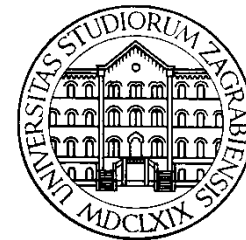




FKITMCMXIX

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu



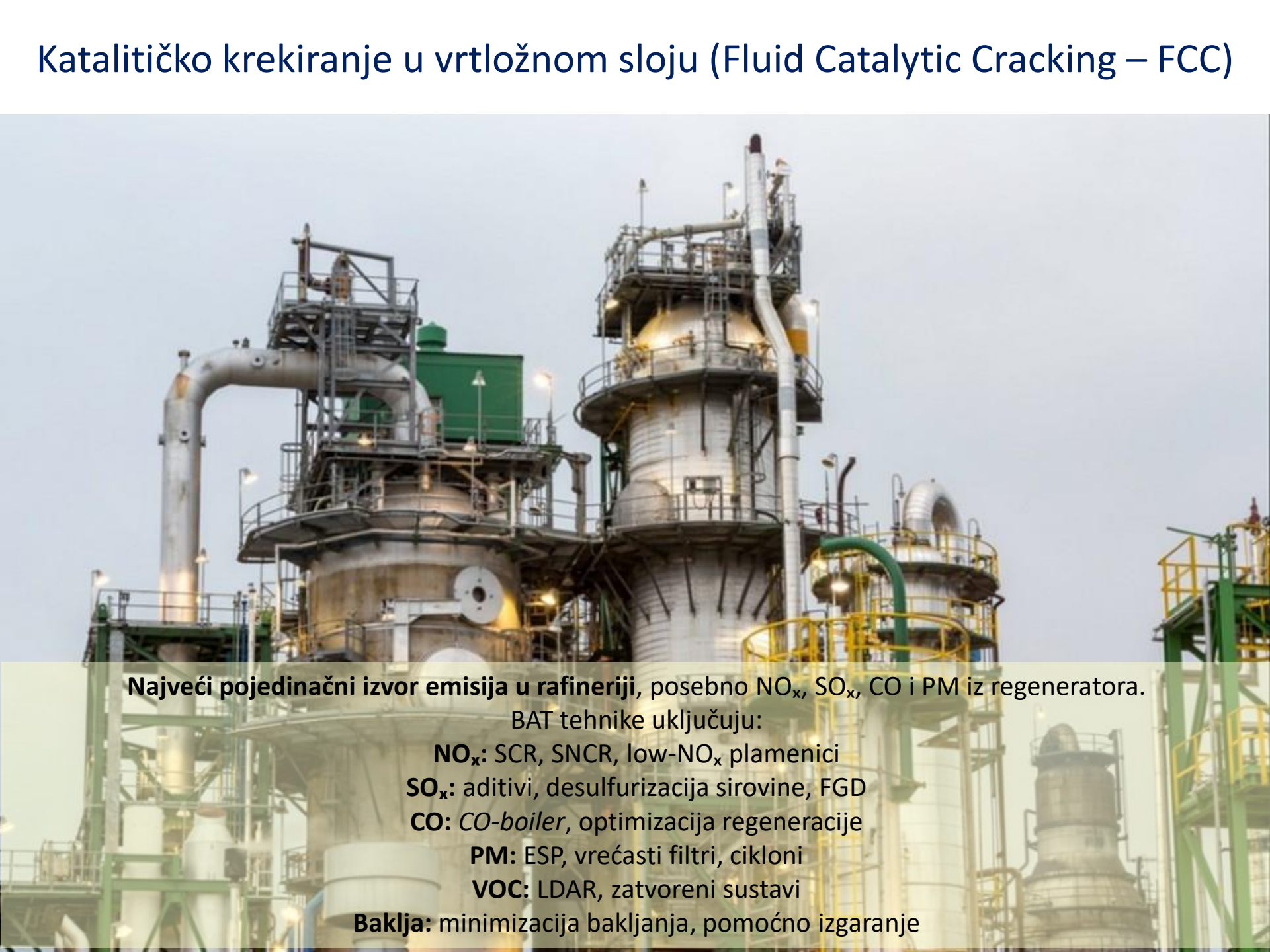
Zaštita okoliša u preradbi nafte

Emisije i BAT za procesna postrojenja toplinskog i katalitičkog kreiranja

prof. dr. sc. Ante Jukić



Katalitičko kreiranje u vrtložnom sloju (Fluid Catalytic Cracking – FCC)



Najveći pojedinačni izvor emisija u rafineriji, posebno NO_x , SO_x , CO i PM iz regeneratora.

BAT tehnike uključuju:

