



RAPORTY NAUKOWE I DOTYCZĄCE POLITYK WCB

Dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu

Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC))

Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

2015



Wspólne
Centrum
Badawcze

Raport EUR 27140

Komisja Europejska
Wspólne Centrum Badawcze
Instytut Perspektywicznych Badań Technologicznych

Dane kontaktowe

Europejskie Biuro IPPC
Adres: Wspólne Centrum Badawcze, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso, 3, E-41092
Sevilla, Hiszpania, E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
Tel.: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>
<https://ec.europa.eu/jrc/en/institutes/ipts>

Informacja prawna

Na mocy Decyzji Komisji z dnia 12 grudnia 2011 r. w sprawie ponownego wykorzystywania dokumentów Komisji (2011/833/UE), niniejszy dokument referencyjny BAT jest dopuszczony do bezpłatnego użytkowania, za wyjątkiem części objętych prawami stron trzecich, które niniejszy dokument może zawierać (w tym, m.in., obrazów, tabeli, danych, materiałów pisemnych lub podobnych, do których prawa do dalszego wykorzystywania należy pozyskiwać osobno od odpowiednich właścicieli). Komisja Europejska nie ponosi odpowiedzialności za skutki ponownego wykorzystania niniejszej publikacji. Ponowne wykorzystanie wymaga podania źródła i niezmiennia pierwotnego znaczenia lub przekazu treści.

Wszystkie obrazy © Unia Europejska 2015, za wyjątkiem: Strona tytułowa: Sloznaft Bratislava, Członek Grupy MOL.

JRC94879

EUR 27140 EN

ISBN 978-92-79-46198-9 (PDF)

ISSN 1831-9424 (online) doi:10.2791/010758

Luksemburg: Urząd Publikacji Unii Europejskiej, 2015

© Unia Europejska, 2015

Powielanie dokumentu dozwolone z zastrzeżeniem podania źródła.

Streszczenie

Dokument referencyjny BAT zatytułowany „Refinacja ropy naftowej i gazu” jest jednym z elementów serii przedstawiającej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi UE, zainteresowanymi sektorami przemysłu, organizacjami pozarządowymi promującymi ochronę środowiska i Komisją w celu opracowania, oceny i w stosownych przypadkach aktualizacji dokumentów referencyjnych BAT zgodnie z wymogami Art. 13, par. 1 Dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE). Niniejszy dokument został opublikowany przez Komisję Europejską na mocy Art. 13, par. 6 Dyrektywy. Dokument referencyjny BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu obejmuje określone rodzaje działalności przemysłowych wymienione w Sekcji 1.2 Załącznika I do Dyrektywy 2010/75/UE, tj. przemysł energetyczny w zakresie rafinacji ropy naftowej i gazu.

Niniejszy dokument obejmuje w szczególności następujące procesy i rodzaje działalności w rafineriach:

- | | |
|--|--|
| - Alkilacja | - Produkcja wodoru |
| - Produkcja oleju bazowego | - Izomeryzacja |
| - Produkcja asfaltu | - Instalacje gazu ziemnego |
| - Krawing katalityczny | - Polimeryzacja |
| - Reforming katalityczny | - Destylacja pierwotna |
| - Koksowanie | - Obróbka produktów |
| - Chłodzenie | - Składowanie i przenoszenie materiałów rafineryjnych |
| - Odsalanie | - Krawing lekki i inne procesy przetwarzania termicznego |
| - Spalanie paliw energetycznych do wytwarzania energii | - Oczyszczanie gazu odlotowego |
| - Eteryfikacja | - Oczyszczanie ścieków |
| - Separacja gazu | - Gospodarowanie odpadami. |
| - Procesy, w których zużywany jest wodór | |

Kwestiami istotnymi z perspektywy wdrożenia Dyrektywy 2010/75/UE dla sektora rafinacji ropy naftowej i gazu są emisje lotnych substancji organicznych, tlenków azotu, tlenków siarki, kwasu fluorowodorowego, amoniaku, tlenku węgla, dioksyn, furanów oraz pyłów do powietrza; emisja olejów, benzenu, zawiesiny ogólnej, COD, azotu, metali (ołowiu, kadmu, niklu, rtęci) do wód; efektywność energetyczna; oraz zapobieganie emisji do gleby i wód podziemnych. Dokument referencyjny BAT składa się z siedmiu rozdziałów. Rozdziały 1 i 2 zawierają informacje ogólne na temat rafinacji ropy naftowej i gazu, a także procesów przemysłowych i technik stosowanych w tym sektorze. Rozdział 3 zawiera dane i informacje dotyczące efektywności środowiskowej instalacji pod względem bieżącej emisji, zużycia surowców, wody i energii oraz wytwarzania odpadów. W Rozdziale 4 opisano techniki zapobiegające lub redukujące emisje z instalacji w sektorze. Rozdział 5 przedstawia konkluzje BAT, zgodnie z definicją w Art. 3 par. 12 Dyrektywy, dla rafinacji ropy naftowej i gazu. Rozdziały 6 i 7 zostały poświęcone nowym technikom oraz, odpowiednio, uwagom końcowym i zaleceniom dotyczącym przyszłych prac w sektorze.

Dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu

Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji
przemysłowych (Zintegrowane
Zapobieganie i Ograniczanie
Zanieczyszczeń (IPPC))

Autorzy:

Pascal Barthe
Michel Chaugny
Serge Roudier
Luis Delgado Sancho

2015

EUR 27140 EN

Podziękowania

Niniejszy raport został opracowany przez Europejskie Biuro ds. Zintegrowanego Zapobiegania i Kontroli Zanieczyszczeń (EIPPCB) przy Wspólnym Centrum Badawczym Komisji Europejskiej – Instytucie Perspektywicznych Studiów Technologicznych (IPTS), działające pod nadzorem p. Serge Roudiera (Dyrektora EIPPCB) i Luisa Delgado (Dyrektor Działu „Zrównowazona Produkcja i Konsumpcja”).

Autorami dokumentu referencyjnego są Pascal Barthe i Michel Chaugny.

Niniejszy raport został sporządzony w ramach wdrażania Dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE) i jest wynikiem wymiany informacji, o których mowa w Art. 13 Dyrektywy.

Informacje do raportu zostały dostarczone przede wszystkim przez:

- w sektorach przemysłowych, Concawe reprezentującą europejski przemysł ropy naftowej oraz EIGA (Europejskie Stowarzyszenie Gazów Technicznych);
- w organizacjach pozarządowych promujących ochronę środowiska, Europejskie Biuro Ochrony Środowiska (EEB);
- Państwa Członkowskie UE; Austrię, Belgię, Czechy, Danię, Finlandię, Francję, Niemcy, Grecję, Węgry, Irlandię, Włochy, Holandię, Polskę, Portugalię, Słowację, Hiszpanię, Szwecję i Zjednoczone Królestwo.
- Państwa Członkowskie EOG nienależące do UE: Norwegia.

Cały zespół EIPPCB uczestniczył i udzielił niezbędnego wsparcia w procesie wzajemnej oceny i weryfikacji; w tym, m.in. Magdalini Topouzidou wniosła znaczny wkład do prac prowadzonych przed spotkaniem końcowym TWG, a Michele Canova zrealizował prace końcowe.

Niniejszy dokument jest jednym z serii planowanych dokumentów wyszczególnionych poniżej (na chwilę sporządzania raportu, nie wszystkie dokumenty zostały opracowane):

Dokument referencyjny BAT	Kod
Produkcja wyrobów ceramicznych	CER
Wspólne systemy oczyszczania/zagospodarowania ścieków i gazów odlotowych w sektorze chemicznym	CWW
Emisje pochodzące z magazynowania	EFS
Efektywność energetyczna	ENE
Przetwórstwo żelaza i stali	FMP
Przetwórstwo żywności, produkcja napojów i mleka	FDM
Przemysłowe systemy chłodzenia	ICS
Intensywny chów i hodowla drobiu oraz trzody chlewnej	IRPP
Produkcja żelaza i stali	IS
Duże obiekty energetycznego spalania	LCP
Produkcja wielkotonażowych związków nieorganicznych - amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych	LVIC-AAF
Produkcja wielkotonażowych związków organicznych - substancje stałe i inne	LVIC-S
Produkcja wielkotonażowych związków organicznych	LVOC
Gospodarka odpadami przeróbczymi i skałą płonną rud	MTWR
Przemysł szklarski	GLS
Wytwarzanie organicznych chemikaliów wysokowartościowych	OFC
Produkcja metali nieżelaznych	NFM
Produkcja cementu, wapna i tlenku magnezu	CLM
Przemysł chloro-alkaliczny	CAK
Produkcja polimerów	POL
Produkcja masy włóknistej, papieru lub tektury	PP
Produkcja specjalistycznych chemikaliów nieorganicznych	SIC
<i>Rafinacja ropy naftowej i gazu</i>	REF
Ubojnie oraz przetwarzania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego	SA
Kuźnictwo i odlewnictwo	SF
Powierzchniowa obróbka metali i tworzyw sztucznych	STM
Obróbka powierzchniowa z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych	STS
Garbowanie skór	TAN
Przemysł tekstylny	TXT
Spalanie odpadów	WI
Przetwarzanie odpadów	WT
Impregnacja drewna i produktów z drewna	WPC
Produkcja paneli drewnianych	WBP
Dokument referencyjny	
Gospodarka i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	ECM
Ogólne zasady monitoringu	MON

Wersje wstępne i końcowe dokumentów są dostępne w postaci elektronicznej w wersji gotowej do ściągnięcia pod adresem <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>



WSTĘP

1. Status dokumentu

W niniejszym dokumencie, odniesienia do „Dyrektywy” będą dotyczyć Dyrektywę 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie i kontrola zanieczyszczeń) (wersja przekształcona), o ile nie zostanie określone inaczej.

Oryginalny dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu został przyjęty przez Komisję Europejską w roku 2003. Niniejszy dokument jest wynikiem oceny pierwotnego dokumentu referencyjnego BAT. Proces oceny rozpoczęto w styczniu 2008 r.

Niniejszy dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu f jest jednym z elementów serii przedstawiającej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi UE, zainteresowanymi sektorami przemysłu, organizacjami pozarządowymi promującymi ochronę środowiska i Komisją w celu opracowania, oceny i w stosownych przypadkach aktualizacji dokumentów referencyjnych BAT zgodnie z wymogami Art. 13, par. 1 Dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE). Niniejszy dokument został opublikowany przez Komisję Europejską na mocy Art. 13, par. 6 Dyrektywy.

Zgodnie z postanowieniami Art. 13 par. 5 Dyrektywy, w dniu 9 października przyjęto Decyzję Wykonawczą Komisji 2014/738/UE w sprawie konkluzji BAT zawartych w Rozdziale 5 i opublikowano ją w dniu 28 października 2014 r¹.

2. Uczestnicy procesu wymiany informacji

Zgodnie z wymogami Art. 13, par. 3 Dyrektywy, Komisja ustanowiła forum promujące wymianę informacji, złożone z przedstawicieli państw członkowskich, zainteresowanych branż i organizacji pozarządowych promujących ochronę środowiska (Decyzja Komisji z dnia 16 maja 2011 r. ustanawiająca forum wymiany informacji na podstawie art. 13 dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (2011/C 146/03), Dz. U. C 146, 17.05.2011, str. 3).

Członkowie forum powołali ekspertów technicznych wchodzących w skład technicznej grupy roboczej (TWG), stanowiącej główne źródło informacji przy sporządzaniu niniejszego dokumentu. Prace TWG nadzorowało Europejskie Biuro IPPC (Wspólnego Centrum Badawczego Komisji).

3. Struktura i treść dokumentu

Rozdział 1 i 2 zawierają informacje ogólne na temat **rafinacji ropy naftowej i gazu**, a także procesów przemysłowych i technik stosowanych w tym sektorze.

Rozdział 3 zawiera dane i informacje dotyczące efektywności środowiskowej instalacji w sektorze oraz w czasie działania pod względem bieżącej emisji, zużycia surowców, wody i energii oraz wytwarzania odpadów.

W Rozdziale 4 opisano techniki zapobiegające lub, jeśli jest to rozwiązanie niepraktyczne, redukujące emisje z instalacji w sektorze analizowane przy ustalaniu BAT. Informacje te obejmują, m.in., poziomy efektywności środowiskowej (np. poziomy emisji i zużycia), które można osiągnąć stosując wskazane techniki, powiązany monitoring oraz koszty przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska związane z techniką.

¹ Dz. U. L 307, 28.10.2014, str. 38.

Rozdział 5 przedstawia konkluzje BAT, zgodnie z definicją w Art. 3 par. 12 Dyrektywy.

Rozdział 6 został poświęcony nowym technikom, zgodnie z definicją zawartą w Art. 3 par. 14 Dyrektywy.

Uwagi końcowe i rekomendacje dotyczące przyszłych prac przedstawiono w Rozdziale 7.

4. Źródła informacji oraz ustalanie BAT

Niniejszy dokument został oparty na informacjach zebranych z wielu źródeł, w szczególności przez TWG ustanowioną do celów wymiany informacji na mocy Art. 13 Dyrektywy. Informacje były zbierane i oceniane przez Europejskie Biuro IPPC (Wspólnego Centrum Badawczego Komisji), które kierowało pracami nad ustalaniem BAT w oparciu o zasady doświadczenia technicznego, przejrzystości i neutralności. Prace TWG oraz innych osób i podmiotów zostały docenione.

Konkluzje BAT zostały opracowane w procesie iteracyjnym złożonym z następujących etapów:

- identyfikacja kluczowych aspektów środowiskowych dla sektora;
- analiza najbardziej odpowiednich technik dla kluczowych aspektów, o których mowa powyżej;
- identyfikacja najlepszych poziomów efektywności środowiskowej w oparciu o dane dostępne na poziomie UE i globalnym;
- analiza warunków, w których uzyskano powyższe poziomy efektywności środowiskowej, w tym koszty, przenoszenie zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska oraz główne czynniki mające wpływ na wdrożenie technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT), powiązanych poziomów emisji (oraz innych poziomów efektywności środowiskowej) oraz powiązany monitoring dla sektora zgodnie z Art. 3, par. 10 oraz Załącznikiem III Dyrektywy.

Kluczową rolę w każdym z tych etapów oraz w sposobie przedstawienia informacji w niniejszym dokumencie odegrała ocena ekspercka Europejskiego Biura IPPC.

Dane ekonomiczne, o ile były dostępne, zostały podane razem z opisami technik przedstawionymi w Rozdziale 4. Dane przedstawiają poglądowo rząd kosztów i potencjalne korzyści, niemniej jednak koszty i korzyści rzeczywiste płynące z zastosowania techniki mogą zależeć w dużej mierze od warunków, w których działa instalacja, których dokładne ocenienie w niniejszym dokumencie jest niemożliwe. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące efektywności ekonomicznej technik sporządza się w oparciu o obserwacje bieżących instalacji.

5. Ocena dokumentów referencyjnych BAT

BAT jest koncepcją dynamiczną. Co za tym idzie, ocena dokumentów referencyjnych BAT jest procesem ciągłym. Przykładowo, mogą pojawić się nowe środki i techniki. Nauka i technologie podlegają nieustającemu rozwojowi. Do różnych gałęzi przemysłu wprowadzane są nowe procesy. Aby odzwierciedlić powyższe zmiany i ich skutki dla BAT, niniejszy dokument będzie okresowo oceniany i, w razie potrzeby, aktualizowany.

6. Dane kontaktowe

Wszelkie uwagi i sugestie należy przekazywać do Europejskiego Biura IPPC przy Instytucie Perspektywicznych Badań Technologicznych na poniższy adres:

Komisja Europejska
Instytut Perspektywicznych Badań Technologicznych
Wspólnego Centrum Badawczego
Europejskie Biuro IPPC
Edificio Expo
c/ Inca Garcilaso, 3,
E-41092 Sewilla, Hiszpania,
Tel.: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
Internet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

Dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu

WSTĘP	I
ZAKRES	XXVII
1 INFORMACJE OGÓLNE	1
1.1 ZADANIA RAFINERII	1
1.2 SEKTOR RAFINERYJNY W UE	2
1.2.1 Informacje Ogólne	2
1.2.1.1 Rafinacja ropy naftowej	2
1.2.1.2 Rafinacja gazu ziemnego	3
1.2.2 Surowce	3
1.2.2.1 Ropa naftowa	3
1.2.2.2 Wzrost zasobów biopaliw	5
1.2.2.3 Zasoby gazu ziemnego	8
1.2.3 Moc produkcyjna rafinerii w Europie	9
1.2.3.1 Moc produkcyjna rafinerii ropy naftowej w Europie	9
1.2.3.2 Moc produkcyjna rafinacji gazu ziemnego w Europie	11
1.2.4 Rynek produktów	15
1.2.4.1 Produkty ropopochodne	15
1.2.4.2 Gaz ziemny	18
1.3 RAFINERIE W EUROPIE	21
1.3.1 Rafinerie ropy naftowej	21
1.3.2 Rafinerie gazowe	21
1.3.3 Charakterystyka techniczna rafinerii w Europie	24
1.3.4 Zatrudnienie w europejskim sektorze rafineryjnym	27
1.4 GŁÓWNE ASPEKTY ŚRODOWISKOWE ZWIĄZANE Z SEKTOREM RAFINERYJNYM	28
1.4.1 Emisje do powietrza	28
1.4.2 Emisje do wód	30
1.4.3 Wytwarzanie odpadów	33
1.4.4 Skażenie gleb i wód gruntowych	34
1.4.5 Pozostałe aspekty środowiskowe	34
2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	37
2.1 INFORMACJE OGÓLNE O PROCESACH RAFINERYJNYCH	38
2.2 ALKILACJA	42
2.3 PRODUKCJA OLEJU BAZOWEGO	45
2.4 PRODUKCJA ASFALTU	50
2.5 KRAKING KATALITYCZNY	52
2.6 REFORMING KATALITYCZNY	56
2.7 PROCES KOKSOWANIA	59
2.8 SYSTEMY CHŁODZENIA	62
2.9 ODSALANIE	64

2.10	SYSTEM ENERGETYCZNY.....	66
2.11	ETERYFIKACJA	73
2.12	PROCESY SEPARACJI GAZU RAFINERYJNEGO.....	76
2.13	PROCESY Z ZASTOSOWANIEM WODORU	78
2.14	WYTWARZANIE WODORU	88
2.15	ZINTEGROWANE ZARZĄDZANIE RAFINERIAMI.....	92
2.16	IZOMERYZACJA.....	94
2.17	RAFINERIE GAZU ZIEMNEGO.....	96
2.18	POLIMERYZACJA.....	99
2.19	INSTALACJE DESTYLACJI PIERWOTNEJ	101
2.20	OCZYSZCZANIE PRODUKTÓW	104
2.21	MAGAZYNOWANIE I TRANSPORT MATERIAŁÓW RAFINERYJNYCH	107
2.22	KRAKING LEKKI ORAZ INNE PROCESY KONWERSJI TERMICZNEJ.....	110
2.22.1	Kraking lekki	110
2.22.2	Jednostka termicznego oleju gazowego	111
2.23	NOWE TECHNIKI WYSOKOWYDAJNEJ KONWERSJI	112
2.24	TECHNIKI ELIMINACJI I WALORYZACJI ODPADÓW ZEWNĘTRZNYCH WYKORZYSTYWANYCH JAKO SUROWIEC WTÓRNY	115
3	BIEŻĄCE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA.....	117
3.1	BIEŻĄCE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA W RAFINERiach W UJĘCIU CAŁOŚCIOWYM.....	118
3.1.1	Bieżące poziomy zużycia w rafineriach	119
3.1.1.1	Energia.....	119
3.1.1.2	Woda	124
3.1.2	Emisje do powietrza.....	127
3.1.2.1	Emisje dwutlenku węgla.....	127
3.1.2.2	Emisje tlenków azotu	128
3.1.2.3	Emisje pyłów zawieszonych.....	132
3.1.2.4	Emisje tlenków siarki.....	133
3.1.2.5	Emisje lotnych związków organicznych.....	141
3.1.2.6	Pozostałe emisje do powietrza	144
3.1.2.7	Określenie pełnej lub częściowej emisji do powietrza z rafinerii za pomocą „bańki”	145
3.1.3	Emisje do wód.....	151
3.2	ALKILACJA	158
3.3	PRODUKCJA OLEJÓW BAZOWYCH.....	160
3.3.1	Odasfaltowanie.....	160
3.3.2	Ekstrakcja węglowodorów aromatycznych.....	161
3.3.3	Jednostka uwodornienia wysokociśnieniowego	161
3.3.4	Odparafinowanie rozpuszczalnikowe.....	161
3.3.5	Hydrorafinacja	162
3.4	PRODUKCJA ASFALTU	163
3.5	KRAKING KATALITYCZNY	164
3.5.1	Zużycie.....	164

3.5.2	Emisje.....	164
3.5.2.1	Emisje do powietrza	164
3.5.2.2	Emisje ze ścieków	170
3.5.2.3	Odpady stałe.....	170
3.6	REFORMING KATALITYCZNY.....	171
3.7	PROCESY KOKSOWANIA	173
3.8	SYSTEMY CHŁODZENIA.....	175
3.9	ODSALANIE	177
3.10	SYSTEM ENERGETYCZNY	179
3.10.1	Zarządzanie energią.....	179
3.10.2	Pojemność energetyczna a zużycie energii.....	180
3.10.3	Emisje.....	182
3.10.3.1	Emisje do powietrza	182
3.10.3.2	Ścieki	188
3.10.3.3	Powstałe odpady stałe	189
3.11	ETERYFIKACJA.....	190
3.12	PROCESY SEPARACJI GAZÓW	191
3.13	PROCESY ZUŻYWAJĄCE WODÓR	192
3.13.1	Uwodornianie	192
3.13.2	Hydrokraking.....	195
3.14	PRODUKCJA WODORU	196
3.15	ZARZĄDZANIE ZINTEGROWANĄ RAFINERIĄ.....	199
3.16	IZOMERYZACJA	201
3.17	INSTALACJE GAZU ZIEMNEGO	203
3.18	POLIMERYZACJA	206
3.19	JEDNOSTKI DESTYLACJI PIERWOTNEJ.....	207
3.20	OBRÓBKA PRODUKTÓW	209
3.21	SKŁADOWANIE I PRZENOSZENIE MATERIAŁÓW RAFINERYJNYCH	211
3.22	KRAKING LEKKI I INNE PROCESY PRZETWARZANIA TERMICZNEGO	214
3.22.1	Kraking lekki	214
3.22.2	Jednostki termicznego oleju gazowego (TGU)	215
3.23	EMISJE Z OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH RÓŻNYMI TECHNIKAMI	216
3.23.1	Oczyszczanie gazu kwaśnego	216
3.23.2	Jednostki odzysku siarki (SRU).....	216
3.23.3	Pochodnie	217
3.24	EMISJE Z OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW RÓŻNYMI TECHNIKAMI.....	219
3.25	WYTWARZANIE ODPADÓW	222
3.26	MONITORING.....	224
3.26.1	Monitoring emisji do powietrza.....	224
3.26.1.1	Monitoring siarki	225
3.26.1.2	Emisje z procesów spalania.....	225
3.26.1.3	Monitoring rozproszonych lotnych związków organicznych (VOC).....	226
3.26.1.4	Monitoring zapachów	235

3.26.1.4.1	Olfaktometria dynamiczna z udziałem osób oceniających	236
3.26.1.4.2	Badania zapachów przez komisję mieszkańców	237
3.26.2	Monitoring emisji do wód	240
3.26.3	Monitoring odpadów stałych	240
3.26.4	Monitoring gleb i wód podziemnych	241
4	TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT	243
4.1	INFORMACJE OGÓLNE	245
4.2	ALKILACJA	246
4.2.1	Alkilacja z udziałem kwasu fluorowodorowego	246
4.2.2	Proces alkilacji z udziałem kwasu siarkowego	248
4.2.3	Uszlachetnianie wsadu w drodze hydrogenacji lub izomeryzacji	250
4.3	PRODUKCJA OLEJU BAZOWEGO	251
4.3.1	Proces ekstrakcji wielostopniowej	251
4.3.2	Jednostka ekstrakcji rozpuszczalnikowej (z furfurali lub fenoli na NMP)	253
4.3.3	Odzysk rozpuszczalników z jednostek odparafinowania	256
4.3.4	Jednostka regeneracji parafin	257
4.3.5	Magazynowanie i wskaźnik emisyjności rozpuszczalników	258
4.3.6	Oczyszczanie siarki z jednostek hydrogenacji	258
4.3.7	Oczyszczanie ścieków z procesu ekstrakcji związków aromatycznych	259
4.3.8	Zużycie energii i integracja	259
4.3.9	Procesy katalityczne oparte na hydrogenacji	260
4.3.10	Zmodernizowane instalacje rozpuszczalnikowe o lepszym zabezpieczeniu przed wyciekami	260
4.4	PRODUKCJA ASFALTU	262
4.4.1	Magazynowanie asfaltu	262
4.4.2	Techniki kontroli emisji do powietrza	263
4.4.2.1	Oczyszczanie górnego strumienia gazów odlotowych	263
4.4.2.2	Wykorzystanie ciepła z produktów nieskrapających się i kondensatów	263
4.4.2.3	Oczyszczanie gazów odlotowych z magazynowania i przenoszenia asfaltów	264
4.4.2.4	Redukcja emisji dwutlenku siarki i jednostki odzysku siarki	264
4.4.3	Techniki wstępnego oczyszczania ścieków	265
4.4.4	System gorącego oleju	265
4.5	KRAKING KATALITYCZNY	266
4.5.1	Uwodornianie wsadu do instalacji krakingu katalitycznego	266
4.5.2	Zastosowanie kotła na ciepło odpadowe i rozprężarki do odzysku energii z gazów odlotowych z regeneratora FCC	269
4.5.3	Wybór katalizatorów	271
4.5.4	Techniki redukcji tlenków azotu	273
4.5.4.1	Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	274
4.5.4.2	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	278
4.5.4.3	Niskoemisyjne aktywatory NO _x do utleniania CO	281
4.5.4.4	Szczególne dodatki na potrzeby redukcji NO _x	283
4.5.4.5	Utlenianie w niskich temperaturach (proces SNERT / technologia LoTO _x)	287
4.5.4.6	Optymalizacja procesów	289
4.5.5	Techniki redukcji pyłów zawieszonych	290
4.5.5.1	Odpylacz trzeciego stopnia w cyklonie	290

4.5.5.2	Elektrofiltry (ESP)	292
4.5.5.3	Pozostałe filtry.....	298
4.5.6	Techniki redukcji tlenków siarki	300
4.5.6.1	Dodatki katalityczne obniżające zawartość SO _x	300
4.5.6.2	Skrubing mokry.....	308
4.5.6.3	Skrubery suche i półsuche	312
4.5.6.4	Skrubing wodą morską	313
4.5.7	Wydajność technik redukcji i zmienność emisji w jednostkach FCC.....	314
4.5.8	Techniki gospodarki odpadami.....	319
4.6	REFORMING KATALITYCZNY.....	320
4.6.1	Redukcja oraz/lub zastąpienia aktywatora katalizatora (prekursor chloru).....	320
4.6.2	Oczyszczanie gazu odlotowego z regeneracji.....	320
4.6.3	Elektrofiltr w gazie odlotowym z regeneracji.....	321
4.6.4	Redukcja emisji PCDD/F z reformingu katalitycznego	321
4.7	PROCESY KOKSOWANIA	323
4.7.1	Techniki zapobiegające emisji z koksowania opóźnionego	323
4.7.2	Techniki zapobiegania emisji z koksowania fluidalnego.....	324
4.7.3	Techniki zapobiegania emisji z procesu kalcynacji	325
4.7.4	Flexicoking	328
4.7.5	Stosowanie szlamów olejowych oraz/lub odpadu jako wsadu do instalacji koksowania	329
4.7.6	Stosowanie wody w procesie chłodzenia/obróbki	330
4.7.7	Przenoszenie i składowanie koksu.....	331
4.7.8	Techniki redukcji emisji do powietrza	332
4.7.8.1	Redukcja ilości pyłów w procesach koksowania	332
4.7.8.2	Techniki redukcji SO ₂	333
4.7.8.3	Techniki redukcji NO _x	334
4.7.8.4	Oczyszczanie gazu koksowniczego.....	334
4.7.9	Techniki zapobiegania emisjom do wód.....	335
4.7.9.1	Oczyszczanie ścieków	335
4.7.9.2	Separacja oleju/frakcji drobnej koksu z wód do obróbki koksu.....	335
4.7.10	Techniki redukcji zanieczyszczenia gleb.....	336
4.7.10.1	Kontrola i ponowne wykorzystanie frakcji drobnej koksu.....	336
4.8	SYSTEMY CHŁODZENIA.....	337
4.8.1	Segregacja wód chłodzących i procesowych	337
4.8.2	Chłodzenie powietrzem	338
4.8.3	Zapobieganie wyciekom oleju do wód chłodzących.....	338
4.9	ODSALANIE	339
4.9.1	Dobre praktyki odsalania	339
4.9.2	Ulepszenie procesu separacji oleju/wody przed odprowadzeniem do oczyszczalni ścieków	339
4.9.3	Usprawnienie separacji substancji stałych/wody - oleju	340
4.9.4	Ponowne wykorzystanie wody w instalacji odsalania	341
4.9.5	Stripping solanki z instalacji odsalania	342
4.10	SYSTEM ENERGETYCZNY	343
4.10.1	Zarządzanie energią.....	344
4.10.1.1	Zarządzanie efektywnością energetyczną	344

4.10.1.1.1	Zwiększenie efektywności energetycznej.....	344
4.10.1.2	Techniki integracji/odzysku ciepła	345
4.10.1.2.1	Techniki projektowe	345
4.10.1.2.2	Techniki kontroli procesów i utrzymania	346
4.10.1.2.2.4	Zarządzanie parą oraz redukcja zużycia pary	346
4.10.1.2.2.4	Inne techniki	347
4.10.2	Paliwa rafineryjne: rodzaje i oczyszczanie.....	348
4.10.2.1	Zwiększenie wykorzystania gazu	348
4.10.2.2	Oczyszczanie rafineryjnego paliwa gazowego	353
4.10.2.3	Uwodornianie ciekłych paliw rafineryjnych.....	354
4.10.3	Techniki produkcji energii	356
4.10.3.1	Piece i kotły.....	356
4.10.3.2	Turbiny gazowe	359
4.10.3.3	Instalacje kogeneracji (CHP)	362
4.10.3.4	Gazyfikacja olejów ciężkich lub koksu (IGCC)	363
4.10.3.5	Kocioł ze złożem fluidalnym.....	365
4.10.4	Techniki kontroli i redukcji ilości tlenków azotu	365
4.10.4.1	Palniki o niskiej i ultraniskiej emisji NO _x	366
4.10.4.2	Suche palniki o niskiej emisji NO _x	372
4.10.4.3	Recyrkulacja gazu odlotowego.....	373
4.10.4.4	Wtrysk rozcieńczalnika	373
4.10.4.5	Stopniowanie paliwa (dopalanie)	374
4.10.4.6	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR).....	375
4.10.4.7	Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	379
4.10.4.8	Utlenianie w niskich temperaturach	382
4.10.4.9	Redukcja katalityczna CO i NO _x	383
4.10.5	Techniki redukcji pyłów	386
4.10.5.1	Przejsie na paliwa o niskiej zawartości pyłów	386
4.10.5.2	Atomizacja pary na potrzeby paliw ciekłych	386
4.10.5.3	Elektrofiltry (ESP)	386
4.10.6	Techniki redukcji tlenków siarki.....	387
4.10.6.1	Dodatki paliwowe	387
4.10.6.2	Procesy odsiarczania gazu odlotowego	388
4.10.7	Wydajność technik redukcji w jednostkach spalania a zmienność emisji	389
4.11	ETERYFIKACJA	395
4.11.1	Destylacja katalityczna.....	395
4.11.2	Zapobieganie zakłóceniom pracy biologicznej oczyszczalni ścieków	395
4.11.3	Zapobieganie wyciekom związków rozpuszczalnych w wodzie.....	396
4.12	PROCESY SEPARACJI GAZU.....	397
4.12.1	Redukcja emisji rozproszonych	397
4.12.2	Zapobieganie emisji wonnego LPG	397
4.13	PROCESY, W KTÓRYCH ZUŻYWANY JEST WODÓR	398
4.13.1	Procesy hydrodsiarczania.....	398
4.13.2	Destylacja katalityczna.....	399
4.13.3	Technologia wymiany katalizatora w strumieniu do przetwarzania wsadu o wysokiej zawartości metali.....	339
4.13.4	Hydrogenacja dienów lekkich.....	400
4.14	PRODUKCJA WODORU.....	401

4.14.1	Reforming parowy metanu	401
4.14.2	Reforming termiczny gazu (GHR)	403
4.14.3	Częściowe utlenianie.....	404
4.14.4	Oczyszczanie wodoru.....	405
4.15	ZARZĄDZANIE ZINTEGROWANĄ RAFINERIĄ	407
4.15.1	Narzędzia zarządzania środowiskiem.....	407
4.15.1.1	System zarządzania środowiskiem	407
4.15.1.2	Techniki oszczędzania energii	409
4.15.2	Planowanie i kontrola produkcji.....	410
4.15.3	Zarządzanie bezpieczeństwem	410
4.15.4	Gospodarka wodna	410
4.15.4.1	Integracja strumienia wody (WSI)	410
4.15.4.2	Woda i kanalizacja	413
4.15.4.3	Wody deszczowe	415
4.15.4.4	Woda balastowa	416
4.15.4.5	Woda pożarowa.....	416
4.15.4.6	Zarządzanie substancjami priorytetowymi.....	416
4.15.5	Zarządzanie emisjami do powietrza na poziomie rafinerii: „podejście bańki”	418
4.15.6	Określenie i dostosowanie się do niekorzystnych warunków meteorologicznych	423
4.16	IZOMERYZACJA.....	426
4.16.1	Proces izomeryzacji z katalizatorem aktywowanym chlorkiem aktywnym.....	426
4.16.2	Proces izomeryzacji zeolitowej	426
4.17	INSTALACJE GAZU ZIEMNEGO.....	428
4.17.1	Słodzenie gazu ziemnego aminami	428
4.17.2	Jednostka odzysku siarki	429
4.17.3	Techniki redukcji emisji VOC	429
4.17.4	Techniki redukcji emisji NO _x	429
4.17.5	Techniki redukcji emisji do wód.....	429
4.17.6	Techniki redukujące powstawanie odpadów	430
4.18	POLIMERYZACJA.....	431
4.18.1	Redukcja emisji i stosowanie katalizatora w procesie	431
4.18.2	Zarządzanie i ponowne wykorzystanie katalizatora	432
4.19	JEDNOSTKI DESTYLACJI PIERWOTNEJ	433
4.19.1	Jednostki destylacji progresywnej	433
4.19.2	Integracja ciepła w jednostkach destylacji ropy	435
4.19.3	Integracja ciepła w jednostkach destylacji próżniowej.....	435
4.19.4	Stosowanie pomp próżniowych i skraplaczy powierzchniowych.....	436
4.19.5	Redukcja ciśnienia próżniowego w jednostkach destylacji próżniowej.....	437
4.19.6	Oczyszczanie gazów nieskrapających się z kondensatora ejektora próżniowego	437
4.19.7	Oczyszczanie i ponowne wykorzystanie ścieków	438
4.19.8	Inne techniki rozpatrywane w jednostkach destylacji atmosferycznej	439
4.20	OCZYSZCZANIE PRODUKTÓW	440
4.20.1	Płuczki kaskadowe z roztworem sody kaustycznej	440

