velikim udjelom sumpora stvaraju se kiseli plinovi, štetni za okoliš te se stoga nastoji, osim u frakcijama nafte tijekom procesa preradbe također smanjiti koncentracija sumpora i u gotovim rafinerijskim proizvodima [1,2,6].

Dušikovi spojevi prisutni su u nafti s masenim udjelom dušika oko 0,1 % mas., odnosno s udjelom dušikovitih spojeva 2-3% mas. Dušikovi spojevi mogu biti bazični i neutralni. Bazični dušikovi spojevi čine do 30 % mas. dušikovitih spojeva, dok neutralni spojevi i do 80 % mas. Svi dušikovi spojevi toplinski su vrlo postojani pa se pri destilaciji nafte koncentriraju u višim frakcijama i destilacijskim ostacima. Sadržaj dušika većine glavnih proizvoda nafte često je nizak te ne utječe na njihova uporabna svojstva [1,2].

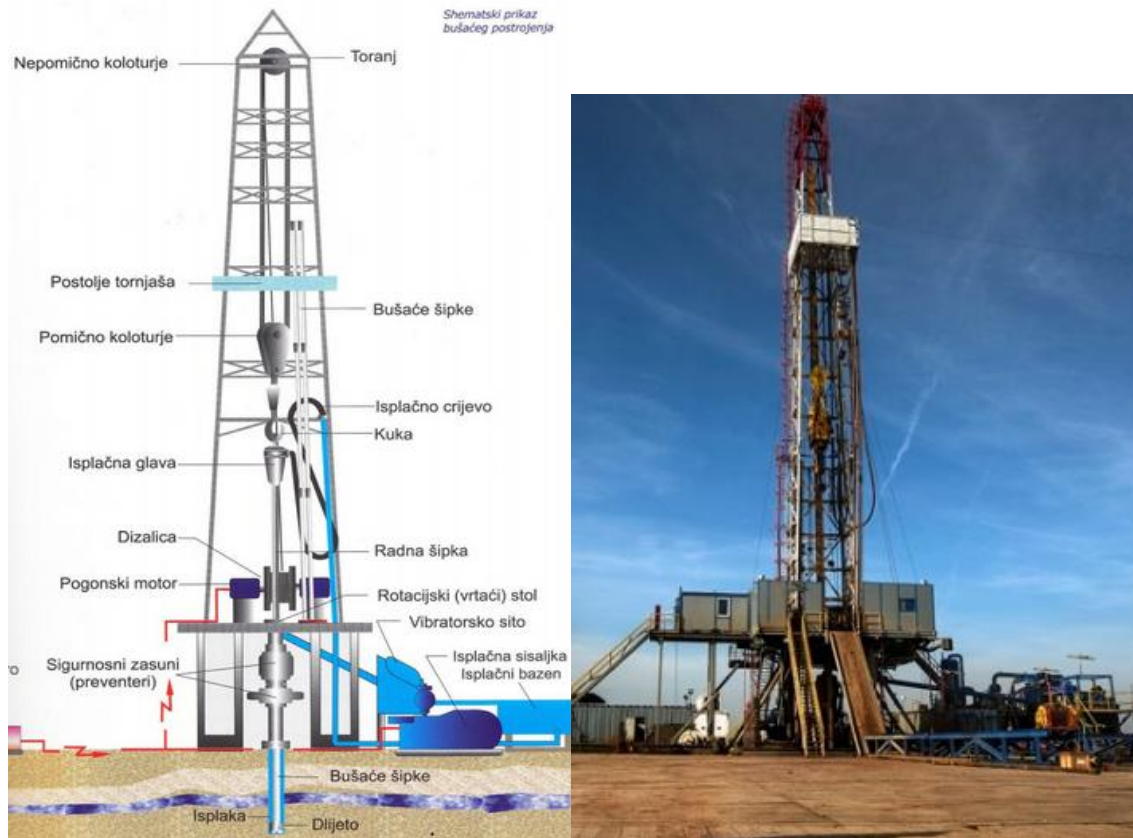
Kisikovi spojevi prisutni su u nafti s masenim udjelom kisika oko 0,1 % mas., odnosno s udjelom kisikovih spojeva od 2-3 % mas. (karboksilne kiseline, fenoli i krezoli, te esteri i ketoni). Karboksilne kiseline pri povišenim temperaturama u prisutnosti vode, s metalima stvaraju soli, što može izazvati koroziju na metalnim dijelovima postrojenja i uređaja. Viši sadržaj kiselina u frakcijama nafte, kada je sirovina naftenskog karaktera, često uzrokuje teškoće u preradbi. Osobito je nepovoljan sadržaj kisika u frakcijama koje služe kao maziva ulja [1,2].

Metalni spojevi su u nafti prisutni u veoma malim koncentracijama, masenih udjela 0,02-0,03 % mas. Iako su prisutni u veoma malim količinama, metali nisu poželjni u procesima preradbe nafte jer su katalitički otrovi, a pri povišenim temperaturama natrijevi i magnezijevi kloridi stvaraju vrlo korozivnu klorovodičnu kiselinu. Metali se odstranjuju tijekom procesa desulfurizacije te se tada njihov sadržaj smanjuje i do deset puta [1,2].

2.2. Pridobivanje nafte iz ležišta

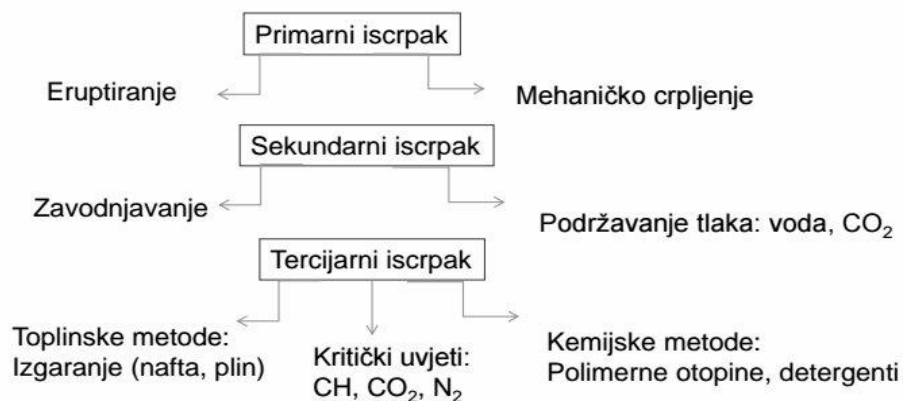
Na osnovu geoloških i geofizičkih mjerenja definira se pojedino ležište nafte, određuje pridobiva količina nafte iz ležišta te se pristupa tehnološkoj izradi bušaćeg postrojenja (slika 2) [7]. Bušaće postrojenje obuhvaća tornjeve visine 40-50 m, pomoću kojih se vrši bušenje bušaćim elementima (dlijetima). Sama bušotina se priprema tako da se prvo cementira uvodna kolona, zatim se kroz nju uvode dvije ili više tehničkih kolona, ovisno o dubini ležišta te se u konačnici uvodi proizvodna kolona. U proizvodnu kolonu stavlja se perforator s eksplozivom, kojim se omogućuje kontrolirano bušenje proizvodne kolone i vađenje nafte. Tijekom rada koristi se isplaka kojom se čisti kolona od nečistoća, ali istovremeno i hlade alati [7].

Postoje dva načina vađenja nafte do površine, to su samoizlijevanje (eruptiranje) i mehaničko crpenje. Ukoliko je tlak u bušotini dovoljno velik, nafta se crpi do površine erupcijom, a ukoliko je tlak nedostatan, u bušotinu se utiskuje odgovarajući plin ili voda, koji svojim tlakom podižu naftu do površine. Dubinske mehaničke sisaljke koriste se nakon što se smanji iscrpak na nekoj bušotini, kako bi se mogla pridobiti preostala nafta te povećati ukupan iscrpak samog ležišta [7]. Dubinske sisaljke sastoje se od cilindra smještenog u zaštitnu kolonu, crpke s ventilima, klipne šipke i pogonskog motora s njihalicom i utegom. Dubinskim sisaljka nafta se crpi iz dubina do kojih je podignuta tlakom ležišta. Za lake nafte rabe se klipne i centrifugalne sisaljke, a za vrlo guste i viskozne vrste nafte, vijčane sisaljke.



Slika 2. Prikaz bušaćeg postrojenja [7]

Proces iskorištavanja naftnih ležišta provodi se u tri stupnja, primarnim, sekundarnim i tercijarnim iscrpkom (slika 3). U primarnoj fazi, nafta se pridobiva utjecajem prirodne energije ležišta, primjerice istiskivanje nafte plinom koji je u njoj bio otopljen, pomoću podzemnih voda i sl. U sekundarnoj se fazi poboljšava učinkovitost iskorištavanja ležišta fizičkim djelovanjem, istiskivanjem nafte utisnutim plinom ili vodom koja se uvodi s površine. Dio preostale nafte može se dobiti i u tercijarnoj fazi iskorištavanja ležišta kemijskim ili toplinskim djelovanjem [1].