NO_x : SCR, SNCR, low- NO_x plamenici

SO_x : aditivi, desulfurizacija sirovine, FGD

CO: CO-boiler, optimizacija regeneracije

PM: ESP, vrećasti filtri, cikloni

VOC: LDAR, zatvoreni sustavi

Baklja: minimizacija bakljanja, pomoćno izgaranje

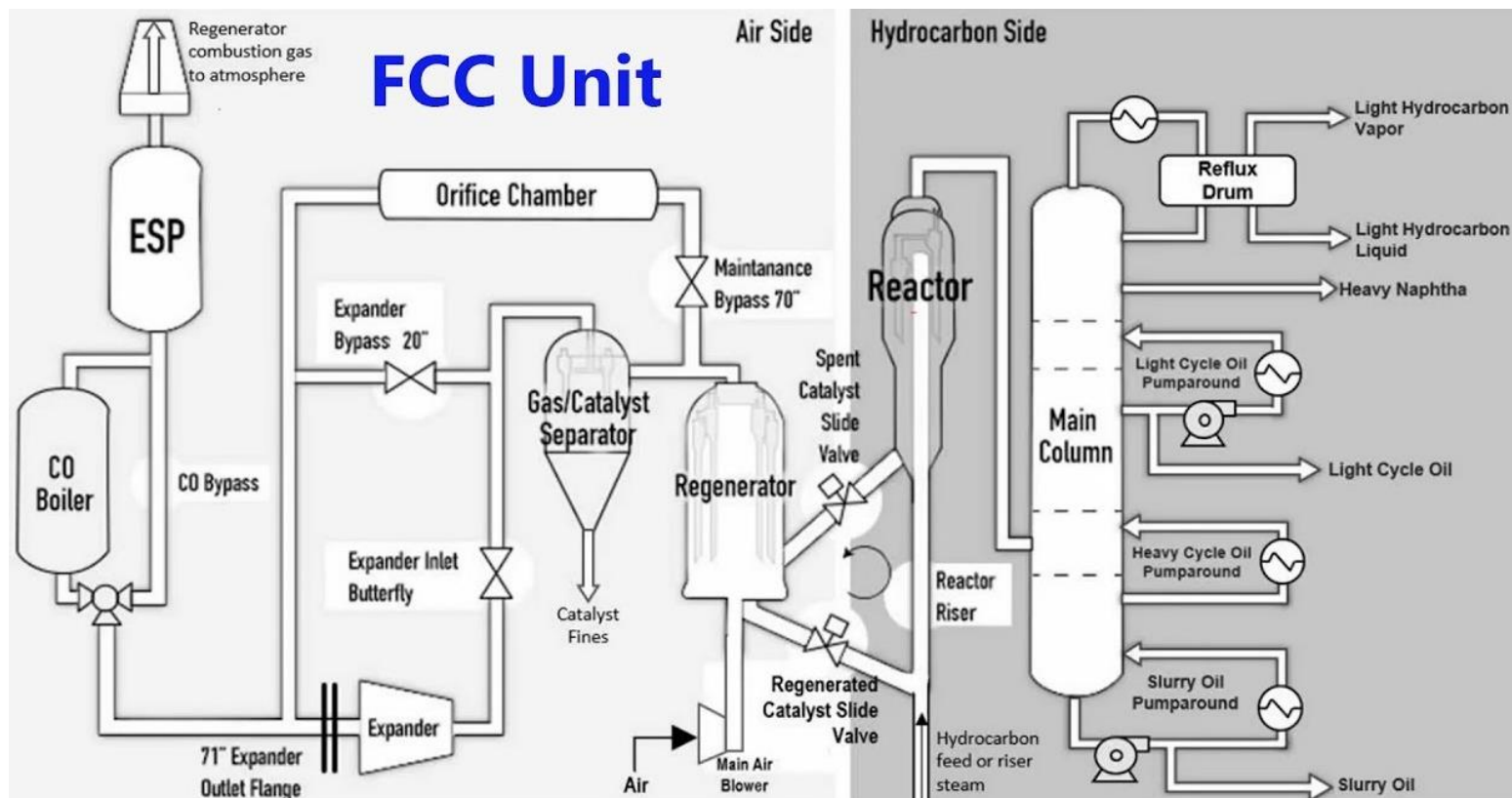
Katalitičko kreiranje u vrtložnom sloju (Fluid Catalytic Cracking – FCC)

1. Izvori emisije

1. **Regenerator katalizatora** – najveći izvor NO_x , SO_x , CO, PM

2. **CO-boiler / izgaranje CO** – dodatno nastaje NO_x , CO, SO_2 i PM

3. Na manjoj razini: fugitivne emisije VOC, emisije iz spremnika i emisije s baklje.



1.1. Emisije iz regeneratora katalizatora

NO_x / tipične koncentracije: **200–400 mg/Nm³**

Nastaju zbog visokih temperatura regeneracije (650 – 750 °C) i oksidacije dušikovih spojeva.

SO₂ / SO_x / tipične koncentracije: **300–1500 mg/Nm³**

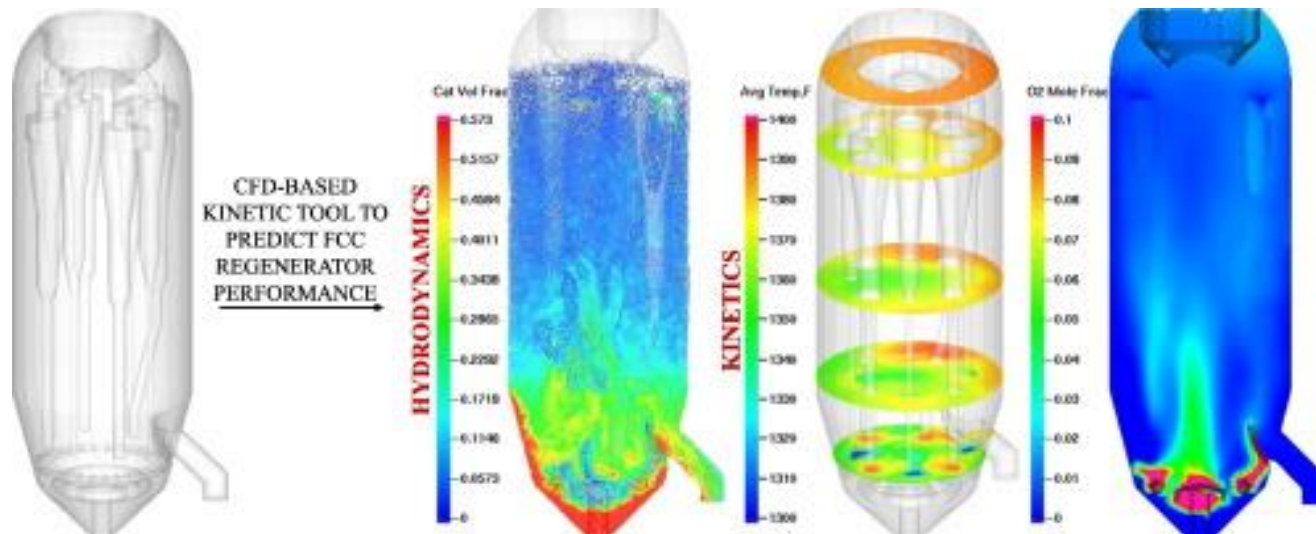
Ovise o sadržaju sumpora u sirovini i količini sumpora apsorbiranog na katalizator.

CO / tipične koncentracije: **500–5000 mg/Nm³** (ovisno o procesnim uvjetima regeneracije)

Pri uvjetima djelomične (nepotpune) oksidacije („partial oxidation/burn“) CO je vrlo visok.

PM (katalizator, krute čestice...) / tipične koncentracije: **20–150 mg/Nm³**

Sastoji se od finih (vrlo sitnih) čestica katalizatora (zeoliti – u osnovi aluminijev silikat).



1.2. Emisije iz CO-boilera / izgaranje CO

NO_x / tipične koncentracije: **100–200 mg/Nm³** (uz “low- NO_x ” plamenike)

SO_2 / tipične koncentracije: **50–300 mg/Nm³**

CO / tipične koncentracije: (zanemarivo, dobro izgaranje)