4.20.2	Zarządzanie zużytą sodą kaustyczną	440
4.20.3	Spalanie zanieczyszczonego powietrza z procesu słodzenia	442
4.20.4	Zastąpienie filtracji gliną uwodornieniem.....	442
4.20.5	Odparafinowanie katalityczne.....	443
4.21	SKŁADOWANIE I PRZENOSZENIE MATERIAŁÓW	444
4.21.1	Kawerny podziemne	444
4.21.2	Zbiorniki z wewnętrzną pływającą pokrywą.....	444
4.21.3	Zbiorniki o nieruchomej pokrywie dachowej.....	446
4.21.4	Zbiorniki z zewnętrzną pokrywą pływającą.....	447
4.21.5	Zbiorniki ciśnieniowe	450
4.21.6	Systemy uszczelnień do zewnętrznych pokryw pływających.....	450
4.21.7	Strategia składowania	451
4.21.8	Zapobieganie wyciekom przez dno zbiornika	452
4.21.8.1	Zbiorniki z podwójnym dnem.....	452
4.21.8.2	Nieprzepuszczalne membrany izolacyjne	453
4.21.8.3	Wykrywanie wycieków	455
4.21.8.4	Ochrona katodowa	455
4.21.9	Obwałowanie terenu ze zbiornikami	456
4.21.10	Redukcja wytwarzania osadów na dnie zbiornika.....	457
4.21.11	Procedury czyszczenia zbiorników.....	457
4.21.12	Kolor zbiorników	459
4.21.13	Inne dobre praktyki składowania	459
4.21.14	Mieszanie bezpośrednie	461
4.21.15	Mieszanie partiami.....	462
4.21.16	Równoważenie ilości pary w procesach załadunku.....	462
4.21.17	Środki wlewu dolnego	463
4.21.18	Uszczelnienie powierzchni.....	463
4.22	KRAKING LEKKI I INNE PROCESY PRZETWARZANIA TERMICZNEGO.....	464
4.22.1	Kraking lekki	464
4.22.1.1	HydroKraking lekki	464
4.22.1.2	Instalacje krakingu lekkiego z jednostką wygrzewania	464
4.22.2	Jednostki termicznego oleju gazowego (TGU)	465
4.22.3	Zarządzanie gazem kwaśnym i ściekami.....	466
4.22.4	Redukcja powstawania koksu w instalacjach krakingu lekkiego	466
4.23	MINIMALIZACJA ILOŚCI I OCZYSZCZANIE GAZU ODLOTOWEGO	467
4.23.1	Techniki redukcji CO.....	467
4.23.2	Opcje kontroli emisji CO ₂	467
4.23.3	Techniki redukcji NO _x	468
4.23.3.1	Utlanie NO _x w niskich temperaturach	468
4.23.3.2	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR).....	469
4.23.3.3	Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	471
4.23.4	Pyły (PM).....	474
4.23.4.1	Cyklony.....	474
4.23.4.2	Elektrofiltry (ESP)	475
4.23.4.3	Filtracja	476
4.23.4.4	Skrubery mokre.....	476
4.23.4.5	Inne techniki mokre.....	478

4.23.4.6	Kombinacja technik redukcji PM.....	478
4.23.5	Techniki odzysku siarki i redukcji ilości SO ₂	478
4.23.5.1	Oczyszczanie aminami	479
4.23.5.2	Jednostki odzysku siarki (SRU).....	482
4.23.5.2.1	Większa wydajność procesu Clausa.....	482
4.23.5.2.2	Jednostki oczyszczania gazu resztkowego (TGTU).....	486
4.23.5.2.2.4	Bezpośrednie utlenianie do siarki.....	487
4.23.5.2.2.4	Kontynuacja reakcji Clausa	487
4.23.5.2.2.4	Redukcja do H ₂ S oraz odzysk siarki z H ₂ S.....	488
4.23.5.2.2.4	Utlenianie do SO ₂ i odzysk siarki z SO ₂	489
4.23.5.2.3	Skrubing mokry gazów odlotowych z jednostki SRU	495
4.23.5.2.4	Odgazowywanie składowanej siarki	496
4.23.5.3	Usuwanie siarkowodoru i lekkich merkaptanów	497
4.23.5.4	Techniki redukcji ilości dwutlenku siarki	497
4.23.5.5	Efektywność i różnorodność jednostek odzysku siarki.....	505
4.23.6	Techniki redukcji VOC	508
4.23.6.1	Techniki zapobiegania, wykrywania i kontroli emisji rozproszonej VOC...508	
4.23.6.1.1	Techniki zapobiegania/redukcji emisji VOC w odniesieniu do projektowania procesów i zakładu	508
4.23.6.1.2	Techniki zapobiegania/redukcji emisji VOC związane z instalacją i odbiorem jednostki.....	510
4.23.6.1.3	Program zapobiegania, wykrywania i kontroli emisji rozproszonych VOC	511
4.23.6.2	Jednostki odzysku oparów (VRU)	513
4.23.6.3	Niszczenie oparów (VD).....	523
4.23.7	Pochodnie	525
4.23.8	Technika skojarzona SNOX redukująca zanieczyszczeń powietrza	531
4.23.9	Zapobieganie i techniki kontroli zapachów. Stosowanie azotanów do kontroli zapachów	535
4.24	OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW.....	537
4.24.1	Zarządzanie ściekami w rafinerii	540
4.24.2	Stripping wody kwaśnej (SWS).....	541
4.24.3	Redukcja i odzysk węglowodorów ze ścieków u źródła.....	545
4.24.4	Oczyszczanie pierwotne – usuwanie substancji nierozpuszczalnych.....	546
4.24.4.1	Etap 1 – Usuwanie oleju.....	547
4.24.4.2	Step 2 - Dalsza separacja oleju/wody/substancji stałych	549
4.24.4.3	Step 3 - Oczyszczanie biologiczne	551
4.24.5	Oczyszczanie dodatkowe.....	556
4.24.6	Ogólna efektywność osiągnięcia ścieków w rafinerii	557
4.24.7	Redukcja zapachów	571
4.24.7.1	Redukcja zapachów z oczyszczalni ścieków.....	571
4.24.7.2	Redukcja odorów ze zbiorników buforowych.....	572
4.25	GOSPODARKA ODPADAMI	574
4.25.1	Opracowanie programu gospodarki odpadami	574
4.25.2	Zarządzanie osadami i ich usuwanie.....	575
4.25.3	Zarządzanie zużytymi katalizatorami stałymi.....	577
4.25.3.1	Kontrola i ponowne wykorzystanie frakcji drobnej katalizatora.....	579
4.25.3.2	Usuwanie katalizatora ze szlamu po zdekantowanym oleju.....	579
4.25.4	Recykling i ponowne wykorzystanie odpadów.....	580
4.25.4.1	Unieszkodliwianie pozostałości ciężkich.....	580
4.25.4.2	Poprawa odzysku olejów z osadów tłustych	581

4.25.4.3	Regeneracja lub eliminacja ceramiki filtracyjnej.....	581
4.25.4.4	Ponowne przetwarzanie produktów nieodpowiadających wymogom specyfikacji	581
4.25.4.5	Recykling/ponowne wykorzystywanie poza instalacją.....	582
4.25.4.6	Ponowne wykorzystanie smarów odpadowych	582
4.25.4.7	Recykling próbek laboratoryjnych	582
4.25.5	Biodegradacja odpadów	583
4.25.6	Składowanie odpadów	584

5 ZAKRES KONKLUZJI DOTYCZĄCYCH NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK (BAT)..... 585

ZAKRES	585
INFORMACJE OGÓLNE.....	587
Okresy uśredniania i warunki referencyjne dla emisji do powietrza.....	587
Przeliczanie stężenia emisji na referencyjny poziom tlenu.....	587
Okresy uśredniania i warunki referencyjne dla emisji do wody	588
DEFINICJE	589
5.1 GENERAL BAT CONCLUSIONS FOR THE RAFINACJA ROPY NAFTOWEJ I GAZU	591
5.1.1 Systemy zarządzania środowiskiem.....	591
5.1.2 Efektywność energetyczna.....	592
5.1.3 Magazynowanie i przenoszenie materiałów stałych.....	592
5.1.4 Monitorowanie emisji do powietrza oraz kluczowych parametrów procesów.....	593
5.1.5 Eksploatacja układów oczyszczania gazu odlotowego.....	594
5.1.6 Monitorowanie emisji do wody.....	595
5.1.7 Emisje do wody.....	595
5.1.8 Wytwarzanie odpadów i gospodarowanie odpadami	597
5.1.9 Hałas	597
5.1.10 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do zarządzania zintegrowaną rafinerią.....	598
5.2 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu alkilacji.....	599
5.2.1 Proces alkilacji kwasu fluorowodorowego.....	599
5.2.2 Proces alkilacji kwasu siarkowego.....	599
5.3 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESÓW PRODUKCJI OLEJU BAZOWEGO	600
5.4 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU PRODUKCJI ASFALTU ..	601
5.5 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU FLUIDALNEGO KRAKINGU KATALITYCZNEGO	602
5.6 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU REFORMINGU KATALITYCZNEGO	606
5.7 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESÓW KOKSOWANIA.....	607
5.8 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU ODSALANIA	609
5.9 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO JEDNOSTEK SPALANIA ENERGETYCZNEGO	610
5.10 KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU ETERYFIKACJI.....	616

5.11	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU IZOMERYZACJI.....	617
5.12	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO RAFINERII GAZU ZIEMNEGO	618
5.13	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU DESTYLACJI.....	619
5.14	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESU OCZYSZCZANIA PRODUKTÓW.....	620
5.15	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO PROCESÓW SKŁADOWANIA I PRZENOSZENIA	621
5.16	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO KRAKINGU LEKKIEGO (TZW. VISBREAKING) ORAZ INNYCH PROCESÓW TERMICZNYCH	624
5.17	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH Z SIARKI	625
5.18	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO POCHODNI.....	626
5.19	KONKLUZJE DOTYCZĄCE BAT W ODNIESIENIU DO ZINTEGROWANEGO ZARZĄDZANIA EMISJAMI	627
5.20	OPIS TECHNIK SŁUŻĄCYCH ZAPOBIEGANIU EMISJOM DO POWIETRZA I ICH KONTROLI	630
5.20.1	Pył	630
5.20.2	Tlenki azotu (NO _x)	631
5.20.3	Tlenki siarki (SO _x).....	632
5.20.4	Techniki skojarzone (SO _x , NO _x , i pył)	633
5.20.5	Tlenek węgla (CO).....	633
5.20.6	Lotne związki organiczne (LZO)	634
5.20.7	Inne techniki.....	636
5.21	OPIS TECHNIK ZAPOBIEGANIA EMISJOM DO WODY I KONTROLI TAKICH EMISJI	637
5.21.1	Wstępne oczyszczanie ścieków	637
5.21.2	Oczyszczanie ścieków	637
6	NOWE TECHNIKI	639
6.1	PRZEGLĄD OPERACJI RAFINERYJNYCH	639
6.2	ALKILACJA	640
6.2.1	Alkilacja parafin.....	640
6.2.1.1	Proces z udziałem kwasu siarkowego.....	640
6.2.1.2	Proces z udziałem kwasu fluorowodorowego	640
6.2.1.3	Technologia kwasu stałego.....	640
6.2.1.4	Ciecze jonowe (IL)	644
6.2.2	Alkilacja redukująca zawartość benzenu w benzynie.....	644
6.3	PRODUKCJA OLEJU BAZOWEGO	645
6.4	KRAKING KATALITYCZNY	646
6.5	REFORMING KATALITYCZNY	647
6.6	KOKSOWANIE	648
6.7	SYSTEM ENERGETYCZNY	649
6.8	ETERYFIKACJA.....	650
6.9	PRODUKCJA WODORU	651
6.10	PROCESY, W KTÓRYCH ZUŻYWANY JEST WODÓR	652
6.11	HYDROKRAKING.....	654
6.12	IZOMERYZACJA.....	655

6.13	DESTYLACJA PIERWOTNA.....	656
6.14	OBRÓBKA PRODUKTÓW	657
6.15	OCZYSZCZANIE GAZU ODLOTOWEGO	658
6.16	OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW	660
7	KOŃCOWE UWAGI I ZALECENIA W ODNIESIENIU DO PRZYSZŁYCH PRAC	661
8	ZAŁĄCZNIKI	665
8.1	KONFIGURACJE RAFINERII.....	665
8.1.1	Konfiguracja 1: jednostka hydroskimingu + izomeryzacji.....	666
8.1.2	Konfiguracja 2: konfiguracja z jednostką krakingu katalitycznego.....	667
8.1.3	Konfiguracja 3: konfiguracja z jednostką hydrokrakingu.....	668
8.1.4	Konfiguracja 4: rafineria złożona z jednostką hydrokonwersji i IGCC.....	669
8.2	WSAD RAFINERYJNY, PRODUKTY POŚREDNIE I PRODUKTY	671
8.2.1	Ropa naftowa	671
8.2.2	Produkty pośrednie i produkty rafineryjne	673
8.3	EFEKTYWNOŚĆ KOSZTOWA WDROŻENIA WYBRANYCH TECHNIK.....	676
8.3.1	Podstawowe koncepcje w analizie efektywności kosztowej	676
8.3.2	Podstawowe hipotezy i założenia stosowane w REF BREF dotyczące ekonomiki	676
8.4	OPIS ZEOLITÓW.....	677
8.5	MONITORING GLEB I WÓD GRUNTOWYCH – PRZYKŁAD	678
8.6	EMISJE DO POWIETRZA – „PODEJŚCIE BAŃKI”: METODOLOGIA.....	683
8.6.1	ZAŁĄCZNIK DOTYCZĄCY „DOBRYCH PRAKTYK” DLA IDENTYFIKACJI I MAPOWANIA WSZYSTKICH ZIDENTYFIKOWANYCH ŹRÓDEŁ	685
8.6.2	ZAŁĄCZNIK B DOTYCZĄCY WOLUMETRYCZNEGO SZACOWANIA GAZU	686
8.6.3	ZAŁĄCZNIK C DOTYCZĄCY SZACOWANIA MASY/ŁADUNKU EMISJI.....	697
8.6.4	ZAŁĄCZNIK D – MONITORING BAŃKI.....	698
	SŁOWNICZEK.....	699
I.	KODY KRAJOWE ISO	699
II.	JEDNOSTKI MONETARNE.....	700
III.	PREFIKSY JEDNOSTEK	700
IV.	JEDNOSTKI.....	701
V.	PIERWIASTKI CHEMICZNE	702
VI.	ZWIĄZKI CHEMICZNE POWSZECHNIE STOSOWANE W DOKUMENCIE	703
VII.	ACRONYMS AND TECHNICAL DEFINITIONS	704
	ŹRÓDŁA.....	709

Spis rysunków

Rys. 1.1:	Trend w bilansie siarki rafinerijnej do roku 2010.....	5
Rys. 1.2:	Procent domieszek biopaliw.....	5
Rys. 1.3:	Światowa produkcja paliwa bioetanolowego.....	7
Rys. 1.4:	Globalna produkcja biodiesla (Europejska Rada ds. Biodiesla (EBB, Barometr UE, Globalny potencjał biodiesla 2007).....	7
Rys. 1.5:	Globalna przepustowość rafinacji ropy naftowej.....	10
Rys. 1.6:	Obrót benzyną i olejem napędowym do i z UE.....	16
Rys. 1.7:	Rozkład geograficzny rafinerii w Europie.....	22
Rys. 1.8:	Moc produkcyjna różnych procesów w rafineriach UE-27 (O&GJ 2011).....	26
Rys. 1.9:	różnicowanie wskaźnika złożoności Nelsona dla wybranych rafinerii europejskich wg krajów.....	27
Rys. 1.10:	Rozkład rafinerii w krajach UE+ wg wskaźnika NCI.....	27
Rys. 2.1:	Schemat ogólny kompleksowej rafinerii ropy naftowej.....	40
Rys. 2.2:	Uproszczony schemat procesu jednostki alkilacji HF.....	43
Rys. 2.3:	Uproszczony schemat procesu alkilacji kwasem siarkowym.....	44
Rys. 2.4:	Schemat blokowy zakładu produkcyjnego oleju smarowego z różnymi konfiguracjami instalacji procesowych.....	47
Rys. 2.5:	Uproszczony schemat procesu w instalacji przedmuchiwania asfaltu.....	51
Rys. 2.6:	Uproszczony schemat procesu fluidalnego krakera katalitycznego.....	55
Rys. 2.7:	Uproszczony schemat procesu reformingu katalitycznego CCR.....	57
Rys. 2.8:	Uproszczony schemat procesu w instalacji koksowania opóźnionego.....	60
Rys. 2.9:	Uproszczony schemat procesu flexicokingu.....	61
Rys. 2.10:	Uprozczone schematy systemów chłodzenia stosowane w rafineriach.....	62
Rys. 2.11:	Uproszczony schemat procesu odsalania ropy.....	65
Rys. 2.12:	Uproszczony schemat systemu gazu paliwowego.....	67
Rys. 2.13:	Uproszczony schemat systemu ciężkich olejów paliwowych.....	68
Rys. 2.14:	Schemat procesu IGCC.....	70
Rys. 2.15:	Schemat instalacji wytwarzania BFW oraz kotła parowego.....	72
Rys. 2.16:	Uproszczony schemat procesu produkcji MTBE.....	74
Rys. 2.17:	Uproszczony schemat procesu produkcji TAME.....	75
Rys. 2.18:	Uproszczony schemat procesu w części instalacji gazowej.....	76
Rys. 2.19:	Uproszczony schemat procesu jednostki hydroodsiarczania destylatu.....	82
Rys. 2.20:	Uproszczony schemat procesu w instalacji hydrokrakingu (jednoetapowy z recyklingiem).....	86
Rys. 2.21:	Uproszczony schemat procesu hydrokonwersji (ze złożem ruchomym).....	87
Rys. 2.22:	Cztery główne fazy wytwarzania H ₂ w drodze reformingu parowego z użyciem metanu.....	89
Rys. 2.23:	Uproszczony schemat procesu w jednostce izomeryzacji.....	94
Rys. 2.24:	Ogólny schemat blokowy instalacji gazu ziemnego.....	97
Rys. 2.25:	Separacja kondensatu w instalacji gazu ziemnego.....	98
Rys. 2.26:	Odwadnianie gazu w instalacji gazu ziemnego.....	98
Rys. 2.27:	Uproszczony schemat instalacji polimeryzacji.....	99
Rys. 2.28:	Uproszczony schemat procesu w jednostce destylacji ropy.....	102
Rys. 2.29:	Uproszczony schemat procesu w jednostce destylacji próżniowej.....	103
Rys. 2.30:	Uproszczony schemat procesu ekstrakcji i utleniania merkaptanów.....	105
Rys. 2.31:	Uproszczony schemat systemu kaskadowego z solą kaustyczną (utlenianie, ekstrakcja i słodzenie merkaptanów).....	106
Rys. 2.32:	Przykłady wybranych rodzajów zbiorników magazynowych.....	108
Rys. 2.33:	Uproszczony schemat jednostki krakingu lekkiego.....	111
Rys. 2.34:	Uproszczony schemat procesu w jednostce termicznego oleju gazowego.....	111
Rys. 3.1:	Przykład emisji i zużycia w rafineriach europejskich.....	120
Rys. 3.2:	Zakładane zużycie energii pierwotnej dystrybuowanej w procesach rafinerijnych w USA.....	121
Rys. 3.3:	Zużycie energii w porównaniu do emisji CO ₂ i złożoności rafinerii dla próby rafinerii unijnych.....	123
Rys. 3.4:	Stosowanie paliw gazowych i emisja z wsadu siarki dla próby rafinerii unijnych w porządku rosnącym wg zużycia energii.....	123
Rys. 3.5:	Zużycie wody dla wybranych rafinerii europejskich.....	124
Rys. 3.6:	Zużycie wody dla próby rafinerii europejskich.....	127
Rys. 3.7:	Udział głównych procesów generujących NO _x dla 12 rafinerii europejskich bez jednostki FCC przedstawiony jako funkcja emisji (g/t wsadu).....	129
Rys. 3.8:	Udział głównych procesów generujących NO _x dla 24 rafinerii europejskich bez jednostki FCC przedstawiony jako funkcja emisji (g/t wsadu).....	129
Rys. 3.9:	Wpływ konfiguracji, złożoności i zużycia energii w rafineriach na emisje NO _x	130

Rys. 3.10:	Wpływ paliw gazowych stosowanych do produkcji energii na emisje NO _x z rafinerii	130
Rys. 3.11:	Średnia emisja siarki z próby rafinerii europejskich.....	133
Rys. 3.12:	Waga procesów będących głównymi źródłami emisji SO ₂ dla 12 rafinerii europejskich bez jednostki FCC jako funkcja współczynnika emisji S/wsadu	139
Rys. 3.13:	Waga procesów będących głównymi źródłami emisji SO ₂ dla 24 rafinerii europejskich z jednostką FCC jako funkcja współczynnika emisji S/wsadu	139
Rys. 3.14:	Wpływ konfiguracji, złożoności i jakości ropy na emisje SO ₂	140
Rys. 3.15:	Wpływ paliw gazowych stosowanych w systemie energetycznym na emisje SO ₂ w rafinerii	141
Rys. 3.16:	Przedział i rozkład emisji VOC dla 39 rafinerii europejskich	143
Rys. 3.17:	Stężenie równoważne emisji NO _x z całego systemu energetycznego, jednostek FCC i SRU 25 rafinerii europejskich	148
Rys. 3.18:	Stężenie równoważne emisji NO _x z całego systemu energetycznego oraz jednostek FCC 30 rafinerii europejskich.....	148
Rys. 3.19:	Stężenie równoważne emisji SO ₂ z całego systemu energetycznego oraz jednostek FCC i SRU 30 rafinerii europejskich.....	149
Rys. 3.20:	Rozkład emisji COD dla próby 36 rafinerii europejskich.....	156
Rys. 3.21:	Rozkład emisji BOD5 dla próby 29 rafinerii europejskich.....	156
Rys. 3.22:	Rozkład emisji TOC dla próby 21 rafinerii europejskich	156
Rys. 3.23:	Rozkład emisji zawiesiny ogólnej (TSS) dla próby 34 rafinerii europejskich	157
Rys. 3.24:	Rozkład średnich rocznych stężeń zrzutu związków azotu dla próby 26 rafinerii europejskich.....	157
Rys. 3.25:	Rozkład emisji związków azotu dla próby 27 rafinerii europejskich.....	157
Rys. 3.26:	Średnie roczne stężenia NO _x dla próby 21 europejskich jednostek FCC	167
Rys. 3.27:	Średnie roczne stężenia pyłów zawieszonych (PM) z próby 20 europejskich jednostek FCC ..	168
Rys. 3.28:	Średnie roczne stężenia SO ₂ z próby europejskich jednostek FCC.....	169
Rys. 3.29:	Wskaźnik energochłonności i jednostkowe zużycie energii dla 41 rafinerii europejskich	180
Rys. 3.30:	Zawartość siarki i azotu w HFO (pozostałościach próżniowych) wg pochodzenia geograficznego	182
Rys. 3.31:	Duże obiekty energetycznego spalania (LCP) w rafineriach w roku 2009 zareportowanych przez Państwa Członkowskie do Komisji	184
Rys. 3.32:	Emisje do powietrza z LCP w rafineriach: ładunki i stężenia powiązane	184
Rys. 3.33:	Rozkład średnich rocznych stężeń równoważnych NO _x z systemu energetycznego dla próby rafinerii europejskich	186
Rys. 3.34:	Rozkład średnich rocznych stężeń równoważnych SO ₂ z systemu energetycznego dla próby rafinerii europejskich	188
Rys. 3.35:	Proces gazyfikacji koksu benzynowego	197
Rys. 3.36:	Przedział wielkości odzysku siarki w SRU z próby 47 rafinerii europejskich.....	217
Rys. 3.37:	Pomiar stężenia wycieku.....	228
Rys. 3.38:	Workowanie przeciekającego zaworu.....	228
Rys. 3.39:	Kamera wideo OGI	229
Rys. 3.40:	Typowa wizualizacja wycieku gazu	229
Rys. 3.41:	Schemat procesu DIAL.....	229
Rys. 3.42:	Standardowa mapa stężeń DIAL uzyskana za pomocą systemu pomiarowego DIAL	231
Rys. 3.43:	Ogólny kształt emisji alkanów z rafinerii ropy naftowej pomierzony techniką SOF (biała strzałka wskazuje kierunek wiatru)	232
Rys. 3.44:	Identyfikacja punktów o wysokim współczynniku wycieków w obszarze składowania z wykorzystaniem SOF	232
Rys. 3.45:	Wartości referencyjne stosowane w metodologii identyfikacji profili zapachów	238
Rys. 3.46:	Profil zapachu rafinerii ExxonMobil w Port-Jérôme (Francja)	239
Rys. 4.1:	Zmiany zawartości S we wsadzie i emisji SO ₂ po uwodornieniu wsadu w instalacji FCC...267	
Rys. 4.2:	Średnie miesięczne emisje SO ₂ po uwodornieniu wsadu w jednostce FCC	268
Rys. 4.3:	Zastosowanie kotła na ciepło odpadowe i rozprężarki do gazu odlotowego z regeneratora jednostki krakingu katalitycznego	270
Rys. 4.4:	Standardowa budowa katalizatora o niskiej ścieralności stosowanego w procesie FCC.....	272
Rys. 4.5:	Wpływ katalizatora o niskiej ścieralności na emisje PM (mg/Nm ³) po 100 dniach.....	273
Rys. 4.6:	Wskaźnik konwersji SCR jako funkcja temperatury na wejściu do jednostki FCC w Europie	275
Rys. 4.7:	Emisje do powietrza z jednostki FCC z instalacją SNCR w rafinerii w Niemczech.....	279
Rys. 4.8:	Uproszczony proces chemiczny powstawania NO _x w jednostkach FCC.....	282
Rys. 4.9:	Uzyskana za pomocą dodatków redukcja NO _x w jednostkach krakingu katalitycznego.....	284
Rys. 4.10:	Emisje NO _x z jednostki FCC w trybie pełnego spalania jako funkcja poziomu O ₂ w różnych konfiguracjach dodatków katalitycznych	285
Rys. 4.11:	Wyniki uzyskane z zastosowaniem dodatku redukującego NO _x w jednostce FCC w trybie pełnego spalania	286
Rys. 4.12:	Wyniki wstępne działania procesu w jednostce FCC w rafinerii w USA (Teksas) – 2007 r....	288
Rys. 4.13:	Schemat TSS z technologią rur przelotowych o przepływie osiowym	290

Rys. 4.14:	Średnie dzienne stężenia PM uzyskane przez ESP w niemieckiej jednostce FCC	293
Rys. 4.15:	Średnie dzienne stężenia PM uzyskane przez ESP w niemieckiej jednostce FCC	294
Rys. 4.16:	Zarejestrowane emisje pyłu (pomiaru izokinetyczne) w jednostce FCC wyposażonej w ESP (Kwestionariusz TWG nr 18).....	295
Rys. 4.17:	Zaraportowany rozkład dziennych emisji pyłów z monitoringu ciągłego niemieckiej jednostki FCC wyposażonej w ESP.....	296
Rys. 4.18:	Wydajność wykonanego ze spieków metalowych filtra przepływu wstecznego trzeciego stopnia w jednostce FCC.....	299
Rys. 4.19:	Przedstawienie graficzne wpływu dodatków redukujących SO _x w jednostce FCC w trybie częściowego spalania dla danego profilu stężenia początkowego	302
Rys. 4.20:	Efektywność dodatków redukujących ilość SO _x dla wsadu do jednostki FCC o zawartości siarki 1,6%	303
Rys. 4.21:	Efektywność dodatków redukujących ilość SO _x dla wsadu do jednostki FCC o zawartości siarki 0,5 %	303
Rys. 4.22:	Spadek emisji SO ₂ w jednostce FCC we Francji stosującej dodatki redukujące SO _x	304
Rys. 4.23:	Koszty jednostkowe dodatków redukujących ilość SO _x vs. ogólna całkowita redukcja SO _x ..	305
Rys. 4.24:	Ekonomia dodatków usuwających SO _x w jednostkach FCC – ogólny przegląd kosztów ...	306
Rys. 4.25:	Dzienne zróżnicowanie emisji SO ₂ z jednostek FCC: Przykład z obiektu I i YZ	316
Rys. 4.26:	Dzienne zróżnicowanie emisji SO ₂ z jednostek FCC: Rafinerie G i XY	317
Rys. 4.27:	Dzienne zróżnicowanie emisji pyłu z jednostek FCC: przykłady rafinerii XY i S	318
Rys. 4.28:	Dzienne zróżnicowanie emisji NO _x z jednostek FCC: przykład rafinerii G i N.....	319
Rys. 4.29:	Zmienność emisji do powietrza: przykłady dwóch kalcynatorów (piece obrotowe) ze wspólnym kominem	327
Rys. 4.30:	Oczyszczanie gazu koksowniczego	334
Rys. 4.31:	Wpływ składu RFG na emisję NO _x (wyłącznie dla istniejących instalacji).....	350
Rys. 4.32:	Zależność pomiędzy składem mieszanki paliwowej a jednostkowymi emisjami NO _x i SO ₂ dla próby rafinerii europejskich	351
Rys. 4.33:	Odsetek opalania gazem i zawartość siarki w oleju w próbie danych TWG na rok 2008	352
Rys. 4.34:	Wpływ stężenia związanego azotu na emisję NO _x ze spalania oleju paliwowego.....	355
Rys. 4.35:	Wpływ podgrzewania powietrza na emisję NO _x w opalaniu gazem paliwowym (wyłącznie dla istniejących instalacji)	358
Rys. 4.36:	Wpływ zastosowania wtrysku pary na turbinę gazową działającą na mieszance gazu ziemnego jako RFG (75 % RFG)	361
Rys. 4.37:	Wpływ zastosowania wtrysku pary na turbinę gazową działającą na mieszance gazu ziemnego jako RFG (75 % RFG)	361
Rys. 4.38:	Zaraportowana efektywność palników o niskiej emisji NO _x dla jednostek spalania opalanych gazem i wieloma paliwami (dane z tabeli 4.46)	368
Rys. 4.39:	Schemat systemu katalizatora	384
Rys. 4.40:	Współczynnik H ₂ /CO dla procesów produkcji wodoru dostępnych w rafineriach	401
Rys. 4.41:	Model ciągłych usprawnień w EMS	407
Rys. 4.42:	Przykładowy schemat integracji wód procesowych w jednostce krakingu katalitycznego w rafinerii (10 Mt/r).....	412
Rys. 4.43:	Schemat blokowy przykładowego obiegu wody/ścieków w rafinerii	415
Rys. 4.44:	Pojedynczy „wirtualny komin” w „podejściu bańki”	418
Rys. 4.45:	Schemat systemu zarządzania emisjami do szacowania niekorzystnych warunków - przykład rafinerii Total w Donges	424
Rys. 4.46:	Schemat systemu zarządzania emisjami do szacowania niekorzystnych warunków meteorologicznych – przykład rafinerii Esso w Notre-Dame-de-Gravenchon	425
Rys. 4.47:	Schemat procesu w jednostce destylacji progresywnej.....	433
Rys. 4.48:	Przykład zbiornika o pokrywie pływającej	448
Rys. 4.49:	Przykład instalacji wielu uszczelnień do zbiornika z zewnętrzną pokrywą pływającą w rafinerii w Niemczech	450
Rys. 4.50:	Uproszczony schemat systemu mieszania bezpośredniego dla olejów gazowych (samochodowy olej napędowy i olej grzewczy)	461
Rys. 4.51:	Efektywność gromadzenia skrubera mokrego	477
Rys. 4.52:	Uproszczony schemat procesu w jednostce oczyszczania aminami	480
Rys. 4.53:	Uproszczony schemat procesu w jednostce odzysku siarki (proces Clausa).....	483
Rys. 4.54:	Uproszczony schemat procesu w jednostce oczyszczania gazu odlotowego	488
Rys. 4.55:	Schemat procesu skrubingu regeneracyjnego Cansolv	498
Rys. 4.56:	Uproszczony schemat procesu skrubingu regeneracyjnego Labsorb	499
Rys. 4.57:	Zróżnicowanie dziennej efektywności odzysku siarki dla podwójnej instalacji SRU wyposażonej w jednostkę oczyszczania gazu odlotowego SuperClaus (zestaw danych 8) ..	506
Rys. 4.58:	Różnorodność dziennej efektywności odzysku siarki i stężenia SO ₂ w kominie dla jednostki trzystopniowej SRU wyposażonej w dwie instalacje aminowe TGTU (SCOT) (zestaw danych 12)	507
Rys. 4.59:	Proces adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego w VRU	515
Rys. 4.60:	Proces separacji membranowej w VRU	515

Rys. 4.61:	Uproszczony schemat procesu w jednostce odzysku oparów	516
Rys. 4.62:	Zróznicowanie emisji do powietrza z jednostki VRU (zestaw danych 12) z okresu 1 miesiąca ..	518
Rys. 4.63:	Zróznicowanie emisji do powietrza z 2 jednostek VRU (zestaw danych 8 i 9) w ciągu dnia ...	519
Rys. 4.64:	Koszty inwestycyjne wybranych technik VRU oraz utleniania termicznego 2001).....	521
Rys. 4.65:	Uproszczony schemat procesu w systemie pochodni	525
Rys. 4.66:	Schemat procesu SNO _x w rafinerii Gela	532
Rys. 4.67:	Schemat procesu w typowej rafineryjnej oczyszczalni ścieków	539
Rys. 4.68:	Uproszczony schemat procesu w jednostce strippingu wód kwaśnych (SWS).....	542
Rys. 4.69:	Ogólny opis separatora API	547
Rys. 4.70:	Opis ogólny kolektora z płaskiej blachy (PPI).....	548
Rys. 4.71:	Tolerancja na nitryfikację gatunków Nitrosomonas i Nitrobacter	553
Rys. 4.72:	Zróznicowanie dziennych stężeń COD z jednej rafinerii (FR-01).....	561
Rys. 4.73:	Zróznicowanie miesięcznych stężeń COD z jednej rafinerii (FR-02).....	562
Rys. 4.74:	Ocena dziennego zróznicowania stężeń COD.....	565
Rys. 4.75:	Ocena dziennego zróznicowania stężeń TSS.....	565
Rys. 4.76:	Ocena dziennego zróznicowania stężeń TPH.....	566
Rys. 4.77:	Przykład zbioru danych z 3 lat dotyczących stężeń COD (Obiekt 18)	566
Rys. 4.78:	Przykład zbioru danych z 3 lat dotyczących stężeń TSS (Obiekt 18)	567
Rys. 4.79:	Roczne zróznicowanie stężeń COD	568
Rys. 4.80:	Uzyskane wartości roczne i dzienne zróznicowanie stężeń COD.....	568
Rys. 4.81:	Roczne zróznicowanie stężeń TSS.....	569
Rys. 4.82:	Uzyskane wartości roczne i dzienne zróznicowanie stężeń TSS	569
Rys. 4.83:	Roczne zróznicowanie stężeń TPH	570
Rys. 4.84:	Uzyskane wartości roczne i dzienne zróznicowanie stężeń TPH.....	570
Rys. 4.85:	Uproszczony schemat procesu przetwarzania i spalania osadów	576
Rys. 6.1:	Uproszczony schemat blokowy procesu alkilacji kwasem stałym AlkyClean	641
Rys. 6.2:	Uproszczony schemat reakcji/regeneracji w procesie alkilacji kwasem stałym AlkyClean ...	641
Rys. 6.3:	Status głównych technologii biopaliw.....	655
Rys. 8.1:	Schemat 1: Jednostka hydroskimingu i izomeryzacji.....	666
Rys. 8.2:	Schemat 2: konfiguracja z jednostką krakingu katalitycznego	668
Rys. 8.3:	Schemat 3: konfiguracja z jednostką hydrokrakingu	669
Rys. 8.4:	Schemat 4: Rafineria złożona z jednostką hydrokonwersji i IGCC.....	670
Rys. 8.5:	Przykład sieci monitoringu w przypadku zanieczyszczeń wód gruntowych	678
Rys. 8.6:	Główne etapy wdrożenia systemu monitoringu wód gruntowych.....	679
Rys. 8.7:	Dobra praktyka określająca kierunek przepływu	680
Rys. 8.8:	Przykład migracji chmury DNAPL w wodach gruntowych.....	680
Rys. 8.9:	Przykład mapy poziomów wód gruntowych wskazującej kierunki i zwroty przepływu (interpolacja metodą krigingu).....	681
Rys. 8.10:	Uproszczony schemat jednostki fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC)	694