Slika 3. Shema procesa pridobivanja nafte iz ležišta [1]

Sirova nafta nakon izlaska iz bušotine, cjevovodima se odvodi do sabirne stanice gdje se najprije uklanjaju mehaničke nečistoće, zatim otopljeni plinovi i voda. Nafta se nakon toga, najčešće naftovodom, otprema u rafineriju na preradbu. Transport nafte naftovodima je najjeftiniji i najbrži, a može se odvijati neprekidno bez obzira na vremenske nepogode i uz najmanje onečišćenje okoliša

2.3. Rafinerije

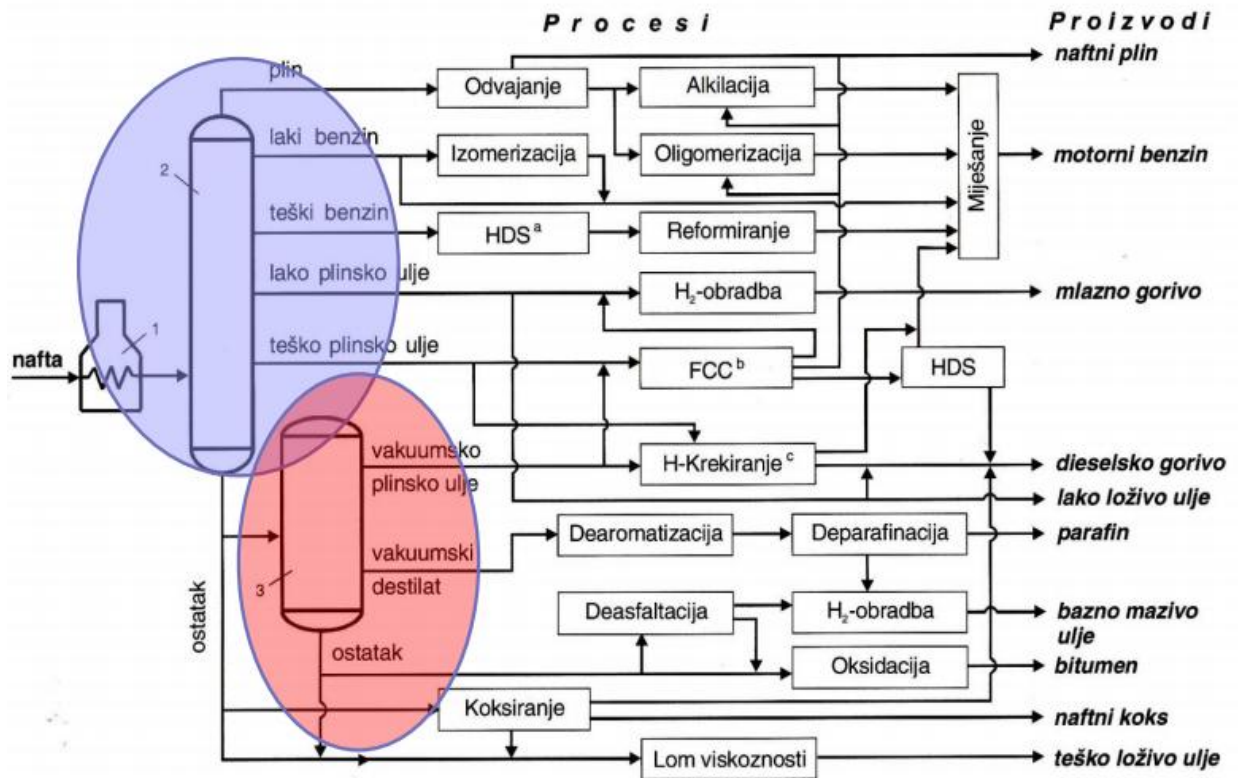
Rafinerije nafte su kompleksna industrijska postrojenja za preradbu sirove nafte s ciljem dobivanja komercijalnih proizvoda visoke kvalitete. Složenost i fleksibilnost preradbe nafte u nekoj rafineriji u osnovi ovisi o sastavu nafte, potrebi tržišta i ekonomičnosti preradbe. Povećanjem iscrpka vrijednijih proizvoda, motornih goriva i maziva, povećava se i ekonomičnost preradbe nafte. Preradba nafte obuhvaća procese kojima se iz nafte uklanjaju mehaničke i druge primjese, izdvajaju pojedine frakcije i rafinirati te procesi kojima se rafinirati zatim dorađuju u komercijalne proizvode [8, 9].

2.3.1. Osnovni postupci preradbe sirove nafte

Svi procesi preradbe nafte mogu se razvrstati u sljedeće skupine:

- a) procesi odvajanja (separacijski procesi),
- b) procesi pretvorbe (konverzijski procesi) i
- c) procesi obradbe (procesu čišćenja).

Procesi odvajanja su procesi kojima se frakcije nafte odvajaju prema fizikalnim svojstvima, bez promjene strukture prisutnih ugljikovodika [1,10]. Osim što se primjenjuju za dobivanje primarnih frakcija, primjenjuju se i za dobivanje sekundarnih frakcija nakon termičke i katalitičke preradbe primarnih frakcija nafte. Provedba separacijskih procesa moguća je zbog razlike u fizikalnim svojstvima sastojaka nafte, prvenstveno vrelišta pojedinih komponenata. Procese odvajanja čine atmosferska i vakumska destilacija, zatim ekstraktivna, azeotropna destilacija i destilacija vodenom parom te apsorpcija, adsorpcija, desorpcija, ekstrakcija i kristalizacija [1,10].



Slika 4. Shematski prikaz osnovnih rafinerijskih procesa [1]

Procesi pretvorbe i procesi obradbe pripadaju sekundarnim procesima (tablica 2 i 3), koji se provode prvenstveno s ciljem povećanje iscrpaka na vrijednijim proizvodima [1,2,11]. Iscrpak se može povećati i do 35 %. Nadalje, nastoji se poboljšati kvaliteta primarnih destilata, primjerice povećanje oktanskog broja benzina, cetanskog broja dieselskog goriva, povećanje toplinske postojanosti proizvoda, sniženje stinista te smanjenje udjela sumporovih i dušikovih spojeva u konačnom proizvodu. Procesi pretvorbe podrazumijevaju promjenu veličine i strukture ugljikovodika (tablica 2), dok procesi obradbe odnosno čišćenja služe prvenstveno za poboljšanje svojstava većine naftnih međuproizvoda i proizvoda (tablica 3). Najčešće se provodi uklanjanje tehnološko i ekološko štetnih sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva.

Tablica 2. Procesi pretvorbe sirove nafte

Tip reakcije	Procesi
Cijepanje većih u manje molekule	Parno krekiranje (piroliza)
	Toplinsko krekiranje (koksiranje, lom viskoznosti)
	Katalitičko krekiranje
	Hidrokrkiranje
Pregradnja molekula	Reformiranje
	Izomerizacija
Povećanje molekulne mase	Alkilacija
	Oligomerizacija, polimerizacija

Tablica 3. Procesi obradbe sirove nafte

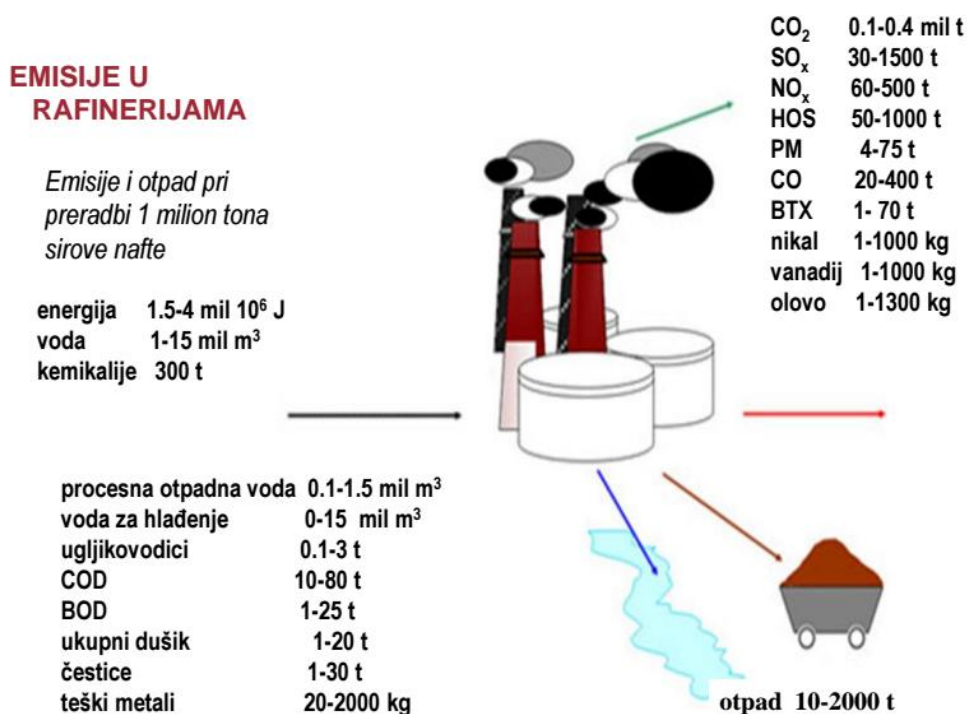
Vrsta obrade	Procesi
Obrada vodikom	Hidrodosulfurizacija
	Hidrogenacija
Oksidacija destilacijskih ostataka	Pretvorba sumporovodika
	Oksidacija tiola
	Proizvodnja bitumena
Procesi pri dobivanju mineralnih baznih ulja	Dearomatizacija
	Deparafinacija
	Deasfaltizacija
Kemijske metode	Sulfonacija
	Odvajanje aromata kompleksiranjem s pikrinskom kiselinom
	Odvajanje izoparafina i n-parafina kompleksiranjem s ureom

2.4. Izvori emisija u rafineriji

Rafinerije upravljaju ogromnim količinama sirovina i proizvoda ali su također intenzivni potrošači energije i vode koja se koristi za provođenje rafinerijskih procesa. Prilikom procesa skladištenja i procesa proizvodnje dolazi do emisije štetnih tvari u vode, zrak i tlo. Tip i količina emisija dobro je poznata tijekom izvođenja uobičajenih procesa preradbe sirove nafte, no ukoliko dođe do prerade sirove nafte novih karakteristika s novog ležišta, može doći do nepredviđenih učinaka na samu izvedbu procesa te se povećati emisije u okoliš, prvenstveno emisije u vode te u manjoj mjeri emisije u zrak [4,12]. U posljednje vrijeme stavlja se vrlo veliki imperativ u rafinerijama na upravljanje okolišem, implementiranje najbolje raspoloživih tehnika te su se kao rezultat toga, emisije po toni obrađene sirove nafte znatno smanjile.