PM / tipične koncentracije: **5–30 mg/Nm³**

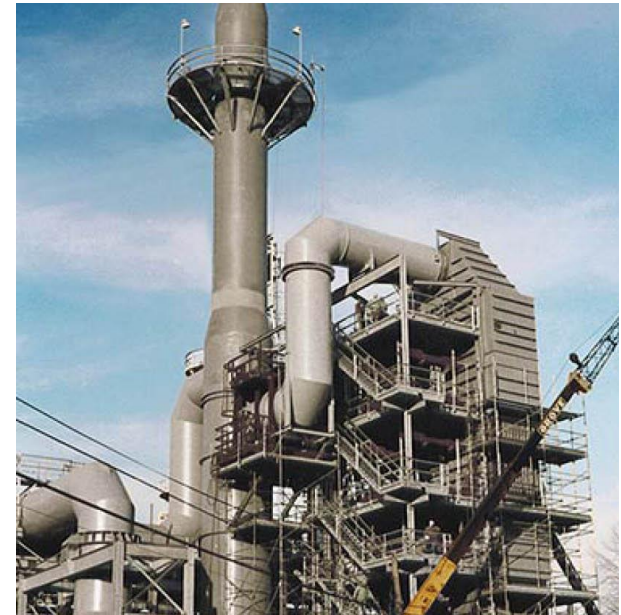
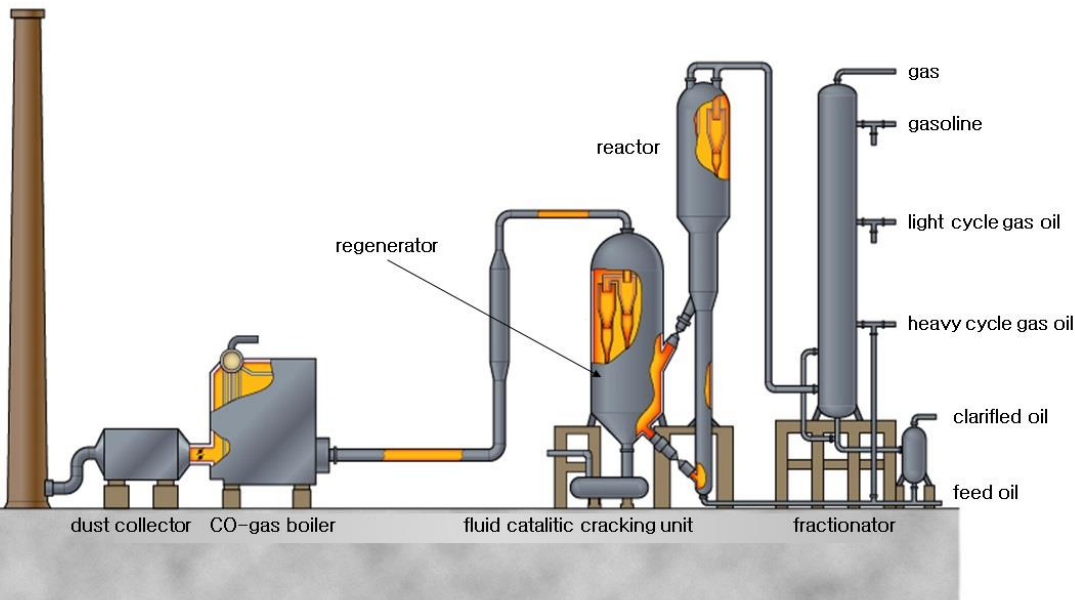


1.3. Fugitivne emisije (VOC)

Iz ventila, pumpi, prirubnica, kompresora.

Tipične vrijednosti: **ovisno o učinkovitosti LDAR programa**; bez kontrole mogu biti u **kg/h**.

Fluid Catalytic Cracking Unit



2. BAT za FCC – po vrsti emisije

2.1. BAT za NO_x

Selektivna katalitička redukcija (SCR)

Dodaje se amonijak/urea → NO_x se reducira u N₂ i vodu.

Najbolja tehnika za postizanje niskih vrijednosti emisije.

Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR)

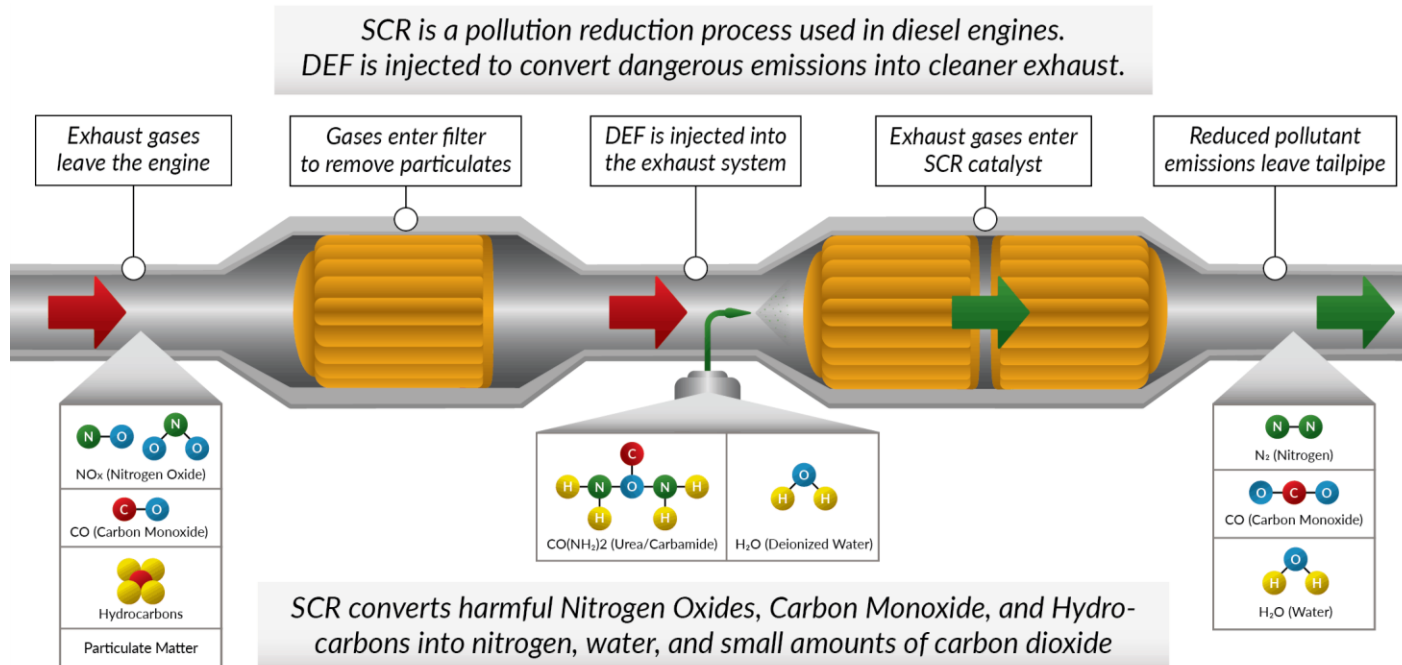
Ubrizgavanje amonijaka/uree u zonu 850 - 1050 °C. Smanjuje NO_x, ali manje učinkovito od SCR.

“Low-NO_x” plamenici u CO-boileru

Smanjuju vršne temperature plamena → manje toplinskog NO_x.

Optimizacija regeneracije katalizatora

Smanjenje prekomjernog kisika u regeneratoru → manje NO_x.