Spis Tabel

Tabela 1.1:	Rezerwy i zużycie ropy naftowej w regionach geograficznych (1999 – 2012).....	4
Tabela 1.2:	Zużycie biopaliw na potrzeby transportu w poszczególnych krajach (2009 – w tonach oleju ekwiwalentnego)	6
Tabela 1.3:	Potwierdzone rezerwy gazu ziemnego (2012).....	9
Tabela 1.4:	Globalna produkcja gazu (1999 – 2012)	11
Tabela 1.5:	Światowe zużycie gazu (1999 – 2012).....	12
Tabela 1.6:	Moc produkcyjna UE+ w zakresie rafinacji ropy naftowej	13
Tabela 1.7:	Zużycie grup produktów w regionach w okresie 2002 – 2012	15
Tabela 1.8:	Globalny import/eksport produktów (2009 – 2012).....	16
Tabela 1.9:	Ewolucja specyfikacji produktów ropopochodnych.....	17
Tabela 1.10:	Import gazu ziemnego w roku 2009.....	18
Tabela 1.11:	Prognozowane techniczne odzyskiwalne zasoby gazu łupkowego w 32 krajach	20
Tabela 1.12:	Odsetek rafinerii zbudowanych w różnych przedziałach czasu w UE-27	21
Tabela 1.13:	Parametry rafinacyjne jako wartość procentowa destylacji ropy naftowej.....	24
Tabela 1.14:	Rodzaje procesów wg krajów	25
Tabela 1.15:	Udział rafinacji ropy naftowej w emisjach do powietrza w krajach UE-27 (2007 – 2009)...	28
Tabela 1.16:	Główne zanieczyszczenia powietrza wraz z głównymi źródłami emisji z rafinerii.....	29
Tabela 1.17:	Główne zanieczyszczenia wód (parametry) wytwarzane w rafineriach	32
Tabela 1.18:	Zmiany wielkości wybranych zanieczyszczeń wód uwalnianych z rafinerii.....	32
Tabela 1.19:	Główne rodzaje odpadów stałych wytwarzanych w rafineriach.....	33
Tabela 1.20:	Sprawozdanie o wytwarzanych odpadach	34
Tabela 2.1:	Instalacje rafineryjne i ich główne produkty	41
Tabela 2.2:	Zawartość metali w oleju rezydualnym	68
Tabela 2.3:	Wsad, produkty i cele procesów uwodornienia	80
Tabela 2.4:	Wsad i produkty procesów hydrokrakingu.....	80
Tabela 2.5:	Przykłady optymalizacji procesów redukcji siarki od 500 ppm do 30 ppm.....	83
Tabela 2.6:	Przykłady usprawniania procesów z 30 ppm do 10 ppm siarki	83
Tabela 2.7:	Przykłady procesów głębokiego odsiarczania oleju gazowego i benzyny ciężkiej.....	84
Tabela 2.8:	Typowe warunki uwodornienia	84
Tabela 2.9:	Standardowe warunki operacyjne instalacji hydrokrakingu	86
Tabela 2.10:	Główne reakcje chemiczne zachodzące w procesach wytwarzania wodoru.....	88
Tabela 2.11:	Przykładowy skład koksu benzynowego oraz skład syngazu wytwarzanego w procesie gazyfikacji z natlenianym złożem fluidalnym	90
Tabela 2.12:	Techniki konwersji wg wsadu i podejścia inżynierii chemicznej	112
Tabela 2.13:	Przykłady najnowszych usprawnień w technikach konwersji	112
Tabela 2.14:	Ponowna rafinacja oleju odpadowego w Europie.....	114
Tabela 3.1:	Oddziaływanie procesów rafineryjnych na środowisko	119
Tabela 3.2:	Zużycie energii w poszczególnych obiektach oraz dane powiązane dla wybranych rafinerii unijnych	122
Tabela 3.3:	Dane dotyczące zużycia wody dla wybranych rafinerii europejskich	125
Tabela 3.4:	Emisje NO _x i główne źródła emisji wg danych dla 58 rafinerii europejskich.....	131
Tabela 3.5:	Przedziały emisji PM, PM ₁₀ i PM _{2.5} dla 43 rafinerii europejskich.....	132
Tabela 3.6:	Bilans siarki i emisja do powietrza dla próby 49 rafinerii europejskich	135
Tabela 3.7:	Rozkład SO ₂ wg jednostek będących głównymi źródłami emisji jako średnia z próby 67 rafinerii europejskich	136
Tabela 3.8:	Emisje SO ₂ i jednostki będące głównymi źródłami emisji dla próby 57 rafinerii europejskich.....	137
Tabela 3.9:	Tendencje rozkładu siarki w rafineriach Europy Zachodniej (dane w kt/r).....	139
Tabela 3.10:	Dane dotyczące VOC emitowanych przez próbę 53 rafinerii europejskich	142
Tabela 3.11:	Współczynniki emisji zgodnie ze metodą stratyfikowaną US EPA oceny emisji rozproszonych.....	144
Tabela 3.12:	Przedziały emisji do powietrza różnych substancji emitowanych przez rafinerie europejskie.	145
Tabela 3.13:	Stężenia równoważne emisji NO _x dla próby rafinerii europejskich	147
Tabela 3.14:	Stężenia równoważne emisji SO ₂ dla próby rafinerii europejskich	150
Tabela 3.15:	Reprezentatywne stężenia substancji zanieczyszczających w ściekach rafineryjnych przed oczyszczaniem	152
Tabela 3.16:	Standardowy roczny średni skład i ładunek ścieków rafineryjnych	153
Tabela 3.17:	Emisje głównych zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny w próbce z 48 rafinerii europejskich.....	154
Tabela 3.18:	Emisje związków azotu z próby 51 rafinerii europejskich	155
Tabela 3.19:	Szacowane zużycie mediów i substancji chemicznych w różnych technikach alkilacji	158
Tabela 3.20:	Emisje do powietrza powstałe w procesach alkilacji.....	158
Tabela 3.21:	Ścieki wytwarzane w procesach alkilacji	159

Tabela 3.22:	Odpady stałe wytwarzane przez techniki alkilacji.....	159
Tabela 3.23:	Dane dotyczące zużycia mediów w jednostkach odasfaltowania	160
Tabela 3.24:	Dane dotyczące emisji z jednostek odasfaltowania.....	160
Tabela 3.25:	Dane dotyczące zużycia w jednostkach ekstrakcji WWA.....	161
Tabela 3.26:	Dane dotyczące emisji z jednostek ekstrakcji WWA.....	161
Tabela 3.27:	Standardowe zużycie mediów w jednostce uwodorniania wysokociśnieniowego	161
Tabela 3.28:	Standardowe łączne zużycie mediów w odparafinowaniu rozpuszczalnikowym i ekstrakcji WWA	161
Tabela 3.29:	Dane dotyczące emisji z jednostek odparafinowania rozpuszczalnikowego	162
Tabela 3.30:	Standardowe zużycie mediów w jednostkach hydrowodowania.....	162
Tabela 3.31:	Dane dotyczące emisji z jednostek hydrowodowania	162
Tabela 3.32:	Dane dotyczące emisji w jednostkach produkcji asfaltu	163
Tabela 3.33:	Standardowe zużycie mediów w instalacjach krakingu katalitycznego	164
Tabela 3.34:	Dane dotyczące emisji i współczynniki emisji w jednostkach krakingu katalitycznego (z i bez technik redukcji).....	165
Tabela 3.35:	Przedziały i przykłady emisji CO ₂ z jednostki krakingu katalitycznego.....	165
Tabela 3.36:	Przykłady emisji CO z instalacji krakingu katalitycznego	166
Tabela 3.37:	Przykłady emisji pyłów zawieszonych z jednostek krakingu katalitycznego.....	167
Tabela 3.38:	Przykład składu pyłów zawieszonych powstałych w jednostkach krakingu katalitycznego po uwodornieniu wsadu.....	168
Tabela 3.39:	Przykładowe pomiary emisji innych związków z dwóch instalacji krakingu katalitycznego w roku 2008.....	170
Tabela 3.40:	Emisje ze ścieków powstałych w instalacjach krakingu katalitycznego	170
Tabela 3.41:	Odpady stałe powstałe w procesie krakingu katalitycznego	170
Tabela 3.42:	Przykładowe wymagania dotyczące mediów w reformingu katalitycznym	171
Tabela 3.43:	Dane dotyczące emisji dioksyn z jednostek reformingu katalitycznego	172
Tabela 3.44:	Wymogi dotyczące zużycia mediów w procesie koksowania opóźnionego	173
Tabela 3.45:	Wymogi dotyczące zużycia mediów w procesie flexicokingu.....	173
Tabela 3.46:	Standardowe wymagania dotyczące zużycia mediów w jednostce kalcynacji (zaktualizowane przez TWG w 2010).....	173
Tabela 3.47:	Standardowe profile rozkładu wielkości dla PM emitowanych z systemów cyklonu kalcynatora	174
Tabela 3.48:	Standardowa charakterystyka chemiczna szlamu wytworzonego w instalacji koksowania.....	174
Tabela 3.49:	Zapotrzebowanie na chłodzenie w rafinerii.....	175
Tabela 3.50:	Standardowe chłodzenie wg przedziału temperatur	175
Tabela 3.51:	Oddziaływanie na środowisko różnych systemów chłodzenia w typowej rafinerii.....	176
Tabela 3.52:	Standardowe warunki operacyjne w procesie odsalania	177
Tabela 3.53:	Skład ścieków wytworzonych w procesie odsalania	178
Tabela 3.54:	Właściwości paliw stosowanych w rafinerii	181
Tabela 3.55:	Właściwości chemiczne różnych ciężkich olejów ciekłych	181
Tabela 3.56:	Emisje do powietrza z kotłów i pieców zasilanych rafineryjnym gazem paliwowym.....	183
Tabela 3.57:	Emisje do powietrza z elektrowni zasilanej ciężkim olejem	183
Tabela 3.58:	Emisje do powietrza z CAŁEJ elektrowni w rafinerii spalającej rafineryjne pozostałości ciekłe	185
Tabela 3.59:	Współczynniki emisji CO ₂ dla różnych rodzajów paliw	185
Tabela 3.60:	Przedziały emisji PM dla istniejących instalacji	187
Tabela 3.61:	Zapotrzebowanie na media w procesach eteryfikacji.....	190
Tabela 3.62:	Dane dotyczące zużycia wodoru.....	192
Tabela 3.63:	Zapotrzebowanie na media dla różnych procesów uwodornienia	192
Tabela 3.64:	Katalizatory stosowane w uwodornianiu.....	193
Tabela 3.65:	Przykłady emisji do powietrza z jednostek uwodorniania.....	194
Tabela 3.66:	Zużycie mediów w jednostkach hydrokrakingu	195
Tabela 3.67:	Zapotrzebowanie na media w reformingu parowym (duże jednostki)	196
Tabela 3.68:	Skład produktu w procesie reformingu parowego.....	196
Tabela 3.69:	Charakterystyka asfaltów stosowanych jako wsad do częściowego utleniania	197
Tabela 3.70:	Przykładowe emisje do powietrza z gazyfikacji paliw ciężkich.....	198
Tabela 3.71:	Zapotrzebowanie na media w procesie izomeryzacji	201
Tabela 3.72:	Zapotrzebowanie na media i substancje chemiczne w procesie adsorpcji	201
Tabela 3.73:	Przykładowe zużycie mediów w instalacjach gazu ziemnego (Norwegia).....	203
Tabela 3.74:	Emisje do środowiska związane z procesami gazu ziemnego	204
Tabela 3.75:	Współczynniki emisji dla instalacji śłodzenia gazu	204
Tabela 3.76:	Zużycie mediów w procesie polimeryzacji	206
Tabela 3.77:	Zapotrzebowanie na media w jednostkach destylacji próżniowej i atmosferycznej	207
Tabela 3.78:	Przykładowe emisje do powietrza z jednostek destylacji próżniowej i atmosferycznej	208
Tabela 3.79:	Standardowe zużycie mediów w procesie śłodzenia	209

Tabela 3.80:	Standardowe zużycie mediów w jednostkach odparafinowania katalitycznego	209
Tabela 3.81:	Standardowe emisje z procesu odparafinowania katalitycznego	210
Tabela 3.82:	Przykłady ścieków wytwarzanych w kawernach	212
Tabela 3.83:	Skład osadów pobranych z 4 różnych systemów kanalizacji w pobliżu zbiorników składowania	213
Tabela 3.84:	Zużycie mediów w instalacji krakingu lekkiego	214
Tabela 3.85:	Przykładowe emisje do powietrza wytworzone w procesach krakingu lekkiego.....	214
Tabela 3.86:	Standardowy skład ścieków wytworzonych w jednostce krakingu lekkiego	215
Tabela 3.87:	Przykład emisji z jednostki termicznego oleju gazowego w rafinerii europejskiej	215
Tabela 3.88:	Przykładowe emisje do powietrza z jednostek odzysku siarki	217
Tabela 3.89:	Ewolucja aktywności spalania w pochodniach wg rocznych programów konserwacji	218
Tabela 3.90:	Przykład współczynnika spalania w pochodniach w dwóch rafineriach w Szwecji	218
Tabela 3.91:	Dane zbiorcze dotyczące ilości ścieków z 41 rafinerii europejskich	219
Tabela 3.92:	Przykładowa analiza osadów rafineryjnych	221
Tabela 3.93:	Przeznaczenie i transfer odpadów w sektorze rafineryjnym w roku 2007 i 2009.....	222
Tabela 3.94:	Skład zużytych katalizatorów z różnych źródeł w % w/w.....	223
Tabela 3.95:	Przykłady najczęstszego monitoringu emisji do powietrza w rafineriach ropy naftowej....	225
Tabela 3.96:	Przegląd głównych dostępnych metod detekcji i kwantyfikacji VOC.....	227
Tabela 3.97:	Przegląd typów VOC wg zastosowanej metody pomiarowej	227
Tabela 3.98:	Przedział czułości i odległości maksymalnych DIAL dla różnych emitowanych związków	230
Tabela 3.99:	Przegląd zakresu zastosowania, kosztów, zalet i wad technik pomiaru emisji rozproszonych VOC.....	233
Tabela 3.100:	Progi graniczne zapachów dla wybranych substancji i związków typowych dla procesów rafineryjnych.....	236
Tabela 4.1:	Informacje dla każdej techniki opisanej w rozdziale	243
Tabela 4.2:	Techniki (lub grupy technik) uwzględnione w Rozdziale 4	245
Tabela 4.3:	Przykładowe koszty inwestycyjne i operacyjne jednostki alkilacji HF	247
Tabela 4.4:	Przykład zużycia mediów i substancji chemicznych w alkilacji z udziałem H ₂ SO ₄	249
Tabela 4.5:	Przykładowe koszty inwestycyjne i eksploatacji dla alkilacji z udziałem H ₂ SO ₄	249
Tabela 4.6:	Ekonomika oszczędności energii dla różnych systemów odasfaltowywania wielostopniowego	252
Tabela 4.7:	Charakterystyka wybranych rozpuszczalników powszechnie stosowanych w produkcji olejów bazowych	254
Tabela 4.8:	Porównanie kosztów podstawowych trzech procesów ekstrakcji węglowodorów aromatycznych.....	255
Tabela 4.9:	Typowe zużycie mediów w jednostkach odparafinowania z odzyskiem rozpuszczalników.	257
Tabela 4.10:	Uwodornienie wsadu w FCC (standardowy wsad – pozostałości atmosferyczne i próżniowy olej gazowy).....	268
Tabela 4.11:	Przedział kosztów uwodornienia w jednostce FCC o przepustowości 1,5 Mt/r w wybranych konfiguracjach	268
Tabela 4.12:	Przykładowe skutki wydmuchiwania siarki w 3 niemieckich rafineriach	270
Tabela 4.13:	Wyniki uzyskane przy zastosowaniu SCR w 6 jednostkach FCC	275
Tabela 4.14:	Ekonomika zastosowania SCR w jednostkach FCC.....	276
Tabela 4.15:	Główne czynniki kosztowe instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) (gaz surowy) w dole instalacji FCC	277
Tabela 4.16:	Wyniki uzyskane dla SNCR w trzech jednostkach FCC	278
Tabela 4.17:	Ekonomika instalacji SCR i SNCR w jednostkach FCC – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 6 jednostek FCC	280
Tabela 4.18:	Porównanie kosztów dodatków katalitycznych z innymi technikami kontroli NO _x w jednostce	283
Tabela 4.19:	Różne wydajności dodatków redukujących NO _x w jednostkach FCC w trybie pełnego spalania na terenie USA.....	284
Tabela 4.20:	Dane ekonomiczne dla cyklonów trzeciego stopnia w jednostkach FCC.....	291
Tabela 4.21:	Dane ekonomiczne dla ESP w jednostkach FCC	296
Tabela 4.22:	Dane dotyczące kosztów różnych urządzeń filtracyjnych dedykowanych do jednostek FCC.	297
Tabela 4.23:	Koszty eksploatacji i usuwania za pomocą dodatków redukujących SO _x przy wysokim współczynniku wtrysku	306
Tabela 4.24:	Ekonomika dwóch technik redukcji ilości siarki: dodatki i mokry skrubler gazowy – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 6 jednostek FCC	307
Tabela 4.25:	Uzyskiwana wydajność i poziomy emisji dla skrubera mokrego	309
Tabela 4.26:	Wydajność mokrych skrublerów Venturiego w wybranych jednostkach FCC w USA.....	309
Tabela 4.27:	Standardowa wydajność skrubera regeneracyjnego Wellmana-Lorda	310
Tabela 4.28:	Koszty instalacji dla różnych zastosowań mokrego skrubera gazowego w jednostce FCC..	311
Tabela 4.29:	Jednostka FCC – oszacowanie kosztowe różnych mokrych skrublerów nieregeneracyjnych	

	gazu odlotowego.....	311
Tabela 4.30:	Porównanie kosztów skrubców mokrych regeneracyjnych i nieregeneracyjnych stosowanych w jednostkach FCC.....	312
Tabela 4.31:	Techniki redukcji i zaraportowane dane dotyczące wydajności dla próby jednostek FCC w Europie	315
Tabela 4.32:	Współczynniki emisji dla koksowania fluidalnego	324
Tabela 4.33:	Wartości emisji dla produkcji koksu benzynowego (kalcynacja koksu zielonego)	325
Tabela 4.34:	Emisje do powietrza z próby kalcynatorów w rafineriach w Europie	326
Tabela 4.35:	Potencjalny wpływ technik rozpatrywanych przy ustalaniu BAT w zakresie systemu energetycznego na emisję głównych zanieczyszczeń.....	343
Tabela 4.36:	Przykładowe inwestycje w zwiększenie wymiany cieplnej w rafineriach w UE.....	346
Tabela 4.37:	Zawartość siarki, azotu i metali we frakcjach stosowanych jako ciekłe paliwa rafineryjne	354
Tabela 4.38:	Koszty odsiarczania ciekłych paliw rafineryjnych.....	355
Tabela 4.39:	Zakładane emisje CO z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie.....	357
Tabela 4.40:	Zakładane emisje NO _x z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie.....	357
Tabela 4.41:	Zakładane emisje PM z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie	357
Tabela 4.42:	Zakładane emisje do powietrza z turbin gazowych przy użyciu technik podstawowych	359
Tabela 4.43:	Emisje NO _x z turbin gazowych – dane z próby rafinerii w Europie	360
Tabela 4.44:	Ekonomia 2 instalacji IGCC w rafineriach w Europie	364
Tabela 4.45:	Techniki kontroli i redukcji NO _x rozpatrywane dla systemów energetycznych	365
Tabela 4.46:	Zaraportowane wyniki palników o niskiej emisji NO _x w kwestionariuszach TWG na poziomie rafinerii	367
Tabela 4.47:	Standardowe przedziały emisji pomierzone w różnych warunkach eksploatacji rafinerii przy modernizacji.....	369
Tabela 4.48:	Najnowsze przykłady użycia palników o ultraniskiej emisji NO _x w zakładach gazu ziemnego w Norwegii	369
Tabela 4.49:	Przykłady kosztów modernizacji z użyciem palników o niskiej i ultraniskiej emisji NO _x	371
Tabela 4.50:	Emisje NO _x osiągane przy suchych palnikach o niskiej emisji NO _x dla różnych rodzajów sprzętu	372
Tabela 4.51:	Emisje NO _x uzyskane przy stosowaniu turbin gazowych z wtryskiem rozcieńczalnika ...	373
Tabela 4.52:	Emisje NO _x ze zmodernizowanych jednostek SNCR dla różnych kotłów rafineryjnych ..	375
Tabela 4.53:	Przykłady i główne współczynniki kosztowe dla selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR).....	376
Tabela 4.54:	Ocena kosztowa modernizacji instalacji SNCR wtryskiem mocznika dla kotła rafineryjnego o wydajności (2009)	377
Tabela 4.55:	Dane kosztowe dla technik redukcji NO _x w jedn. spalania (SCR i SNCR)	378
Tabela 4.56:	Stężenie gazu w jednostce produkcji energii rafinerii TOTAL Mitteldeutschland	380
Tabela 4.57:	Główne czynniki kosztowe dla instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) z gazem Czystym.....	381
Tabela 4.58:	Główne czynniki kosztowe dla instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) z gazem surowym	381
Tabela 4.59:	Koszty inwestycyjne instalacji techniki SCR w piecu instalacji reformingu (1998)	382
Tabela 4.60:	Dane kosztowe dotyczące technik redukcji SO ₂ w jednostce spalania: porównanie mokrego skrubera gazowego oraz zamiany rafineryjnego oleju paliwowego (RFO) na gaz ziemny ..	389
Tabela 4.61:	Dane dotyczące emisji z próby jednostek spalania w wybranych rafineriach w Europie	391
Tabela 4.62:	Przykładowy monitoring substancji niebezpiecznych w zrzutach z rafinerii	417
Tabela 4.63:	Przykład opcji redukcji emisji SO ₂ w zarządzaniu rafinerią	421
Tabela 4.64:	Standardowe zużycie mediów w jednostce polimeryzacji	422
Tabela 4.65:	Standardowa wydajność oczyszczalni ścieków w instalacjach gazu ziemnego	430
Tabela 4.66:	Standardowe zużycie mediów w jednostce polimeryzacji	431
Tabela 4.67:	Standardowe koszty eksploatacji procesu kondensacji katalitycznej	431
Tabela 4.68:	Zużycie energii progresywnej destylacji ropy przy wykorzystywaniu tej samej jednostki do przetwarzania dwóch rodzajów ropy.....	434
Tabela 4.69:	Standardowe zapotrzebowanie na media na t w sadu ropy w USA.....	434
Tabela 4.70:	Dane dotyczące kosztów związanych z procesami słodzenia benzyny i destylatu.....	440
Tabela 4.71:	Dane kosztowe dla jednostki odparafinowania katalitycznego z ekstrakcją rozpuszczalnikową o przepustowości 200 kt	443
Tabela 4.72:	Kontrola VOC przy składowaniu	445
Tabela 4.73:	Hipotetyczna robocza konstrukcja zbiornika	449
Tabela 4.74:	Opcja uszczelnienia i zakładanej efektywności.....	449
Tabela 4.75:	Koszty szacunkowe instalacji nieprzepuszczalnych membran izolacyjnych w różnych zbiornikach	454
Tabela 4.76:	Standardowe zapotrzebowanie na media dla oczyszczania zbiorników ropy naftowej.....	458
Tabela 4.77:	Szacowane koszty czyszczenia standardowego zbiornika ropy naftowej	458

Tabela 4.78:	Porównanie kosztów instalacji krakingu lekkiego i hydrokrakingu lekkiego	464
Tabela 4.79:	Dane dotyczące efektywności kosztowej instalacji SCR w różnych jednostkach rafinacyjnych.....	473
Tabela 4.80:	Stężenie resztkowe H ₂ S uzyskiwane w RFG	481
Tabela 4.81:	Przegląd wzajemnych powiązań w odniesieniu do wybranych aspektów oczyszczania aminami.....	481
Tabela 4.82:	Efektywność odzysku siarki w SRU z procesem Clausa w rafineriach w Europie	484
Tabela 4.83:	Przyrostowe emisje CO ₂ dla głównych kategorii technik SRU+TGTU	484
Tabela 4.84:	Standardowe emisje z SRU o przepustowości 20 000 t/r.....	485
Tabela 4.85:	Standardowe zużycie mediów.....	485
Tabela 4.86:	Przykłady kosztów dla dwóch typowych projektów modernizacji istniejących dwustopniowych jednostek SRU 100 t/d.....	486
Tabela 4.87:	Zakładana wydajność SRU dla różnych procesów i konfiguracji TGTU.....	490
Tabela 4.88:	Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska związane z wybranymi jednostkami	491
Tabela 4.89:	Szacowany przedział efektywności odzysku dla głównych kategorii TGTU.....	491
Tabela 4.90:	Wielkość odzysku siarki pomierzona na wyjściu z TGTU w 5 rafineriach w Niemczech ..	491
Tabela 4.91:	Przykładowe koszty nowej jednostki SRU i modernizacji jednostki SRU względem efektywności oczyszczania.....	492
Tabela 4.92:	Względne koszty inwestycyjne modernizacji istniejącej jednostki SRU o przepustowości 100 t/d.....	492
Tabela 4.93:	Szczegółowe koszty eksploatacji jednostki TGTU Hydrosulfreen.....	493
Tabela 4.94:	Ekonomika trzech technik redukcji SO ₂ w jednostkach odzysku siarki – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 7 jednostek SRU.....	494
Tabela 4.95:	Przybliżona liczba instalacji komercyjnych na świecie.....	495
Tabela 4.96:	Osiągnięte korzyści dla środowiska w różnych procesach odsiarczania.....	500
Tabela 4.97:	Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska różnych procesów odsiarczania	501
Tabela 4.98:	Dane operacyjne dla różnych procesów odsiarczania.....	502
Tabela 4.99:	Zastosowanie różnych procesów odsiarczania	503
Tabela 4.100:	Ekonomika różnych procesów odsiarczania.....	503
Tabela 4.101:	Przegląd podstaw wdrożenia dla różnych procesów odsiarczania	504
Tabela 4.102:	Przykładowe zakłady, w których wdrożono procesy odsiarczania.....	504
Tabela 4.103:	Efektywność odzysku siarki zaraportowana dla próby SRU w Europie	505
Tabela 4.104:	Wartości emisji dla jednostek odzysku oparów podczas załadunku benzyn samochodowych.....	517
Tabela 4.105:	Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska związane z technikami VRU	517
Tabela 4.106:	Przegląd zastosowalności wybranych technik VRU	520
Tabela 4.107:	Przykładowe dane kosztowe (2008) dla jednostopniowej jednostki VRU typu adsorpcyjnego o stężeniu wyjściowym 3,5 g/Nm ³	521
Tabela 4.108:	Przykładowe dane kosztowe dla wybranych jednostek VRU we Francji.....	521
Tabela 4.109:	Przykładowe zaraportowane koszty inwestycyjne i specyfikacja mocy dla VRU.....	522
Tabela 4.110:	Technika utleniania termicznego do kontroli VOC zastosowana w rafinerii.....	524
Tabela 4.111:	Różne zastosowania systemów pochodni	527
Tabela 4.112:	Przykłady składu gazu w pochodniach.....	529
Tabela 4.113:	Przykładowe współczynniki emisji NO _x dla gazu z pochodni stosowane w rafinerii w Norwegii.....	530
Tabela 4.114:	Przykłady warunków projektowych dla dwóch pochodni w rafinerii w Zjednoczonym Królestwie (2007).....	530
Tabela 4.115:	Efektywność technik SNO _x z 72-godzinnej próby testowej po 5 miesiącach działania (Gela)	533
Tabela 4.116:	Efektywność SNO _x w uśrednionych warunkach eksploatacji (Gela)	533
Tabela 4.117:	Efektywność SNO _x (OMV Schwechat).....	534
Tabela 4.118:	Koszty utrzymania (w tys. EUR) jednostki SNO _x w Gela w latach 2003 – 2007.....	534
Tabela 4.119:	Efektywność dwustopniowej jednostki SWS w rafinerii Holborn	543
Tabela 4.120:	Ekonomika i efektywność stripperów wody kwaśnej	544
Tabela 4.121:	Przykłady kosztów dla jednostek API	549
Tabela 4.122:	Przykłady kosztów dla jednostek flotacji.....	550
Tabela 4.123:	Efekt inhibicyjny fenoli i benzenu na nityfikację biologiczną.....	554
Tabela 4.124:	Przykłady kosztów oczyszczalni ścieków w rafinerii	554
Tabela 4.125:	Rodzaje oczyszczania ścieków zgłoszone przez rafinerie (badanie CONCAWE 2008 r.)..	555
Tabela 4.126:	Koszty dwóch procesów oczyszczania ścieków w rafinerii gazu w Norwegii.....	555
Tabela 4.127:	Techniki zgłoszone dla oczyszczalni ścieków w danych TWG z roku 2008	557

Tabela 4.128: Zaraportowane przedziały emisji do wód (50. percentyl) w dedykowanych oczyszczalniach ścieków – dane TWG z roku 2008	558
Tabela 4.129: Zaraportowane wielkości emisji do wód zaobserwowane w 98 rafineriach w UE (badanie z roku 2010)	559
Tabela 4.130: Emisje zaraportowane z kampanii pomiarów punktowych ze zrzutem bezpośrednim (badanie ESP 2008 – 2009 r.)	560
Tabela 4.131: Przykłady zróżnicowania emisji do wód.....	561
Tabela 4.132: Wyniki z 50 zbiorów danych z 30 rafinerii dla COD, TSS i TPH.....	563
Tabela 4.133: Techniki kontroli VOC w wodach tłustych (zainstalowane i zmodernizowane)	572
Tabela 5.1: Warunki referencyjne dla wartości BAT–AEL dotyczących emisji do powietrza	587
Tabela 5.2: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji amoniaku (NH ₃) do powietrza w odniesieniu do jednostki energetycznego spalania lub jednostki przemysłowej, w których stosuje się techniki SCR lub SNCR.....	595
Tabela 5.3: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do bezpośredniego zrzutu ścieków z procesów rafinacji ropy naftowej i gazu oraz częstotliwości monitorowania powiązanych z BAT ⁽¹⁾	596
Tabela 5.4: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego	603
Tabela 5.5: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego	604
Tabela 5.6: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO ₂ do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego.....	605
Tabela 5.7: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji tlenku węgla do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego w odniesieniu do trybu częściowego spalania	605
Tabela 5.8: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z jednostki do kalcynowania surowego koksu	608
Tabela 5.9: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO _x do powietrza z turbiny gazowej.....	611
Tabela 5.10: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO _x do powietrza z jednostki spalania energetycznego opalanej gazem, z wyjątkiem turbin gazowych	611
Tabela 5.11: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO _x do powietrza z jednostki energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych.....	612
Tabela 5.12: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z jednostki energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych.....	613
Tabela 5.13: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO ₂ do powietrza z jednostki spalania energetycznego opalanej rafineryjnym paliwem gazowym (RFG), z wyjątkiem turbin gazowych	615
Tabela 5.14: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO ₂ do powietrza z jednostek energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych i stacjonarnych silników gazowych.....	615
Tabela 5.15: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji tlenku węgla do powietrza z jednostki spalania energetycznego	615
Tabela 5.16: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji niemetanowych LZO i benzenu do powietrza pochodzące z operacji załadunku i rozładunku łatwo parujących związków węglowodorów płynnych	623
Tabela 5.17: Poziomy efektywności środowiskowej odpowiadające BAT w odniesieniu do systemu odzysku siarki (H ₂ S) zawartej w gazach odlotowych.....	625
Tabela 5.18: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO _x do powietrza w przypadku stosowania BAT 57	627
Tabela 5.19: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO ₂ do powietrza w przypadku stosowania BAT 58	629
Tabela 6.1: Koszty mediów i substancji chemiczne trzech procesów alkilacji	643
Tabela 7.1: Najważniejsze punkty oceny BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu	661
Tabela 7.2: Opinie sprzeczne	662
Tabela 8.1: Przykłady rodzajów i składów ropy naftowej	671
Tabela 8.2: Zawartość metali w różnych rodzajach ropy naftowej	672
Tabela 8.3: Przedział zawartości metali i innych pierwiastków w ropie naftowej	672
Tabela 8.4: Zawartość określonych metali w wybranych rodzajach ropy w porównaniu do innych opublikowanych danych	673
Tabela 8.5: Przykładowa analiza koksu benzynowego	675
Tabela 8.6: Wartości BAT-AEL i BAT-AEPL dla emisji SO ₂	697
Tabela 8.7: Wartości BAT-AEL i BAT-AEPL dla emisji NO _x	697

ZAKRES

Niniejszy dokument referencyjny BAT obejmuje określone rodzaje działalności przemysłowej, o których mowa w Sekcji 1.2 Załącznika II Dyrektywy 2010/75/UE, tj.:

- 1.2. Rafinacja ropy naftowej i gazu.

Niniejszy dokument obejmuje w szczególności następujące procesy i rodzaje działalności:

Działalność	Podkategorie lub procesy objęte działaniem
Alkilacja Produkcja oleju bazowego	Wszystkie procesy alkilacji: kwas fluorowodorowy (HF), kwas siarkowy (H ₂ SO ₄) i kwas w postaci stałej Odasfaltowanie, ekstrakcja aromatów, przetwórstwo wosku i wykańczanie metodą wodorową olejów smarowych
Produkcja asfaltu	Wszelkie techniki, poczynając od składowania aż do wprowadzenia dodatków do produktu końcowego
Kraking katalityczny	Wszelkie rodzaje jednostek krakowania katalitycznego, takie jak do fluidalnego krakowania katalitycznego
Reforming katalityczny	Ciągły, cykliczny, semiregeneratywny reforming katalityczny
Koksowanie	Procesy koksowania opóźnione i fluidalne. Kalcynowanie
Chłodzenie	Techniki chłodzenia stosowane w rafineriach
Odsalanie	Odsalanie ropy naftowej
Jednostki energetycznego spalania do wytwarzania energii	Jednostki energetycznego spalania rafineryjnego paliwa, z wyjątkiem jednostek opalanych jedynie konwencjonalnymi lub komercyjnymi paliwami
Eteryfikacja	Produkcja chemikaliów (np. alkoholi i eterów takich jak MTBE, ETBE i TAME) wykorzystywanych jako dodatki do paliwa silnikowego
Separacja gazu	Separacja lekkich frakcji ropy naftowej np. rafineryjnego paliwa gazowego (RFG), gazu płynnego (LPG)
Procesy, w których używany jest wodór	Procesy hydrokrakingu, hydorafinacji, uwodornienia, konwersji wodorem, obróbki wodorem i hydrogenacji
Produkcja wodoru	Częściowe utlenianie, reforming parowy, reforming termiczny gazu i oczyszczanie wodoru
Izomeryzacja Instalacje gazu ziemnego	Izomeryzacja związków węglowodoru C ₄ , C ₅ i C ₆ Przetwarzanie gazu ziemnego, w tym skraplanie gazu ziemnego
Polimeryzacja	Polimeryzacja, dimeryzacja i kondensacja
Destylacja pierwotna	Destylacja w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w próżni
Obróbka produktów	Słodzenie i obróbka produktów końcowych
Składowanie i przenoszenie materiałów rafineryjnych	Składowanie, mieszanie, załadunek i rozładunek materiałów rafineryjnych
Kraking lekki i inne procesy przetwarzania termicznego	Przetwarzanie termiczne takie jak kraking lekki lub proces termiczny oleju gazowego
Oczyszczanie gazu odlotowego	Techniki redukcji emisji do powietrza lub przeciwdziałania im
Oczyszczanie ścieków	Techniki oczyszczania ścieków przed uwolnieniem
Gospodarowanie odpadami	Techniki zapobiegania wytwarzaniu odpadów lub redukcji wytwarzania odpadów

Niniejszy dokument nie odnosi się do następujących rodzajów działalności lub procesów:

- rozpoznawania i wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego;
- transportu ropy naftowej i gazu ziemnego;
- marketingu i dystrybucji produktów.