Uz preradbnu same sirove nafte, rafinerije koriste i razne kemikalije koje dodatno mogu biti uzrok onečišćenja. Onečišćujuće tvari u zraku i vodi uglavnom uključuju amonijak (NH_3), ugljik (IV)-oksid (CO_2), ugljik (II)-oksid (CO), sumporovodik (H_2S), metale, sumporove i dušikove okside (SO_x , NO_x), krute čestice, kiseline (npr. HF , H_2SO_4), hlapljive organske spojeve (HOS) i brojne druge organske spojeve [13].

Na slici 5 dan je primjer tipičnih emisija u vodu i zrak iz rafinerijskih procesa. Prikazane su samo osnovne onečišćujuće tvari, među više od 90 spojeva koji su već identificirani kao najvjerojatnije onečišćujuće tvari u rafinerijskim procesima i aktivnostima. Na danjoj slici prikazane su vrijednosti u intervalu koji odgovara rafinerijama koje primjenjuju najbolje raspoložive tehnike za smanjenje emisija te koje pokazuju dobar ekološki učinak.



Slika 5. Osnovne emisije u rafinerijama [4]

U tablici 4 dan je prikaz osnovnih rafinerijskih procesa i njihov mogući utjecaj na okoliš. Podaci pokazuju da značajan utjecaj imaju procesi preradbe i obrade sirove nafte, kao što su katalitičko krekiranje, hidrokrekiranje, hidrosulfurizacija, itd.

2.4.1. Katalitičko krekiranje i hidrokrekiranje

Procesi krekiranja podrazumijevaju cijepanje molekula ugljikovodika i razgradnju viših ugljikovodika u niže. U suvremenim rafinerijama najvažniji proces je katalitičko krekiranje, kojim se plinska ulja i druge teže frakcije prevode u motorni benzin. Proces se provodi uz specijalne, vrlo djelotvorne zeolitne odnosno alumosilikatne katalizatore kojima se povećava brzina pretvorbe, iscrpak i kvaliteta proizvedenog benzina. Proces se najčešće provodi u fluidiziranome vrtložnom katalitičkom sloju (*FCC- fluidized catalytic cracking*), čime se omogućuje lako održavanje temperaturnih uvjeta i bolji kontakt katalizatora i sirovine. Tijekom procesa aktivnost katalizatora se smanjuje taloženjem koksa na njegovoj površini te se stoga katalizator mora obnavljati u regeneratorskom reaktoru spaljivanjem koksne naslage. Sličan katalitički postupak služi za pretvorbu naftnih ostataka s većim udjelom aromatskih i poliaromatskih ugljikovodika, a provodi se uz dodatak vodika, procesom hidrokrekiranja. Pri tome se upotrebljavaju difunkcionalni katalizatori, smjese zeolita i plemenitih metala [1,3,11].

Emisije iz procesa katalitičkog krekiranja

Emisije u zrak najvećim djelom su posljedica spaljivanja koksa sa površine katalizatora, pri čemu se javljaju emisije CO, CO₂, NO_x te krute čestice, koje nastaju mehaničkim oštećenjima katalizatora. Također se iz FCC procesa javljaju emisije SO_x te teških metala. Emisije iz jedinica za katalitičko krekiranje su promjenjive, ovisno o variranju sadržaja sirove nafte i uvjeta rada regeneratora. Na emisije mogu dodatno utjecati i unutarnja oštećenja ili korozija opreme.

Uobičajene količine otpadne vode nastale pri procesu katalitičkog krekiranja, kreću se od oko 60 do 90 litara po toni obrađene sirovine. Nastale procesne otpadne vode obično su kisele i sadrže visoku razinu ulja, suspendiranih krutih tvari, sumporovih spojeva, fenola, cijanida i amonijaka te imaju visoke vrijednosti potrošnje kisika KPK i BPK (*kemijska potrošnja kisika KPK, biološka potrošnja kisika BPK*).

Emisije iz procesa hidrokrekiranja

Emisije u zrak nakon procesa hidrokrekiranja također sadrže plinove CO, SO_x, NO_x, ugljikovodike i krute čestice koje stvaraju dim, prah i prašinu u dimnom plinu, no također se nakon hidrokrekiranja stvara i plin sumporovodik (H₂S). Sumporovodik se nakon procesa hidrokrekiranja tretira Clausovim postupkom i prevodi u elementarni sumpor [4,13,14].

Što se tiče otpadnih voda, iz procesa hidrokrekiranja stvaraju se otpadne vode u količinama od 50 do 110 litara po toni obrađene sirovine. Sadrže visoki KPK, suspendirane krute tvari, H₂S, NH₃ i relativno niski BPK. Također, otpadne vode iz procesa hidrokrekiranja sadrže i teške metale (Ni, V) [4,13,14].

Tablica 4. Utjecaj rafinerijskih procesa na okoliš [4]

Proces	Emisije u zrak	Otpadne vode	Otpad	Prijenos tvari i energije	Otpadna toplina
Procesi odvajanja					
Atmosferska destilacija	X	X	0	X	X
Vakuumska destilacija	X	X	0	X	X
Jedinica za odvajanje plina	X	0	0	0	0
Procesi pretvorbe					
Toplinsko kreiranje, lom viskoznosti	X	X	0	X	X
Koksiranje	X	X	X	X	X
Katalitičko kreiranje	X	X	X	X	X
Hidrokreiranje	X	X	X	X	X
Reformiranje	X	X	X	X	X
Izomerizacija	X	X	X	X	X
Alkilacija	X	0	X	X	0
Procesi obradbe					
Hidrodesulfurizacija	X	X	X	X	X
Uklanjanje tiola (merkaptana)	X	X	X	X	0
Ispiranje plinova	X	0	X	X	0
Proizvodnja mazivih ulja	X	X	X	X	0
Clausova jedinica	X	X	0	0	0
Ostali procesi					
Tretman otpadnih voda	X	X	X	X	0
Jedinice za pročišćavanje ispušnih plinova	X	X	X	0	0

X: veliki utjecaj , 0 :mali utjecaj

2.5. Zakonska regulativa

Zahtjevi u pogledu zaštite okoliša i kvalitete proizvoda sve su stroži, a zakonodavstvo Republike Hrvatske u području zaštite okoliša trenutno obuhvaća oko 130 pravnih dokumenata (zakona, uredbi, odluka) od kojih veliki dio utječe na poslovanje rafinerija. Pravilno restrukturiranje rafinerija vodi se u skladu s preporukama Direktive 2010/75/EU Europskog parlamenta i Vijeća o industrijskim emisijama, s ciljem integriranog sprječavanja, smanjenja i kontrole emisija onečišćujućih tvari u zrak, vodu i tlo, smanjenja nastanka otpada te učinkovito korištenje sirovina i energije. To podrazumijeva da su rafinerijska postrojenja regulirana okolišnim dozvolama u skladu sa Zakonom o zaštiti okoliša, temeljenim na primjeni najboljih raspoloživih tehnika (NRT), definiranim Referentnim dokumentom o najboljim raspoloživim tehnikama za rafiniranje mineralnih ulja i plina (*Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas*) [4]. Referentni dokument rezultat je razmjene informacija između država članica Europske Unije, industrijskih subjekata, nevladinih organizacija koje promiču zaštitu okoliša i Komisije, kako bi se omogućilo konstantno unaprjeđivanje postojećih tehnologija te njihova implementacija.

Najbolje raspoložive tehnike, NRT, podrazumijevaju sve tehnike, planiranje, izgradnju, održavanje, rad i zatvaranje pogona, koje su primjenjive u praksi pod prihvatljivim tehničkim i ekonomskim uvjetima te su najučinkovitije u postizanju najvišeg stupnja zaštite okoliša kao cjeline [4,8,9,15].

Rafinerije su obvezne imati vodopravnu dozvolu za ispuštanje otpadnih voda koju izdaju Hrvatske vode prema Zakonu o vodama. Vodopravna dozvola za ispuštanje otpadnih voda sadrži podatke o dopuštenim količinama otpadnih voda, granične vrijednosti emisija te obvezu monitoringa i dostavljanja podataka. Time su obvezne osigurati redovito uzorkovanje i ispitivanje sastava otpadnih voda u ovlaštenim laboratorijima i o tome voditi podatke. Postizanjem vodopravnih uvjeta osigurava se zaštita od štetnog djelovanja voda, zaštita voda i vodnog okoliša, pravilno korištenje i gospodarenje vodama. Rafinerije su dužne podatke o praćenju emisija iz postrojenja kao i podatke o opterećenjima dostavljati Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu sukladno odredbama Zakona o zaštiti okoliša i Pravilnika o registru onečišćavanja okoliša [15, 16,17].

Emisije u vode temelje se na Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18]. Granične vrijednosti emisija tehnoloških otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u vode određene su za svaku gospodarsku granu industrije. Tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u vodu, podliježu prethodnom pročišćavanju, kako bi se spriječilo oštećenje sustava javne odvodnje, zaštitio rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, osiguralo da ispuštanja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda nemaju štetan utjecaj na okoliš, osigurala uporaba i zbrinjavanje mulja na ekološki prihvatljiv način te osigurala zaštita zdravlja radnika koji rade u tom sustavu. U tablici 5 prikazane su granične vrijednosti praćenih parametara za ispust iz centralnog uređaja za obradu otpadnih voda u subjektu INA d.d.- Rafinerija Rijeka (podaci za 2013. god.). U tablici 6 prikazane su vrijednosti emisija u vodu sa postrojenja za obradu otpadnih voda s 38 jedinica iz postrojenja za obradu otpadnih voda iz različitih rafinerija.