SO_x-reducirajući aditivi u regeneratoru

Mg-aluminatni aditivi djeluju kroz četiri koraka: **A.** Oksidacija $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ u regeneratoru.

B. Vezanje SO_3 u obliku stabilnih sulfata (MgSO_4). **C.** Redukcija sulfata u reaktoru $\rightarrow$ oslobađanje sumpora kao H_2S . **D.** Regeneracija aditiva i ponavljanje ciklusa. **Rezultat:** smanjene SO_x emisije iz regeneratora, a sumpor se uklanja u Clausovom postrojenju umjesto da odlazi u dimne plinove regeneratora.



Uklanjanje sumpora prije FCC-a → jako smanjuje SO_x u regeneratoru.

2.2. BAT za SO_x

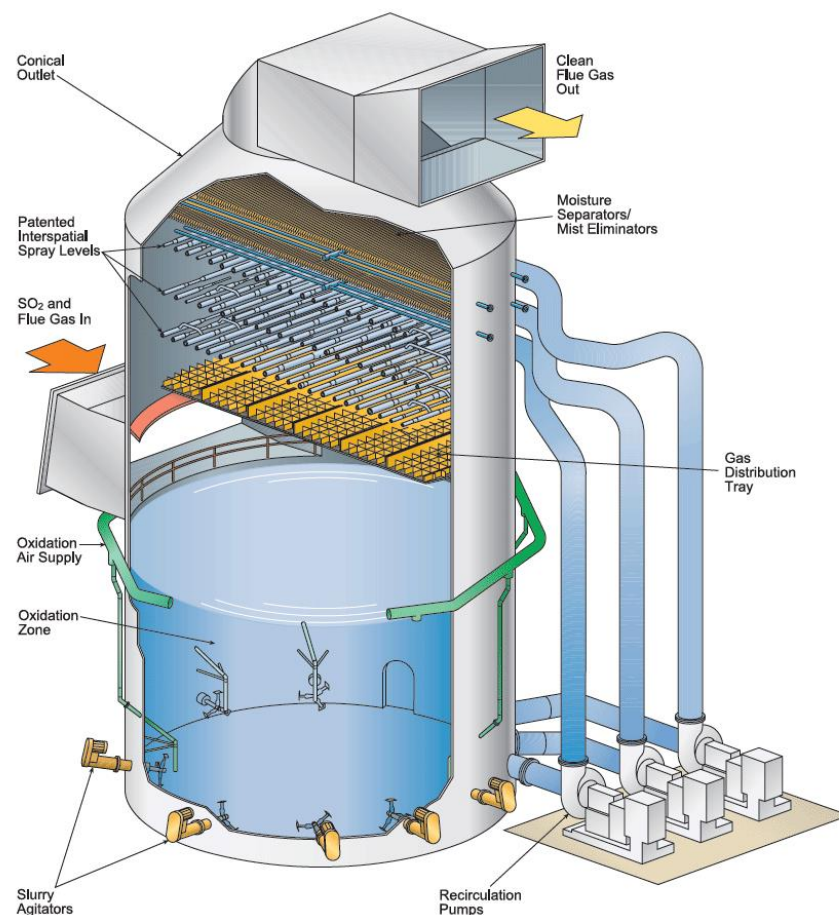
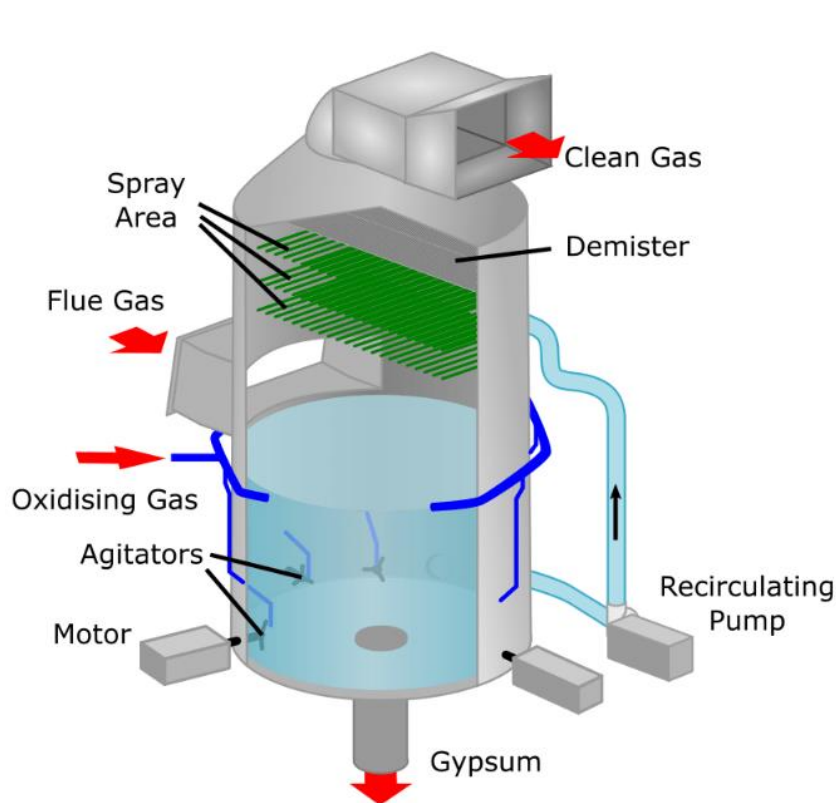
Oksidativna desulfurizacija - ODS / mokra ili suha desulfurizacija dimnih plinova

U CO-boileru ili poslije regenerатора.

Dimni plin u kontaktu sa suspenzijom vapnenca (CaCO₃) ili vapna (CaO) u apsorberu:



Suhe metode koriste suhe sorbente (vapno, natrijev bikarbonat, MgO) i troše manje vode.



2.3. BAT za CO

CO-boiler (izgaranje CO)

Potpuno izgara CO → CO₂. Smanjuje CO na vrlo niske vrijednosti

Optimizacija režima regeneracije

„Full burn“ režim smanjuje CO, ali povećava NO_x – zato se kombinira s SCR.