W zakresie biopaliw, niniejszy dokument opisuje ich obróbkę i procesy w rafineriach konwencjonalnych stanowiących część rafinerii ropy naftowej, ale nie obejmuje poszczególnych procesów biologicznych lub biochemicznych wykorzystywanych przy produkcji.

Zakres

Ponadto, TWG uznała o wyłączeniu technik rekultywacji gruntów z dokumentu z uwagi na fakt, że te techniki nie są technikami zapobiegającymi lub pozwalającymi kontrolować emisję. Są to techniki stosowane do oczyszczania skażonych lub zanieczyszczonych gleb.

Niniejszy dokument jest z założenia możliwie jak najobszerniejszy, z zastrzeżeniem unikania powielania treści zawartych w innych dokumentach referencyjnych BAT. Zawiera informacje priorytetowe specyficzne dla sektora rafineryjnego. Oznacza to, w szczególności, że:

- Informacje mające ogólne zastosowanie na temat składowania, systemów chłodzenia, efektywności energetycznej, monitoringu, oczyszczania ścieków i gazów odlotowych, lub ekonomiki i wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska („cross-media effects”) dotyczą innych horyzontalnych dokumentów referencyjnych BAT i nie zostały omówione w niniejszym dokumencie;
- Informacje ogólne i szczegółowe o poszczególnych procesach lub jednostkach ujętych w innych wertykalnych dokumentach referencyjnych BREF **nie zostały ujęte w dokumencie**, lub zostały ujęte częściowo:
 - kraker parowy do produkcji niższych olefin, produkcji aromatów (tj. BTX), cykloheksanu i kumenu, lub alkilacji aromatów, który został opisany w dokumencie dla wielkotonażowych związków organicznych (LVOC) [85, COM 2003];
 - produkcja wodoru metodą parowego reformingu metanu, opisana w dokumencie referencyjnym dla produkcji wielkotonażowych związków nieorganicznych - amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych (LVIC-AAF) BREF [92, COM 2007]. Niniejszy dokument zawiera informacje ogólne na ten temat (Strategia IEF w sprawie oceny dokumentu referencyjnego BAT dla związków nieorganicznych, marzec 2007 r. [250, COM 2007]).
 - techniki wytwarzania energii (tj. kotły i piece) podczas spalania wyłącznie paliw komercyjnych, ujęte w dokumencie referencyjnym dla dużych obiektów energetycznego spalania (LCP) [7, COM 2006].

Pozostałe dokumenty referencyjne odnoszące się do sektora opisanego w niniejszym dokumencie:

Dokument referencyjny	Tematyka
Wspólne systemy oczyszczania/zagospodarowania ścieków i gazów odlotowych w sektorze chemicznym (CWW)	Techniki zagospodarowania i oczyszczania ścieków
Przemysłowe systemy chłodzenia (ICS)	Procesy chłodzenia
Ekonomika i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska („cross-media effects”) (ECM)	Ekonomika i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska technik („cross-media effects”)
Emisje pochodzące z magazynowania (EFS)	Składowanie, mieszanie, załadunek i rozładunek materiałów rafineryjnych
Efektywność energetyczna (ENE)	Efektywność energetyczna i zarządzanie zintegrowaną rafinerią
Duże obiekty energetycznego spalania (LCP)	Spalanie konwencjonalnych i komercyjnych paliw
Produkcja wielkotonażowych związków nieorganicznych - amoniaku, kwasów i nawozów	Reforming parowy i oczyszczanie wodoru
Produkcja wielkotonażowych związków organicznych (LVOC)	Proces eteryfikacji (produkcja MTBE, ETBE i TAME)
Spalanie odpadów (WI)	Spalanie odpadów
Przetwarzanie odpadów (WT)	Przetwarzanie odpadów
Ogólne zasady monitoringu (MON)	Monitorowanie emisji do powietrza i wody

Zakres niniejszego dokumentu nie obejmuje kwestii dotyczących wyłącznie bezpieczeństwa w miejscu pracy lub bezpieczeństwa produktów, ponieważ aspekty te nie są ujęte w Dyrektywie. Są one omawiane wyłącznie wtedy, gdy mają wpływ na kwestie objęte zakresem Dyrektywy.

1 INFORMACJE OGÓLNE

1.1 Zadania rafinerii

Głównym zadaniem rafinerii jest przetwarzanie surowców naturalnych, takich jak ropa naftowa i gaz ziemny, w użyteczne produkty rynkowe. Ropa naftowa i gaz ziemny to naturalnie występujące węglowodory, których złoża, o różnym składzie i pojemności, znajdują się w wielu miejscach na świecie. Surowce te są przetwarzane w rafineriach na różne produkty, w tym:

- paliw do samochodów osobowych i ciężarowych, samolotów, statków i innych środków transportu;
- paliwa do spalania do produkcji ciepła i energii dla przemysłu, zastosowań komercyjnych i użytku domowego;
- surowce dla przemysłu petrochemicznego i chemicznego;
- produkty specjalne, takie jak smary, parafiny/woski i asfalt;
- energię, jako produkt uboczny w postaci ciepła (para) i energii (elektrycznej).

Wytwarzanie tych produktów wymaga obróbki i przetwarzania surowców w wielu różnych obiektach rafineryjnych, samodzielnie lub w postaci mieszaniny z biopaliwami. Kombinaty jednostek przetwarzających ropę naftową i gaz ziemny na produkty, w tym jednostki i obiekty pomocnicze, nosi nazwę rafinerii. Czynniki mającymi wpływ na wielkość, konfigurację oraz kompleksowość rafinerii są popyt rynkowy na dany rodzaj produktów, jakość dostępnej ropy oraz wymogi określone przez organy właściwe. Z uwagi na zmienność czynników w zależności od lokalizacji, każda z rafinerii ma charakter indywidualny.

1.2 Sektor rafineryjny w UE

1.2.1 Informacje ogólne

Na przestrzeni lat, przemysł rafineryjny na całym świecie został poddany istotnym zmianom z perspektywy ekonomicznej i politycznej. W ostatnich latach zaobserwowano zwiększony nacisk na wydobycie i produkcję ropy naftowej i gazu, a także na redukcję kosztów w tych obszarach, które przyniosły efekt w postaci ustabilizowania rezerw światowych.

W roku 2006, udział ropy naftowej i gazu stanowił odpowiednio 42% i 23% całkowitego zużycia energii w krajach UE-27. Surowce te to pierwsze i drugie najważniejsze źródła energii w Europie. Ok. 94% paliw transportowych to produkty ropopochodne. 36% zużycia energii w usługach i gospodarstwach domowych pokrywa gaz ziemny. 20% jest zużywanych do wytwarzania energii.

Pomimo stopniowego wzrostu udziału biopaliw w sektorze transport (z poniżej 0,2% przed rokiem 2000 do 1,78% w roku 2006 dla krajów UE-27), kondycja i rentowność przemysłu rafineryjnego mają kluczowe znaczenie dla UE zorientowanej na utrzymanie wiodącej i konkurencyjnej pozycji sektora jako całości i zapewnianie konsumentom produktów w konkurencyjnych cenach [8, EUROSTAT 2008].

1.2.1.1 Rafinacja ropy naftowej

W roku 2012 na całym świecie funkcjonowało 655 rafinerii, o całkowitej wydajności ok. 4 400 mln t/r. Największym regionem rafineryjnym na świecie jest Azja (25%), Ameryka Północna i Europa (po ok. 20%). Kraje wiodące w tym sektorze to USA, Chiny, Rosja i Japonia. [132, O&Gas Journal 2011]

Od momentu kryzysu naftowego w latach 1973/1974, przemysł rafineryjny boryka się z negatywnymi skutkami nadpodaży destylowanej ropy naftowej. Wysokie marże udało się uzyskać jedynie na początku lat osiemdziesiątych, a także na początku i pod koniec lat dziewięćdziesiątych z powodu wysokich cen ropy. Spadek rentowności był dodatkowo podyktowany silną konkurencją, wymogami środowiskowymi dla sektora rafineryjnego oraz niepewnością regulacyjną. Długotrwała recesja zmusiła spółki z sektora ropy naftowej i gazu do znacznego skorygowania działań oddolnych i odgórných, w tym cięć kosztów produkcji, wprowadzenia innowacji technologicznych i restrukturyzacji organizacyjnej. Poczyniono znaczące inwestycje mające na celu zaspokojenie popytu na olej napędowy (np. Repsol i Cepsa w Hiszpanii - Cartagena, Huelva). Kryzys gospodarczy w roku 2008 spowodował spadek popytu na produkty energetyczne.

Pomimo zamknięcia niektórych europejskich rafinerii ropy naftowej w przeciągu ostatnich 25 lat, od lat dziewięćdziesiątych obserwuje się stopniowy wzrost wydajności przetwarzania ropy, głównie poprzez zastosowanie „pełzającego zwiększania wydajności” (tzw. „capacity creep”) (eliminacja wąskich gardeł, zwiększanie niezawodności sprzętu i dłuższe odstępy pomiędzy przeglądami) w odpowiedzi na 1-2% wzrost popytu na produkty w Europie w skali rocznej. Od roku 2005 obserwuje się stabilizację, a nawet niewielki spadek popytu w Europie. Na poziomie globalnym, metoda capacity creep jest równoważna uruchomieniu 6 – 10 dodatkowych rafinerii o zasięgu ogólnoswiatowym rocznie.

Eksperti gospodarczy prognozują na kolejne dekady niskie marże związane z niewielkim prawdopodobieństwem racjonalizacji produkcji. Ukierunkowanie inwestycji na badania i wiercenia stało się ogólnie obserwowanym trendem.

Wg Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA), w latach 2008 – 2013 zamknięto 15 rafinerii w Europie (w Czechach, Francji, Grecji, Włoszech i Zjednoczonym Królestwie), czemu towarzyszył spadek produkcji o ok. 8 %. [279, IEA 2013]

W kontekście stałego popytu na produkty transportowe o mniej szkodliwym oddziaływaniu na środowisko, Unia Europejska promuje inwestycje w biopaliwa, bioprodukty i biorafinerie, mające zmniejszyć zależność UE od zasobów paliw kopalnych i surowców eksportowanych.

1.2.1.2 Rafinacja gazu ziemnego

Równoległe do zużycia produktów ropopochodnych, w krajach UE-27 w ciągu ostatnich dekad obserwowano stopniowy wzrost zużycia gazu ziemnego, którego szczyt przypadł na rok 2005 i wynosił ok. 446 Mtoe. Pomimo niewielkiego spadku w latach 2006-2007, zakłada się znaczny wzrost popytu unijnego, z CAGR ok. +1.8 % do co najmniej 2020 r., głównie z uwagi na wymogi termoelektryczne.

Z drugiej strony, produkcja gazu w UE utrzymywała się w ostatnim dziesięcioleciu na stabilnym poziomie, ale od roku 2004 wykazuje wyraźny trend spadkowy. Prognozowany spadek produkcji odnosi się zwłaszcza do Zjednoczonego Królestwa, Holandii, Niemiec i Włoch, czego skutkiem może być wzrost zależności krajów UE-27 od importu gazu, z obecnych 58% w roku 2005 do ok. 81% w roku 2025.

Sytuacja ta spowodowała wysyp projektów nowych inwestycji w infrastrukturę importową, zarówno gazu (nowe rurociągi lub przyłącza do istniejących sieci z Rosji, region Morza Kaspijskiego, Północnej Afryki i Bliskiego Wschodu) oraz nowe terminale LNG. Wg niektórych autorów, w roku 2008 na terenie UE funkcjonowało 16 zakładów ponownego zgazowywania prowadzących odbiór, składowanie i przetwarzanie skroplonego gazu ziemnego (LNG), a pięć innych było w budowie. Rozważa się budowę do 25 nowych terminali. [10, Ruggeri 2008], [11, Van Putten 2008], [12, Basolas 2008].

1.2.2 Surowce

1.2.2.1 Ropa naftowa

Po okresie stabilnej produkcji w Europie w latach dziewięćdziesiątych, od roku 2002 obserwowany jest trend spadkowy i zwrot w stronę lżejszej ropy (z region Morza Północnego), zwłaszcza w Europie Północnej. Światowe rezerwy ropy naftowej wydają się gwarantować dostępność surowca przez względnie długi okres czasu (~40 lat). Tabela 1.1 przedstawia zestawienie zbiorcze światowych rezerw i zużycie ropy naftowej w podziale na region geograficzne w ciągu ostatniej dekady.

Tabela 1.1: Rezerwy i zużycie ropy naftowej w regionach geograficznych (1999 – 2012)

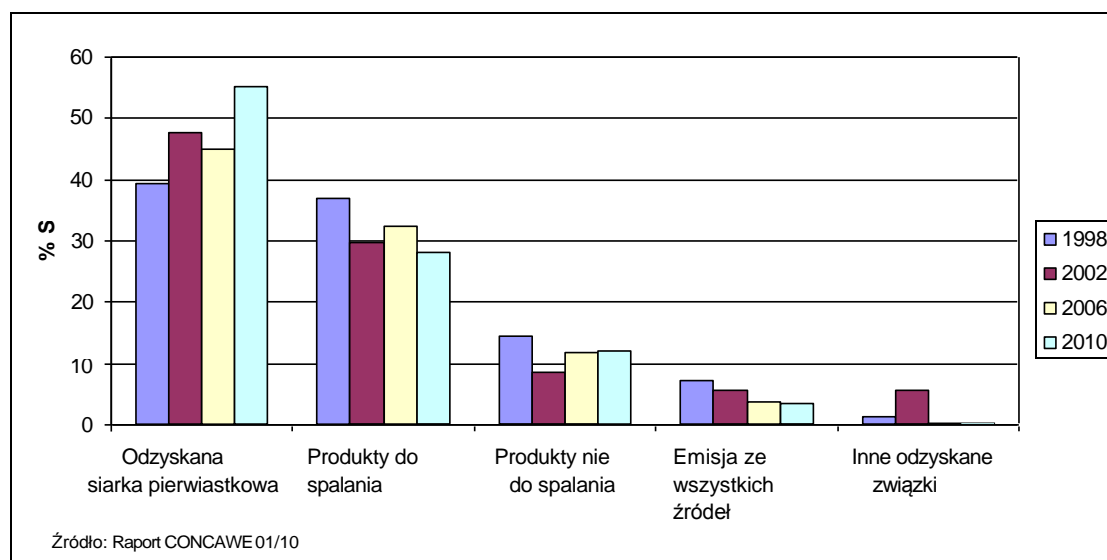
Potwierdzone rezerwy ropy (*000 mln baryłek)	1999	2008	2009	2010	2011	2012	Udział na rok 2012
Ameryka Północna	233	216	219	222	221	220	13,2 %
Ameryka Południowa i Środkowa	98	199	237	324	327	328	19,7 %
Europa i Eurazja	97	137	138	138	140	141	8,5 %
Bliski Wschód	686	754	753	766	798	808	48,4 %
Afryka	85	120	123	125	127	130	7,8 %
Azja Pacyficzna	40	42	41	42	41	41	2,5 %
Calkowite rezerwy światowe	1239	1468	1511	1617	1654	1668	100 %
Zużycie (*000 baryłek dziennie)							
Ameryka Północna	23467	23860	22959	23464	23397	23040	25,8 %
Ameryka Południowa i Środkowa	5023	5892	5921	6222	6405	6533	7,3 %
Europa i Eurazja	19589	20017	19149	19057	18974	18543	20,7 %
Bliski Wschód	4928	7185	7526	7861	7992	8354	9,3 %
Afryka	2467	3218	3302	3463	3359	3253	3,6 %
Azja Pacyficzna	20606	25881	26205	27766	28754	29781	33,3 %
Calkowite zużycie światowe	76080	86053	84062	87833	88881	89504	100 %
Potwierdzone rezerwy ropy: ilości ropy, które wg informacji geologicznych i inżynierskich, można z dużym prawdopodobieństwem wydobyć w przyszłości ze znanych złóż w bieżących warunkach gospodarczych i operacyjnych.							
<u>Zużycie</u> : zapotrzebowanie wewnętrzne plus lotnictwo międzynarodowe i bunkry morskie plus paliwo rafineryjne i straty. Włączono zużycie paliwa etanolowego i biodiesla.							
Źródło: [277, BP 2013]							

Głównym powodem obniżenia średniej zawartości siarki w ropie naftowej przetwarzanej w rafineriach europejskich jest rozpoczęcie wydobycia ropy na Morzu Północnym oraz stały wzrost produkcji lekkiej, niskosiarkowej ropy naftowej. Od roku 1985, średnia zawartość siarki wahała się w przedziale od 1,0% do 1,1%. Należy jednak odnotować różnice pomiędzy rodzajami ropy przetwarzanej w poszczególnych regionach europejskich, tj. średnio 1,17 % S w ropie przetwarzanej w rafineriach w Europie Północno-Wschodniej, średnio 0,91 % S w regionie atlantyckim, 1,2 % S w regionie śródziemnomorskim oraz 0,64 % S w pozostałych regionach. Dostępność poszczególnych rodzajów ropy dostarczanej do rafinerii jest zróżnicowana.

Czynniki lokalne wpływające na powyższe różnice obejmują:

- lokalizację w pobliżu pól naftowych wydobywających ropę niskosiarkową (koszt transportu ropy z Morza Północnego do regionu Morza Śródziemnego wynosi 1 USD/bar., tak więc ropa ta jest jedynie sporadycznie przetwarzana w tym obszarze);
- wyposażenie rafinerii w niewystarczającą ilość sprzętu do odsiarczania/rafinacji do przetwarzania (ciężkiej) ropy wysokosiarkowej;
- wykluczenie rynków, na których dozwolona jest sprzedaż produktów wysokosiarkowych (np. asfaltu, paliwo bunkrowe);
- inne formy wyspecjalizowanego wykorzystania ropy niskosiarkowej (np. produkcja oleju bazowego).

Rys. 1.1 przedstawia trend w bilansie siarki do roku 2010 dla rafinerii unijnych.



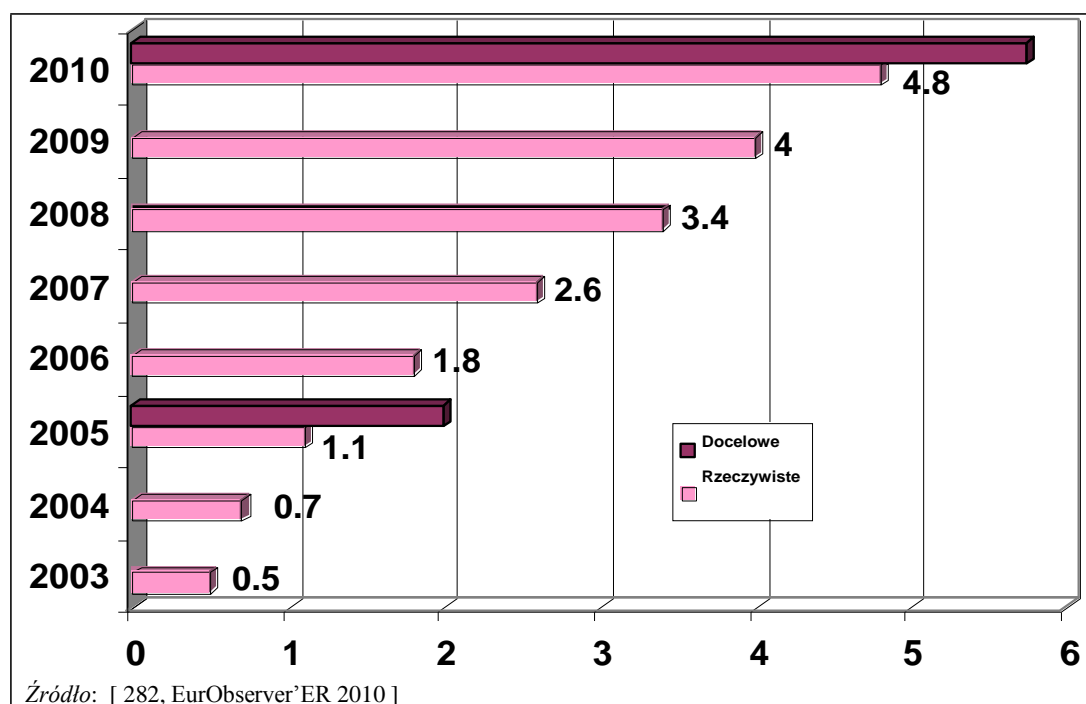
Rys. 1.1: Trend w bilansie siarki rafineryjnej do roku 2010

1.2.2.2 Wzrost zasobów biopaliw

Na całym świecie wdrażane są polityki wsparcia mające na celu zastąpienie paliw kopalnych biopaliwami i zwiększenie produkcji biopaliw i ich ekspansję na rynkach krajowych. Efektem polityk jest szybki wzrost produkcji biopaliw (głównie bioetanolu i biodiesla), mieszanych następnie z produktami ropopochodnymi i wykorzystywanymi jako paliwa transportowe.

Rys. 1.2 przedstawia ilości (%) domieszek w porównaniu do wartości docelowych, określonych Dyrektywą UE w sprawie biopaliw (2003/30/WE). Stosowanie domieszek spowodowało wzrost zużycia biopaliw, sprzedawanych zwykle przez duże spółki naftowe, w Europie na potrzeby transportu.

Tabela 1.2 przedstawia zużycie biodiesla i etanolu na potrzeby transport w UE w roku 2009 w tonach oleju ekwiwalentnego (toe).



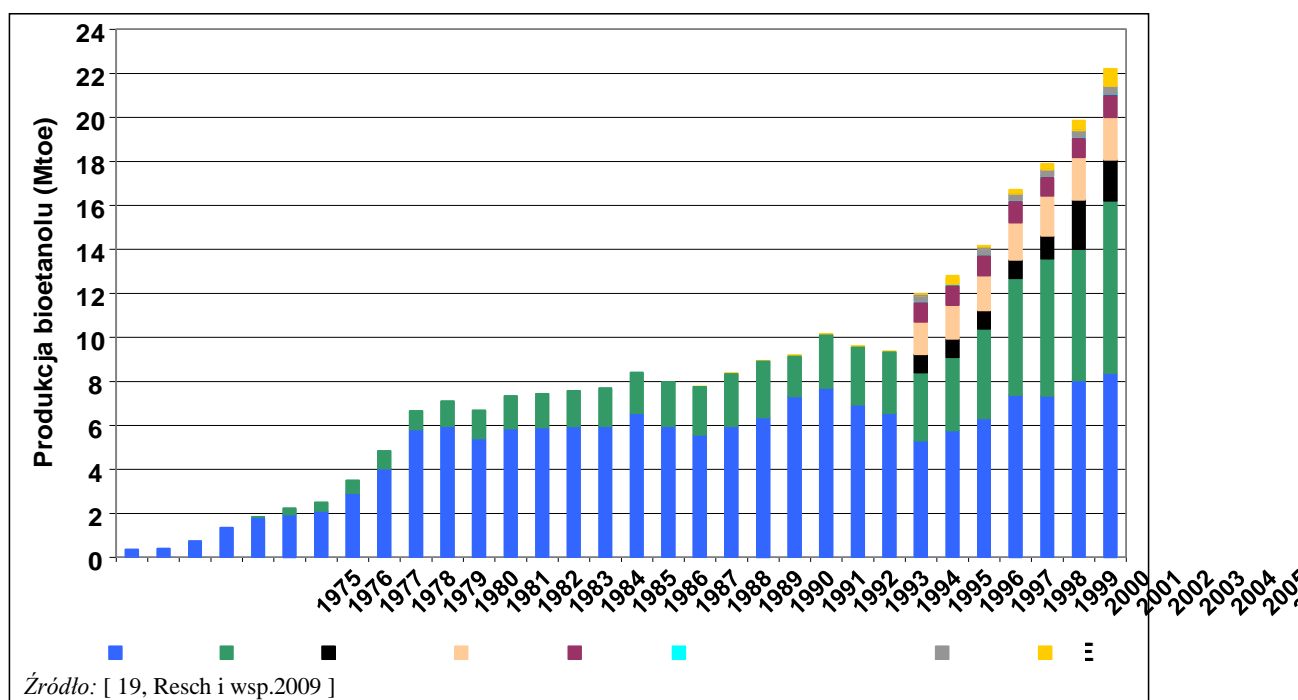
Rys. 1.2: Procent domieszek biopaliw

Tabela 1.2: Zużycie biopaliw na potrzeby transportu w poszczególnych krajach (2009 – w tonach oleju ekwiwalentnego)

Kraj	Bioetanol	Biodiesel	Inne	RAZEM
Niemcy	581 686	2 224 349	88 272	2 894 307
Francja	455 933	2 055 556		2 511 489
Włochy	118 014	1 048 988		1 167 002
Hiszpania	152 193	894 335		1 046 528
Zjednoczone Królestwo	159 000	822 872		981 872
Polska	136 043	568 997		705 040
Austria	64 249	424 901	13 369	502 519
Szwecja	199 440	159 776	35 015	394 231
Holandia	138 650	228 886		367 536
Belgia	37 577	221 252		258 829
Portugalia	0	231 468		231 468
Rumunia	53 274	131 328		184 602
Węgry	64 488	119 303		183 791
Czechy	51 097	119 809		170 906
Finlandia	79 321	66 280		145 601
Irlandia	19 733	54 261		73 994
Słowacja	6 820	55 041		61 861
Grecja	0	57 442		57 442
Litwa	14 091	37 770		51 861
Luksemburg	740	39 915	498	41 153
Słowenia	1 859	27 993		29 852
Cypr	0	15 024		15 024
Bułgaria	0	6 186		6 186
Łotwa	1 120	3 570		4 690
Dania	3 913	243		4 156
Malta	0	583		583
Estonia	b.d.	b.d.	b.d.	
RAZEM UE-27	2 339 241	9 616 128	137 154	12 092 523
<i>Źródło: [282, EurObserver'ER 2010]</i>				

Bioetanol

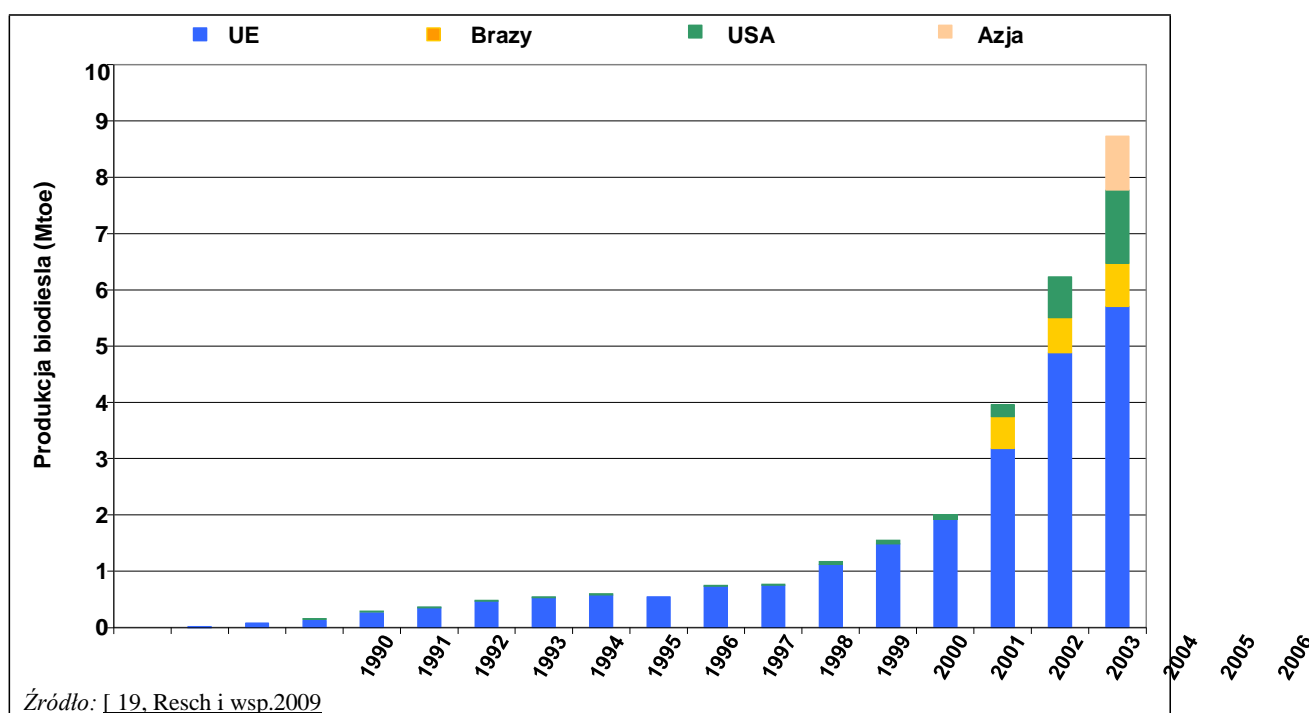
Globalną produkcję bioetanolu zdominowały Stany Zjednoczone i Brazylia, co przedstawiono na Rys. 1.3. W roku 2006, produkcja globalna wyniosła 22 Mtoe, z czego prawie połowa jest produkowana w Stanach Zjednoczonych z kukurydzy uprawianej na środkowym wschodzie, co stanowi 2-3% paliwa krajowego.



Rys. 1.3: Światowa produkcja paliwa bioetanolowego

Biodiesel

Biodiesel ma niewielki udział w globalnym zużyciu paliwa, ale, jak przedstawiono na Rys. 1.4, w ostatnich latach odnotował silny wzrost, zwłaszcza w Europie, gdzie stanowi 75% całkowitej unijnej produkcji biopaliw (głównie z oleju rzepakowego i słonecznikowego). W roku 2006, Unia Europejska wytworzyła 4,7 Mt (3,2 Mtoe) biodiesla, co stanowiło 66% wzrost w porównaniu z rokiem 2005. W roku 2007, produkcję w Europie podwojono, osiągając 11 Mt (7.5 Mtoe). Globalnym wiodącym producentem biodiesla są Niemcy, wytwarzający 40% całkowitej ilości biodiesla, a także Francja i Włochy.



Rys. 1.4: Globalna produkcja biodiesla (Europejska Rada ds. Biodiesla (EBB, Barometr UE, Globalny potencjał biodiesla 2007)

Wg danych Europejskiej Rady Biodiesła (EBB), Europa jest największym rynkiem biodiesła na świecie (na chwilę opracowywania niniejszego dokumentu). W roku 2007, w Europie zużyto ponad 7,5 Mm³ (5,15 Mtoe) biodiesła. W grudniu 2007 r., import biodiesła do Europy wyniósł 8,8 Mt (0,6 Mtoe), co odpowiada wzrostowi o 500% w porównaniu z rokiem 2006. W roku 2007, ponad 50% sprowadzanego do Europy surowca pochodziło z Rosji i Ukrainy i stanowiło 0,4 Mt (0,27 Mtoe).

1.2.2.3 Zasoby gazu ziemnego

W roku 2005, wielkość potwierdzonych globalnych rezerw gazu była równa 60 latom produkcji gazu w obecnym tempie. Od roku 2005, rezerwy te rosły szybciej od zużycia i, wg prognoz, są wystarczające na kolejnych 200 lat konsumpcji.

Najwyższy odsetek dostarczanego gazu w państwach UE-27 pochodzi z produkcji wewnętrznej i w roku 2007 stanowiła 37% całkowitych dostaw netto (432 Mtoe). Głównymi zewnętrznymi źródłami gazu są Rosja (24 %), Norwegia (19 %) i Algeria (10 %). Spadek produkcji wewnętrznej w państwach UE-27 w tym okresie jest w dużej mierze kompensowany rosnącym importem z Norwegii.

Tabela 1.3 przedstawia wielkość potwierdzonych rezerw gazu ziemnego (patrz Tabela w celu zapoznania się z definicjami) [[277](#), BP 2013].

Tabela 1.3: Potwierdzone rezerwy gazu ziemnego (2012)

	Na koniec 1989	Na koniec 1999	Na koniec 2009	Na koniec 2012	Udział w roku 2012	Wsp. rezerw do produkcji Wsp. R/P (w latach)
	Bln m ³	Bln m ³	Bln m ³	Bln m ³		
Ameryka Płn. razem	9,5	7,3	9,8	10,8	5,9 %	12,1
z czego USA	4,7	4,7	7,7	8,8	4,8 %	12,5
Kanada	2,7	1,7	1,7	2	1,1 %	12,7
Ameryka Płd. i Śr. razem	4,8	6,8	7,0	7,5	4,1 %	42,8
Europa i Eurazja razem	37	41,6	47,3	58,4	31,7 %	56,4
z czego Azerbejdżan	b.d.	0,9	0,9	0,9	0,5 %	57,1
Dania	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Niemcy	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1 %	6,1
Włochy	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1 %	7
Kazachstan	b.d.	1,2	1,3	1,3	0,7 %	65,6
Holandia	1,6	1,6	1,2	1,0	0,5 %	16,3
Norwegia	1,7	1,2	2,0	2,1	1,1 %	18,2
Polska	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1 %	28,3
Rumunia	0,1	0,3	0,6	0,1	0,1 %	9,3
Federacja Rosyjska	b.d.	29,8	31,1	32,9	17,9 %	55,6
Turkmenistan	b.d.	2,3	7,3	17,5	9,5 %	(*)
Ukraina	b.d.	0,7	0,7	0,6	0,3 %	34,6
Zjednoczone Królestwo	0,6	1,3	0,3	0,2	0,1 %	6
Uzbekistan	b.d.	1,1	1,1	1,1	0,6 %	19,7
Pozostałe kraje Europy i Eurazji	32,1	0,5	0,4	0,3	0,2 %	29,2
Bliski Wschód razem	37,8	54,7	75,9	80,5	43,7 %	(*)
Afryka razem	8,5	11,4	14,8	11,5	6,2 %	67,1
Azja Pacyficzna razem	9,5	12,1	15,2	15,5	8,4 %	31,5
Świat razem	107,1	134	170	184,2	100 %	55,7

Potwierdzone rezerwy: wielkości, które wg sprawdzonych informacji geologicznych i inżynierskich, będzie można odzyskać w przyszłości ze znanych złóż w istniejących warunkach gospodarczych i operacyjnych.

Współczynnik rezerw do produkcji (R/P): rezerwy pozostałe pod koniec każdego roku podzielone przez produkcję w tym roku. Wynik jest okresem czasu zachowania pozostałych rezerw przy tej samej wielkości produkcji.

(*) >100 lat

Źródło: [277, BP 2013]

1.2.3 Moc produkcyjna rafinerii w Europie

1.2.3.1 Moc produkcyjna rafinerii ropy naftowej w Europie

Europejskie rafinerie charakteryzują się nadwyżką w przetwórstwie pierwotnym, pewnym niedopasowaniem (wielkością produkcji i popytu rynkowego) oraz nadwyżką w konwersji. Sektory pochodne w Europie posiadają zbyt dużo rafinerii produkujących zbyt dużo benzyny.