Tablica 5. Granične vrijednosti emisija pri ispustu iz centralnog uređaja za obradu voda u INA d.d.- Rafinerija Rijeka (2013. god.) [19]

Parametar	Granična vrijednost (GV)	Mjerna jedinica
pH	6,5-9,5	-
Protok	180	l/h
Temperatura	35	°C
Suspendirane krute tvari	35	mg/l
KPK	125	mg O ₂ /l
BPK	25	mg O ₂ /l
Fenoli	0,1	mg/l
Ukupna ulja i masti	20	mg/l
Mineralna ulja	10	mg/l
Sulfidi	0,1	mg/l
Amonij ion	10	mg/l
Ukupni fosfor	2	mg P/l
Bakar	0,5	mg/l
Cink	2	mg/l
Ukupni dušik	10	mg N/l
Ukupni organski ugljik (TOC)	30	mg/l
Lakohlapljivi aromatski ugljikovodici	0,1	mg/l

Tablica 6. Vrijednosti emisija u vodu sa postrojenja za obradu otpadnih voda [4]

Parametar	Vrijednosti prema BREF dokumentu	Mjerna jedinica
pH	6,5-8,5	-
Protok	-	-
Temperatura	30-35	°C
Suspendirane čestice	< 5-15	mg/l
KPK	< 30-60	mg O ₂ /l
BPK	2-10	mg O ₂ /l
Fenoli	0,01-0,1	mg/l
Ukupna ulja i masti	< 0,1-1	mg/l
Mineralna ulja	< 0,1-1	mg/l
Sulfidi	0,005-0,05	mg/l
Amonij ion	0,25-2,5	mg/l
Ukupni fosfor	0,1-0,5	mg P/l
Bakar	0,003-0,05	mg/l
Cink	0,005-0,05	mg/l
Ukupni dušik	2-10	mg N/l
Ukupni organski ugljik (TOC)	5-15	mg/l
Lakohlapljivi aromatski ugljikovodici	< 0,0001-0,005	mg/l
<i>Podaci prikupljeni sa 38 jedinica iz postrojenja za obradu otpadnih voda iz različitih rafinerija iz 2008 godine.</i>		

3. OTPADNE VODE U RAFINERIJAMA

Otpadne vode u rafinerijama čine rashladne vode, procesne vode, sanitarne kanalizacijske vode i oborinske vode. Količina proizvedenih otpadnih voda i njihova svojstva ovise o konfiguraciji rafinerijskih procesa. Otpadne vode mogu se s vremenom mijenjati i mogu se razlikovati ovisno o tipu i složenosti rafinerija, promjenjivosti sirovine, integraciji s petrokemijskim objektima, tehnikama itd. [12]. Razlikujemo tri osnovna tipa procesnih voda: sulfidne, lužnate i zauljene otpadne vode. Sulfidne otpadne vode karakterizira povišen sadržaj sulfida i amonijaka te organskih tvari. Sadržaj sulfida i amonijaka iznosi od 100 mg/l naviše, dok je sadržaj organskoga onečišćenja, izražen kroz vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) od 0,4 do 1,5 g/l. Organsko onečišćenje čine uglavnom fenolni spojevi [12]. Lužnate otpadne vode su istrošene lužine koje izlaze iz tzv. Merox procesa za obradu ukapljenog plina (LPG) i benzina. Merox procesom uklanjaju se merkaptani oksidacijom, pri čemu se zahtijevaju lužnati uvjeti te se upotrebljavaju lužine kao što su NaOH ili NH₄OH. Izlazna lužina je zasićena sulfidima, merkaptanima i amonijakom, dok je u slučajevima obrade krekiranih benzina u njima moguć i visok sadržaj fenola. Zauljene otpadne vode sadrže relativno nisku koncentraciju organskih tvari (KPK ispod 100 mg/l), a onečišćene su ugljikovodicima [12].

Oborinska voda ili kišnica, ovisno o prevladavajućoj klimi i održavanju lokacije, također može povećati ukupnu količinu otpadnih voda u rafinerijama. Kada kišnica dolazi u dodir s potencijalno zauljenim površinama, ona također zahtijeva obradu. Sanitarne otpadne vode i protupožarna voda također moraju proći kontrolu kvalitete prije njihova ispuštanja ili ponovne uporabe.

Tehnologija obrade otpadnih rafinerijskih voda podrazumijeva predobradu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu voda. Procesom predobradbe voda prilagođava se sastav parametara otpadne vode kako bi se omogućilo što učinkovitije naknadno pročišćavanje voda. Sekundarna obrada voda obuhvaća uklanjanje organskih onečišćenja, dok se dodatnom tercijarnom obradom omogućuje pretvaranje organskih spojeva u biomasu ili plinove pomoću mikroorganizama. Parametri kakvoće voda u rafinerijskim procesima su pH-vrijednost, temperature, ukupne suspendirane tvari, ukupni organski ugljik (TOC), ukupni dušik, ukupni fosfor, biološka potrošnja kisika (BPK), kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni ugljikovodici, aromati, fenoli, poliaromatski ugljikovodici i metali (Fe, Zn, V, Cu). Konačno ispuštanje navedenih tvari ovisi o preventivnim mjerama u samom procesu što podrazumijeva poznavanje svih tokova voda, dobro održavanje i ponovnu uporabu voda te o tehničkim standardima postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda [4,12]. U tablici 7 prikazane su prosječne koncentracije onečišćujućih tvari u tipičnim rafinerijskim otpadnim vodama prije tretmana obrade [4].

Tablica 7. Koncentracije onečišćujućih tvari u tipičnim rafinerijskim otpadnim vodama prije pročišćavanja [4]

Izvor	Ulje	H ₂ S	NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Fenoli	BPK KPK	CN ⁻	Suspendirane krute tvari
Destilacijske jedinice	XX	XX	XX	X	XX	-	XX
Hidroobradba	XX	XX(X)	XX(X)	-	X(X)	-	-
Lom viskoznosti	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
Katalitičko krekiranje	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
Hidrorekiranje	XX	XXX	XXX	-	X	-	-
Maziva ulja	XX	X	X	-	XX	-	-
Balastne vode	X	-	-	X	X	X	X
Kišnica	-(X)	-	-	-	X	-	-
Sanitarne vode	X	-	X	-	X	-	XX

X= < 50 mg/l XX= 50-500 mg/l XXX= > 500 mg/l

3.1. Integracija vodenog toka u rafinerijama

Svrha integracije vodenog toka u okviru rafinerije je smanjenje procesne vode koja mora proći proces obrade prije ispuštanja ili ponovne uporabe, kako bi se smanjili operativni troškovi. Time se štedi kvalitetna pitka i demineralizirana voda koja može biti skupa na nekim lokacijama te se smanjuje njezina potrošnja, troškovi vodoopskrbe i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Također se smanjuje količina i utjecaj otpadnih voda na okoliš. Integracija vodenog toka uključuje korištenje, sprječavanje, smanjivanje, recikliranje i ponovnu uporabu procesne vode, kišnice, rashladne vode i ponekad onečišćenih podzemnih voda. Ukupna količina vode koja se koristi za procese u rafineriji kreću se od 0,1 do 0,6 m³ po toni sirove nafte. Kako bi se smanjila potrošnja vode, ponovno se koristi kisela voda kao voda za ispiranje te kišnica kao procesna voda. Integracija vodenog toka uključuje zatvorene sustave i zatvorene vodene petlje u rafineriji, čime se ograničavaju emisije ugljikovodika u zrak i ispuštanje u površinske vode, kao i smanjene proizvodnje otpada u obliku mulja. Takvim sustavima moguće je smanjiti potrošnju vode i do 50 % [4].

3.1.1. Sustav vodoopskrbe i odvodnje

Integrirano upravljanje vodama uključuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu svih vodotokova i tekućinskih voda te procjenu potencijala za ponovnu uporabu. Vodoopskrbni i odvodni sustav mora biti fleksibilan kako bi se nosio sa promjenjivim okolnostima kao što su iznenadne kiše, protupožarna zaštita, procesni poremećaji, procesne promjene, dodatna postrojenja, proširenja kapaciteta i novi regulatorni zahtjevi. Također se preporučuje i zatvoreni kanalizacijski sustav za prijenos kontaminirane vode iz spremnika i procesa u odvojene objekte [4].

3.1.2. Kišnica

Površinske vode ili kišnice mogu se razvrstati u uljne otpadne vode, vode slučajno kontaminirane uljem i vode kontinuirano onečišćene uljem. Kišnica može biti koristan izvor sirove vode za pripremu procesne vode, vruće vode za kotlove i rashladne vode. U mnogim rafinerijama sustav odvodnje otpadnih voda obuhvaća odvajanje procesne vode, ispuštanje kondenzata, kišnice i vode za hlađenje, kako bi se smanjio utjecaj ispuštanja otpadnih voda na okoliš, uz minimalan trošak.

3.1.3. Balastna voda

Balastna voda obično se ispušta vrlo visokom brzinom izazivajući stvaranje velikih količina otpadnih voda koje mogu sadržavati visoke koncentracije soli (morska voda) i visok sadržaj ulja. To može lako dovesti do poremećaja postojećih sustava za pročišćavanje otpadnih voda. Stoga je uporaba balastnih spremnika vode važna za dostavljanje obrađene vode na kontrolirani način u postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda, ako je kemijska potrošnja kisika manja od 100 mg/l.