2.4. BAT za PM (prašinu)

Elektrostatski filtri (ESP)

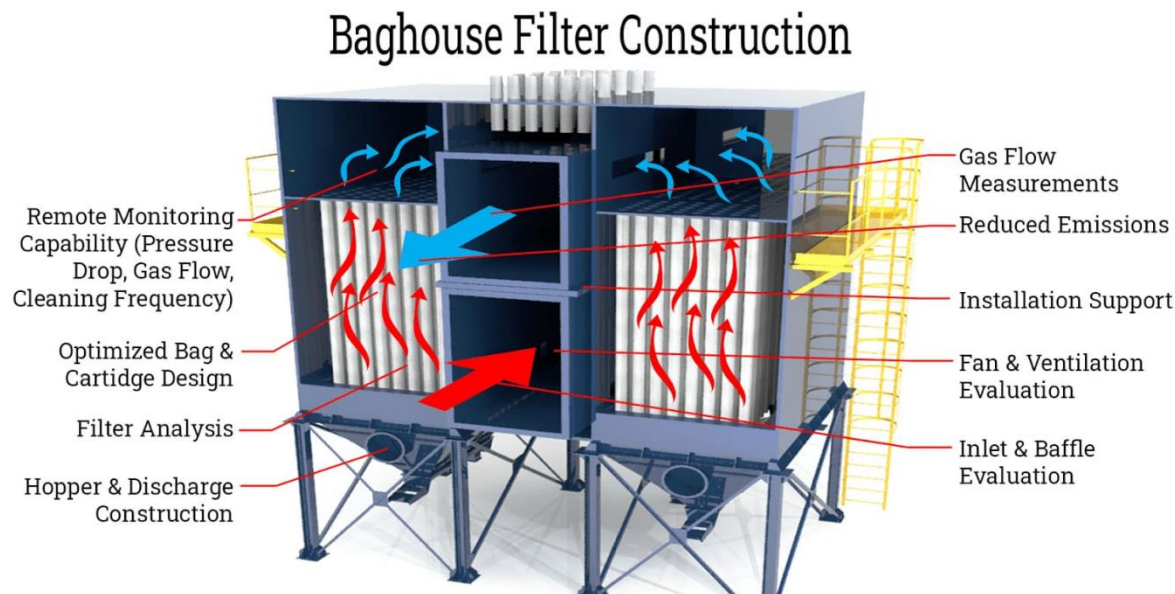
Najbolja tehnika za uklanjanje finih čestica katalizatora.

Vrećasti filtri („baghouse“)

Još učinkovitiji od ESP-a, ali osjetljiviji na temperaturu i SO₃.

Cikloni visoke učinkovitosti

Prva linija; uklanjaju grublje čestice.



2.5. BAT za VOC (fugitivne emisije)

LDAR program

Redovito mjerenje VOC na ventilima, pumpama, priрубnicama. Smanjuje emisije i do **70–90 %**.

Zatvoreni sustavi odzračivanja

VOC se ne ispuštaju u atmosferu, već vode na baklju ili rekuperaciju.

2.6. BAT za emisije iz baklje

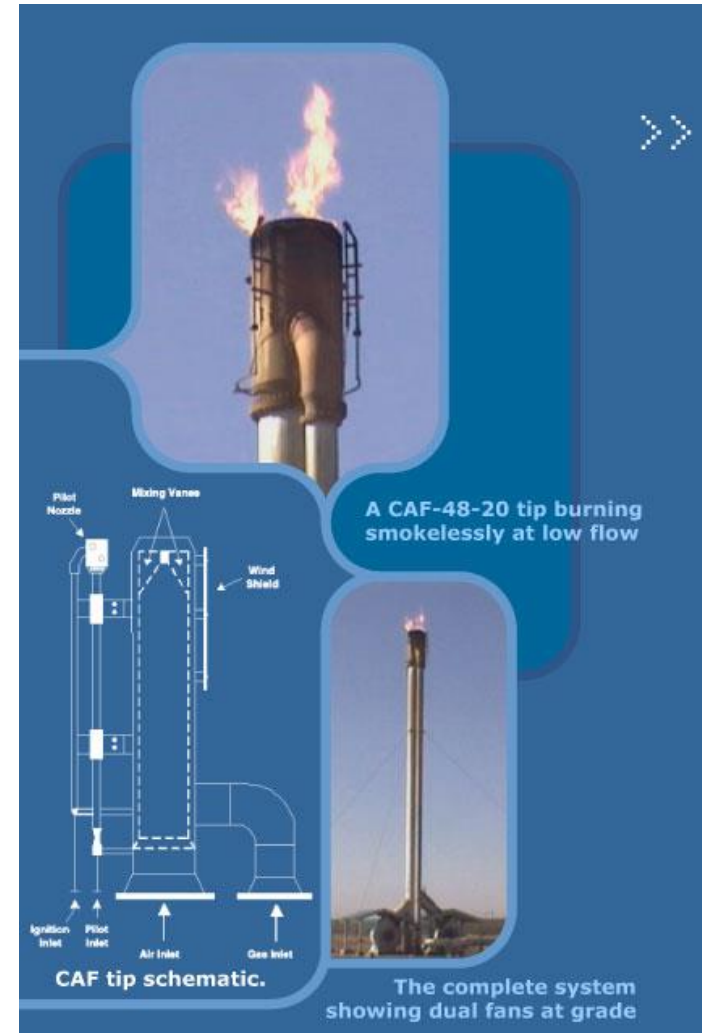
Minimizacija bakljanja

Optimizacija *start-up/shutdown* procedura.

Rekuperacija plina gdje je moguće.

Parni/zračni sustavi za potpuno izgaranje

Smanjuju dimljenje i neizgorene VOC.



Baklja i njezina uloga u rafinerijskim postrojenjima

1. Primarna uloga: sigurnosni sustav za rasterećenje tlaka

Baklja je krajnji element sustava za rasterećenje (*relief system*).

Kada u procesu dođe do: naglog porasta tlaka, kvara ventila, nestanka napajanja, gašenja kompresora, hitnog zaustavljanja postrojenja (ESD), višak plina se automatski preusmjerava prema baklji kako bi se spriječila eksplozija ili oštećenje opreme.

Zašto je to važno: baklja štiti reaktore, separatore, kompresore i cjevovode od pretlaka i time sprječava nesreće velikih razmjera.

2. Kontrolirano spaljivanje zapaljivih i otrovnih plinova

Plinovi koji se ispuštaju u baklju mogu sadržavati:

- vodik,
- metan i druge parafine,
- olefine,
- aromate,
- tragove H_2S ili drugih sumpornih spojeva.

Baklja ih **spaljuje na visokoj temperaturi**, čime se:

- uklanja opasnost od eksplozivnih smjesa,
- smanjuje toksičnost (npr. $H_2S \rightarrow SO_2$),
- smanjuje emisija neizgorenih ugljikovodika (VOC).



Baklja i njezina uloga u rafinerijskim postrojenjima

3. Zaštita okoliša

Iako baklja emitira CO_2 , CO , NO_x i SO_2 , ona je i dalje **ekološki prihvatljivija** od nekontroliranog ispuštanja plinova u atmosferu:

- sprječava emisiju neizgorenih VOC,
- smanjuje rizik od stvaranja oblaka zapaljivih plinova,
- osigurava potpuno izgaranje uz pomoć zraka ili pare.