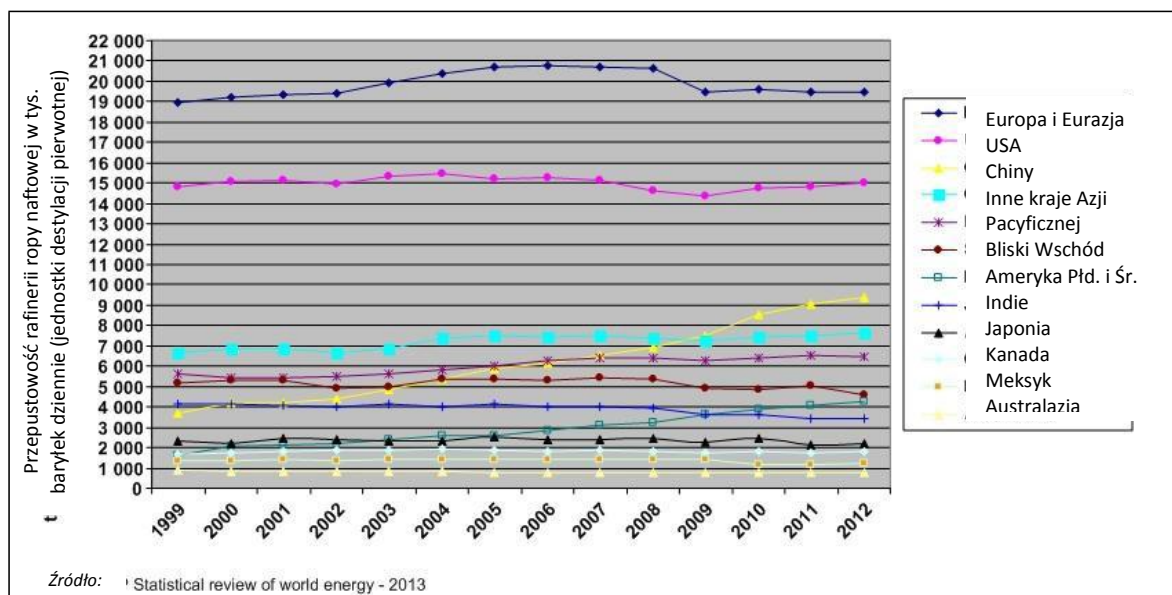
Tabela 1.6 przedstawia, wg rodzaju procesu, ładunek i wielkość produkcji europejskich rafinerii ropy naftowej dla Unii Europejskiej (UE-27) oraz Krajów UE+, co będzie odpowiadać krajom UE-27 powiększonym o państwa stowarzyszone i kandydackie: Chorwację, byłą Jugosłowiańską Republikę Macedonii (FYROM), Norwegię, Szwajcarię i Turcję w dalszej części dokumentu. Moce produkcyjne 106 rafinerii ropy naftowej w państwach UE-27 na początku roku 2013 nie przekraczały 1 mld ton rocznie, co odpowiada 17% całkowitej produkcji globalnej, natomiast produkcja w USA pokrywa 20% globalnych mocy produkcyjnych. Średnia wydajność rafinerii europejskich wynosi ok. 7,9 Mm³/r. i jest podobna do wydajności w innych częściach świata. Dla porównania, moc produkcyjna 125 rafinerii ropy naftowej w USA

wyprodukowały w tym samym okresie ok. 1 mld m³/r, co przełożyło się na jednostkową średnią wydajność 8,2 Mm³/r. Na poziomie globalnym na początku 2012 roku działało 655 zakładów o średniej jednostkowej wydajności 7,8 Mm³/r przy ogólnej wydajności w granicach 5 mld m³/r na rok 2012 [132, O&Gas Journal 2011].

Na początku lat osiemdziesiątych wydajność destylacyjna uległa znacznemu obniżeniu na skutek szoku naftowego z poprzedniej dekady. Jednocześnie branża została zmuszona do poważnych inwestycji w konwersję ropy naftowej i dostosowania do lżejszych paliw transportowych. Oficjalne dane dotyczące wydajności znamionowej wykazywały niewielki spadek wydajności do końca roku 1995. W połączeniu z niskim wzrostem popytu od roku 1986, przełożyło się to na znaczną intensyfikację wykorzystania destylacji z 60% w 1981 do pow. 90% w roku 1997, przy czym najwyższe wartości odnotowywano w Europie północnej, a najniższe w południowej.

W poszczególnych krajach obserwowane są różnice bilansu popytu i podaży, przy czym najwyższy deficyt w popycie występuje w szczególności w Niemczech i Hiszpanii. Wzrost popytu na produkty ropopochodne w na Półwyspie Iberyjskim kształtuje się znacznie powyżej średniej unijnej, zwłaszcza w sektorze paliw transportowych. Zwiększenie popytu na produkty ropopochodne w latach dziewięćdziesiątych w basenie Morza Śródziemnomorskiego okazało się zgodne z trendami obserwowanymi w innych częściach Europy.

W przyszłości, zgodnie z dokumentem Komisji [72, COM 2010] oraz w oparciu o wyniki modelowania, inwestycje zwiększające potencjał rafinacyjny UE+3 (w tym Szwajcaria, Norwegia powinny, w latach 2005 – 2030 osiągnąć wielkość 17,8 mld EUR (w tym 3,3 mld na zmiany Międzynarodowej Organizacji Morskiej (IMO). Środki te zostaną głównie przeznaczone na dodatkowe jednostki hydroodsierczania oleju gazowego. Prognozy CONCAWE, przy zachowaniu stałych obrotów w latach 2005 – 2030, wskazują, że niezbędne inwestycje będą wymagać 29,2 mld EUR.



Rys. 1.5: Globalna przepustowość rafinerii ropy naftowej

1.2.3.2 Moc produkcyjna rafinacji gazu ziemnego w Europie

W rafinacji gazu ziemnego w Europie nastąpił niewielki spadek. W poniższych tabelach zamieszczono informacje dotyczące globalnej produkcji i zużycia gazu w okresie 1999 – 2012. Państwa Członkowskie UE-27 oznaczono kursywą.

Tabela 1.4: Globalna produkcja gazu (1999 – 2012)

	Produkcja wyrażona w mld m3					Udział w roku 2012
	1999	2009	2010	2011	2012	
Ameryka Płn. razem	748	807,4	821,1	866,5	896,4	26,8 %
z czego USA	533	584,0	603,6	648,5	681,4	20,4 %
Kanada	177	164,0	159,9	159,7	156,5	4,6 %
Ameryka Płd. i Śr. razem	92	155,9	166,6	171,5	177,3	5,3 %
Europa i Eurazja razem	913,4	958,8	1031,2	1039,9	1035,4	30,7 %
z czego Azerbejdżan	5,4	14,8	15,1	14,8	15,6	0,5 %
<i>Dania</i>	7,8	8,4	8,2	7,1	6,4	0,2 %
<i>Niemcy</i>	17,8	12,2	10,6	10,0	9,0	0,3 %
<i>Włochy</i>	16,0	7,3	7,6	7,7	7,8	0,2 %
Kazachstan	6,6	17,8	17,6	19,3	19,7	0,6 %
<i>Holandia</i>	60,2	62,7	70,5	64,2	63,9	1,9 %
Norwegia	48,5	104,8	107,7	101,7	114,9	3,4 %
<i>Polska</i>	3,4	4,1	4,1	4,3	4,2	0,1 %
<i>Rumunia</i>	14,0	11,3	10,9	10,9	10,9	0,3 %
Federacja	535,7	527,7	588,9	607,0	592,3	17,6 %
Turkmenistan	20,6	36,4	42,4	59,5	64,4	1,9 %
Ukraina	16,4	19,2	18,1	18,6	18,6	0,6 %
<i>Zjednoczone Królestwo</i>	99,1	62,4	59,7	47,6	41,0	1,2 %
Uzbekistan	50,3	60,0	59,6	57,0	56,9	1,7 %
Pozostałe kraje Europy i Eurazji	11,4	9,7	10,2	10,2	9,8	0,3 %
Bliski Wschód razem	195	407,3	472,7	518,7	548,4	16,3 %
Afryka razem	119	200,4	214,3	211,2	216,2	6,4 %
Azja Pacyficzna razem	263	439,6	486,5	483,6	490,2	14,5 %
Świat razem	2330	2970	3192	3291	3364	100,0 %
<i>Zródło: [277, BP 2013]</i>						

Tabela 1.5: Światowe zużycie gazu (1999 – 2012)

	Produkcja wyrażona w mld m3					Udział w roku 2012
	1999	2009	2010	2011	2012	
Ameryka Płn. razem	761	816	850	868	907	27,4 %
z czego						
USA	634	649	682	691	722	21,8 %
Kanada	87	95	95	101	101	3 %
Ameryka Płd. i Śr. razem	90	137	152	156	165	5 %
Europa i Eurazja razem	967	1050	1130	1106	1083	32,6 %
z czego						
Austria	8,5	9,3	10,1	9,5	9,0	0,3 %
Azerbejdżan	5,4	7,8	7,4	8,1	8,5	0,5 %
Białoruś	14,8	16,1	19,7	18,3	18,6	0,6 %
Belgia	14,8	16,8	18,8	16,6	16,9	0,5 %
Bulgaria	3,0	2,3	2,6	2,9	2,7	0,1 %
Czechy	8,6	8,2	9,3	8,4	8,2	0,2 %
Dania	5,0	4,4	5,0	4,2	3,9	0,1 %
Finlandia	3,7	3,6	3,9	3,4	3,1	0,1 %
Francja	37,7	42,6	47,4	40,9	42,5	1,3 %
Niemcy	80,2	78,0	83,3	74,5	75,2	2,3 %
Grecja	1,5	3,4	3,7	4,5	4,2	0,1 %
Węgry	11,0	10,2	10,9	10,4	9,7	0,3 %
Irlandia	3,3	4,8	5,2	4,6	4,5	0,1 %
Włochy	62,2	71,5	76,1	71,3	68,7	2,1 %
Kazachstan	6,2	7,8	8,2	9,2	9,5	0,3 %
Litwa	2,4	2,7	3,1	3,4	3,3	0,1 %
Holandia	38,5	38,9	43,6	38,1	36,4	1,1 %
Norwegia	3,6	4,1	4,1	4,3	4,3	0,1 %
Polska	10,3	14,4	15,5	15,7	16,6	0,5 %
Portugalia	2,3	4,7	5,1	5,2	4,7	0,1 %
Rumunia	17,2	13,3	13,6	13,9	13,5	0,4 %
Federacja Rosyjska	352,8	389,6	414,1	424,6	416,2	12,5 %
Słowacja	6,4	4,9	5,6	5,2	6,0	0,2 %
Hiszpania	15,0	34,6	34,6	32,2	31,4	0,9 %
Szwecja	0,8	1,1	1,6	1,3	1,1	0,05 %
Szwajcaria	2,7	3,0	3,3	3,0	3,2	0,1 %
Turcja	12,4	35,7	39,0	45,7	46,3	1,4 %
Turkmenistan	11,0	19,9	22,6	25,0	23,3	0,7 %
Ukraina	70,9	47,0	52,1	53,7	49,6	1,5 %
Zjednoczone Królestwo	93,6	91,2	99,2	82,8	78,3	2,4 %
Uzbekistan	47,8	43,5	45,5	49,1	47,9	1,4 %
Pozostałe kraje Europy i Eurazji	13,4	14,0	15,1	15,7	16,1	0,5 %
Bliski Wschód razem	181	345	377	395	412	12,4 %
Afryka razem	52	100	108	114	123	3,7 %
Azja Pacyficzna razem	270	497	560	594	625	18,8 %
Świat razem	2320	2944	3176	3232	3314	100,0 %

Różnica pomiędzy globalnymi danymi dotyczącymi zużycia i produkcji wynika ze zróżnicowania zapasów w magazynach surowców

Źródło: [277, BP 2013]

Tabela 1.6: Moc produkcyjna UE+ w zakresie rafinacji ropy naftowej

Kraj	Ładunek w Mm ³ /r								
	Liczba rafinerii ropy naftowej	Ropa	Destylacja próżniowa	Koksowanie	Przetwarzanie termiczne	Krakowanie katalityczne	Reforming katalityczny	Hydrokraking katalityczny	Uwodornienie katalityczne
Austria	1	12,1	3,8		1,0	1,5	1,9		8,1
Belgia	4	42,9	14,5		1,7	7,8	6,1		39,9
Bułgaria	1	6,7	2,9		1,2	1,4	0,2		3,7
Cypr	0								
Czechy	4	10,6	4,6		1,0		1,6	2,0	6,0
Dania	2	10,1	1,3		3,7		1,3		2,5
Estonia	0								
Finlandia	2	15,1	8,5		2,0	3,3	2,9	5,2	17,3
Francja	11	86,9	35,1		6,8	18,1	12,7	4,2	68,4
Niemcy	13	140,3	63,6	6,1	14,4	20,3	23,5	11,8	116,74
Grecja	4	24,5	8,8		2,8	4,4	2,9	2,5	21,0
Węgry	1	9,3	4,5	1,0	0,8	1,4	1,7		7,0
Irlandia	1	4,1					0,6		2,6
Włochy	15	135,6	47,3	2,6	26,0	18,7	16,7	17,6	72,58
Łotwa	0								
Litwa	1	11,0	5,2		1,7	2,5	2,7		8,9
Luksemburg	0								
Malta	0								
Holandia	5	68,9	40,8	2,4	5,3	5,9	8,6	11,5	59,0
Polska	5	28,6	15,4			1,9	3,9	8,5	15,1
Portugalia	2	17,7	5,1		2,1	2,4	2,9	0,5	11,7
Rumunia	9	31,2	15,9	4,0	2,2	6,4	3,6	0,1	13,8
Słowacja	1	6,7	3,2			1,0	1,2	2,4	5,1
Słowenia	0	0,8							
Hiszpania	10	73,8	24,0	3,5	8,7	11,1	11,4	7,6	47,9
Szwecja	5	25,4	7,9		3,9	1,7	4,1	2,8	15,6
Zjednoczone Królestwo	9	102,5	50,3	3,7	6,2	25,8	19,7	2,1	73,8
UE-27	106	864,8	362,6	23,4	91,5	135,4	130,2	78,9	616,7
% globalnej mocy prod.	17 %	17 %	21 %	9 %	41 %	16 %	20 %	25 %	23 %
Chorwacja	2	14,5	5,1	0,3	1,4	3,0	2,9	0,7	4,0
FYROM	1	2,9					0,6		1,3
Norwegia	2	18,5		1,4	1,9	2,8	2,0		7,3
Szwajcaria	2	4,2				1,2	0,7		1,9
Turcja	6	41,4	11,7		1,4	1,7	3,8	3,1	15,4
UE+	119	946,4	379,3	25,1	96,0	144,1	140,3	82,7	646,5
% globalnych mocy prod.	19 %	19 %	22 %	9 %	44 %	17 %	21 %	26 %	24 %

Rozdział 1

Moc produkcyjna Mm ³ /r (za wyjątkiem jednostek wymienionych osobno)										
Kraj	Alkilacja	Polimeryzacja, dimeryzacja	Związki aromatyczne	Izomeryzacja	Prod. oleju bazowego	Eteryfikacja	Wodór (MNm ³ /d)	Koks (t/d)	Siarka (t/d)	Asfalt
Austria				0,84		0,09			180	0,09
Belgia	1,02					0,22	2,79		971	1,54
Bułgaria	0,15		0,12			0,05	0,29		63	0,09
Czechy			0,04	0,42	0,13	0,13	3,17		144	0,63
Dania				0,37						0,46
Finlandia	0,45	0,03			0,31	0,33	4,53		540	0,39
Francja	1,55	0,17	0,17	2,81	1,72	0,27	3,45		1362	1,47
Niemcy	1,79	0,48	4,17	5,47	0,83	0,76	21,86	3813	2914	3,52
Grecja	0,14	0,10	0,53	1,37	0,20	0,23	0,67		519	0,98
Węgry	0,19		0,70	0,20	0,35	0,07	2,16	600	226	0,37
Irlandia				0,44			0,29		4	
Włochy	2,34	0,09	0,78	6,51	1,39	0,68	8,65	2046	1776	0,91
Litwa		0,42		1,10		0,16	0,71		320	
Holandia	0,9		4,00	0,51	0,67	0,16	10,16		1726	0,62
Polska	0,20		0,60	1,35	1,03	0,15	4,73		560	1,94
Portugalia	0,31		1,00				2,42		252	
Rumunia	0,13		0,45	0,22	0,60	0,08	0,51	2555	143	0,80
Słowacja	0,26		0,54	0,35	0,12	0,09	2,54		270	0,15
Słowenia										
Hiszpania	0,98		1,5	2,09	0,56	0,56	8,50	3565	1762	1,54
Szwecja		0,20		1,66			1,52		334	1,59
Zjednoczone Królestwo	5,35	0,79	0,85	6,99	1,39	0,23	3,60	2400	792	1,65
UE-27	16	2	15	33	9	4	83	14 979	14 858	19
% globalnej mocy prod.	13 %	20 %	19 %	34 %	20 %	38 %	21 %	7 %	18 %	18 %
Chorwacja			0,55	0,32	0,03			200	123	
FYROM				0,25						
Norwegia		0,64		0,22				610	20	
Szwajcaria		0,22		0,37			0,79			
Turcja				0,82	0,34		6,16	180	315	1,17
UE+	16	3	16	35	10	4	89	15 969	15 316	20
% globalnej mocy prod.	13 %	28 %	20 %	36 %	21 %	38 %	22 %	8 %	18 %	19 %
<p>Uwagi do Tabeli 1.6 (cz. 1):</p> <p>4 Destylacja próżniowa zaliczona do destylacji pierwotnej w niniejszym dokumencie.</p> <p>Przetwarzanie termiczne obejmuje kraking lekki (w niniejszym dokumencie) i termiczny (w LVOC BREF).</p> <p>6 Hydrokraking katalityczny, hydroweracja i uwodornienie zaliczono do procesów zużywających wodór.</p> <p>Uwagi do Tabeli 1.6 (cz. 2):</p> <p>Produkcja związków aromatycznych została włączona do LVOC BREF, mimo, że jedynie niektóre rafinerie ją posiadają.</p>										

1.2.4 Rynek produktów

1.2.4.1 Produkty ropopochodne

Rynek europejski charakteryzuje się rosnącym popytem na produkty petrochemiczne, naftowe i dieslowe, i malejącym zapotrzebowaniem na benzynę, lekki olej grzewczy i ciężki olej paliwowy. Coraz silniejsza konkurencja jest związana ze zwiększającym się potencjałem Bliskiego Wschodu i Azji.

W przypadku paliw samochodowych, a także pomimo postępującej modernizacji technicznej zakładów europejskich, która doprowadziła do produkcji (średnio) większej ilości średnich destylatów niż w pozostałych regionach na świecie za wyjątkiem Azji (patrz Tabela 1.7), rafinerie unijne wciąż nie produkują produktów wymaganych przez konsumentów z powodów konstrukcyjnych. Nie są w stanie zaspokoić bieżącego zapotrzebowania na paliwo diesla, za to w nadmiernych ilościach produkują benzynę. Z powodu korzystnego opodatkowania, udział floty dieslowskiej wzrósł z 23% w roku 1996 do 53% w roku 2006 i, zgodnie z prognozami, osiągnie 60 – 65% w ciągu kolejnych dziesięciu lat.

Tabela 1.7: Zużycie grup produktów w regionach w okresie 2002 – 2012

Zużycie produktów (tys. baryłek dziennie)	Destylaty lekkie		Destylaty średnie		Olej napędowy		Pozostałe	
	2002	2012	2002	2012	2002	2012	2002	2012
Ameryka Płn.	10514	10594	6654	6417	1187	635	5442	5394
(z której USA)	(9167)	(9221)	(5735)	(5281)	(686)	(343)	(4172)	(3976)
Ameryka Płd. i Śr.	1401	1898	1706	2535	752	678	1146	1422
Europa	4125	2976	6939	7389	1866	1063	3040	2724
Kraje byłego Związku Radzieckiego	1056	1352	1039	1453	635	418	863	1169
Bliski Wschód	1175	1886	1740	2753	1374	1916	1163	1799
Afryka	602	873	1135	1641	388	431	443	577
Azja Pacyficzna	6198	9281	8182	10487	3383	3633	4323	6379
(z której Chiny)	(1359)	(3182)	(1785)	(3741)	(783)	(820)	(1335)	(2477)
(z której Japonia)	(1728)	(1632)	(1944)	(1360)	(632)	(811)	(1053)	(911)
Świat	25071	28862	27395	32675	9854	8773	16421	19463

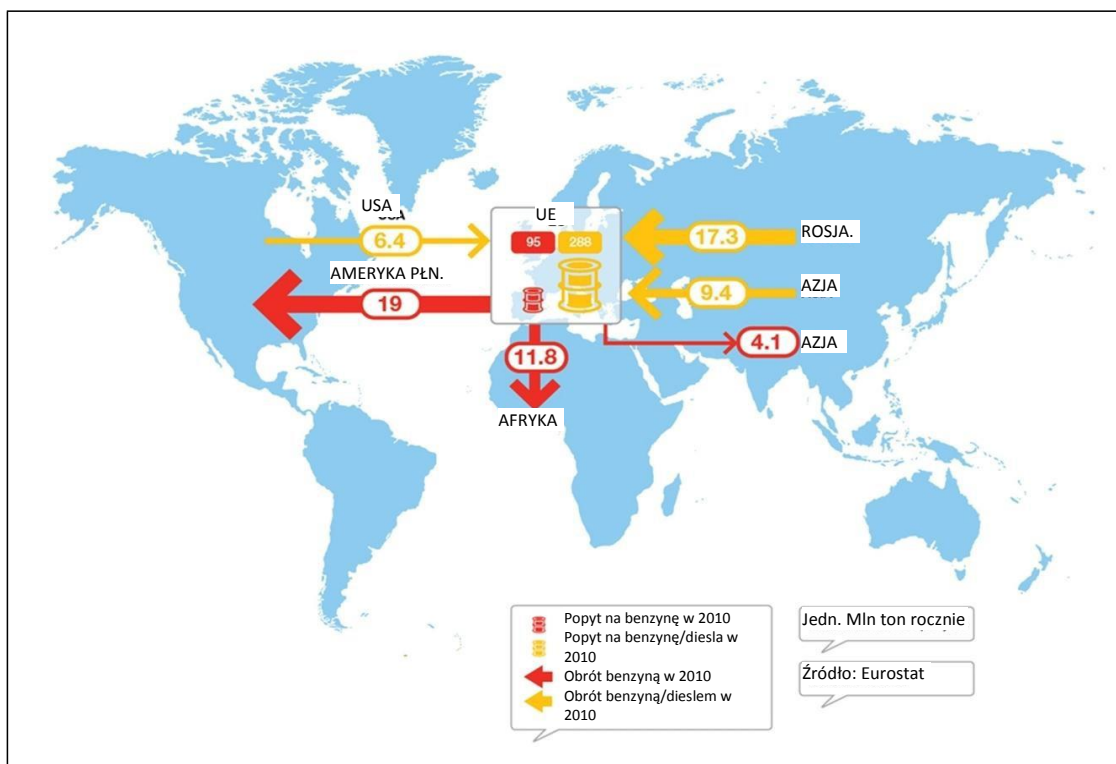
Destylaty lekkie: przemysł lotniczy, benzyna silnikowa i LDF.
Destylaty średnie: paliwo lotnicze i grzewcze, gaz i olej napędowy.
Olej paliwowy: bunkry morskie i ropa stosowana bezpośrednio jako paliwo.
Inne: gaz rafineryjny, gaz LPG, rozpuszczalniki, koks naftowy, smary, asfalt, wosk i inne produkty rafinowane oraz paliwo i odpady rafineryjne.

Źródło: [277, BP 2013]

Zgodnie z dokumentem Komisji [72, COM 2010], ewolucja zapotrzebowania na produkty ropopochodne w UE w latach 1990 – 2008 kształtowała się następująco:

- udział paliwa lotniczego i benzyny wzrósł z 5,5 % do 9,4 %;
- udział oleju gazowego (w tym oleju napędowego, nie grzewczego), wzrósł z 17,7 % do 31%;
- udział benzyny spadł z 22,7 % do 16,1 %;
- udział ciężkiego oleju paliwowego spadł z 16,3 % do 6,4 %.

Na chwilę sporządzania dokumentu, lukę pomiędzy produkcją a zużyciem w UE wypełnia handel międzynarodowy produktami rafinowanymi. UE importuje olej napędowy (głównie z Federacji Rosyjskiej) i eksportuje benzynę (głównie do USA, w mniejszym zakresie do Afryki i Bliskiego Wschodu). Jak wynika z Rys. 16. unijny rynek importu-eksportu znajdował się w roku 2005 w stanie względnej równowagi.



Rys. 1.6: Obrót benzyną i olejem napędowym do i z UE

Stany Zjednoczone, kraje Bliskiego Wschodu i azjatyckie zaczęły zwiększać swój potencjał rafinacyjny. Podobnie, na rynku eksportu oleju napędowego coraz bardziej liczy się Ameryka Północna. W Tabeli 1.8 przedstawiono całkowite wielkości importu i eksportu produktów ropopochodnych na rok 2009 z podziałem na regiony.

Tabela 1.8: Globalny import/eksport produktów (2009 – 2012)

Import/eksport produktów ropopochodnych Mln ton rocznie	2009		2012	
	Import produktów	Eksport produktów	Import produktów	Eksport produktów
USA	122,0	89,5	100,5	127,5
Kanada	15,3	25,7	10,1	29,7
Meksyk	21,0	8,0	27,9	3,7
Ameryka Płd. i Śr.	41,3	54,4	67,7	33,1
Europa	152,0	72,9	142,8	85,9
Kraje byłego Związku Radzieckiego	3,2	105,1	5,5	122,2
Bliski Wschód	10,5	91,6	26,8	98,5
Afryka Płn.	10,0	25,3	15,0	22,3
Afryka Zachodnia	12,1	5,3	11,4	11,3
Afryka Wsch. i Płd.	5,7	0,3	12,5	0,7
Australazja	17,1	2,0	18,2	7,9
Chiny	49,8	29,4	83,0	25,8
Indie	10,4	35,4	15,5	64,7
Japonia	35,3	16,5	48,2	10,6
Singapur	79,8	72,0	96,7	71,0
Pozostałe kraje Azji Pacyficznej	127,6	59,9	120,2	87,0
Świat razem	714		802	
Uwaga: Bunkry nie wchodzą w skład eksportu, ruch wewnątrzobszarowy (np. pomiędzy krajami europejskimi) został wyłączony				
Źródło: [71, BP 2010], [277, BP 2013]				

W odniesieniu do jakości produktów rafinowanych, proces usuwania ołowiu z benzyny został zakończony. Nowe specyfikacje (patrz Tabela 1.9) dotyczą redukcji zawartości siarki we wszystkich paliwach samochodowych. Ponadto wymagane jest zmniejszenie zawartości związków aromatycznych, zwłaszcza benzen w benzynie, oraz WWA w oleju napędowym, oraz zwiększenie liczby cetanowej w oleju napędowym. Obecnie panujący trend zakłada bardziej restrykcyjne wymogi z zakresu środowiska dla wszystkich produktów rafineryjnych. Ponadto, poziom zakwaszenia w UE podniósł dodatkową kwestię i zwiększył nacisk na zawartość siarki w paliwach ciekłych, a co za tym idzie na zawartość siarki w paliwach stosowanych w rafineriach. Spełnienie wymogów nowych specyfikacji wymaga dodatkowych inwestycji, w szczególności w odsiarczanie, a także zwiększa presję restrukturyzacyjną w sektorze.

Tabela 1.9: Ewolucja specyfikacji produktów ropopochodnych

Produkt rafineryjny	Jednostka	Specyfikacja produktu	2000	2005	2009
		Przed rokiem 2000			
Benzyna					
Siarka	ppm	500 maks.	150 maks.	50 maks.	10 max
Ołów	g/l	0,15	0,005 max	10 max	10 max
Związki aromatyczne	% v/v	brak	42 maks.	35 maks.	35 maks.
Olefiny	% v/v	brak	18 maks.	18 maks.	18 maks.
Związki aromatyczne	% v/v		42 max	35 max	35 max
Benzen	% v/v	5 maks.	1,0 maks.	1,0 maks.	1,0 maks.
Parowanie w 100 °C (lato)	%	65/70 maks.	46 min.	46 min.	46 min.
Parowanie w 150 °C (zima)	%	brak	75 min.	75 min.	75 min.
RVP, lato	kPa	80	60 maks.	60 maks.	60 maks.
Tlen	%	2,5 maks.	2,7 maks.	2,7 maks.	3,7
Metanol	% v/v		3	3	3
Etanol	% v/v		5	5	10
Alkohol izopropylowy	% v/v		10	10	12
Alkohol ter-butylowy	% v/v		7	7	15
Alkohol izobutylowy	% v/v		10	10	15
Etery >C ₄	% v/v		15	15	22
Inne prod. utleniania	% v/v		10	10	15
Olej napędowy					
Siarka	ppm	500 maks.	350 maks.	50 maks.	10 max
Liczba cetanowa		49 min.	51 min.	51 min.	51 min.
Gęstość w 15°C	kg/m ³	860 maks.	845 maks.	845 maks.	845 maks.
Destylacja 95 % (v/v)	°C	370 maks.	360 maks.	360 maks.	360 maks.
WWA	% m/m	brak	11 maks.	11 maks.	8 maks.
FAME - EN 14078	% v/v	brak	brak	brak	7 maks.
Grzewczy olej gazowy					
Siarka	% m/m				2008
Ciężki olej paliwowy					
Siarka	% m/m			2003	
Paliwo bunkrowe w strefach kontroli emisji SO_x					
Siarka	% w/w			1	
				IMO - 2003	
				1,5	

Dyrektywa 2012/33/UE z dnia 21 listopada 2012 r. zmieniająca dyrektywę Rady 1999/32/WE w zakresie zawartości siarki w paliwach żeglugowych, wdraża bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące zawartości siarki w paliwach wykorzystywanych w transporcie morskim uzgodnione z Międzynarodową Organizacją Morską i przewidziane w zmienionym przewidzianych w Załączniku VI do konwencji MARPOL.

W szczególności, Dyrektywa wprowadza bardziej restrykcyjne limity zawartości siarki w paliwach żeglugowych:

- w Obszarach Kontroli Emisji SO_x (SECAs): 1 % na dzień 1 lipca, 2010 r. oraz 0,10 % na dzień 1 stycznia 2015 r.;
- w obszarach morskich poza obszarami SECA: 3,5 % na dzień 1 stycznia, 2012 r. oraz 0,50 % na dzień 1 stycznia 2020 lub 2025 r. (decyzja zostanie podjęta w roku 2018).

1.2.4.2 Gaz ziemny

W roku 2007, największym globalnym eksporterem gazu ziemnego była Rosja (ok. 200 mld m³/r), Kanada i Norwegia po ok. 87 mld m³/r. Pierwszy eksporter z państw UE-27, Holandia, uplasował się na 9. miejscu z wynikiem 30 mld m³/r.

Tabela 1.10 przedstawia wielkość importu gazu ziemnego z podziałem na regiony na rok 2009.

Tabela 1.10: Import gazu ziemnego w roku 2009

Import gazu ziemnego	Import rurociągami (mld m ³)	Import LNG	Import łącznie
Ameryka Płn.	122,49	17,33	139,82
Ameryka Płd. i Śr.	12,49	3,28	15,77
Europa i Eurazja	443,97	69,02	512,99
Austria	7,98	–	7,98
Belgia	15,01	6,53	21,54
Bułgaria	2,64	–	2,64
Chorwacja	1,20	–	1,20
Czechy	9,40	–	9,40
Estonia	0,71	–	0,71
Finlandia	4,10	–	4,10
Francja	35,99	13,07	49,06
Niemcy	88,82	–	88,82
Grecja	2,55	0,74	3,29
Węgry	8,10	–	8,10
Irlandia	5,08	–	5,08
Włochy	66,41	2,90	69,31
Łotwa	1,19	–	1,19
Litwa	2,77	–	2,77
Holandia	17,21	–	17,21
Polska	9,15	–	9,15
Portugalia	1,59	2,82	4,41
Rumunia	2,05	–	2,05
Słowacja	5,40	–	5,40
Słowenia	0,89	–	0,89
Hiszpania	8,99	27,01	36,00
Szwecja	1,31	–	1,31
Zjednoczone Królestwo	30,88	10,24	41,12
Pozostałe kraje Europy i Eurazja	114,55	5,71	120,26
Bliski Wschód	30,42	0,89	31,31
Afryka	5,25	–	5,25
Azja Pacyficzna	19,16	152,27	171,43
Razem	633,77	242,77	876,54

Źródło: BP Statistical Review Of World Energy 2010

Gaz niekonwencjonalny: zastosowanie odwiertów horyzontalnych w procesie szczelinowania hydraulicznego istotnie zwiększyło możliwości producentów w zakresie uzyskiwania gazu ziemnego

z formacji geologicznych o niskiej przepuszczalności, w szczególności formacji łupkowych. Zastosowanie technik szczelinowania do zwiększenia produkcji ropy naftowej i gazu zaczęło się upowszechniać w latach pięćdziesiątych, a pierwsze eksperymenty przeprowadzono już w XIX w.

Gas łupkowy (patrz definicja poniżej) stał się prawdziwym punktem przełomowym na rynku gazu ziemnego. Zwiększenie produkcji suchego gazu łupkowego w Stanach Zjednoczonych z 11 mld m³ w roku 2000 do 136 mld m³ w roku 2011 przekłada się na 23% produkcji gazu suchego w USA. Rezerwy mokrego gazu łupkowego wzrosły do ok. 1 700 mld m³ na koniec roku 2009, kiedy to stanowiły ok. 21% ogólnych zasobów gazu ziemnego USA i uplasowały się na najwyższym poziomie od roku 1971.

Dodatkowo zidentyfikowanych zasobów gazu łupkowego do innych zasobów gazu zwiększa całkowite odzyskiwalne technicznie zasoby gazu na świecie o ponad 40%, tj. do 6400 mld m³.

Gaz łupkowy jest ekstrahowany technikami szczelinowania obejmującymi wtryskiwanie pod wysokim ciśnieniem wody, piaski i dodatków chemicznych. Technika ta wymaga zwrócenia szczególnej uwagi na kwestię oddziaływania na środowisko.

Poniżej przedstawiono wybrane, przydatne definicje dotyczące nowych technik:

- Gaz łupkowy – gaz ziemny występujący w mikroskopijnych porach skalnych lub związany w materii organicznej w skałach składających się przeważnie z glin i ilów.
- Gaz zamknięty – gaz ziemny związany w mikroskopijnych porach skalnych w nieprzepuszczalnych formacjach podziemnych, takich jak piaskowce, ilowce lub wapienie.
- Gaz głębinowy – niekonwencjonalny gaz ziemny zamknięty w głęboko zalegających formacjach geologicznych.
- Metan pokładów węgla (CBM) – gaz ziemny występujący w naturalnych pęknięciach lub związanych z węglem. Ciekły niskociśnieniowy gaz słodki, wykorzystywany jako paliwo do grzejników, pieców i systemów grzewczych.

Wiodące średnie przedsiębiorstwa w sektorze wydobycia gazu łupkowego: Chesapeake, Exco, XTO Energy, Atlas, Encana lub Duvenay.

Tabela 1.11: Prognozowane techniczne odzyskiwalne zasoby gazu łupkowego w 32 krajach

Kraj	Prognozowane technicznie odzyskiwalne rezerwy (mld m ³)
Chiny	36 104
Stany Zjednoczone	24 409
Argentyna	21 917
Meksyk	19 284
Afryka Południowa	13 734
Australia	11 214
Kanada	10 987
Libia	8 212
Algieria	6 541
Brazylia	6 400
<i>Polska</i>	5 295
<i>Francja</i>	5 097
Norwegia	2 350
Chile	1 812
Indie	1 784
Paragwaj	1 756
Pakistan	1 444
Boliwia	1 359
Ukraina	1 189
<i>Szwecja</i>	1 161
<i>Dania</i>	651
Urugwaj	595
<i>Zjednoczone Królestwo</i>	566
Kolumbia	538
Tunezja	510
<i>Holandia</i>	481
Turcja	425
Maroko	311
Wenezuela	311
<i>Niemcy</i>	227
Zachodnia Sahara	198
<i>Litwa</i>	113
Razem	186 977
Uwaga: kursywa: kraje UE-27	
Źródło [73, US DOE 2011]	

1.3 Rafinerie w Europie

1.3.1 Rafinerie ropy naftowej

Na dzień opracowywania niniejszego dokumentu (2013), w krajach UE+ operuje ok. 120 rafinerii ropy naftowej, z których ok. 10 to rafinerie specjalistyczne wytwarzający głównie oleje smarowe lub asfalt.

Rys. 1.7 oraz powiązana Tabela przedstawiają dystrybucję rafinerii w Europie z podziałem na poszczególne kraje. Jak pokazano na mapie, rafinerie znajdują się przede wszystkim na obszarach nadmorskich lub w pobliżu dużych rzek, aby zapewnić sobie duże ilości wody chłodzącej oraz łatwiejszego transport surowców i produktów drogą morską. Pewne obszary w Europie charakteryzują się wysokim zagęszczeniem rafinerii (np. Rotterdam w Holandii; Antwerpia w Belgii i Sycylia we Włoszech).