3.1.4. Vatrogasna voda

Vatrogasni vodovodni sustav može se koristiti za ponovnu uporabu vode u rafineriji. Potrebno je osigurati smanjenje mogućeg onečišćenja uslijed aktivnosti protupožarne zaštite (npr. prikupljanje protupožarne vode u bazenu). Ozbiljno zagađenje može biti uzrokovano puštanjem vatrogasnih voda prilikom hitnih intervencija.

3.2. Obrada otpadnih voda

Svrha postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda je kontrolirati količinu tvari u otpadnoj vodi koja se ispušta u prihvatno vodno tijelo. Konfiguracije uređaja za pročišćavanje otpadnih voda mogu se razlikovati od jednog do drugog rafinerijskog postrojenja zbog specifičnih potreba i zahtjeva na različitim mjestima. Potrebno je poduzeti mjere usmjerene na upravljanje otpadnim tokovima u blizini njihovog izvora, kao i mjere koje se primjenjuju nizvodno od izvora radi odvajanja i upravljanja zajedničkim tokovima otpada, koji imaju kompatibilna i sinergijska svojstva.

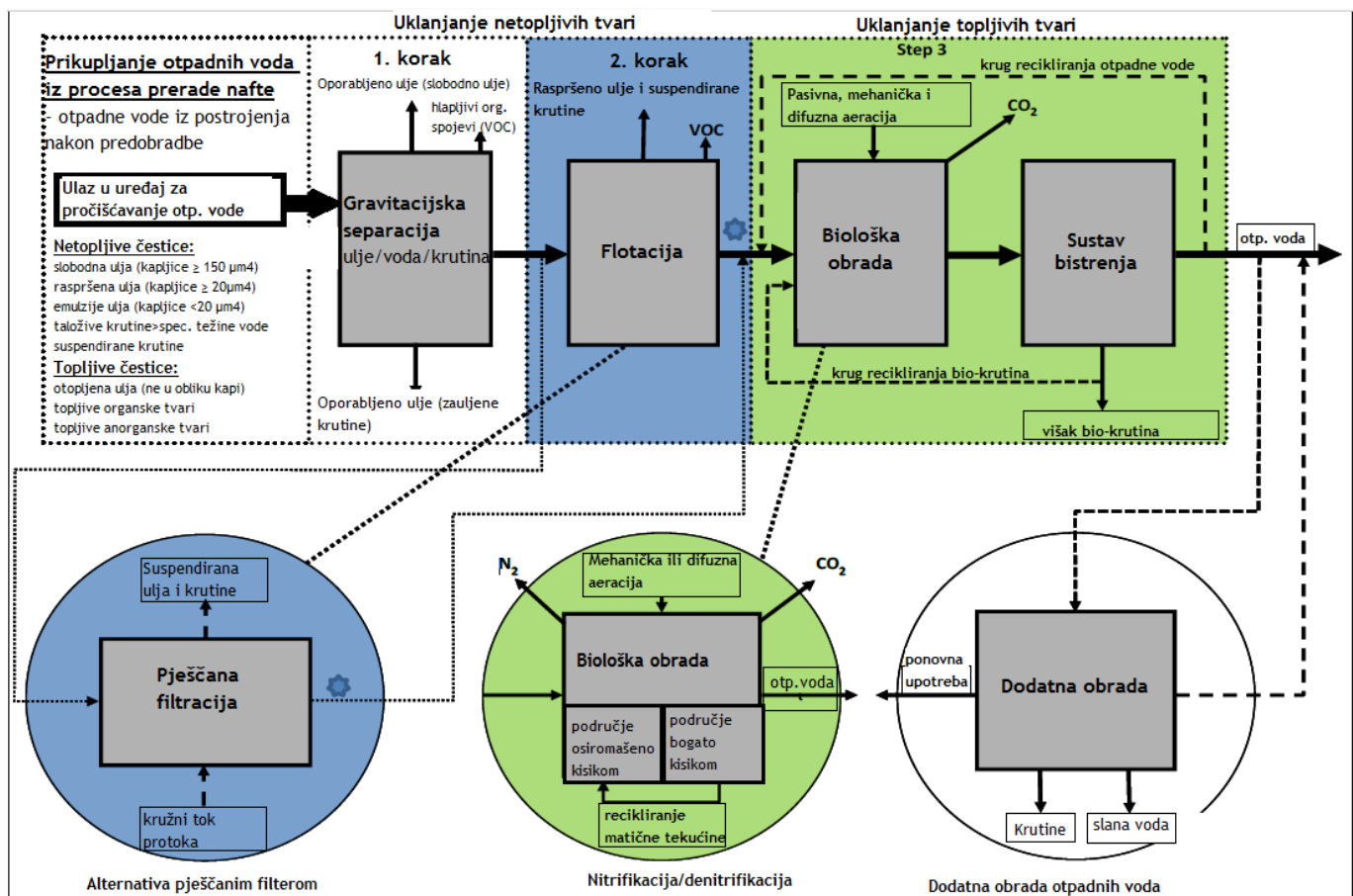
U okviru rafinerije, važno je obuhvatiti:

- tehnike koje se primjenjuju za kontrolu rutinskih i iznenadnih operacija prilikom održavanja izvora otpadnih voda, koje karakterizira promjenjiv protok i opterećenost štetnim česticama te aktivnosti čišćenja opreme za održavanje
- kontrolu izvora otpadnih voda i učinkovitost rada sustava za pročišćavanje otpadnih voda
- tretmane koji uključuju korištenje posebnih postupaka kako bi se ispoštovala zaštita prilikom izvedbi za upravljanje u posebnim okolnostima kao što su: izlivanje, pogrešno usmjereni tokovi, velike brzine protoka, visoka stopa opterećenja tvari zbog neispravnosti, incidenti te rutinske i iznenadne aktivnosti prilikom održavanja

- postupke koji osiguravaju pronalazak uzroka odstupanja u očekivanim procesima obrade voda kako bi se smanjila opasnost od ponavljanja pojave odstupanja te poduzimanje hitne korektivne mjere kako bi se smanjio utjecaj na učinkovitost.

Kao što je prikazano na slici 6, obrada otpadnih voda u rafineriji podrazumjeva:

- prikupljanje otpadnih voda iz postrojenja nakon eventualnog prethodnog tretmana
- uklanjanje netopljivih tvari: prvi korak za odstranjivanje ulja
- uklanjanje netopljivih tvari: drugi korak uporabe suspendiranih krutih tvari i raspršenog ulja
- uklanjanje topljivih tvari, uključujući biološku obradu (s mogućom nitrifikacijom/denitrifikacijom) i
- dodatni sustav za obradu voda.



Slika 6. Obrada otpadnih voda u rafineriji [4]

Predložene NRT tehnike koje treba razmotriti za poboljšanje učinkovitosti i učinkovitosti za obradu otpadnih voda su:

- Primijeniti integraciju procesne vode, npr. kao voda za ispiranje pri katalitičkom kreiranju, kako bi se smanjio procesni protok vode u postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda.
- Primijeniti vodu iz drenažnih sustava, odnosno prikupljenu kišnicu iz zagađenih područja postrojenja potrebno je sakupiti i uvoditi u postrojenje za obradu. Za sakupljanje, može se koristiti shema "prvog ispiranja" koja prikuplja više kontaminirane kišnice i izravno ispušta sljedeće oborine. Nekontaminirana voda može se ispuštati izravno ili ponovno koristiti. Potrebno je da se postrojenje za obradu otpadnih voda može nositi s velikim količinama kišnice ili da je instaliran dovoljan kapacitet spremnika kako bi se spriječilo preopterećenje.
- Temperatura otpadne vode se mora kontrolirati kako bi se očuvala učinkovitost biološkog tretmana.
- Kontrola površinski aktivnih tvari u otpadnoj vodi. Površinski aktivne tvari koje ulaze u rafinerijske otpadne vode povećavaju količinu emulzija i stvorenog mulja. Mogu ući u sustav iz većeg broja izvora, uključujući: jedinice za ispiranje, jedinice za obradu benzinskih frakcija, iz unutarnjih interijera spremnika za čišćenje te pomoću sapuna i sredstava za čišćenje. Nadalje, prekomjerna upotreba i miješanje organskih polimera koji se upotrebljavaju za odvajanje ulja, vode i krutih tvari u postrojenju za obradu otpadnih voda, mogu zapravo stabilizirati emulzije. Korištenje površinski aktivnih tvari treba se svesti na najmanju moguću mjeru educiranjem operatera, usmjeravanjem izvora površinski aktivnih tvari dalje od DAF jedinice u kojoj se odvijaju procesi flotacije i flokulacije.

Integracija vodotoka i drugih tehnika upravljanja vodama imaju za cilj smanjenje ukupnog volumena vode koja se koristi prije pražnjenja, a posebno uštedu visoke kvalitete pitke i demineralizirane vode [4].

3.2.1. Uklanjanje kisele vode (*Sour Water Stripper*, SWS)

Stripiranje kisele (sulfidne) vode spada u procese predobrade otpadnih voda, time se prilagođava sastav pojedinih parametara u otpadnim vodama, kako bi se kasnije omogućilo učinkovitije pročišćavanje prije ispuštanja u okoliš. Općenito, proces stripiranja možemo definirati kao proces uklanjanja lakohlapljivih ugljikovodika, sumporovodika, amonijaka ili drugih tvari iz pojedinih frakcija pomoću vodene pare, inertnog plina ili samo zagrijavanjem da se postigne tražena kvaliteta određenih naftnih frakcija [12]. Kisele vode iz raznih rafinerijskih jedinica, glavni su izvor procesnih voda u rafinerijama i uglavnom su obrađene u kolonama za stripiranje te se mogu ponovno upotrijebiti zajedno sa sirovinom u destilacijskoj jedinici, kao voda za ispiranje.