Baklja i njezina uloga u rafinerijskim postrojenjima

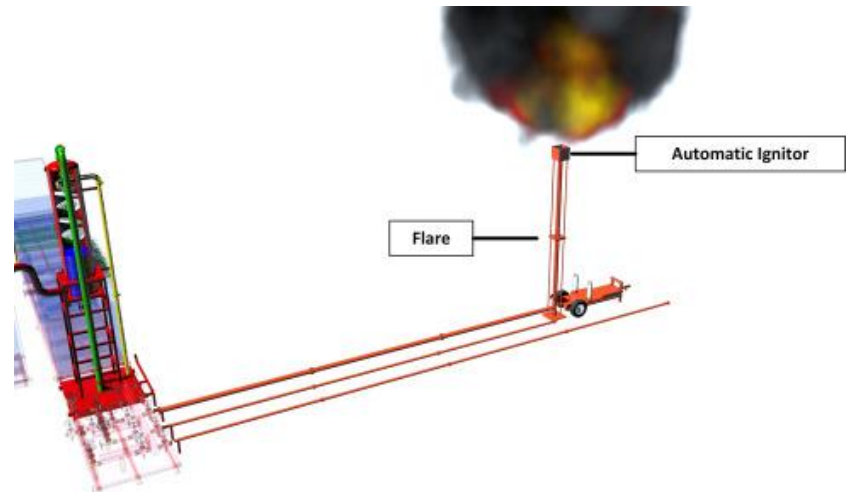
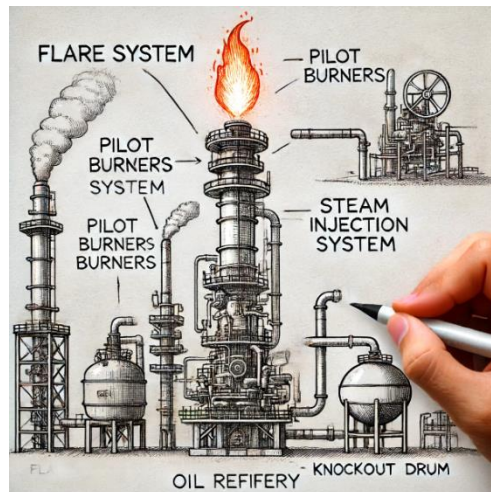
4. Primjer - uloga u katalitičkom reformiranju

Baklja preuzima plinove iz: sigurnosnih ventila reaktora, separatora plina i tekućine, kompresora vodika (*seal gas*), regeneratora katalizatora (ovisno o dizajnu), sustava za inertizaciju i odzračivanje.

To je posebno važno jer reformer radi s: visokotlačnim vodikom, aromatima i lakim ugljikovodicima, zapaljivim i eksplozivnim smjesama.

5. Tehničke komponente baklje

- Glave baklje - osigurava pravilno miješanje plina i zraka te stabilan plamen.
- Sustava za dovod pare ili zraka - smanjuje dimljenje i poboljšava izgaranje.
- Pilot-plamenika - stalno gori i osigurava da se svaki ispušteni plin odmah zapali.
- Sustava za detekciju plamena - kontinuirano nadzire je li baklja upaljena.
- Bakljovoda (*flare header*) - veliki cjevovod koji prikuplja sve plinove iz postrojenja.
- *Knock-out* bubnja - uklanja tekuće kapljice iz plina prije baklje kako bi se spriječilo izbacivanje tekućine u plamen.



Baklja i njezina uloga u rafinerijskim postrojenjima

6. BAT mjere za baklje (BREF)

Minimizacija bakljanja

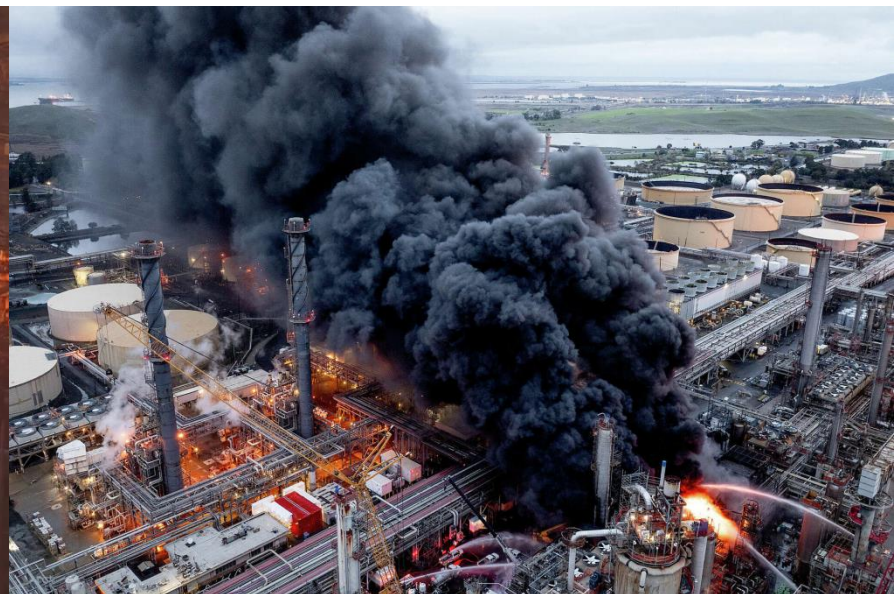
(zatvoreni sustavi, rekuperacija plina, optimizacija *start-up/ shutdown* procedura).

Parni ili zračni sustavi za potpuno izgaranje i smanjenje dima.

Kontinuirani monitoring (plamen, dim, CO, toplinski radijus).

Zatvoreni sustavi za odzračivanje kako bi se smanjile fugalne emisije VOC.

Optimizacija bakljovoda kako bi se spriječile vibracije, povratni plamen i preopterećenje.



7. Zašto je baklja nužna – simbolizira rafinerije i sigurnost

Bez baklje, rafinerija bi bila: nesigurna (rizik od eksplozija), ekološki neprihvatljiva (nekontrolirane emisije VOC i H_2S), operativno nestabilna (nema sigurnog rasterećenja tlaka).

Baklja – „**posljednja linija obrane**” postrojenja.

Toplinsko kreiranje – odgođeno ili komorno koksiranje

Glavni izvori emisija:

Peć (*coker furnace*) – izgaranje goriva, kao klasična rafinerijska procesna peć.

Komore (*coke drums*) – odzračivanje, ispuštanje plinova pri punjenju/pražnjenju, stripiranje vodenom parom.

Frakcionator – fugitivne emisije VOC, odzračivanje.

Sustavi rezanja koksa i rukovanja koksom – čvrste čestice / prašina (PM), VOC iz mokrog koksa.

Baklja – ispuštanje plinova iz sigurnosnih ventila, odzračivanje bubnjeva pri start/stop režimu.