W wyniku nadpodaży w europejskim sektorze rafineryjnym, w przeciągu ostatnich 35 lat powstało niewiele nowych rafinerii. W rzeczywistości w tym okresie powstało jedynie 9% istniejących rafinerii, i tylko 2% przed rokiem 2000. 95% wybudowano przed rokiem 1981 a 44 % przed 1961 (patrz Tabela 1.12). Mimo że większość rafinerii przeszła modernizację i rozbudowę, ich ogólna struktura, a w szczególności takie elementy, jak systemy kanalizacyjne, pozostały w dużej mierze niezmiennione.

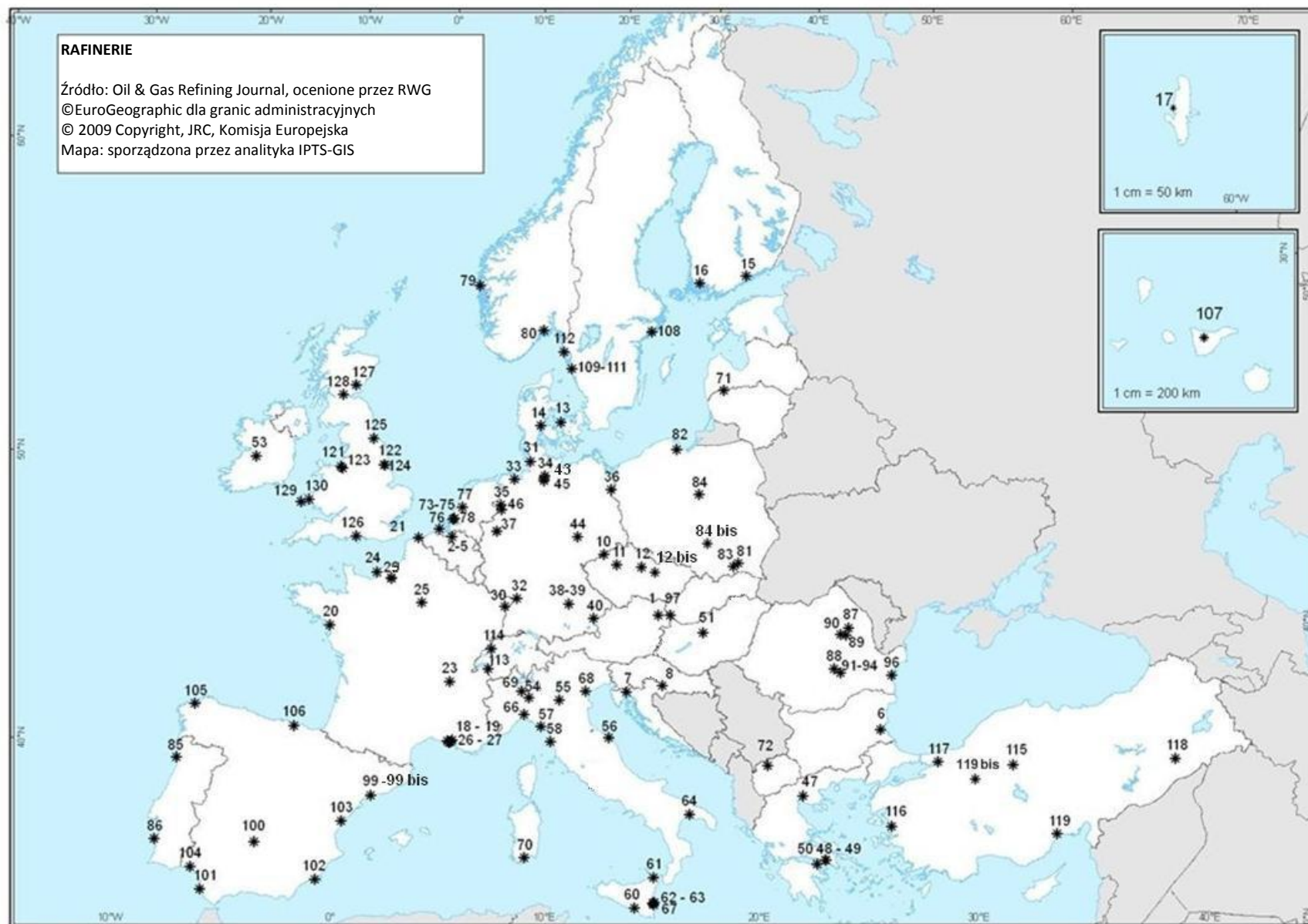
Tabela 1.12: Odsetek rafinerii zbudowanych w różnych okresach czasu w UE-27

Okres	Liczba wybudowanych rafinerii	Odsetek rafinerii wybudowanych w tym okresie czasu (%)	Odsetek łączny
Przed 1900	1	1	1
1900 – 1910	2	2	3
1911 – 1920	1	1	4
1921 – 1930	9	9	13
1931 – 1940	7	7	19
1941 – 1950	8	8	27
1951 – 1960	17	17	44
1961 – 1970	41	40	83
1971 – 1980	12	12	95
1981 – 1990	3	3	98
1991 - 2000	2	2	100
2000 - 2010	0	0	100
Razem	103 (*)		

(*) Rafineria na Martynice nie została uwzględniona w Tabeli. Niektóre rafinerie zostały ostatnio wyburzone.
Źródło: CONCAWE

1.3.2 Rafinerie gazowe

W Europie funkcjonuje siedemnaście lądowych rafinerii gazu ziemnego, z czego 3 w Holandii, 6 w Norwegii (w tym LNG) oraz 9 w Zjednoczonym Królestwie.



Rys. 1.7: Rozkład geograficzny rafinerii w Europie

ID	Kraj	Lokalizacja rafinerii	ID	Kraj	Lokalizacja rafinerii	ID	Kraj	Lokalizacja
1	Austria	Schwechat	51	Węgry	Szazhalombatta	97	Słowacja	Bratislava
2 – 5	Belgia	Antwerpia	53	Irlandia	Whitegate	99-99bis		Tarragona
6	Bulgaria	Burgas	54		Sannazzaro, Pavia	100		Puertollano, Ciudad Real
7	Chorwacja	Rijeka	55		Mantova	101		Cadiz
8		Sisak	56		Falconara, Marittima	102		Cartagena, Murcia
10	Czechy	Litvinov	57		Ravenna	103		Castellon de la Plana
11		Kralupy	58		Livorno	104		Huelva
12		Pardubice	60		Gela, Ragusa	105		La Coruña
12bis		Kolin	61		Milazzo, Messyna	106		Muskiz Vizcaya
13	Dania	Kalundborg	62		Priolo, Sycylia	107		Tenerife
14		Fredericia	63	Włochy	Augusta, Syrakuzy	108		Nynashamn
15	Finlandia	Porvoo	64		Taranto	109 – 111	Szwecja	Gothenburg
16		Naantali	66		Busalla	112		Brofjorden - Lysekil
17	Francja	Fort-de-France	67		Melilli, Sicily	113	Szwajcaria	Collombey
18		Fos-sur-Mer	68		Porto Marghera	114		Cressier
19		Berre l'Étang *	69		S. Martino Di Trecate S.	115		Kirikkale
20		Donges	70		Sarroch	116		Aliaga - Izmir
21		Dunkierka				117		Izmit
23		Feyzin	71	Litwa	Mazeikiai	118		Batman, Siirt
24		Gonfreville L'orcher	72	FYROM	Skopje	119		Mersin
25		Grandpuits	73 – 75		Rotterdam	119 bis		Narli, Kahramanmaras
26		La Mede	76	The Holandia	Vlissingen	121		Eastham
27		Lavera	78		Pernis	122		South Killingholme
29		Port Jérôme	79	Norwegia	Mongstad	123		Stanlow
31	Niemcy	Heide	80		Slagen	124		South Killingholme
32		Karlsruhe	81		Jasło	126	Zjednoczone Królestwo	Fawley
34		Hamburg	82		Gdańsk	127		Dundee
35		Lingen	83		Gorlice	128		Grangemouth
36		Schwedt	84		Płock	129		Milford Haven
37		Gelsenkirchen	84 bis		Trzebina	130		Pembroke, Dyfed
38 - 39		Vohburg/Ingolstadt/Neustadt	85		Leca Da Palmeira Porto			
40		Burghausen	86		Sines			
43		Harburg	87		Bacau			
44		Leuna, Spergau	88		Campina			
45		Rheinland	89		Onesti, Bacau			
46		Salzbergen	90		Darmanesti			
47		Thessaloniki	91 – 94		Ploiesti			
48		Elefsis	96		Midia			
49		Aspropyrgos						
50		Ahghii Theodori						

Uwaga: **kursywa**: rafinerie produkujące oleje smarowe i asfalty
* Rafinerie modernizowane w roku 2013
Źródło: [132, O&Gas Journal 2011] ocenione przez TWG, 2013

1.3.3 Charakterystyka techniczna rafinerii w Europie

W porównaniu do innych części świata, parametry rafinacyjne rafinerii w Europie Zachodniej odzwierciedlają w pewnym stopniu ich dostosowanie techniczne do warunków lokalnych, opartych o destylaty średnie, w szczególności olej napędowy (diesel) i paliwo odrzutowe; charakteryzują się proporcjonalnie większym potencjałem w zakresie uwodornienia i hydrokrakingu i niższym w zakresie krakingu katalitycznego, niż w Ameryce Północnej. Jak pokazano w Tabeli 1.13, najbardziej kompleksowe rafinerie powstały w Ameryce Północnej, w wyniku czego produkują one trzy razy mniej pozostałości ciężkich, niż w Europie, a także sześć razy mniej niż w Federacji Rosyjskiej lub Afryce.

Tabela 1.13: Parametry rafinacyjne jako wartość procentowa destylacji ropy naftowej

Obszary	Kraking katalityczny	Reforming katalityczny	Hydrokraking katalityczny	Uwodornienie katalityczne
Afryka	6,5	14,7	1,9	28,0
Azja	11,9	8,7	3,3	38,5
Europa Wschodnia	9,0	14,5	3,1	41,6
Bliski Wschód	5,1	9,2	8,3	29,2
Ameryka Płn.	20,2	31,9	8,4	73,4
Ameryka Płd.	19,6	6,4	2,1	28,9
Europa Zachodnia	15,0	14,3	7,0	66,7
Źródło: [20, Gary i wsp.2007]				

Tabela 1.14 przedstawia procesy wykorzystywane w rafineriach ropy naftowej w każdym kraju. Jak widać, najczęstsze procesy to destylacja ropy i destylacja próżniowa, uwodornienie i reforming katalityczny, spotykane w rafineriach o najmniej skomplikowanej strukturze. Fakt, że liczba procesów uwodornienia hydrokatalitycznego jest wyższa od liczby rafinerii może być zaskakujący, ale wynika on z tego, że w każdej europejskiej rafinerii przeprowadza się więcej niż jeden takich procesów. Procesy najmniej powszechne w europejskich rafineriach obejmują koksowanie i polimeryzacja/dimeryzacja.

Niektóre z procesów rafinacyjnych poddano analizie w celu określenia rodzaju techniki lub technik stosowanych w ich realizacji. Przykładowo, proces alkilacji można prowadzić na dwa sposoby, tj. jako alkilację kwasu fluorowodorowego i kwasu siarkowego. W tym przypadku te dwie technologie są wobec siebie konkurencyjne. W innych przypadkach, np. uwodornienia, jedna technika nie wyklucza zastosowania drugiej. Jak wynika z Tabeli 1.14, w rafineriach europejskich niektóre procesy można uznać za dominujące. Do takich procesów należy koksowanie opóźnione, kraking lekki, fluidalny kraking katalityczny, alkilacja kwasu fluorowodorowego, izomeryzacja C₅ i C₆, produkcja MTBE oraz reforming parowy do produkcji wodoru. Procesy wykorzystujące różne techniki to reforming katalityczny, hydrowodoryfikacja katalityczna, uwodornienie katalityczne i odzysk wodoru.

Tabela 1.14: Liczba rodzajów procesów wg krajów

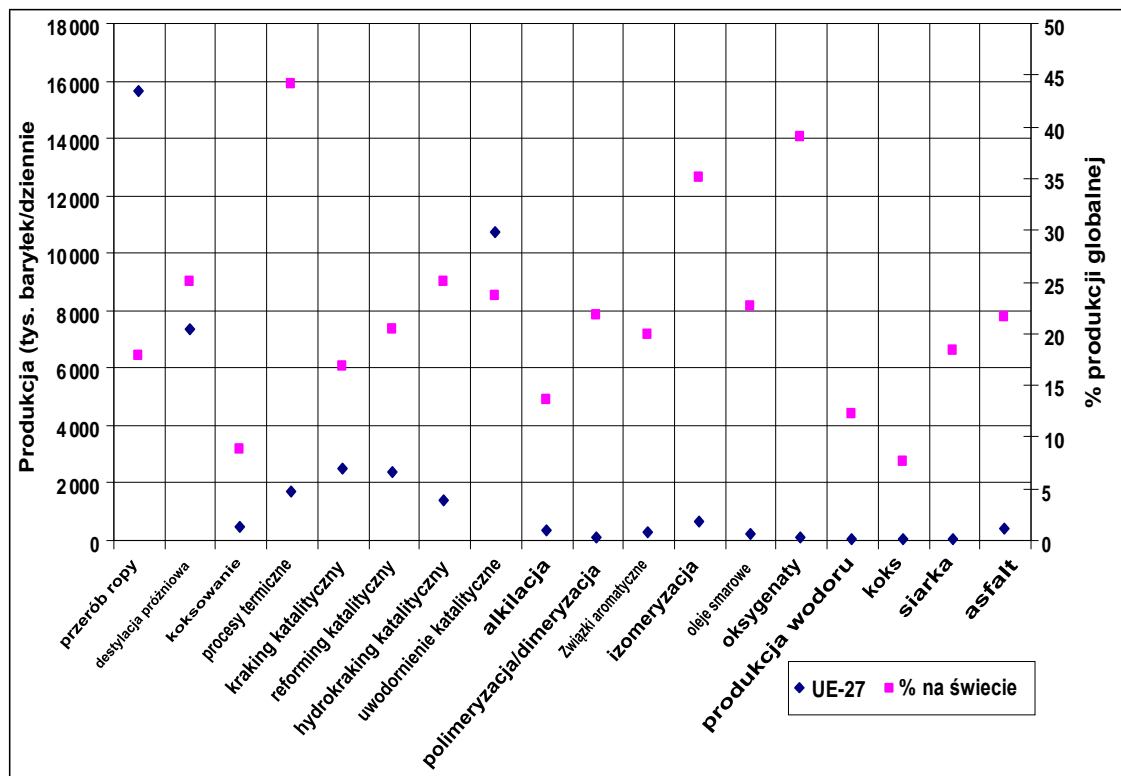
Proces		Liczba w UE-27	Liczba w UE	Mln baryłek/dziennie na świecie
1	Koksowanie fluidalne	2	2	
2	Koksowanie opóźnione	13	15	
3	Inne	1	1	
7	Koksowanie	16	16	4,61
1	Kraking termiczny	14	16	
2	Kraking lekki	52	57	
22	Procesy termiczne	66	66	3,82
1	Fluidalne	58	64	
1	Inne	3	4	
5	Kraking katalityczny	61	61	14,66
1	Semiregeneratywny	58	71	
2	Cykliczny	13	13	
3	Ciągły	34	36	
4	Inny	0	0	
6	Reforming katalityczny	105	105	11,51
1	Uszlachetnianie destylatów	24	27	
2	Uszlachetnianie pozostałości	6	7	
3	Produkcja olejów smarowych	5	5	
4	Inne	3	3	
c	Konwencjonalny	15	17	
m	Łagodny do umiarkowanego	8	8	
13	Hydrokraking katalityczny	38	38	5,41
1	Wstępna obróbka w j. reformingu katalitycznego	81	87	
2	Pozostałe odsiarczanie benzyny ciężkiej	26	26	
3	Saturacja związków aromatycznych w benzynie	11	11	
4	Odsiarczanie benzyny/paliwa odrzutowego	35	35	
5	Odsiarczanie oleju napędowego	65	70	
6	Saturacja związków aromatycznych w destylatach	3	3	
7	Inne destylaty	10	10	
8	Wstępna obróbka w j. krakingu katalitycznego	20	20	
9	Inne ciężkie GO	13	14	
10	Uwodornianie pozostałości	2	2	
11	Oczyszczanie olejów smarowych	15	15	
12	Wtórne uwodornianie benzyny FCC	19	20	
13	Inne	9	9	
13	Uwodornianie katalityczne	309	309	45,43

Rozdział 1

Proces		Liczba w UE-27	Liczba w UE	Mln baryłek/dziennie na świecie
19	Procesy przetwórstwa ropy naftowej	110	124	88,22
19	Procesy próżniowe	101	110	29,18
1	Kwasu siarkowego	7	7	
2	Kwasu hydrowodorowego	30	30	
2	Alkilacja	37	37	2,06
1	Poliimeryzacja	11	13	
2	Dimeryzacja	0	0	
18	Polimeryzacja / dimeryzacja	11	13	0,2
1	BTX	21	22	
2	Hydrodealkilacja	5	5	
3	Cykloheksan	5	5	
4	Kumen	3	3	
Związki aromatyczne		34	34	1,34
1	C ₄	8	8	
2	C ₅	8	8	
3	C ₅ i C ₆	124	131	
16	Izomeryzacja	140	140	1,7
1	MTBE	22	22	
2	ETBE	12	12	
3	TAME	4	4	
4	Inne	1	1	
11	Oksygenaty	39	39	0,19
1	Reforming parowy metanu	33	34	
2	Reforming parowy benzyny	9	11	
3	Utlenianie częściowy	5	5	
4	Adsorpcja zmiennościśnieniowa	22	25	
5	Kriogeniczne	7	7	
6	Membranowe	6	7	
7	Inne	2	2	
14	Produkcja wodoru	84	84	0,02
3	Smary	32	34	0,79
7	Koks	17	20	0,2
23	Siarka	77	83	0,08
4	Asfalt	57	63	1,77

Źródło: [70, Oil & Gas 2010]

Na Rys. 1.8, w wyniku analizy procesów, przedstawiono zakresy mocy produkcyjnej poszczególnych procesów stosowanych w rafineriach europejskich, zarówno w przeliczeniu na tys. baryłek oraz jako odsetek produkcji w rafineriach na całym świecie. Jak wynika z rysunku, przedziały są dość duże, co można wyjaśnić zróżnicowaniem rafinerii europejskich. Przykładowo, można zaobserwować duże różnice w produkcji jednostek przetwórstwa ropy naftowej lub uwodorniania katalitycznego. Mniejsze różnice występują w procesach koksowania i alkalizacji.



Rys. 1.8: Moc produkcyjna różnych procesów w rafineriach UE-27 (O&GJ 2011)

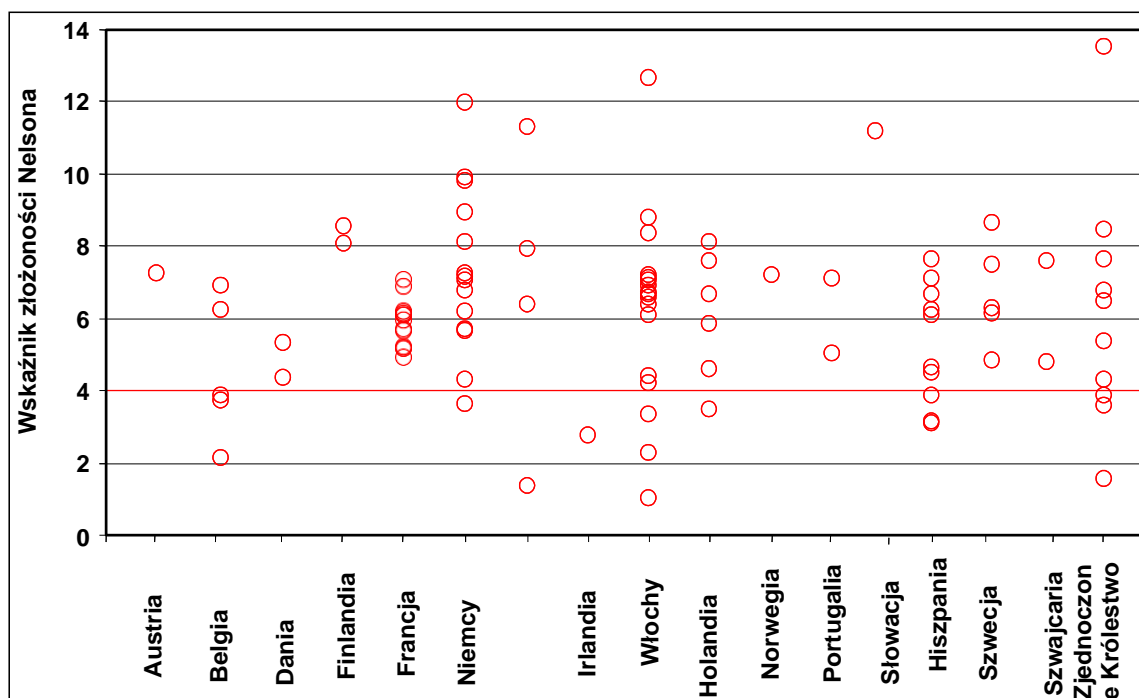
Istnieje wiele różnych podejść stosowanych do określania złożoności rafinerii. W niektórych badaniach przyjęło się rozróżnianie rafinerii wg złożoności konfiguracji (struktury) (patrz Załącznik 8.1). Do sporządzenia Rys. 1.9. wykorzystano wskaźnik złożoności Nelsona (NCI). Klasyfikacja ta ma na celu wyróżnienie 5 różnych konfiguracji. Ponadto, w branży stosowany jest wskaźnik EDC (Equivalent Distillation Capacity – równoważnej destylacji) wykorzystywany przez Solomon Associates.

Rys. 1.9 przedstawia różne stopnie złożoności rafinerii w Europie. Oś Y reprezentuje złożoność rafinerii obliczonych wg wskaźnika NCI [216, Johnston 1996]⁽²⁾. Oś X przedstawia różne kraje UE+. Jeżeli przedział na osi Y dla rafinerii w krajach UE+ podzieli się na cztery kategorie (poniżej 3,9, pomiędzy 3,9 i mniej niż 6,1, pomiędzy 6,1 i 8,4 oraz powyżej 8,4⁽³⁾), można zobaczyć, że 18% rafinerii należy do najniższej kategorii 30% do drugiej, 41% do trzeciej i 11% do grupy najbardziej złożonych rafinerii. W efekcie, 7 na 10 rafinerii w UE+ można uznać za rafinerie o średniej złożoności.

Pomijając pewną liczbę rafinerii typu hydroskimming, najczęściej spotykaną konfiguracją w krajach UE+ jest konfiguracja oparta o kraking katalityczny.

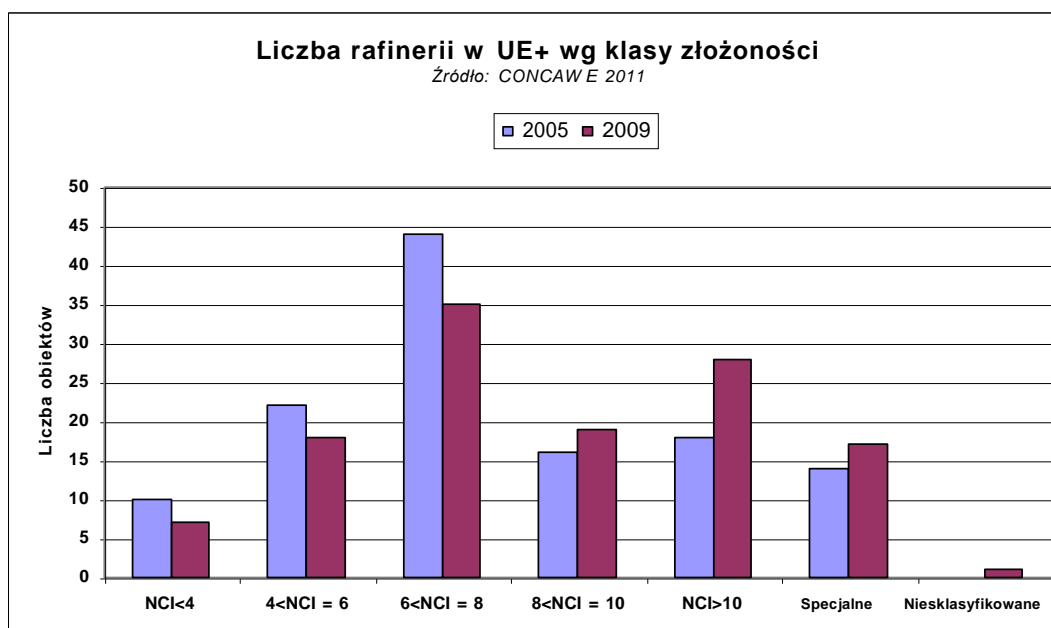
⁽²⁾ Nelson pracował system obliczania kosztu względnego komponentów rafinerii. Jest to czysty wskaźnik kosztowy określający koszty budowy danej rafinerii w oparciu o destylację ropy i potencjał modernizacyjny. Jednostka destylacji jest oznaczona wskaźnikiem 1. Wszystkie pozostałe jednostki są oznaczane wg kosztów.

⁽³⁾ Wartości graniczne kategorii obliczane jako średnie \pm odchylenie standardowe.



Rys. 1.9: Zróznicowanie wskaźnika złożoności Nelsona dla wybranych rafinerii europejskich wg krajów

Rys. 1.10 przedstawia rozkład rafinerii w krajach UE+ pod względem złożoności (NCI – wskaźnik złożoności Nelsona) na rok 2005 i 2009 [112, CONCAWE 2011].



Rys. 1.10: Rozkład rafinerii w krajach UE+ wg wskaźnika NCI

1.3.4 Zatrudnienie w europejskim sektorze rafineryjnym

Wg danych Eurostat (Produkcja rafinowanych produktów ropopochodnych – NACE wersja 2, gr. 19.2), w roku 2010, w europejskim sektorze rafineryjnym było zatrudnionych ok. 123 000 pracowników (w UE). Ponadto, można przyjąć, że ok. 400 000 - 600 000 miejsc pracy jest bezpośrednio powiązanych z unijnym sektorem rafinacyjnym. [72, COM 2010]

1.4 Główne aspekty środowiskowe związane z sektorem rafineryjnym

Rafinerie to obiekty przemysłowe zarządzające dużymi ilościami surowców i produktów, a także intensywni konsumenci energii i wody wykorzystywanych w procesach. Podczas rafinacji i składowania, rafinerie generują emisje do powietrza, wód i gleby. Obecnie, zarządzanie ochroną środowiska stało się jednym z najważniejszych elementów zarządzania rafineriami. W tej dobrze rozwiniętej gałęzi przemysłu programy ograniczające emisję zanieczyszczeń są prowadzone, w różnym zakresie, od dłuższego czasu. W wyniku powyższego obserwuje się zmniejszenie emisji generowanych przez rafinerie na tonę przetworzonej ropy, a także stałą tendencję spadkową w tym zakresie.

Należy pamiętać, w odniesieniu do jakości i ilości emisji z rafinerii, że w skali makro skład ropy naftowej jest przeważnie taki sam. Ponadto, rafinerie wykorzystują porównywalnie niewielką liczbę różnych rodzajów ropy. Przy przechodzeniu z jednego rodzaju ropy na drugi (w tym samym przedziale) nie obserwuje się zwykle dużych różnic w poziomie emisji. Skutkiem tego, rodzaj i ilość emisji z rafinerii do środowiska w normalnych warunkach eksploatacji jest dobrze znana. Od czasu do czasu jednak, przetwarzanie ropy nieznannej rafinerii może mieć nieprzewidziane skutki na efektywność procesów rafineryjnych i prowadzić do wzrostu emisji, w szczególności do wód, a w mniejszym stopniu do powietrza.

1.4.1 Emisje do powietrza

Wg dostępnych europejskich bilansów emisji [35, EEA 2009], rafinacja ropy odpowiada za znaczny odsetek emisji do powietrza z przemysłu. W przypadku tlenków siarki, udział ten wynosi aż ok. 7%, nawet na poziomie emisji ogólnej z całej działalności przemysłowej.

Tabela 1.15 przedstawia szacunkowy udział rafinerii ropy naftowej i gazu w emisji określonych zanieczyszczeń z roku 2007 i 2009 w UE

Tabela 1.15: Udział rafinacji ropy naftowej w emisjach do powietrza w krajach UE-27 (2007 – 2009)

Główne zanieczyszczenia	Ogólne emisje z działalności przemysłowej (kt)	Emisje z produkcji i wykorzystania energii ⁽¹⁾ (kt)	Emisja z rafinacji ropy naftowej w 2007 ⁽²⁾ (kt) (#obiektów)	Udział emisji z rafinacji ropy w produkcji i wykorzystaniu energii (%)	Udział wszystkich emisji z całej działalności przemysłowej (%)	Emisja z rafinacji ropy w 2009 ⁽²⁾ (kt) (#obiektów)
Gazy cieplarniane (równoważne CO ₂)	4 638 000	2 201 000	158 880 (105)	7.2	3.4	146 745 (100)
Tlenek węgla (CO)	27 921	4 634	58 (27)	1.3	0.2	55 (27)
Pyły zawieszane (PM ₁₀)	1 952	312	8 (44)	2.6	0.4	7 (40)
Drobne pyły zawieszane (PM _{2,5})	1 266	224	11	4.9	0.9	-
Tlenki azotu (NO _x)	10 939	3 991	193 (110)	4.8	1.8	162 (105)
Tlenki siarki (SO _x)	7 442	6 024	574 (111)	9.5	7.7	426 (103)
Lotne związki organiczne (NMVOC)	8 951	265	180 (98)	67.9	2.0	138 (93)

(1) Sektor obejmuje produkcję energii z paliw kopalnych na potrzeby zasilania w energię i ciepło oraz produkcji przemysłowej (Sektory NFR 1A1 i 1A2).
(2) Dane z Sektora NFR 1A1b.
Źródło: dane E-PRTR

Głównymi źródłami emisji tlenku i dwutlenku węgla, tlenków azotu (NO_x), pyłów zawieszonych i tlenków siarki (SO_x) do powietrza są elektrownie, kotłownie i ciepłownie.

Procesy rafineryjne wymagają wiele energii; zwykle ponad 60% emisji z rafinerii do powietrza jest związanych z produkcją energii do różnych procesów.

Udział w emisji mają także jednostki odsiarczania i pochodnie. Regeneracja katalizatorów i instalacje koksownicze powodują uwalnianie pyłów zawieszonych. Lotne związki organiczne (VOC) są uwalniane w procesach składowania, ładowania produktu i obróbki, systemów separacji ropy/wody oraz, w ramach emisji niezorganizowanych, z pochodni, zaworów, uszczelek i drenów. Inne emisje do powietrza to emisje H₂S, NH₃, BTX, CS₂, COS, HF i metali, jako składowych pyłów zawieszonych (V, Ni i in.). Tabela 1.16 przedstawia krótkie podsumowanie głównych substancji zanieczyszczających emitowanych przez typową rafinerię, wraz z głównymi źródłami emisji.

Tabela 1.16: Główne zanieczyszczenia powietrza wraz z głównymi źródłami emisji z rafinerii

Główne zanieczyszczenia powietrza	Główne źródła zanieczyszczeń
Dwutlenek węgla	Piece procesowe, kotły, turbiny gazowe Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny) Kotły CO Systemy pochodni Piece do spopielania Separacja CO ₂ w instalacjach LNG
Tlenek węgla	Piece procesowe i kotły Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny) Kotły CO Jednostki odsiarczania Systemy pochodni Piece do spopielania
Tlenki azotu (NO, NO ₂)	Piece procesowe, kotły, turbiny gazowe Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny) Kotły CO Instalacje do kalcynowania koksu Piece do spopielania Systemy pochodni
Dwutlenek węgla (N ₂ O)	Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny)
Pyły zawieszone (w tym metale)	Piece procesowe i kotły, w szczególności podczas palenia ciekłych paliw rafineryjnych Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny) Kotły CO Instalacje do koksowania Piece do spopielania
Tlenki siarki	Piece procesowe, kotły, turbiny gazowe Fluidyzowane regeneratory (kroking katalityczny) Kotły CO Instalacje do kalcynowania koksu Jednostki odsiarczania (SRU) Systemy pochodni Piece do spopielania
Lotne związki organiczne (VOC)	Instalacje do składowania i obróbki Jednostki separacji gazu Systemy separacji ropy i wody Emisje niezorganizowane (zawory, kołnierze, itp.) Wentylatory Systemy pochodni

Dwutlenek węgla (CO₂) jest gazem cieplarnianym przykuwającym największą u wagę w debacie dotyczącej globalnych zmian klimatycznych. Głównym źródłem emisji CO₂ jest produkcja energii. Od momentu pierwszego kryzysu naftowego w roku 1973, rafinerie rozpoczęły działania na rzecz zwiększenia efektywności energetycznej. Mimo środków mających na celu oszczędzanie energii, zapotrzebowanie energetyczne rafinerii rosło z powodu coraz bardziej restrykcyjnych specyfikacji produktowych oraz stopniowego odchodzenia od produkcji ciężkich olejów opałowych w stronę paliw transportowych. Konsumpcja paliwa wykorzystywanego do rafinacji benzyny wzrosła w państwach UE-27 o ok. 15% w latach 1990 – 2007, co jest trzecim największym wzrostem zużycia zasobów w tym okresie, zaraz po transporcie drogowym, energii elektrycznej i produkcji ciepła. Nawet jeżeli wykorzystanie paliw gazowych podwoiło się licząc od roku 1990, na rok 2007 paliwa ciekłe nadal stanowiły ponad 90% wszystkich stosowanych paliw. Państwami Członkowskim o najwyższej emisji CO₂ z sektora rafineryjnego w całkowitej emisji gazów cieplarnianych są Holandia i Włochy (odpowiednio 5% i 4,5% emisji).

Tlenek węgla (CO) pojawia się zawsze jako produkt pośredni procesu spalania, w szczególności w warunkach spalania podstechiometrycznego. Znaczenie emisji CO z rafinerii nie niższe od emisji CO₂.

Tlenki azotu (NO_x), emitowane do powietrza, mogą łączyć się z wodą i przyczyniać się do powstawania „kwaśnych deszczy”. Ponadto, NO_x w połączeniu z lotnymi związkami organicznymi i światłem słonecznym prowadzi do powstania ozonu troposferycznego. Źródłem NO_x są głównie procesy spalania; podczas spalania paliw, azot (pochodzący głównie z powietrza) przekształca się w NO₂ i NO, przy czym ważną rolę odgrywają warunki spalania. N₂O (gaz rozweselający) jest silnym gazem cieplarnianym niszczącym ozon stratosferyczny.

Emisja cząstek stałych (PM) zyskała na znaczeniu z uwagi na potencjalne niepożądane skutki zdrowotne, w szczególności pyłów zawieszonych o średnicy <10 μm (PM₁₀ - EN12341) oraz <2,5 μm (PM_{2,5} - EN14907). Emisje cząstek stałych są efektem spalania olejów paliwowych, zwłaszcza w warunkach spalania suboptymalnego. Innym znaczącym źródłem jest kraking katalityczny. Zawartość cząstek stałych w związkach niebezpiecznych (np. metalach ciężkich i WWA) ma kluczowe znaczenie dla procesu rafinacji.

Tlenki siarki (SO_x) emitowane do powietrza mogą łączyć się z wodą i przyczyniać się do powstawania „kwaśnych deszczy”. Głównym źródłem SO_x jest produkcja energii; podczas spalania, paliwo jest przekształcane w mieszaninę SO₂ i SO₃. Innym źródłem, zwykle mniejszym, jest gaz odlotowy z jednostek odsiarczania. Istnieje bezpośredni związek pomiędzy siarką we wsadzie do procesów spalania i tlenkami siarki w gazach odlotowych. Ogólnie rzecz ujmując, zawartość siarki w puli paliwa rafineryjnego jest wypadkową wymaganej energii, rodzaju przetwarzanej ropy, pułapu emisji oraz optymalizacji ekonomicznej.