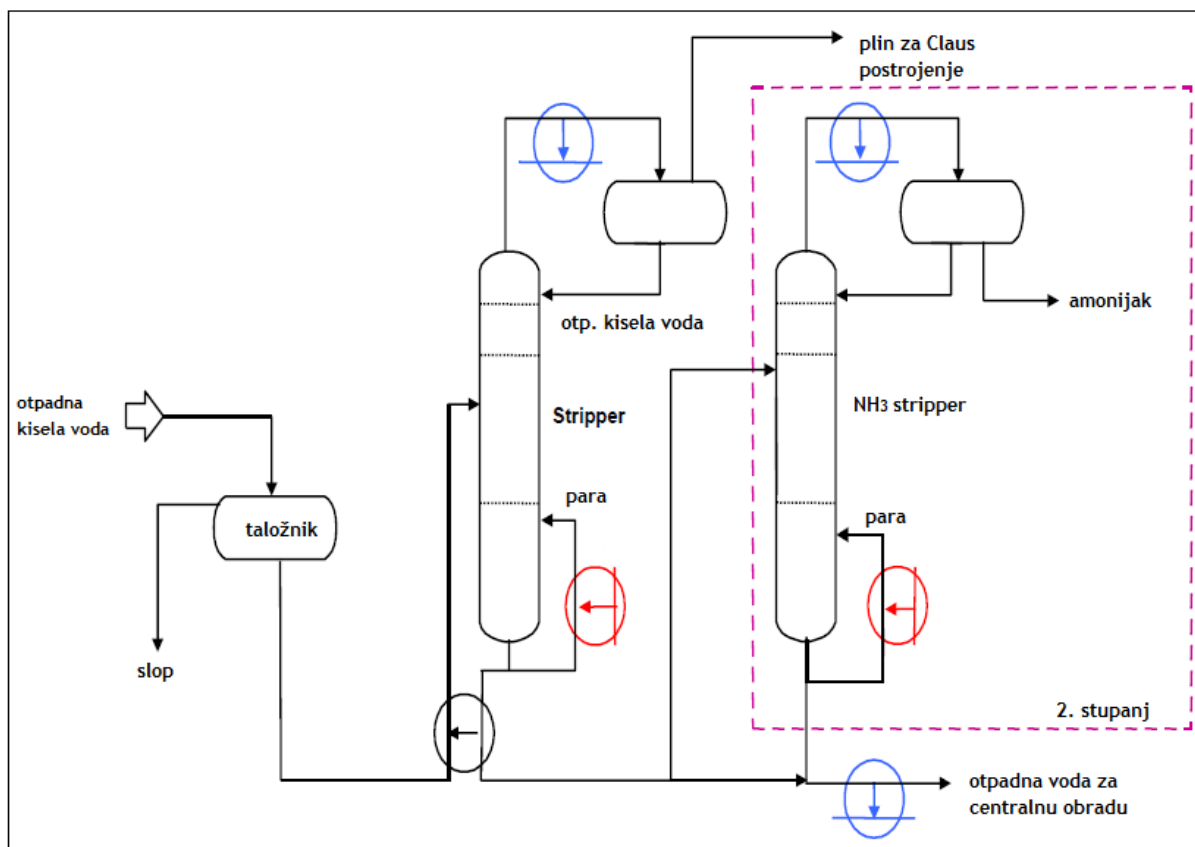
Stripiranje u jednom stupnju (Single-stage stripping)

Većina stripera kiselih voda su jednostupnjevi i zahtijevaju jednu kolonu za stripiranje. Na slici 7 dan je prikaz jednostupanjskog i dvostupanjskog vodenog stripera. Tokovi kiselih voda iz procesnih jedinica sakupljaju se u spremniku, a zatim se preko izmjenjivača topline,

uvode u kolonu za stripiranje. Kisela voda se protustrujno uklanja iz stupca za stripiranje pomoću vodene pare te se naknadno hladi preko vodenog hladnjaka i odvodi prema postrojenju za obradu otpadnih voda. Radni tlak u koloni varira od 0,5 do 1,2 bara. Po potrebi primjenjuje se kontrola pH kako bi se povećala efikasnost uklanjanja H_2S ili NH_3 . Otpadni kiseli plinovi iz jedinice za stripiranje mogu se preusmjeriti ili u Clausovu jedinicu ili u plamenu peć, gdje se spaljuju kiseli plinovi. S obzirom da izravno usmjeravanje u plamen može utjecati na povećanje emisije sumporovih oksida, SO_x , i do 40 %, kao i dušikovih oksida, NO_x , rafinerije intenziviraju primjenu Clausovih jedinica.

Stripiranje u dva stupnja (Two-stage stripping)

Dvostupanjski striper (slika 7) za kisele vode razlikuje se od jednostupanjskog stripera s obzirom na uvjete procesa, gdje se u prvoj striper koloni proces vodi pri $pH = 6$ i tlaku od 9 bara. S vrha prve kolone odvodi se sumporovodik u Clausovu jedinicu, dok se sa dna kolone odvaja otopina NH_3 i uvodi u drugu striper kolonu. Druga striper kolona radi pri $pH = 10$, i amonijak se odvaja pri vrhu kolone, a obrađena voda odvodi s dna striper kolone. Ovaj postupak rezultira znatno nižim koncentracijama sumporovodika, H_2S , i amonijaka, NH_3 , u obrađenoj vodi. Također se osigurava da se na Clausovo postrojenje vode samo kiseli plinovi koji nastaju pri prvom stadiju stripiranja, koji ne sadrže visoke koncentracije NH_3 , s obzirom da amonijak može izazvati smetnje u radu Clausovog postrojenja [4].



Slika 7. Predobrada otpadnih voda na striperu [4]

Striperi omogućuju odvajanje struje plina bogate sumporovodikom te struje plina bogate amonijakom, što omogućuje njihovu efikasniju daljnju obradu. Kisela voda nakon stripera može se voditi na daljnju obradu ili ponovno koristiti u procesnim jedinicama za hlađenje, ali samo ukoliko je koncentracija amonijaka manja od 150 ppm, a sumporovodika od 20 ppm, kako bi se izbjeglo korozivno djelovanje na cijevima. Amonijak koji se izdvaja u dvostupanjskim striperima iz kiselih voda, prvo se koncentrira do 10 % otopine, a zatim se koristi pri selektivnoj nekatalitičkoj redukciji, SCNR, koja podrazumjeva redukciju dimnih plinova s amonijakom, kako bi se uklonili dušikovi oksidi, NO_x . SCNR je NRT tehnika koja se primjenjuje s ciljem smanjenja emisija u zrak. Nakon dvostupanjskog procesa obrade voda u stripere, preobrađena voda sadrži 0.1–1 mg/l H_2S te 1–10 mg/l NH_3 .

3.2.2. Smanjenje i uporaba ugljikovodika iz otpadnih voda

Benzen, fenoli te ostali ugljikovodici prisutni u otpadnim vodama često se mogu tretirati mnogo učinkovitije na samom izvoru nastajanja, nego na postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda. Stoga je potrebno prvo identificirati izvor ugljikovodika. NRT tehnike koje se mogu koristiti su:

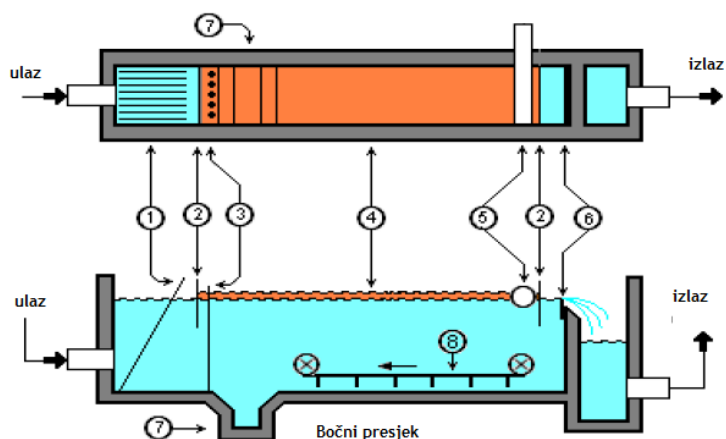
- *Stripiranje dušikom ili zrakom*, koje se koristi za uklanjanje benzena i drugih nižih aromatskih ugljikovodika. Smjesa se tretira aktivnim ugljikom koji adsorbira na sebe organske spojeve, dok se dušik ponovo koristi u stripere. Periodično se organski spojevi desorbiraju, kondenziraju te ponovo koriste u rafinerijskim procesima kao sirovina. Rezultat primjene ove tehnike je obrađena voda koja sadrži 50 mg/l benzena, 100 mg/l toluena/ksilena i 100 mg/l ostalih ugljikovodika.
- *Tekućinska ekstrakcija*, kojom se fenoli odvajaju iz otpadne vode, pri čemu se otapalo (butil-acetat) reciklira i ponovo koristi u ekstrakcijskoj koloni.
- *Oksidacija pri visokom tlaku*, pri čemu se otpadna voda miješa sa zrakom te oksidira u prisutnosti katalizatora pri visokim temperaturama i visokom tlaku (250 °C, 7 MPa). Sumporovi spojevi se oksidiraju u sulfate, a amini i nitrili u dušik ili amonijak, koji zahtjeva dodatnu biološku ili fizikalnu obradu. Učinkovitost ove NRT tehnike je 99 %.
- *Oksidacija pri niskom tlaku*, koja se provodi pri tlaku < 2 MPa, pri čemu se organski spojevi oksidiraju, a zatim mineraliziraju biološkom obradom. Učinkovitost tehnike je 60-90 %.