Otpadne vode – posebno iz sustava hlađenja užarenog koksa “quench tower / quenching station” i rezanja koksa; emisije H_2S , NH_3 , fenola i VOC iz pročistača.

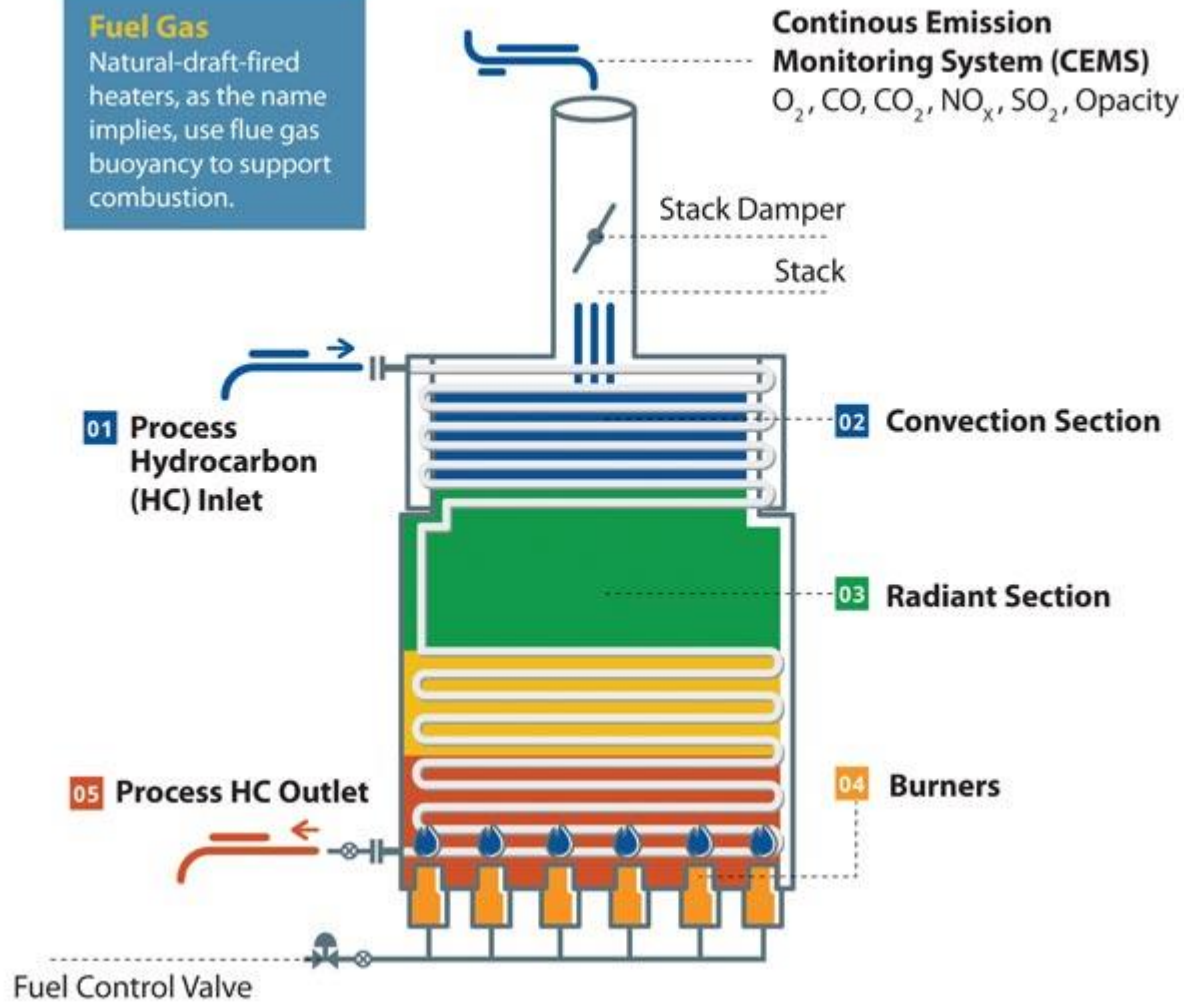


BAT mjere su kombinacija
“klasičnih” rafinerijskih BAT-ova
(*low-NO_x* plamenici, gorivo niskog
sumpora, filtri...),
specifičnih rješenja za koks
(zatvoreno rukovanje, filtri, prskanje,
kontrola VOC), dobrog LDAR programa
i minimizacije bakljanja.