Lotne związki organiczne (VOC), jak wspomniano powyżej, mogą reagować z NO_x w obecności światła słonecznego i tworzyć azot troposferyczny. Ponadto, emisja VOC może powodować powstawanie odorów, co z kolei przekłada się na skargi mieszkańców. Źródłem emisji VOC jest parowanie i wyciek frakcji węglowodorowych potencjalnie związanych z rafinacją, np. emisje niezorganizowane z instalacji ciśnieniowych w jednostkach przetwarzania, magazynowania i strat przy dystrybucji, a także parowania z oczyszczania ścieków. Węglowodory mogą być również emitowane w nieoptymalnych warunkach spalania, ale jedynie w niewielkiej ilości.

1.4.2 Emisje do wód

Rafinerie ropy naftowej zużywają wodę w trybie ciągłym w celu zapewnienia odpowiedniego bilansu wody w systemach zasilania w parę, wodę chłodzącą, użytkową oraz pożarową. Woda jest także zużywana do procesów i konserwacji.

Straty z systemów pary i wody chłodzącej obejmują, m.in.:

- oczyszczanie kondensatów;
- zużytą parę wodną;
- parowanie;
- przepływ wody chłodzącej i wycieki z systemów.

Straty z systemów wody pożarowej mogą obejmować planowane cykle oczyszczania w ramach konserwacji, wodę stosowaną do testów oraz/lub stosowania sprzętu przeciwpożarowego, a także wycieki z systemów. Część pary zużywanej w systemach przetwarzania wchodzi w bezpośredni kontakt z różnymi frakcjami węglowodorów i innych substancji. Kondensaty powstałe z takich procesów są oddzielane i ekstrahowane z systemu przetwarzania. Kondensaty mogą być gromadzone i przetwarzane w instalacjach oczyszczania pary w celu oddzielenia i ekstrakcji siarkowodoru (H_2S) i amoniaku (NH_3) z wody. Oczyszczoną wodę można następnie wykorzystać do innych procesów rafinacji, takich jak odsalanie ropy lub zmywanie wodą instalacji przetwórczych.

Woda stosowana do celów procesowych, takich jak odsalanie ropy naftowej lub zmywanie wodą, może wejść w bezpośredni kontakt z ropą lub innymi frakcjami węglowodorów lub substancji. Woda do zmywania oraz/lub para stosowana do systemów oczyszczania i splukiwania w konserwacji może tworzyć ścieki mające bezpośredni kontakt z substancjami.

Inne źródła ścieków obejmują, między innymi:

- wodę oddzielną i usuwaną z ropy naftowej, półproduktów i zbiorników produktów;
- wodę deszczową, użytkową, kondensaty pary oraz/lub wodę pożarową wchodzącą w kontakt z ropą naftową, półproduktami, produktami, dodatkami, substancjami chemicznymi oraz/lub olejami smarowymi w obszarze odprowadzania;
- wodę pochodzącą z zbiorników balastowych statków wyładujących lub ładujących materiały ropopochodne;
- standardowe lub specjalne czynności separacji odpadów stałych i ciekłych;
- standardowe lub specjalne czynności z zakresu ekstrakcji wód gruntowych;
- wodę z okresowych testów zbiorników i rurociągów oraz pasywacji metali;
- wodę sanitarną.

Wody deszczowe na obiekcie mogą mieć kontakt z ropą naftową i różnymi frakcjami węglowodorów i substancji po przedostaniu się do zbiorników, systemów wtórnego zabezpieczenia, obszarów wyładunku/załadunku dla pojazdów ciężarowych, kolejowych i statków, obszarów produkcyjnych ze sprzętem zawierającym te substancje i obszarów konserwacji.

Wody deszczowe w obszarach nieprocesowych obiektu są obarczone względnie niskim ryzykiem kontaktu z materiałami i substancjami i dlatego ich oczyszczanie przed zrzutem do środowiska jest często zbędne.

W związku z powyższym, rafinerie generują szereg strumieni ścieków zawierających substancje rozpuszczalne i nierozpuszczalne o statusie zanieczyszczeń po uwolnieniu do środowiska.

Techniki oczyszczania ścieków stosowane w rafineriach mają zatem na celu kontrolę ilości tych zanieczyszczeń. Techniki oczyszczania są zwykle ukierunkowane na redukcję ilości zanieczyszczeń oraz zapotrzebowania ścieków na tlen przed ich zrzutem do środowiska.

Główne parametry substancji zanieczyszczających obejmują:

- całkowitą zawartość węglowodorów (THC);
- wskaźnik całkowitej zawartości węglowodorów ropopochodnych (wskaźnik TPH i)
- biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BOD);
- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (COD) lub całkowity węgiel organiczny (TOC);
- azot amoniakalny, azot całkowity;

- zawiesina ogólna (TSS);
- całkowita zawartość metali.

Pozostałe parametry substancji zanieczyszczających obejmują:

- cyjanki;
- fluorki, fenole;
- fosforany;
- metale, takie jak Cd, Ni, Hg, Pb i wanad;
- benzen;
- toluen, etylobenzen i ksylen (TEX);
- siarczki i inne mikrozanieczyszczenia.

Tabela 1.17 przedstawia podsumowanie wybranych zanieczyszczeń wód i ich źródeł w rafinerii.

Tabela 1.17: Główne zanieczyszczenia wód (parametry) wytwarzane w rafineriach

Zanieczyszczeni wód	Źródło
Oleje	Jednostki destylacji, uwodornienie, kraking lekki, Kraking katalityczny, hydrokraking, olej smarowy, zużyta sól kaustyczna,
H ₂ S (RSH)	Jednostki destylacji, uwodornienie, kraking lekki, kraking katalityczny, hydrokraking, olej smarowy, zużyta sól kaustyczna
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Jednostki destylacji, uwodornienie, kraking lekki, kraking katalityczny, hydrokraking, olej smarowy, bloki sanitarne
Fenole	Jednostki destylacji, kraking lekki, kraking katalityczny, zużyta sól kaustyczna, woda balastowa
Organiczne substancje chemiczne (BOD, COD, TOC) CN ⁻ , (CNS ⁻)	Jednostki destylacji, uwodornienie, kraking lekki, Kraking katalityczny, hydrokraking, olej smarowy, zużyta sól kaustyczna, woda balastowa, media (kanalizacja deszczowa), bloki sanitarne Kraking lekki, Kraking katalityczny, zużyta sól kaustyczna, woda
TSS	Jednostki destylacji, kraking lekki, Kraking katalityczny, zużyta sól kaustyczna, woda balastowa, bloki sanitarne
Związki amin	Usuwanie CO ₂ w rafineriach LNG

Źródło: [166, CONCAWE 1999]

Techniki oczyszczania ścieków rafineryjnych są dobrze rozwiniętymi technikami ukierunkowanymi na zapobieganie i redukcję zanieczyszczonych strumieni ścieków kierowanych do jednostek oczyszczania końcowego.

Tabela 1.18: Zmiany wielkości wybranych zanieczyszczeń wód uwalnianych z rafinerii

Dane E-PRTR	Liczba ton/rok	Liczba obiektów	Liczba ton/rok	Liczba obiektów	Liczba ton/rok	Liczba obiektów
	2004		2007		2009	
TOC	6475	42	7951	42	6074	41
Fenole	45	56	59	59	42	59
Azot całkowity	2769	25	2245	20	2103	21
Fosfor całkowity	133	10	201	12	99	11

Źródło: [74, EEA 2010]

1.4.3 Wytwarzanie odpadów

Ilość odpadów generowanych przez rafinerie jest niewielka w porównaniu z ilością surowców i produktów. W Tabeli 1.20 pokazano rodzaje wytwarzanych odpadów i ich strumienie zgodnie z Europejskim Rejestrem Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR).

Odpady z rafinerii ropy naftowej zwykle dzielą się na trzy kategorie:

- osady ściekowe, zarówno z przerobu ropy (np. z dna zbiorników) i nie pochodzące z przerobu ropy (np. z oczyszczalni ścieków);
- inne odpady rafineryjne, w tym różne odpady płynne, półpłynne lub stałe (np. zanieczyszczona gleba, zużyte katalizatory z procesów konwersji, odpady z przerobu ropy, popiół z pieców spopielenia, zużyta sól kaustyczna, zużyte materiały filtracyjne, substancje chemiczne, kwaśne smoły) i;
- odpady nierafineryjne, np. komunalne, rozbiórkowe lub budowlane.

Tabela 1.19 przedstawia podsumowanie głównych rodzajów odpadów stałych wytwarzanych w rafineriach wraz z ich źródłami.

Tabela 1.19: Główne rodzaje odpadów stałych wytwarzanych w rafineriach

Rodzaj odpadów	Kategoria	Źródło
Materiały z przerobu ropy	Osady z przerobu ropy Materiały stałe	Dna zbiorników, osady z oczyszczania biologicznego, kolektora, oczyszczania ścieków, zanieczyszczonych gleb, odsalacza Zanieczyszczone gleby, olej reszkowy, glina (ceramika) filtracyjna, kwasy, smoła odpadowa, materiały filtracyjne, opakowania, izolacje, węgiel aktywny
Materiały nie pochodzące z przerobu ropy	Zużyte katalizatory (bez metali szlachetnych)	Katalizatory z jednostki FCC, hydroodsierczania, uwodornienia, katalizatory z jednostki polimeryzacji, katalizator z konwersji pozostałości
	Inne materiały	Żywice, osady z wody zasilającej kocioł, osuszacze i absorbenty, osady neutralne z jednostek alkilacji, odpady FGD
Bębny i kontenery		Metal, szkło, tworzywa sztuczne, farby
Odpady radioaktywne (jeśli stosowane)		Katalizatory, odpady laboratoryjne
Łuski		Łuski ołowiane/niełowiane, rdza
Gruz budowlany/rozbiórkowy		Złom, beton, asfalt, gleby, azbest, włókna mineralne, tworzywa sztuczne/drewno
Zużyte substancje chemiczne		Odpady laboratoryjne, sól kaustyczna, kwasy, dodatki, węglan sodu, rozpuszczalniki, MEA/DEA (mono/dietyloamina), TML/TEL (tetrametylołów/tetraetylołów)
Odpady piroforyczne		Łuski ze zbiorników / jednostek procesowych
Odpady mieszane		Odpady komunalne, zielone
Oleje odpadowe		Olej smarowy, oleje do obróbki metali, oleje transformatorowe, z odzysku, silnikowe
Źródło: [161, USAEPA 1995]		

Tabela 1.20: Sprawozdanie o wytwarzanych odpadach

Rodzaje odpadów	Strumień odpadów	2007		2009	
		Tys. ton/rok	Liczba obiektów	Tys. ton/rok	Liczba obiektów
Odpady niebezpieczne w kraju	Utylizacja	294	103	405	105
	Odzysk	306	98	372	103
Odpady niebezpieczne za granicą	Utylizacja	3	5	4	3
	Odzysk	34	30	19	23
Odpady inne niż niebezpieczne	Utylizacja	372	60	262	59
	Odzysk	538	61	500	64
RAZEM		1547		1562	

Źródło: dane E-PRTR i CONCAWE 2007-2009

Ropa zatrzymana w osadach i innych odpadach stanowi stratę produktową. Taka ropa jest odzyskiwana w miarę możliwości. Utylizacja odpadów zależy w dużym stopniu od składu odpadów oraz kondycji rafinerii. Z uwagi na wysokie koszty operacyjne utylizacji odpadów, największą wagę przykłada się do mechanizmów minimalizacji ich wytwarzania.

Tendencje w zakresie wytwarzania odpadów pokazują, że produkcja osadów pochodzących z ropy naftowej maleje, głównie z powodu środków zapobiegawczych, natomiast, w wyniku zintensyfikowanego oczyszczania biologicznego ścieków z rafinerii rośnie ilość osadów biologicznych. Tendencję wzrostową zauważa się także w zużyciu katalizatorów, głównie na skutek nowych instalacji do hydrokrakingu, uwodornienia i kolektorów pyłów z krakingu katalitycznego. W przypadku tych kategorii odpadów coraz częściej korzysta się z usług podwykonawców z zakresu gospodarki odpadami, polegających na utylizacji i oczyszczaniu odpadów poza terenem rafinerii.

1.4.4 Skażenie gleb i wód gruntowych oil

W większości rafinerii występują obszary skażone na skutek przedostania się produktu do otoczenia w przeszłości. Obecnie stosowane praktyki rafineryjne umożliwiają zapobieganie rozlewom i wyciekom produktu do gleb. W przeszłości, świadomość dotycząca potencjalnych ryzyk związanych z zanieczyszczeniem gruntów była niska. Obecne praktyki koncentrują się na zapobieganiu nowym wyciekom oraz remediacji (oczyszczaniu) lub kontroli remediacyjnej powstałych już skażeń. Jak wspomniano wcześniej, oczyszczanie gleb nie jest objęte zakresem niniejszego dokumentu.

Głównymi źródłami skażenia gleb i wód gruntowych przez ropę są zwykle miejsca w łańcuchu obróbki i przetwarzania ropy, w którym pojawia się możliwość przedostania się węglowodorów do gruntów. Takie miejsca są zwykle związane ze składowaniem, przesyłem i transportem węglowodorów lub też wód zawierających węglowodory. Pojawia się także prawdopodobieństwo skażenia przez inne substancje, takie jak skażone wody, katalizatory i odpady.

1.4.5 Pozostałe aspekty środowiskowe

Poza aspektami środowiskowymi omówionymi powyżej, kwestie związane z uciążliwością dla środowiska stały się przedmiotem rozmów i sporów z władzami lokalnymi i przedstawicielami społeczności lokalnych, tzw. rad sąsiedzkich, zwłaszcza w przypadku rafinerii zlokalizowanych w pobliżu obszarów mieszkalnych. Takie tematy jak hałas, oświetlenie, emisja dymu (pochodnie) i odorów, mające bezpośredni wpływ na mieszkańców, wzbudzają o wiele większe emocje w takich radach, niż ww. „główne” problemy związane z emisjami, które traktowano priorytetowo w przeszłości.

Pogorszenie warunków mieszkalnych z powodu światła (pochodnie) w nocy odnosi się szczególnie do rafinerii i zakładów petrochemicznych zlokalizowanych w pobliżu gęsto zaludnionych obszarów.

Mogą być także podnoszone kwestie związane ze wzrostem temperatury na skutek zrzutu wód chłodzących do morza lub rzek.

Kwestia zdrowia w miejscu pracy stanowi element procedur operacyjnych dotyczących bezpieczeństwa i ma na celu ochronę pracowników przed narażeniem na działanie materiałów toksycznych i zapewnienie im sprzętu i środków ochrony służących ich dobrostanowi oraz poczuciu bezpieczeństwa. Instrukcje, wymiana informacji oraz szkolenia personelu, dostępność środków ochrony osobistej oraz ściśle przestrzeganie rygorystycznych procedur operacyjnych przyczyniły się do istotnego i ciągłego spadku wypadkowości i incydentów związanych ze zdrowiem. Standardowe substancje zanieczyszczające i produkty stwarzające ryzyko dla zdrowia w rafineriach obejmują siarkowodór, BTEX (w tym benzen), amoniak, fenole, HF, NO_x i SO_x, większość w granicach maksymalnych dopuszczalnych stężeń.

Projekt instalacji rafineryjnych oraz systemów kontroli procesów musi obejmować przepisy bezpiecznego zamykania, generującego minimalną ilość emisji z jednostek. Podczas nieplanowanych przestojów, przepisy te powinny gwarantować odcięcie wsadu na skutek wstępnie zaprogramowanego, automatycznego uruchomienia się pomp, systemów zwalniania, oczyszczania, wygaszania pochodni i innego sprzętu. Przykładami takich sytuacji są awarie jednostek, sprzętu, pożary lub wybuchy. Sytuacje awaryjne prowadzące do bezpośredniego wycieku w poszczególnych częściach rafinerii, które nie są w pełni wykorzystywane, ani też w pełni zautomatyzowane, takie jak zerwania rurociągów i den zbiorników, należy rozwiązywać w drodze stosowania procedur awaryjnych. Procedury te powinny minimalizować i ograniczać wycieki i obejmować bezzwłoczne czyszczenie obszaru w celu ograniczenia wpływu awarii na środowisko.

2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

W niniejszym rozdziale opisano główne działania i procesy w sektorze rafinacji ropy naftowej i gazu ziemnego, w tym materiały i instalacje oraz procesy. Rozdział jest przeznaczony dla osób i podmiotów zainteresowanych uzyskaniem ogólnej wiedzy na temat procesów i działań w tych dwóch sektorach przemysłowych, a także zainteresowanych wzajemnymi powiązaniem pomiędzy procesami przemysłowymi i tematami opisanymi w kolejnych rozdziałach dokumentu, i obejmujących emisję, zużycie oraz najlepsze dostępne techniki dla różnych procesów. Rozdział nie ma na celu powielenia informacji inżynierskich dla tej gałęzi przemysłu dostępnych w literaturze ogólnej.

W rozdziale opisano pokrótce główne operacje i działania jednostek produkcyjnych mające miejsce w rafineriach ropy naftowej, w porządku alfabetycznym. Wiele z takich operacji wykorzystuje szereg różnych technik lub funkcji jednostek. W rozdziale opisano jedynie najważniejsze techniki wykorzystywane w każdym procesie/działaniu. Zamiarem autorów nie było opisywanie wszystkich obecnie stosowanych procesów. Treść rozdziału zawiera informacje o celu i zasadach procesów, wsadzie i strumieniach produktów, krótki opis powszechnie stosowanych procesów produkcyjnych i ich funkcjonalności. Informacje te, połączone z rysunkami schematycznymi przedstawiającymi opisywane procesy dają spójny opis przedmiotowych procesów/działań.

Pierwsza sekcja jest poświęcona ogólnemu opisowi technicznemu rafinerii; kolejne dotyczą procesów i działań objętych zakresem dokumentu referencyjnego BAT. Procesy związane z rafineriami gazu ziemnego opisano w osobnej sekcji (Sekcja 2.17). Sekcje te nie są równoważne z perspektywy oddziaływania na środowisko. Niektóre z nich są bardziej istotne od innych, ale to właśnie takie podejście umożliwia bardziej przejrzyste przedstawienie oceny BAT dla sektorów rafinacji ropy naftowej i gazu. Rozdział ten nie opisuje technik redukcji zanieczyszczeń. Niektóre procesy (uwodornienie) charakteryzują się istotnym oddziaływaniem na środowisko. Aspekty środowiskowe technik produkcji opisano w Rozdziale 3. Dyskusja na temat dobrych praktyk środowiskowych (techniki zapobiegania) dla technik produkcyjnych została przedstawiona w Rozdziale 4. Skutkiem tego, w Rozdziale 2 nie przedstawiono informacji dotyczących emisji. Dane o, przykładowo, pochodniach, jednostkach odsiarczania, systemach oczyszczania ścieków i gospodarki odpadami zostały w tym rozdziale pominięte, ponieważ nie zostały one uznane za działania produkcyjne. Stanowią one techniki bezpieczeństwa lub ochrony środowiska stosowane w obydwu sektorach.

2.1 Informacje ogólne o procesach rafineryjnych

Ropa naftowa i gaz ziemny to mieszanki wielu różnych węglowodorów i niewielkich ilości zanieczyszczeń (patrz Załącznik 8.2.1). Skład surowców może znacznie się różnić w zależności od źródła. Rafinerie to złożone zakłady, o sekwencji procesów specyficznych dla danego rodzaju surowca (ropy naftowej i gazu ziemnego) oraz wytwarzanych produktów. Część produktów niektórych procesów rafineryjnych jest zawracana w ramach tego samego procesu, wykorzystywana jako wsad do nowego procesu, zawracana do poprzedniego procesu lub mieszana z innymi produktami w celu wytworzenia produktu końcowego. Jeden z takich przykładów przedstawiono na Rys. 2.1, który pokazuje także różnorodność rafinerii pod względem konfiguracji, integracji procesów, materiałów wsadowych, ich elastyczności, produktów, mieszanki produktowej, wielkości jednostek, systemów strukturalnych i kontroli. Kolejną przyczyną zróżnicowania koncepcji, struktury i trybów działania rafinerii jest strategia właścicielska, sytuacja rynkowa, lokalizacja, wiek rafinerii, historia rozwoju, dostępna infrastruktura i regulacje środowiskowe. Biorąc pod uwagę te różnice, nie jest zaskakujące, że rafinerie charakteryzują się także odmienną efektywnością środowiskową.

Produkcja dużej ilości paliw jest jak do tej pory najważniejszą funkcją rafinerii i zwykle determinuje jej ogólną konfigurację i działalność. Oprócz tego, niektóre rafinerie wytwarzają również cenne produkty niezwiązane z paliwami, np. materiał wsadowy do przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Przykładami są mieszanki benzynowe do krakingu parowego, odzyskany propylen, butylen do zastosowań w produkcji polimerów oraz produkcja związków aromatycznych opisana w Dokumencie referencyjnym BAT dla przemysłu wielkotonażowych związków organicznych [85, COM 2003]. Inne produkty specjalistyczne z sektora rafineryjnego obejmują asfalty, oleje smarowe, parafiny i wysokiej jakości koks do użytku przemysłowego. Niektóre rafinerie mogą nawet wytwarzać wyłącznie te produkty.

Rafinację ropy naftowej w produkty ropopochodne można podzielić na **dwie fazy** oraz szereg **operacji pomocniczych**.

Faza pierwsza obejmuje odsalanie ropy naftowej (Sekcja 2.9) oraz następującą po niej destylację na różne komponenty lub „frakcje” (Sekcja 2.19). Kolejna destylacja lżejszych komponentów i benzyny jest przeprowadzana w celu odzysku metanu i etanu stosowanych jako paliwo rafineryjne, LPG (propan i butan), komponenty mieszanek paliwowych i materiały wsadowe dla przemysłu petrochemicznego. Separację produktów lekkich przeprowadza się w każdej rafinerii.

Druga faza składa się z trzech różnych rodzajów procesów „kaskadowych”, tj.: rozdzielania, łączenia i przekształcania frakcji. Procesy te zmieniają strukturę molekularną cząsteczek węglowodorów przez rozdzielenie je na mniejsze cząsteczki, łączenie w celu stworzenia większych cząsteczek lub przekształcanie je w cząsteczki o wyższej jakości. Celem tych procesów jest konwersja niektórych destylowanych frakcji na zbywalne produkty ropopochodne (patrz Sekcja 8.2) poprzez połączenie procesów kaskadowych. Procesy te definiują różne rodzaje rafinerii, z których najprostszym jest „hydroskimming” polegający na odsiarczaniu (Sekcja 2.13) i reformingu katalitycznym (Sekcja 2.6) wybranych produktów z instalacji destylacji. Liczba uzyskanych produktów zależy praktycznie całkowicie od składu ropy naftowej. Jeżeli oferta produktowa nie spełnia wymogów rynkowych, należy dodać instalacje konwersji w celu przywrócenia równowagi rynkowej.

Przez wiele lat popyt zmuszał rafinerie do konwersji cięższych frakcji na lżejsze o wyższej wartości handlowej. Rafinerie takie oddzielają pozostałości w powietrzu na próżniowy olej gazowy i frakcje pozostałości próżniowych w drodze destylacji pod wysokim ciśnieniem (Sekcja 2.19), a następnie zasilają nimi odpowiednie instalacje konwersji. Tak więc włączenie instalacji konwersji pozwala na dostosowanie produktów do wymogów rynku, niezależnie od rodzaju ropy. Liczba możliwych kombinacji instalacji konwersji jest bardzo duża.

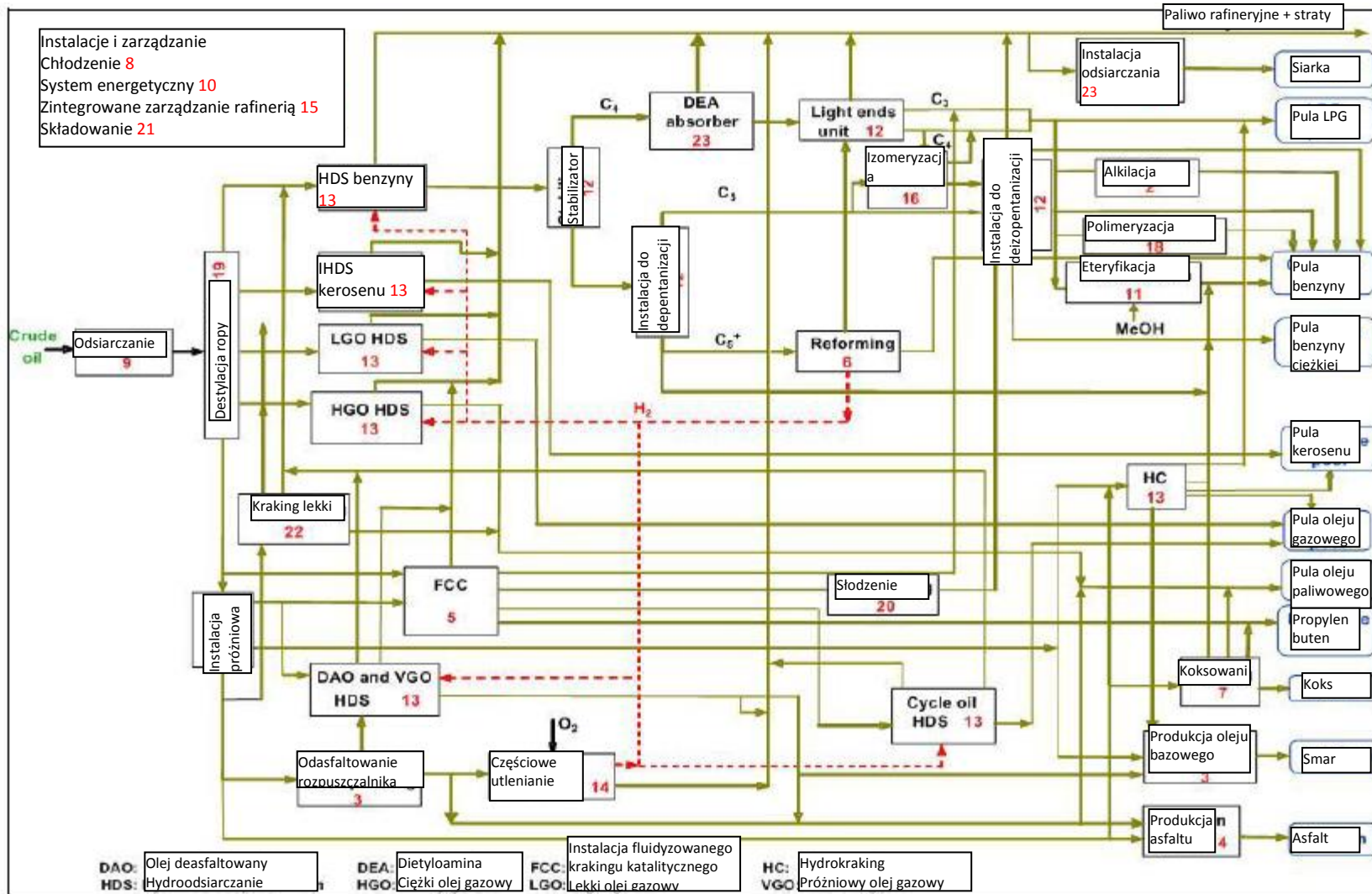
Najprostszą instalacją konwersji jest instalacja do krakingu termicznego (Sekcja 2.22), w której pozostałości są poddawane działaniu wysokich temperatur, tak aby duże cząsteczki

węglowodorów przekształciły się w mniejsze. Instalacje do krakingu termicznego nadają się do każdego rodzaju wsadu, ale wytwarzają względnie niewielkie ilości produktów lekkich. Ulepszonym rodzajem takiej instalacji jest instalacja koksownicza (Sekcja 2.7), w której wszystkie pozostałości konwertowane są na destylaty i produkty koksopochodne. Aby zwiększyć stopień konwersji i jakość produktu, zastosowano szereg różnych procesów krakingu katalitycznego, z których najczęstsze to fluidyzowany kraking katalityczny (Sekcja 2.5) i hydrokraking (Sekcja 2.13). Ostatnimi czasy, do rafinerii wprowadzono procesy gazyfikacji pozostałości (Sekcja 2.14), umożliwiające rafineriom eliminację pozostałości ciężkich i ich konwersję na czysty gaz syntetyczny do wychwytu i produkcji wodoru, pary i energii elektrycznej z zastosowaniem technik w cyklu łączonym.

Operacje pomocnicze to operacje niezwiązane bezpośrednio z produkcją paliw węglowodorowych, ale odgrywające rolę pomocniczą. Mogą one obejmować produkcję energii, oczyszczanie ścieków, odsiarczanie, produkcję dodatków, oczyszczanie gazu odlotowego, systemy wydmuchu, obróbkę i mieszanie produktów oraz składowanie produktów.

Tabela 2.1 podsumowuje najważniejsze produkty uzyskiwane z głównych procesów rafineryjnych. Jak wynika z tabeli, wiele produktów uzyskuje się z odmiennych instalacji. Jest to jeden ze skutków złożoności technicznej oraz różnorodności trybów działania rafinerii.

Schemat ogólny kompleksowej rafinerii przedstawiono na Rys. 2.1. Rysunek ten można potraktować jako ramę ogólną dla Rozdziałów 2, 3 i 4 niniejszego dokumentu. Przy każdym przedstawionym procesie lub instalacji wskazano (na czerwono) odpowiedni numer sekcji opisującej ten proces lub instalację w ww. trzech rozdziałach, zgodnie ze strukturą ogólną przedstawioną w sekcji Zakres.



Rys. 2.1: Schemat ogólnej kompleksowej rafinerii ropy naftowej

Tabela 2.1: Instalacje rafineryjne i ich główne produkty

Produkty → instalacje rafineryjne	Sekcja	LPG	Benzyna	Kerosen/ benzyna ciężka	Olej grzewczy/napędowy	HFO	Olej bazowy	Koks/asfalt	Specjalne
Liczba atomów węgla		C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₁₂	C ₈ -C ₁₇	C ₈ -C ₂₅	>C ₈	>C ₁₅	>C ₃₀	
Alkilacja	2								
Produkcja olejów bazowych	3								Parafiny, olej mineralny, ekstrakty, oleje typu Bright Stock
Produkcja asfaltów	4								
Kraking katalityczny	5								
Kraking pozostałości	5								
Reforming katalityczny	6								H ₂
Koksowanie opóźnione	7								
Flexi-coking	7								Gaz niskokaloryczny
Gazyfikacja	10								Gaz syntetyczny
Eteryfikacja	11								MTBE
Procesy separacji gazu	12								Paliwo gazowe rafineryjne
Produkcja wodoru	14								H ₂
Hydrokonwersja pozostałości	14								H ₂
Hydrokraking	15								
Hydroodsiarczanie	15								
Izometryzacja	17								
Destylacja ropy w warunkach ciśnienia atmosferycznego	19								
Destylacja próżniowa	19								
Kraking termiczny/Kraking lekki	22								
Instalacja odsiarczania	23								S

2.2 Alkilacja

Cel i zasady

Celem alkilacji jest uzyskanie wysokiej jakości paliwa silnikowego po mieszanii. Termin alkilacja jest stosowany dla reakcji olefin z izobutanem, w wyniku którego powstają izoparafiny o wyższej masie cząsteczkowej i wyższej liczbie oktanowej. Proces obejmuje reakcje przeprowadzane w niskiej temperaturze i obecności silnych kwasów.

Material wsadowy i strumień produktu

Jako wsad do procesu alkilacji stosowane są olefiny o niskiej masie cząsteczkowej (C_3 - C_5). Głównym źródłem takich olefin są instalacje krakingu katalitycznego i koksowania. Izobutan jest wytwarzany w instalacjach hydrokrakingu, krakingu katalitycznego, reformingu katalitycznego, destylacji ropy i przetwarzania gazu ziemnego. W niektórych przypadkach do produkcji dodatkowego izobutanu stosuje się izomeryzację n-butanu (patrz Sekcja 2.16). Otrzymywanym produktem jest alkilat (wysokooktanowy składnik benzyny) z domieszką ciekłego propanu i butanu. Właściwy dobór warunków operacyjnych pozwala na uzyskanie produktu o temperaturze wrzenia mieszczącej się w zakresie temperatury wrzenia benzyny. Rozpuszczone produkty polimeryzacji są usuwane z kwasu pod postacią gęstego oleju ciemnego.

Opis procesu

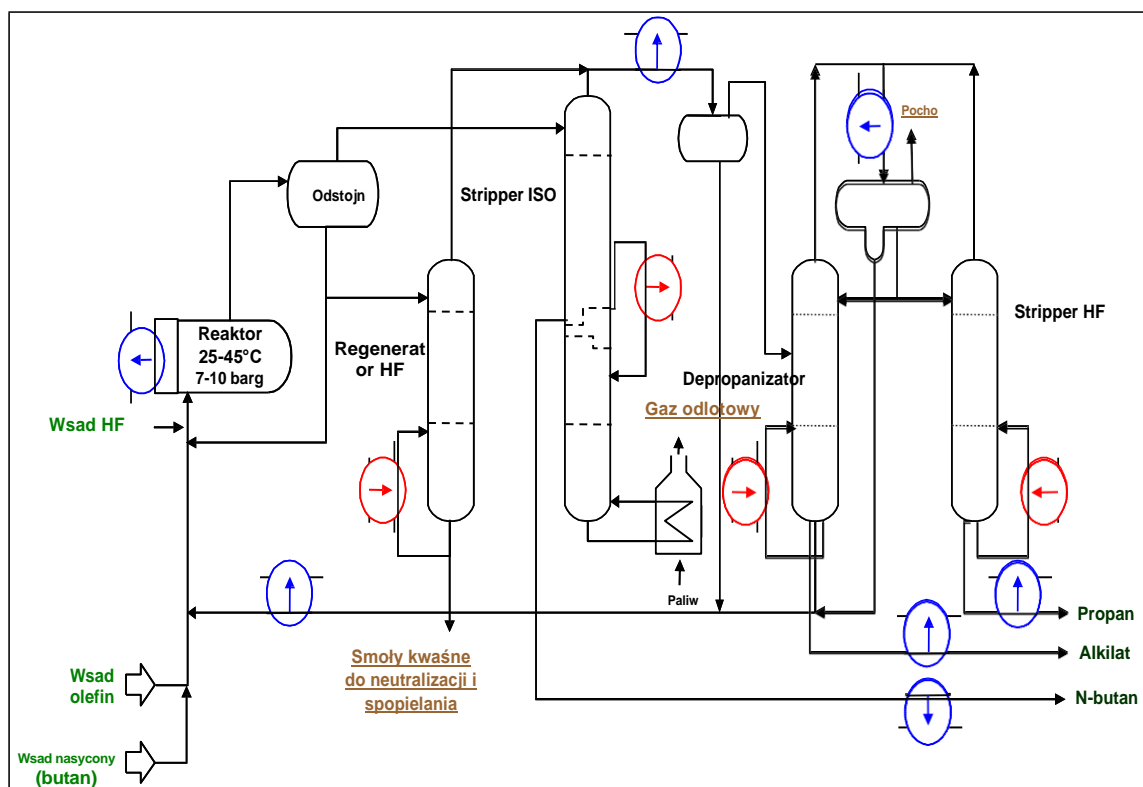
Alkilację przeprowadza się z użyciem dwóch katalizatorów: kwasu fluorowodorowego (HF) lub kwasu siarkowego (H_2SO_4). Gdy stężenie kwasu ulegnie zmniejszeniu, jego część należy usunąć i dodać świeżego kwasu. Duża liczba wypadków i incydentów BHP związanych z użytkowaniem instalacji HF doprowadziła do wprowadzenia zmian:

- Od roku 1980 katalizatorem dominującym w nowych inwestycjach stał się kwas siarkowy.
- Dostępne są dodatki zmniejszające lotność HF. Wprowadzono systemy zapobiegawcze w celu poprawienia bezpieczeństwa.
- W ostatnich latach coraz częściej stosuje się stałe katalizatory kwasowe, ale obiekty przemysłowe nie przedstawiły jeszcze wyników z udanych uruchomień takich instalacji lub wyników operacyjnych. Rafineria Hejdara Alijewa w Baku (Azerbejdżan) [75, *OandG Journal 2011*] włączyła instalację alkilacji opartą o stały katalizator kwasowy do podstawowej koncepcji projektowej. Taka instalacja jest też obecnie budowana w rafinerii Grupy Petrochemicznej Shandong (Chiny), a jej uruchomienie planuje się na rok 2014. W Sekcji 6.2.1.3 opisano wybrane ogólnodostępne procesy komercyjne.
- Ostatnio, przedmiotem nowych patentów i wynalazków stały się ciecze jonowe. Technologię tą zastosowano w Chinach w zmodernizowanym zakładzie o wydajności 65 000 ton rocznie i wykazano zadowalające wyniki (patrz Rozdział 6). Istnieją również techniki ułatwiające modernizację rafinerii HF H_2SO_4 .