3.2.3. Uklanjanje netopljivih tvari

Uklanjanje ulja

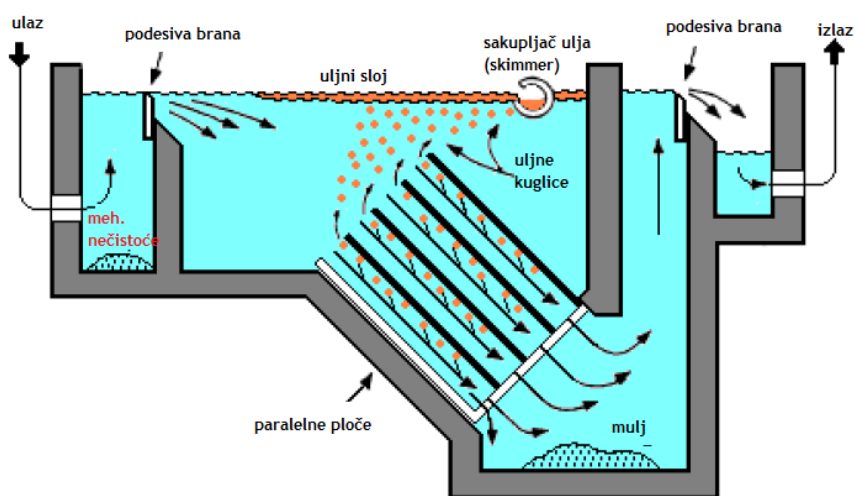
Voda iz stripera zajedno sa ostalim tokovima iz procesnih jedinica čini ukupni vodni tok, koji prolazi kroz separator ulja (*API- American Petroleum Institute*), gdje se gravitacijskom separacijom izdvajaju veće količine ulja i suspendirane tvari. Ovom tehnikom izdvajaju se kapljice ulja veličine 150 μm . Otpadna voda uglavnom sadrži netopljive raspršene uljne kapljice, topljivo ulje, topljive anorganske tvari, topljive organske tvari, krute tvari te netopljive ugljikovodike u tragovima. NRT tehnike uključuju API separatore, koji mogu imati različite izvedbe kako bi se poboljšalo izdvajanje viskoznihih komponenata (slika 8 a)),

primjerice separatori s paralelnim pločama (PPI) (slika 8 b)), nagnutim pločama (TPI) te valovitim pločama (CPI) [4].



- 1 separator nečistoća
- 2 zadržavanje ulja
- 3 distributeri protoka
- 4 sloj ulja
- 5 odvajanje ulja
- 6 podesiva brana
- 7 spremnik ulja
- 8 strugač ulja

a)



b)

Slika 8. a) API separator, b) separator s paralelnim pločama (PPI) [4]

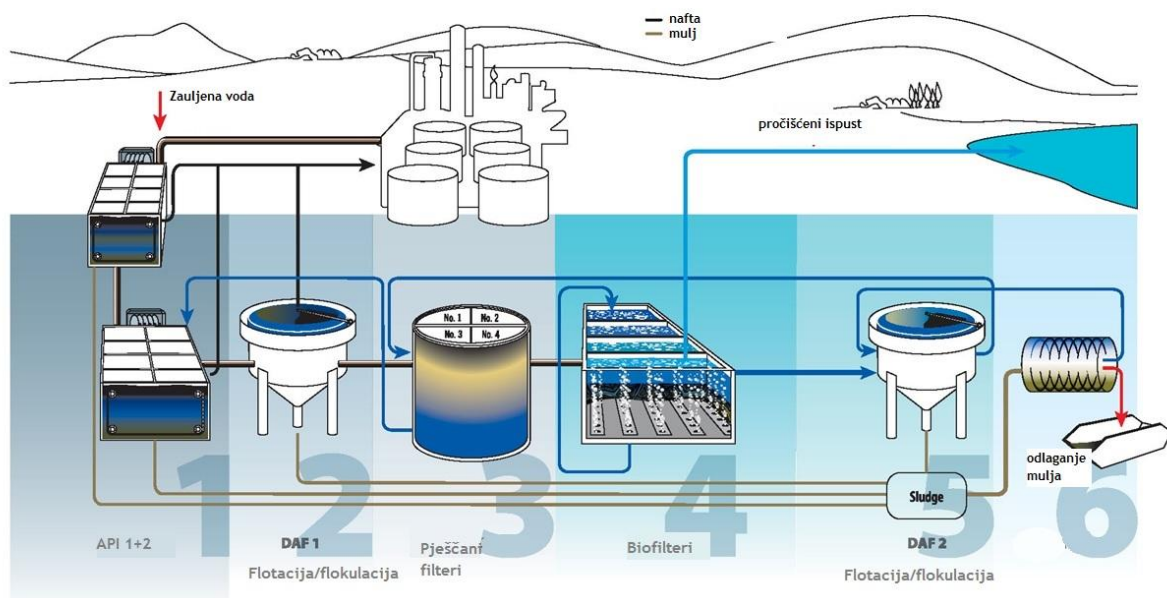
Daljnje odvajanje ulja/ vode / krutih tvari

Nakon prve separacije u API-u, uporabom kemikalija poboljšava se ekstrakcija kruto-tekuće ili tekuće-tekuće, čime se odvajaju preostali ugljikovodici te suspendirane krute tvari iz otpadne vode. Dodavanjem flokulanata otpadnoj vodi omogućuje se hvatanje preostalih uljnih kapljica. Kemikalije koji se dodaju u flokulatore, pospješuju razbijanje emulzija i stvaranje većih čestica ulja (flokula), koje se zatim lakše, uslijed adhezivnih sila, prijanjaju uz

mjehuriće zraka koji se induciraju i dižu u flotacijskim bazenima (*IGF – Induced Gas Flotation*) [4].

Postupak flotacijom podrazumijeva odvajanje hidrofobne krute tvari od hidrofilnih tvari pomoću mjehurića zraka. Propuhivanjem zraka u suspenziju otpadne vode, pri čemu se dodaju i tvari koje pospješuju stvaranje pjene, dolazi do prijanjanja mjehurića zraka uz hidrofobne tvari te ih na taj način dižu na površinu.

Ovim tehnikama postiže se odvajanje uljnih kapi manjih od 150 μm . Formirani talog se dovodi do površine vode flotacijom, pri čemu se sitni mjehurići plina također zahvaćaju flokulama mulja. Mulj se ispire i voda se preusmjerava na daljnju obradu, kao što je to prikazano na slici 9. Nakon toga slijedi obrada vode što uključuje filtriranje na sloju pijeska, koji predstavlja alternativni postupak za flotaciju.



Slika 9. Daljnje odvajanje ulja/vode/krute tvari [21]

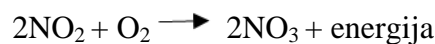
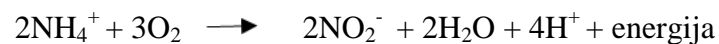
3.2.4. Biološka obrada

Biološka obrada otpadnih voda provodi se kako bi se odstranili topljivi ugljikovodici i anorganske tvari, zaostale u otpadnoj vodi nakon prethodnih koraka obrade. Organske tvari koje se odstranjuju biološkom obradom su fenoli, organski spojevi dušika i sumpora, primjerice merkaptani, dok anorganske tvari podrazumijevaju sulfide, cijanide i amonijak. Biološka obrada uključuje fiksne sustave, kao što su to biofilteri, ili suspendirane sustave kao što je to sustav s aktivnim muljem. Tehnike podrazumijevaju uklanjanje topljivih tvari adsorpcijom s biomasom, nakon čega slijedi apsorpcija u samu biomasu i asimilacija topljivih tvari. Ova asimilacija prvenstveno rezultira novim rastom biomase i emisijama ugljičnog dioksida. Biomasa koja se održava u bioreaktoru tipično je mješavina mikroorganizama koji se pojavljuju u prirodi, koji se prilagođavaju asimiliranju topljivih tvari u otpadnoj vodi.

Kako bi se bio-krutine učinkovito odvojile od biološki obrađene otpadne vode, koristi se sustav bistrenja nakon čega se voda ispušta u okoliš. [4] Odstranjivanje onečišćujućih tvari mikrobiološkom oksidacijom pomoću bakterija, dovodi do sljedećih konačnih produkata: fenoli se oksidiraju do ugljikovog dioksida, organski spojevi dušika se oksidiraju do nitrata preko međustupnja u vidu amonijaka i nitrita, merkaptani se oksidiraju do sulfata preko međustupnja u vidu sulfonata, sulfidi se oksidiraju do sulfata, cijanidi se oksidiraju do nitrata (preko međustupnja u vidu amonijaka) i ugljikovog dioksida te amonijak koji se oksidira do nitrita preko međustupnja, odnosno, nitrata [12].

Nitrifikacija/denitrifikacija

Biološko uklanjanje dušika provodi se procesom nitrifikacije, odnosno oksidacijom amonijaka prisutnog u otpadnoj vodi do nitrita, a zatim u nitrata kemijskom reakcijom ili bakterijama. Proces denitrifikacije podrazumijeva anerobnu biološku redukciju nitrita do plinovitog dušika. Ova dva procesa odvijaju se u dva stupnja i mogu se prikazati sljedećim reakcijama [22]:



Nitrifikacija se provodi uz autotrofne aerobne bakterije, dok se denitrifikacija odvija anaerobnim bakterijama [22]. Sumporovi spojevi su jaki inhibitori nitrifikacije, budući da imaju kelatni učinak koji ograničava dostupnost teških metala. Sam sulfid može spriječiti nitrifikaciju već pri koncentracijama od 0,5 mg/l, što dovodi do snažnog smanjenja aktivnosti nitrificirajućih bakterija. Uređaji za biološku obradu voda mogu smanjiti vrijednosti utroška kisika, KPK 80-90 %, a BPK 90-98 %. Aktivnim muljem uklanja se do 10 % N₂, nitrifikacijom/denitrifikacijom 70-80 %. Fenoli se mogu ukloniti do 98 %.