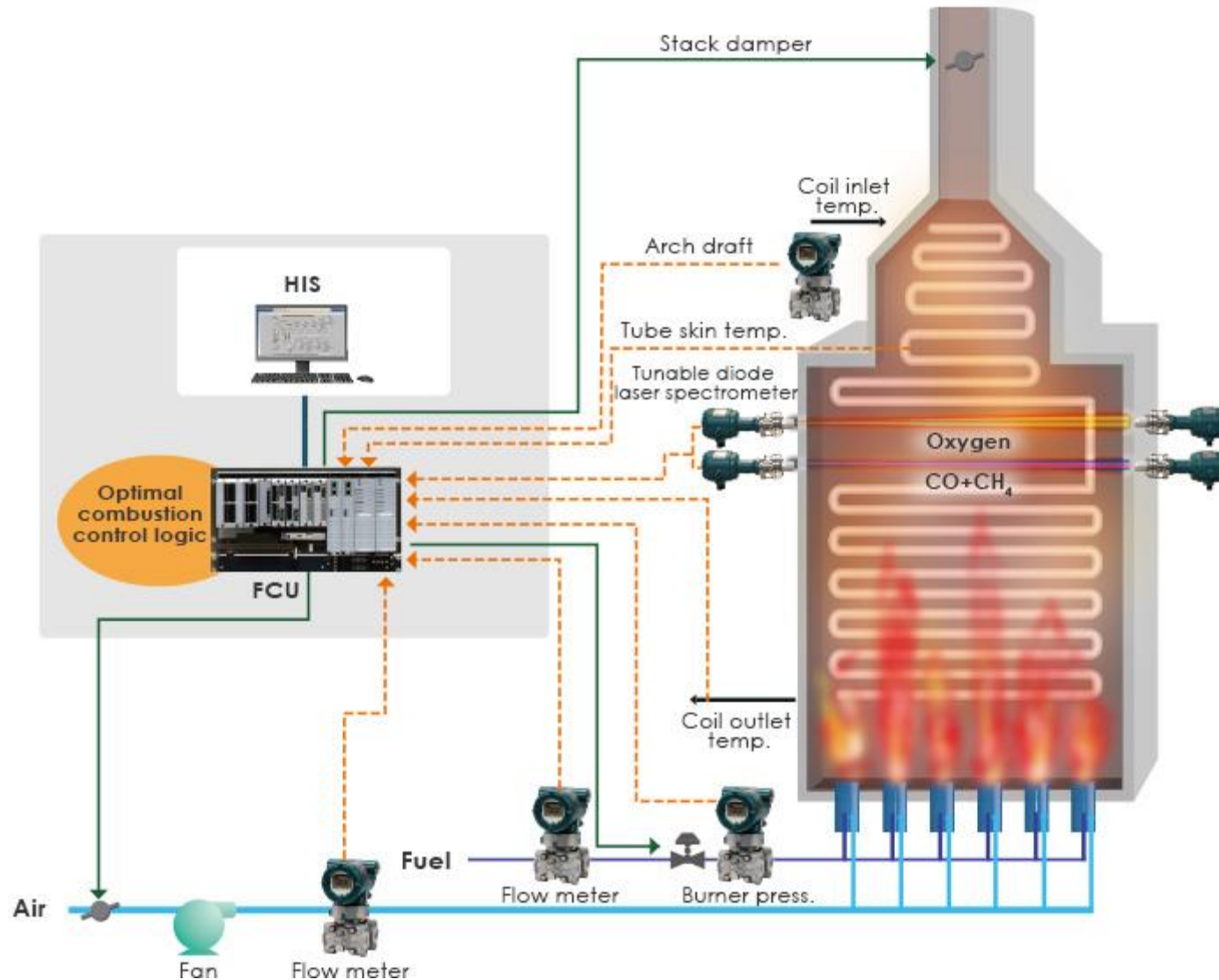
Typical Fired Heater Design

Fuel Gas

Natural-draft-fired heaters, as the name implies, use flue gas buoyancy to support combustion.



<https://www.yokogawa.com/vn/library/resources/application-notes/achieve-optimal-combustion-of-fired-heater-using-tdls-to-reduce-environmental-impacts-and-increase-manufacturing-efficiency/>



A. Prašina i emisije iz rukovanja koksom (PM, VOC)

- **Zatvoreni sustavi rukovanja koksom (zatvoreni konvejeri, silosi)**
 - sprječavaju širenje prašine vjetrom.
- **Vrećasti filtri / cikloni na ispušnim ventilima**
 - hvataju čestice koksa prije ispusta u atmosferu
- **Sustavi prskanja vodom / pjenom (*dust suppression*)**
 - vežu prašinu na površinu gomila, traka i utovara; smanjenje “generačke” PM emisije.
- **Kontrolirano sušenje koksa** - smanjuje emisiju VOC i mirisa iz mokrog koksa.



B. Emisije iz otpadnih voda (H_2S , NH_3 , fenoli, VOC)

- **Striperi za H_2S , NH_3 i VOC**
 - hlapivi spojevi se uklanjaju iz vode prije biološkog tretmana; plin se dalje obrađuje (npr. u Clausovu postrojenju, spaljivanje).
- **Poklopci i zatvoreni sustavi na striperskim i biološkim jedinicama**
 - sprječavaju isparavanje H_2S , NH_3 i VOC u atmosferu.
- **Biofiltri / ispirači na izlaznom zraku**
 - uklanjaju mirise, VOC i sumporove spojeve iz ventilacijskog zraka pročistača.



BAT tehnike za skladištenje koksa i rasutih tereta

1. BAT za smanjenje prašine (PM)

- **Zatvoreni skladišni prostori**
 - potpuno sprječava raspršivanje prašine vjetrom, idealno za koksni prah i fine frakcije
- **Poluzatvoreni hangari / nadstrešnice**
 - smanjuju utjecaj vjetra, sprječavaju širenje prašine
- **Prekrivanje gomila**
 - smanjuje eroziju i nošenje vjetrom, smanjuje ispiranje kišom
- **Sustavi prskanja vodom ili pjenom**
 - veže čestice prašine, smanjuje PM emisije tijekom rukovanja
- **Vrećasti filtri (baghouse filters) na istovarnim/utovarnim točkama**
 - hvataju PM_{10} i $PM_{2.5}$
- **Cikloni visoke učinkovitosti**
 - uklanjaju grublje čestice prije filtracije
- **Zatvoreni transportni sustavi**
 - sprječavaju rasipanje i podizanje prašine, posebno važno kod koksnog praha
- **Smanjenje visine pada materijala**
 - manje turbulencije → manje prašine, koristi se pri utovaru brodova, kamiona, silosa

BAT tehnike za skladištenje koksa i rasutih tereta

2. BAT za VOC i mirise

- **Stabilizacija koksa prije skladištenja**
 - hlađenje i odležavanje smanjuje VOC emisije iz svježeg koksa
- **Zatvoreni spremnici za vrući koks** - sprječavaju emisije VOC i mirisa iz toplog koksa
- **Biofiltri / aktivni ugljen na ventilaciji skladišta** - uklanjaju VOC i S-spojeve iz zraka
- **Ispirač za ventilacijski zrak** - uklanja H₂S i mirise iz zatvorenih skladišta

3. BAT za otpadne vode

- **Zatvoreni sustavi odvodnje (*closed drainage*)**
 - sprječava ulazak kišnice u sustav i širenje kontaminacije
- **Separacija ulja i čestica (API separator, DAF)**
 - uklanja ulja i suspendirane čestice iz vode od prskanja
- **Recirkulacija vode za prskanje** - smanjuje potrošnju vode i količinu otpadne vode

4. BAT za sigurnost i samozapaljenje

- **Kontrola temperature koksa** - sprječava samozapaljenje toplog koksa, koristi se hlađenje vodom ili inertnim plinom
- **Praćenje temperature gomila** - rano otkrivanje žarišta omogućuje preventivno gašenje
- **Razdvajanje gomila i ograničavanje visine** - smanjuje rizik od samozapaljenja i kolapsa gomile

BAT tehnike za skladištenje koksa i rasutih tereta

5. BAT za manipulaciju i transport

- **Zatvoreni utovarni/istovarni sustavi**
 - sprječavaju širenje prašine pri punjenju kamiona, brodova i vagona
- **Spora i kontrolirana brzina transportnih traka**
 - smanjuje vrtloženje i rasipanje
- **Čišćenje kotača i podvozja vozila**
 - sprječava širenje prašine izvan skladišta

Sažetak

Skladištenje koksa i koksnog praha predstavlja značajan izvor **prašine (PM)**, **VOC emisija**, **mirisa i otpadnih voda**.

Primjenom BAT emisije PM i VOC se mogu se smanjiti > 80 - 95 %, a uključuju:

- zatvorene ili poluzatvorene skladišne prostore
- prekrivanje gomila i sustave prskanja
- vrećaste filtre i ciklone
- zatvorene transportne sustave
- stabilizaciju i hlađenje koksa
- biofiltre i ispiralice za VOC i mirise
- zatvorene sustave odvodnje i recirkulaciju vode
- kontrolu temperature i sprječavanje samozapaljenja