3.2.5. Dodatna obrada

Dodatne tehnike za poboljšanje kvalitete voda, kako bi se ona mogla ponovo upotrijebiti kao rashladna voda ili voda za punjenje kotlova, su pješčana filtracija ili ultrafiltracija, nakon čega slijedi filtriranje aktivnim ugljenom ili reverzna osmoza za uklanjanje soli, čime se stvara dovoljno čista voda za ulazak u demineralizacijsku jedinicu postrojenja za pripremu vode za kotlove. Mogu se koristiti i tehnike kao što su ozoniranje/oksidacija, ionska izmjena i spaljivanje [4].

4. KONTROLA I MONITORING

Monitoring je sustavno i kontinuirano prikupljanje, analiziranje i korištenje informacija korisnih za upravljanje i donošenje odluka vezanih za provedbu projekata. Postoje dokumenti o monitoringu i širi niz literature objavljenih od strane nadležnih tijela na nacionalnoj razini. Dokument sadrži informacije o metodologiji uzorkovanja, analizi, tehnikama, daje smjernice o ocjeni sukladnosti i izvještavanju o okolišu te potiče usporedivost i povećava pouzdanost podataka monitoringa diljem Europe. Da bi se omogućila usporedivost podataka koji se prate u Europi, treba obratiti pozornost na različite standarde praćenja i referentne uvjete koji se koriste, primjerice pojedinosti o ograničenjima otkrivanja postojećih metoda praćenja za emisije u vodu, koje su dostupne u dokumentu o monitoringu [4].

Sustav praćenja treba omogućiti adekvatnu obradu i kontrolu emisija. Sustav nadzora u rafineriji općenito uključuje:

- kontinuirano praćenje onečišćujućih tvari za velike količine strujanja s velikom promjenljivošću koncentracija onečišćujućih tvari,
- periodično praćenje ili korištenje relevantnih parametara za emisije za tokove s niskom varijabilnošću i izračunom na temelju visokokvalitetnih faktora emisije,
- redovito kalibriranje mjerne opreme,
- periodičnu provjeru mjerenja istovremenim usporednim mjerenjima.

Prilikom monitoringa kontroliranih emisija u vode, najčešće se provode mjerenja parametara: protok, pH-vrijednost, temperatura, TOC, KPK i BPK. Uzorci su također praćeni za druge odgovarajuće parametre kao što su ukupni naftni ugljikovodici, suspendirane krute tvari, dušični spojevi, fenoli, benzen, metali (tipično Cd, Hg, Ni i Pb). Periodičnost uzorkovanja može biti tipično dnevno, tjedno ili mjesečno, ovisno o procjeni rizika i lokalnim okolnostima.

Prema Zakonu o vodama, obveza praćenja svih oblika korištenja voda u nadležnosti je korisnika i/ili nadležnih sektora pri čemu se podrazumijeva:

- praćenje stanja otpadnih voda obveza je pravnih i fizičkih osoba propisana vodopravnom dozvolom ili rješenjem o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša, a uzorkovanje i ispitivanje sastava otpadnih obavlja ovlašteni laboratoriji
- praćenje količina zahvaćene vode obveza je pravnih i fizičkih osoba koje zahvaćaju vode
- prostorna identifikacija i sistematizacija podataka raspršenog opterećenja obveza je pripadajućih sektora. Korisnici voda i/ili nadležni sektori podatke iz praćenja dostavljaju Hrvatskim vodama, koje su u obvezi uspostaviti registar i voditi evidenciju značajnih opterećenja i emisija u vode [16].

5. ZAKLJUČAK

Sirova nafta i prirodni plin smjesa su prirodnih ugljikovodika, koji se nalaze u ležištima različitih dijelovima svijeta, u različitim količinama i sastavima. U rafinerijama se sirova nafta prevodi u komercijalne proizvode koji su danas u širokoj i svakidašnjoj primjeni. Unutar rafinerija provode se složeni procesi odvajanja, pretvorbe i obradbe nafte pri čemu se upravlja ogromnim količinama sirovina i proizvoda, a same su rafinerije intenzivni potrošači energije i vode. To ih čini industrijskim subjektima s velikim potencijalnim rizikom za onečišćenje okoliša. Proces skladištenja i procesi proizvodnje izvori su emisija štetnih tvari u vode, zrak i tlo te je upravo zbog toga od velike važnosti poštivati legislativu kojom su propisane granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari kako bi se spriječio njihov štetan utjecaj na okoliš. U procesu preradbe nafte, nastale otpadne vode sadrže karakteristična onečišćenja koja bi mogla ugroziti prijemni okoliš, stoga je otpadne vode potrebno pročišćavati prije ispuštanja ili ponovne upotrebe. S tim ciljem implementiraju se najbolje raspoložive tehnike kako bi se prvenstveno smanjilo nastajanje emisija u samim proizvodnim procesima te nastale emisije kontrolirati i obraditi na odgovarajući način prije ispuštanja u okoliš.

Najboljim raspoloživim tehnikama prvenstveno se želi postići smanjenje ukupne količine otpadne vode te ušteda pitke i demineralizirane vode, a zatim i učinkovito uklanjanje onečišćujućih tvari prilikom obrade otpadnih voda u rafinerijama i kontroliranje količine tvari prije ispuštanja u okoliš, što se postiže na sljedeći način:

- Integracijom procesne vode,
- Izravnim ispuštanjem ili ponovnom primjenom vode iz drenažnih sustava i nekontaminirane vode,
- Prikupljanjem kišnice iz zagađenih područja postrojenja te njezinom obradom,
- Predobradom vode na striperu kako bi se uklonile kisele vode te poboljšala učinkovitost u daljnjim koracima pročišćavanja,
- Uklanjanjem ugljikovodika iz otpadne vode procesima stripiranja dušikom ili zrakom, oksidacijom pri visokom i niskom tlaku te tekućinskom ekstrakcijom,
- Uklanjanjem netopljivih tvari iz otpadne vode gravitacijskim postupkom, flotacijom te pješčanom filtracijom,
- Biološkom obradom otpadnih voda (nitrifikacijom/denitrifikacijom) i
- Dodatnim tehnikama obrade vode za ponovnu uporabu vode u rafinerijskim procesima.

6. LITERATURA

- [1] Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
- [2] T. Holjevac Grgurić, Naftno-petrokemijska industrija i okoliš, Metalurški fakultet Sisak, 2017., predavanja (<http://moodle.srce.hr/2016-2017/>)
- [3] E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012.
- [4] P. Barthe, M. Chaugny, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control, European Union, 2015.
- [5] V. Simanzhenkov, R. Idem, Crude Oil Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [6] R. Hua et all, Journal of Separation Science, 27, 9 (2004), 691-698.
- [7] Ž. Matiša, Knjiga o nafti i plinu, Kigen, INA, Zagreb, 2007.
- [8] <https://www.nis.eu/en/presscenter/articles/scientific-and-technological-centre-nis-from-exploration-to-production> (26.4.2017.)
- [9] M. Mužic, K. Sertić Bionda, T. Adžamić, Mogućnosti rafinerijske proizvodnje, FKIT, Zagreb, 2010.
- [10] A. Ashraf, Distillation Process of Crude Oil, Thesis, Doha, 2012.
- [11] P. Havol, FCC Catalyst - Key Element in Refinery Technology, 45th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, 2011., 1-11.
- [12] I. Mrša Haber, T. Legović, I. Forgić, Utjecaj otpadnih voda rafinerije nafte na kakvoću mora Riječkog zaljeva, Hrvatske vode, 21, 86 (2013.), 311-320.
- [13] J.C. Reis, Environmental Control in Petroleum Engineering, Gulf Professional Publishing Company, Houston, 1996.
- [14] J.P Wauquier, Crude oil, Petroleum products, Process flowsheet, Editions Technip., Pariz, 1995.
- [15] Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/13, 153/13, 78/15)
- [16] Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14)
- [17] Pravilnik o izdavanju vodopravnih akata (NN 78/10, 79/13, 9/14)
- [18] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16)
- [19] Ministarstvo za zaštitu okoliša i prirode, Zahtjev za utvrđivanje objedinjenih uvjeta zaštite okoliša postojećeg postrojenja INA d.d. Rafinerija nafte Rijeka, Zagreb, 2013.

[20]http://www.mzoip.hr/doc/zahtjev_za_utvrdivanje_objedinjenih_uvjeta_zastite_okolisa_25.pdf (20.6.2017.)

[21] <http://championed.info/schematic/schematic-flow-diagram.html> (23.5.2017.)

[22] A. Štrkalj, Onečišćenje i zaštita voda, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Lorena Mrkobrada
Datum i mjesto rođenja: 26. prosinac 1992., Sisak
Adresa: Ulica Andrije Hebranga 25, 44000 Sisak
Telefon: 099/79-88-550
E-mail: lorena.mrkobrada@gmail.com

OBRAZOVANJE:

1999.-2007. –Osnovna škola „22. lipanj“ Sisak
2007.-2011. –Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar
2012.-2017. –Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer
Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Poznavanje i vladanje radom na računalu te znanje engleskog jezika i poznavanje osnova njemačkog jezika.