Przy wyborze technologii alkilacji należy przede wszystkim uwzględnić aspekty BHP i ochrony środowiska. HF jest szczególnie niebezpieczny z uwagi na działanie żrące dla skóry i uszkodzenia na poziomie tkanek (oraz obrzęk płuc). W Sekcji 4.2.3 opisano dostępne rozwiązania alternatywne.

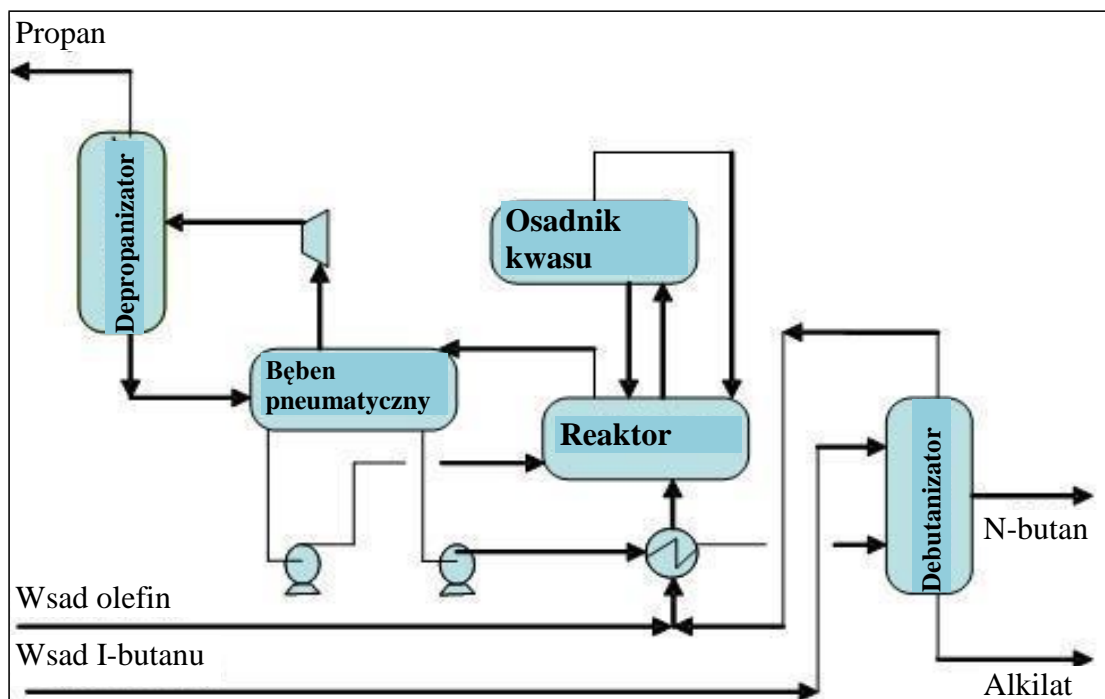
W procesie z udziałem kwasu fluorowodorowego kwas podlega ponownej destylacji. Stężony kwas fluorowodorowy jest recyklowany (odzyskiwany), tak więc jego zużycie netto jest względnie niskie. W tym procesie (Rys. 2.2), materiał wsadowy jest wprowadzany do reaktora i mieszany z recyklowanym izobutanem i HF z odstojnika. Zarówno olefiny, jak i izobutan są najpierw odwadniane (proces nieujęty na Rys. 2.2), ponieważ jest to niezbędne dla zmniejszenia potencjalnej korozyjności. Reaktor, działający w temperaturze 25 – 45 °C i ciśnieniu 7 – 10 barg, jest chłodzony w celu usunięcia ciepła wyprodukowanego podczas reakcji. W odstojniku alkilat i nadmiarowy izobutan są oddzielane od HF, który jest odzyskiwany i zwracany do reaktora, gdzie ulega regeneracji, natomiast część organiczna składająca się z alkilatu i niezwiązanego izobutanu przepływają do kolumny odpędowej izobutanu (izostripper). W kolumnie izobutan i inne lekkie składniki są oddzielane od alkilatu.

Następnie kieruje się je jako produkt do składowania po obróbce wodorotlenkiem potasu (KOH). Rozkład fluorków organicznych ułatwiają wysokie temperatury ścian kolumny. Butany nasycone są destylowane poza instalacją alkilacji i tworzą stężony strumień izobutanu, kierowany do instalacji alkilacji wraz z olefinami. Strumień górny z izostripperera, głównie izobutan, jest zawracany do reaktora. Niewielki strumień jest też kierowany do depropanizera w celu usunięcia propanu. Substancje akumulujące się w dolnej części urządzenia (izobuta) są kierowane do strumienia cyrkulacji izobutanu, natomiast strumień górny (propan) przechodzi do stripera HF w celu usunięcia wszelkich pozostałości śladowych kwasu i przesyłany do składowania po końcowej obróbce KOH. N-butany stosowane jako wsad do instalacji są przekierowywane jako strumienie boczne z kolumny odpędowej izoputanu, poddawane obróbce KOH i składowane.



Rys. 2.2: Uproszczony schemat procesu jednostki alkilacji HF

W procesie z udziałem kwasu siarkowego (patrz Rys. 2.3) celem jest wyprodukowanie wysokooktanowego rozgałęzionego łańcucha węglowodorów do puli benzyny. Proces wykorzystuje wsad olefinowy i butylenowy w obecności silnego kwasu siarkowego. Materiał wsadowy wchodzi w kontakt z odzyskiwanym strumieniem H_2SO_4 w reaktorze. Strumień cyrkulacji w reaktorze zwiększa powierzchnię kontaktu w niskich temperaturach (4 – 15 °C). Produkty reakcji są oddzielane w bębnie pneumatycznym, a następnie debutanizerze. Możliwa jest także regeneracja kwasu na miejscu (np. z zastosowaniem techniki WSA).



Rys. 2.3: Uproszczony schemat procesu alkilacji kwasem siarkowym

Proces AlkyClean z użyciem stałego katalizatora kwasowego został opisany, jako nowa technika, w Rozdziale 6.

2.3 Produkcja oleju bazowego

Olej bazowy jest wytwarzany jedynie przez 20% unijnych rafinerii, ale niektóre z nich uczyniły jego produkcji swoją specjalizację.

Rys. 1.7 oraz powiązana (w Rozdziale 1) przedstawiają rafinerie specjalizujące się w produkcji olejów smarowych i asfaltów. Bardziej kompleksowej informacji dotyczące tych procesów są dostępne w literaturze ogólnej (np. [231, Sequeira 1998]).

Cel i zasady

Oleje smarowe są mieszkanką różnych frakcji olejów bazowych i specjalnych dodatków. W produkcji użytkowych olejów smarnych ważne są określone właściwości oleju bazowego: lepkość, wskaźnik lepkości (VI): wysoka wartość VI oznacza, że lepkość zmienia się bardzo nieznacznie wraz z temperaturą i odwrotnie), wysoka odporność na utlenianie, niska temperatura krzepnięcia, dobra tolerancja dodatków i kompatybilność z dodatkami.

Olej bazowy jest produktem specjalistycznym. Nie wszystkie rodzaje ropy naftowej nadają się do jego produkcji. W tradycyjnych rafineriach jako wsad stosowana jest często ciężka ropa naftowa. Większe zróżnicowanie materiału wsadowego umożliwiają nowe procesy oparte o katalityczne reakcje hydrogenacji.

Materiał wsadowy i strumień produktu

Materiałem wsadowym w tradycyjnych instalacjach oleju bazowego są destylaty parafinowe z jednostek destylacji próżniowej (Sekcja 2.19) oraz ekstrakty z instalacji odasfaltowania. Materiał wsadowy z pozostałości powstałych w warunkach ciśnienia atmosferycznego przekazywany do jednostki destylacji próżniowej składa się z różnych związków węglowodorowych o różnej przydatności do produkcji olejów bazowych, w tym:

- **Alifatyczne lub parafinowe:** grupę tą tworzą zwykle (n-) parafiny i izo (i-) parafiny. N-parafiny charakteryzują się wysokim indeksem lepkości i wysoką temperaturą topnienia. W warunkach normalnych tworzą kryształy, które należy usunąć, aby obniżyć temperaturę krzepnięcia olejów smarowych. I-parafiny mają niższą temperaturę topnienia, bardzo wysoki wskaźnik lepkości, ale niższą lepkość
- **Naftenowe:** pierścienie naftenowe charakteryzują się wysoką lepkością, niską temperaturą topnienia i korzystnym indeksem lepkości (mniejszym niż parafiny).
- **Aromatyczne:** pierścienie aromatyczne mają niską temperaturę topnienia, ale niski indeks lepkości. Z tego powodu są najmniej odpowiednim rodzajem związku do produkcji smarów. Proporcje występowania tych trzech grup różnią się w zależności od ropy.

Nowe zakłady przemysłowe mogą, jako surowiec, stosować także gaz ziemny (proces upłynniania gazu).

Amerykański Instytut Naftowy (API) opracował system klasyfikacji olejów bazowych, dzielących je na pięć głównych grup w oparciu o poniższe trzy kryteria:

- Odsetek nasyconych kwasów tłuszczowych (im większa ich liczba, tym większa odporność na rozpad lub utratę lepkości).
- Zawartość siarki (im niższa zawartość siarki, tym większa czystość: produkt jest mniej korozyjny i mniej podatny na utlenienie).
- Indeks lepkości (VI jako wskaźnik stopnia zmiany lepkości względem temperatury, im wyższy VI, tym lepiej). Lepkość jest odpornością oleju na przepływ i ścinanie. Jest najważniejszą właściwością fizyczną oleju, ponieważ oddziałuje na stopień zużycia i efektywność paliwa.

Pięć grup zdefiniowanych przez API to:

- Grupa I: zawiera mniej niż 90% nasyconych kwasów tłuszczowych oraz/lub ponad 0,03% siarki, a wartość VI wynosi od 90 do 120. Popyt w granicach 65 %, z tendencją spadkową.

- Grupa II: zawiera ponad 90% nasyconych kwasów tłuszczowych oraz $\leq 0.03\%$ siarki, a wartość VI wynosi od 90 do 120. Popyt w granicach 25 %, z tendencją wzrostową.
- Grupa III (znana jako niekonwencjonalne oleje bazowe – UCBO): zawiera ponad 90% nasyconych kwasów tłuszczowych oraz $\leq 0.03\%$ siarki, a wartość VI wynosi powyżej 120. Oleje grupy II i III są wytwarzane w drodze tego samego procesu, ale w przypadku grupy III VI jest wyższy dzięki wyższej temperaturze w instalacji hydrokrakingu lub odpowiedniemu wyborowi ropy surowcowej. Oleje bazowe z grupy III mają wyższą efektywność paliwową, umożliwiają dłuższe okresy pomiędzy wymianami oleju i są bardziej przyjazna dla silnika w porównaniu z olejami z grupą I i II. Popyt w granicach 10 %, z tendencją wzrostową.
- Grupa IV: syntetyczne oleje bazowe.
- Grupa V: wszystkie pozostałe oleje bazowe.

Opis procesu

Rynek wciąż poszukuje nowych rozwiązań w sektorze smarów, co z kolei przekłada się na coraz wyższą czystość olejów bazowych, wyższe indeksy lepkości, niższą lotność i dłuższy okres eksploatacji.

Istnieje wiele metod zwiększania jakości olejów bazowych oraz poszerzania oferty produktowej, spośród których można wyróżnić cztery podstawowe grupy procesów:

Separacja w drodze procesów rozpuszczalnikowych

Procesy rozpuszczalnikowe mają na celu usunięcie zanieczyszczeń z materiałów wsadowych poprzez ekstrakcję niepożądanych składników.

Konwersja w drodze procesów hydrogenacji [137, Szeitl i wsp.2008]

Konwersja hydrogenowa (HC) i odparafinowanie katalityczne (CDW) konwertują niepożądane składniki bezpośrednio na produkty końcowe. Oleje bazowe są poddawane hydrorafinacji pod wyższym ciśnieniem (>100 bar) w porównaniu z ciśnieniem 30 bar stosowanym w produkcji konwencjonalnej. Technologia ta generuje znacznie niższe koszty operacyjne, ale wymaga istotnych inwestycji. Umożliwia przetwórstwo wielu surowców, ale charakteryzuje się też o wiele węższym zakresem produktów w porównaniu do produkcji rozpuszczalnikowej (np. Bright Stock, górna część specyfikacji olejów bazowych grupy I). Technologia służy do wytwarzania naftenowych olejów bazowych niemających działania kancerogennego i usuwa takie zanieczyszczenia jak azot, siarka, czy związki tlenowe.

Konwersja do procesów wodorowych: Hybrid [252, Ullmann's 2012]

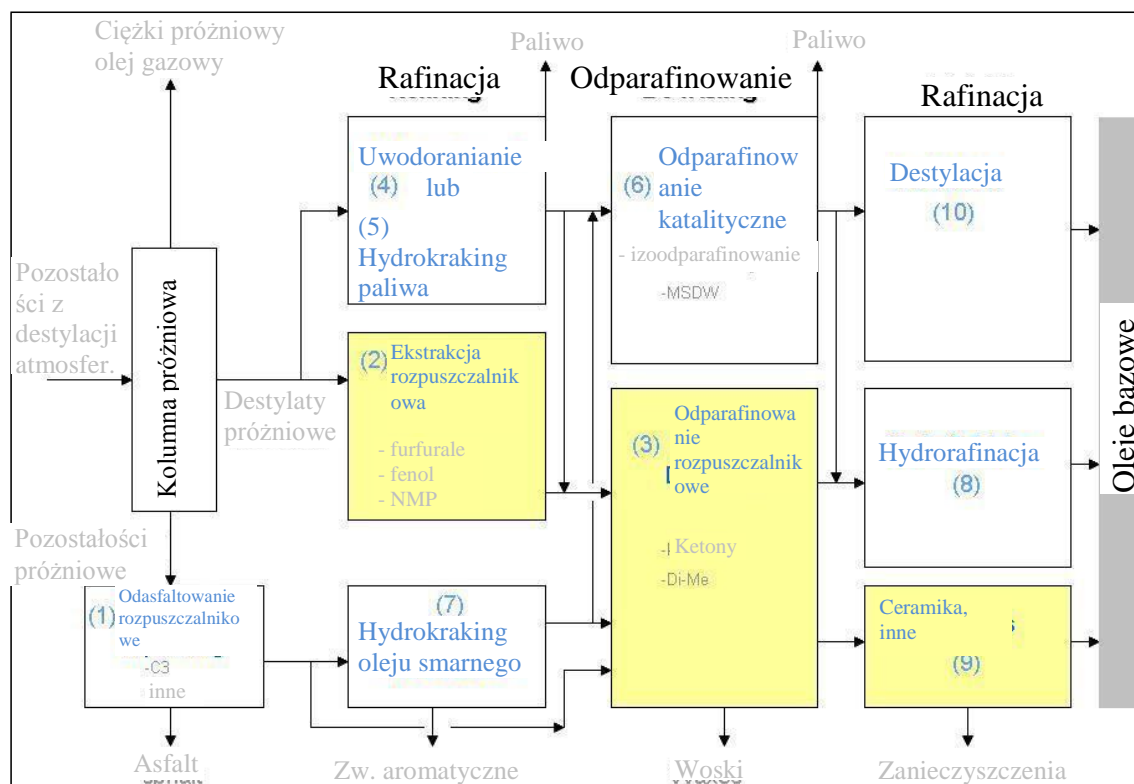
Niższe zużycie tlenu obniża koszty operacyjne. Istnieje wiele możliwości zwiększenia wydajności lub eliminacji wąskich gardeł w eksploatowanych instalacjach. Operatorzy mogą stosować alternatywne metody w równoległych instalacjach lub połączyć instalacje wyższego szczebla oparte o hydrogenację z instalacjami niższego szczebla działającymi w oparciu o procesy rozpuszczalnikowe. Odwrotna konfiguracja nie jest zalecana, ponieważ katalizator CDW może otrzymywać wyłącznie materiały wsadowe o niskiej zawartości azotu i siarki (poddawane hydrorafinacji pod wysokim ciśnieniem).

Konwersja gazu do cieczy (GTL)

Metodę skraplania gazu ziemnego oraz łańcuch reakcji chemicznych oparto o proces Fischera–Tropscha. W wyniku procesu powstają wysokiej jakości produkty płynne oraz woski parafinowe. Oleje o wysokim indeksie lepkości otrzymuje się z gazu ziemnego w drodze częściowego utleniania, polimeryzacji i izomeryzacji. W procesie GTL wytwarzane są produkty o wysokiej biodegradowalności oraz niezawierające siarki, azotu i związków aromatycznych. Na poziomie globalnym, GTL jest wciąż początkującą branżą o ograniczonej liczbie zakładów komercyjnych. Kilka zakładów GTL działa w Afryce Południowej (Sasol: 8 Mt/r, PetroSA: 1 Mt/r), w Katarze (Sasol-Qatar Petroleum Oryx: 1,7 t/r) i Malezji (Shell: 0.6 Mt/yr). Szacuje się, że globalny potencjał GTL wzrośnie do ponad 25 M5/r do roku 2015. Ponad 50% globalnego potencjału GTL będzie zlokalizowane w Katarze (nowe rafinerie o dodatkowej mocy 20 Mt/r) [273, O&Gas Journal 2010].

Możliwość wytwarzania wysokiej jakości olejów bazowych zależy od elastyczności procesów przetwarzania ropy naftowej w rafineriach, istniejących instalacji oraz przedziału tolerancji kapitałowo – kosztowej. Nowe rafinerie olejów bazowych są mniej zależne od ropy, posiadają wdrożoną, zintegrowaną strategię paliwową, i wytwarzają cenne oleje bazowe o wysokiej jakości w bardziej efektywny sposób. Czynnikiem ograniczającym jest brak ciężkiego oleju bazowego, co tworzy potrzebę wdrażania i utrzymywania technologii rozpuszczalnikowych.

- Wiele europejskich rafinerii olejów bazowych ma ponad 30 lat, a większość z nich jest oparta o procesy rozpuszczalnikowe.



Rys. 2.4: Schemat blokowy zakładu produkcyjnego oleju smarowego z różnymi konfiguracjami instalacji procesowych

Każdy z etapów procesu przedstawionego na Rys. 2.4 został przedstawiony poniżej:

(1) Odasfaltowanie rozpuszczalnikowe

- Cel: ekstrakcja wysokowrzących lżejszych węglowodorów parafinowych i naftenowych (asfaltenów i żywic) z pozostałości z instalacji destylacji próżniowej.
- Przebieg procesu: Jako rozpuszczalnika w tym procesie używa się zwykle mieszanki propanu lub propanu-butenu w określonych warunkach operacyjnych (37 – 40 bar i 40 – 70 °C). Typowy proces ekstrakcji składa się z instalacji ekstrakcji i odzysku, odparowania próżniowego impulsowego i strippingu. Ostatnio technologię odasfaltowania rozpuszczalnikowego zaadaptowano na potrzeby przygotowywania wsadu do krakingu katalitycznego, hydrokrakingu, hydroodsiarczania oraz asfaltów twardych (głębokie odasfaltowanie). W tych procesach stosowane są, w wyższych temperaturach, rozpuszczalniki cięższe od propanu (mieszanki butanu lub heksanu).
- Właściwości: propan z sekcji niskociśnieniowej lub strippingu można odzyskać w drodze destylacji i strippingu (z założeniem odpowiedniego zużycia energii). Pozostałe ilości śladowe rozpuszczalnika są często stosowane jako gaz paliwowy.

(2) Ekstrakcja węglowodorów aromatycznych z użyciem rozpuszczalników [253, CONCAWE 2012]

- Cel: Usunięcie WWA z surowców oleju bazowego, poprawa lepkości, odporności na utlenianie, kolor i tworzenie żywicy.
- Działania: W tym procesie można wykorzystywać różne rozpuszczalniki (furfurołowe, N-metyl-2-pyrolidynę (NMP), fenol, krezol albo płynny dwutlenek siarki). Procesy te są typowymi procesami ekstrakcji, składającymi się z sekcji ekstrahującej i odzyskującej, parowania próżniowego impulsowego i odpędzania rozpuszczalnika w celu jego separacji od rafinatu o wysokiej zawartości oleju i bogatego w węglowodory aromatyczne strumienia ekstraktu. Surowce wchodziły zwykle w kontakt z rozpuszczalnikiem w kolumnie z wypełnieniem lub kontaktem w postaci dysku obrotowego. Rozpuszczalniki odzyskuje z oleju w procesie destylacji i strippingu parowego w frakcjonującej.

Strumień rafinatu przekazywany jest do natychmiastowego magazynowania. Po odzyskaniu rozpuszczalnika ekstrakt może zawierać siarkę, WWA, węglowodory naftanowe i inne w wysokim stężeniu i jest standardowo przekazywany do hydrokrakingu lub instalacji krakowania katalitycznego. Projekt i konstrukcja instalacji ekstrakcji WWA zależą od właściwości fizyko-chemicznych (np. punktu wrzenia i topnienia) (punkt wrzenia dla NMP: 202 °C; dla rozpuszczalników furfurolowych: 162 °C. Punkt topnienia dla NMP: -23.6 °C; dla rozpuszczalników furfurolowych: -37 °C).

- Właściwości: Projekt procesu musi uwzględniać wiele czynników. Możliwość zmniejszenia objętości rozpuszczalnika w procesie wiąże się z mniejszym zużyciem energii na parowanie. NMP jest bardziej korozyjna od czystych rozpuszczalników furfurolowych, które wykazują tendencję do rozpadu i koksowania w procesie, tworząc odpady stałe. Ścieki z ekstrakcji WWA można oczyszczać osobno przed ich uwolnieniem z instalacji. W ramach oczyszczania wstępnego, rozpuszczalniki są odzyskiwane i zwracane do systemu. W ostatnich latach kilka zakładów wykorzystujących ekstrakcję opartą o rozpuszczalniki furfurolowi przekształcono w zakłady NMP. Znaczenie zakładów wykorzystujących procesy fenolowe stale spada. NMP jest mniej toksycznym rozpuszczalnikiem i może być wykorzystywany w niskich proporcjach względem oleju z zachowaniem wysokiej selektywności. Przekłada się to na istotne oszczędności energetyczne. Zastosowanie NMP w nowych zakładach przekłada się na mniejsze wymiary instalacji i niższe nakłady kapitałowe.

(3) Odparafinowanie z użyciem rozpuszczalników [253, CONCAWE 2012]

- Cel: Zapewnienie właściwej lepkości oleju w niższej temperaturze otoczenia. Eliminacja parafin.
- Przebieg procesu: Materiał wsadowy jest rozcieńczany rozpuszczalnikiem w celu obniżenia lepkości, chłodzony do momentu krystalizacji parafiny, a następnie filtrowany w celu jej usunięcia. Jako rozpuszczalnika w tym procesie można użyć propanu i mieszanin ketonu metylowo-etylowego (MEK) z ketonem metylowo-izobutylovym (MIBK), toluenu lub węglowodorów chlorowanych, np. w postaci mieszanki 1,2 – dichloroetanu i dichlorometanu (Di-Me). Rozpuszczalniki są wybierane wg celu procesu odparafinowania:
 - Jeżeli celem jest usunięcie związków parafinowych z materiału wsadowego, aby uzyskać olej bazowy o wysokiej jakości, można zastosować mieszankę MEK/toluenu lub MEK/MIBK.
 - W przypadku produkcji oleju i parafin o określonych właściwościach zgodnych ze szczególnymi wymogami produktu, preferowanym rozpuszczalnikiem jest mieszanka Di-Me. Rozpuszczalniki zawierające związki chloroorganiczne stosowane do odparafinowania/usuwania olejów to 1,2-dichloroetan (DCE) oraz dichlorometan (DCM). Proporcje mieszanki (Di-Me) różnią się w przedziale od 80/20 do 20/80, w zależności od przetwarzanego surowca.
 - Jeżeli proces ma na celu usunięcie nadmiaru parafin różnej jakości, najczęściej stosuje się 1,2-dichloroetan.
- Właściwości: rozpuszczalnik jest odzyskiwany z oleju oraz skrzystalizowanej parafiny w drodze podgrzewania, dwustopniowego odparowywania rzutowego, a następnie strippingu parowego. Parafina jest usuwana z filtrów, topiona i zwracana do instalacji odzysku rozpuszczalnika celem oddzielenia rozpuszczalnika od parafiny.

(4) Instalacja uwodorniania wysokociśnieniowego

- Cel: stabilizacja najbardziej reaktywnych składników oleju bazowego, poprawa koloru oraz zwiększenie okresu eksploatacji oleju bazowego. Proces usuwa cząsteczki zawierające siarkę i azot, ale nie jest wystarczająco silny, aby skutecznie usuwać WWA.
- Właściwości: dodanie wodoru do oleju bazowego w wyższych temperaturach w obecności katalizatora. Uwodornianie jest drugorzędowym elementem technologii wytwarzania oleju bazowego.

(5) Instalacja hydrokrakingu

- Cel: cząsteczki materiału wsadowego są przekształcane i krakowane na mniejsze. Większość siarki, azotu i WWA zostaje usunięta. Przekształcanie molekularne pozostałych nasyconych kwasów tłuszczowych ma miejsce w momencie otwarcia pierścieni naftenowych i redystrybucji izomerów parafiny. W procesie wytwarzany jest olej paliwowy i bazowy; wyższa czystość niż w procesach rozpuszczalnikowych; niższa zawartość związków aromatycznych.
- Proces: dodanie wodoru do wsadu do oleju bazowego w wyższych temperaturach i ciśnieniu niż w przypadku uwodornienia. Jest to proces termodynamiczny, z siłą reakcji zależną od katalizatora.

- Właściwości: Od roku 1995, z technologii tej korzysta ponad 50% nowych zakładów. Zwrot z inwestycji jest dość szybki, ponieważ paliwa sprzedawane są niemal natychmiastowo.

(6) Odparafinowanie katalityczne

- Cel: alternatywa dla odparafinowania rozpuszczalnikowego, zwłaszcza konwencjonalnych olejów neutralnych. Odparafinowanie katalityczne usuwa n-parafiny i boczne łańcuchy parafinowe od innych cząsteczek poprzez rozbicie ich na mniejsze cząsteczki. Proces ten obniża temperaturę krzepnięcia oleju bazowego i umożliwia zachowanie płynności w niskich temperaturach, podobnie jak w przypadku olejów odparafinowanych rozpuszczalnikowo. Od roku 1995, ponad połowa wszystkich nowo wybudowanych zakładów wytwarzania oleju bazowego wykorzystuje technologię hydrokrakingu. Od tego czasu opracowano szereg nowych procesów odparafinowania katalitycznego opartych o zastosowanie odpowiednich katalizatorów (zwykle zeolitów) w celu przeprowadzenia trzech głównych rodzajów transformacji chemicznej, mających na celu zwiększenie VI oraz poprawę parametrów w niskich temperaturach:
 - Konwersja pierścieni: konwersja heterocykli do struktur o bardziej alifatycznym charakterze poprzez wypchnięcie heteroatomów, takich jak azot lub siarka wbudowane w pierścienie strukturalne, dealkilacja pierścieni złożonych węglowodorów wielopierścieniowych.
 - Konwersja parafin: etap ten można zrealizować stosując całą grupę procesów, obejmujących konwersję składników parafinowych materiału wsadowego w temperaturze wrzenia poprzez selektywny hydrokraking lub hydroizomeryzację.
 - Saturacja: zapewnienie stabilności oksydacyjnej materiału wsadowego wymaga odpowiedniej hydrogenacji pierścieni.
- Przebieg: zastosowanie odpowiednich katalizatorów umożliwia wykorzystanie tańszego surowca i produkcji wysokiej jakości produktów ubocznych C5. Można wykorzystać różne reakcje i konfiguracje procesów.
- Właściwości: proces ten jest wykorzystywany w ok. 90 rafineriach na świecie.

(7) Instalacja oleju smarowego

- Cel: Instalacja oleju smarowego konwertuje próżniowy olej gazowy do olejów smarowych o niższym punkcie krzepnięcia i wysokim wskaźniku lepkości, głównie poprzez kraking składników o niskim VI i nasywanie WWA.
- Przebieg: Proces odbywa się w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, z zastosowaniem wodoru i katalizatora. Wsad jest przetwarzany w reaktorach ze złożem stałym. Produkty są następnie frakcjonowane w sekcji destylacji, w której kolumny są podgrzewane za pomocą gorącego oleju.

(8) Hydrorafinacja

- Cel: w tej instalacji poprawia się kolor i jego stabilność, a także usuwa się kwasy organiczne będące składnikami oleju. Zmniejsza się także zawartość siarki.
- Przebieg: Struktura i działanie instalacji jest podobne do instalacji uwodornienia (Seksja 2.13).
- Właściwości: W samodzielnych rafineriach oleju bazowego, niewielkie ilości H₂S generowane podczas uwodornienia, w przypadku niedostępności instalacji Clausa, są spopielaone lub spalane jako element paliwa. Konieczność przeprowadzania hydrorafinacji zależy od przetwarzanej ropy naftowej oraz w pewnym stopniu od właściciela patentu oraz projektu wcześniejszych jednostek.

(9) Oczyszczanie gliną aktywną

Zamiast uwodornienia, w starych zakładach stosuje się często oczyszczanie kwasem siarkowym i gliną aktywną. Dodatkowa rafinacja (wykańczanie) z użyciem absorbentów (ziemi bielącej, boksytu) jest stosowana do olejów o określonym przeznaczeniu (np. do transformatorów, chłodni lub turbin. Proces filtracji to element zwiększający kompleksowość rafinerii wymagający prawidłowej utylizacji pozostałości.

(10) Destylacja

W zależności od wyboru procesu pierwszorzędowego, niektóre oleje bazowe mogą wymagać końcowej separacji produktów w instalacji frakcjonowania. Rozdział przeprowadza się w kilku kolumnach destylacyjnych, ewentualnie pod ciśnieniem, co pomaga w usunięciu zanieczyszczeń.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [137, Szeitl i wsp.2008], [251, Credit Suisse 2012], [252, Ullmann's 2012], [273, O&Gas Journal 2010].

2.4 Produkcja asfaltu

Asfalt jest pozostałością uzyskiwaną z niektórych gatunków ropy naftowej (np.: pochodzącej z Bliskiego Wschodu, Meksyku lub Ameryki Płd.) po usunięciu destylatów parafinowych poprzez destylację próżniową. Jest on zwykle mieszany z innymi produktami (np.: ze żwirem) w celu uzyskania asfaltu wykorzystywanego w drogownictwie, dekarstwie i pokrywaniu lub uszczelniania rur. Asfalt jest wytwarzany jedynie w niektórych rafineriach (45% rafinerii unijnych). Istnieją również rafinerie specjalizujące się w produkcji tych komponentów.

Rys. 1.7 (w Rozdziale 1) i odpowiadająca mu Tabela przedstawiają rafinerie specjalizujące się w produkcji asfaltu.

Cel i zasady

Pożądanne właściwości asfaltu można uzyskać poprzez dostosowanie warunków destylacji, lub przez „przedmuchiwanie”. W drugim z wymienionych procesów, powietrze jest wdmuchiwane do asfaltu, powodując reakcje odwodorniania i polimeryzacji i dając w efekcie produkt twardszy, o większej lepkości, wyższej temperaturze mięknięcia i obniżonej przenikalności (przenikalność, często stanowiąca głównym kryterium, odnosi się do głębokości penetracji próbki asfaltu przez standardową igłę w warunkach normalnych). Właściwości dmuchanego asfaltu określa się przez czas przebywania w zbiorniku utleniającym, prędkość powietrza i temperaturę cieczy. W przypadku zwiększenia któregokolwiek z ww. parametrów przenikalność zmniejsza się, natomiast zwiększa się temperatura mięknięcia

Material wsadowy i produkty

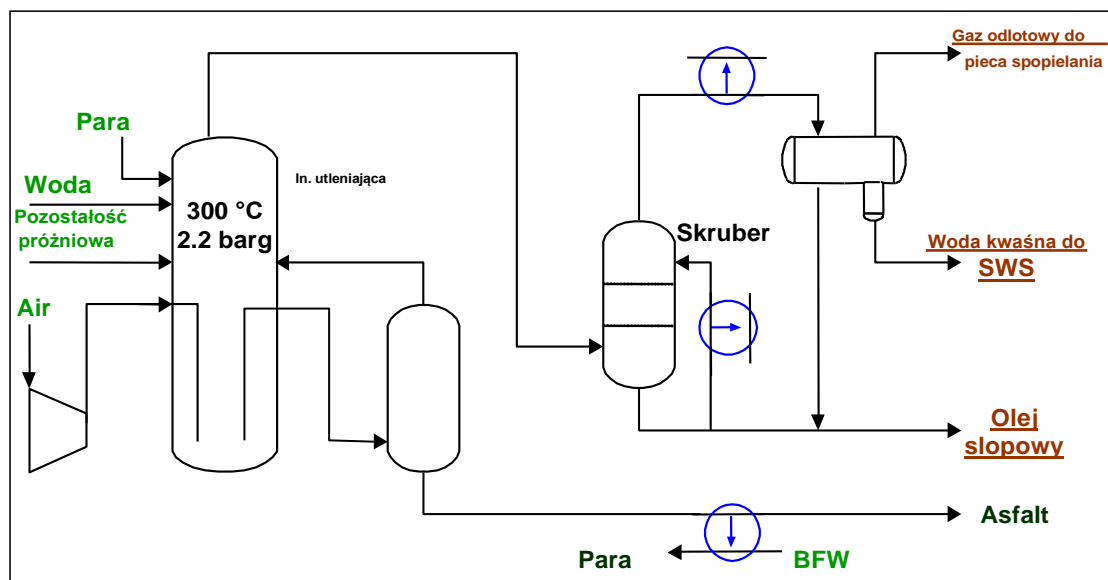
W większości zastosowań, źródłem węglowodorów kierowanym do instalacji przedmuchiwania asfaltu (BBU) są pozostałości próżniowe z instalacji destylacji próżniowej (Sekcja 2.19), a w niektórych przypadkach pozostałości (ekstrakt) z instalacji odasfaltowania (Sekcja 2.3).

Standardowo, produkuje się kilka klas asfaltu w szarżach. Są one następnie modyfikowane poprzez mieszanie z innymi składnikami o wysokiej temperaturze wrzenia, takimi jak pozostałości próżniowe, ciężki olej napędowy lub polimery syntetyczne. Dzięki temu, z jednej instalacji przedmuchiującej można uzyskać szereg różnych klas asfaltu do różnych zastosowań.

Do produkcji betonu do zastosowań w trudnych warunkach wykorzystuje się dodatki polimerowe takie jak styren butadien styren (SBS), poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), gumę naturalną, itp. Nie zmieniają one struktury chemicznej asfaltu, ale powodują modyfikację jego właściwości mechanicznej. Polimery zmieniają takie właściwości asfaltu jak punkt mięknięcia lub kruszenia, punkt łamliwości i wydłużają okres eksploatacji.

Opis procesu

BBU pracuje w trybie ciągłym lub szarżowym, w zależności od jakości pozostałości próżniowych oraz specyfikacji produktu końcowego. W rafineriach najczęściej stosuje się procesy ciągłe. Uproszczony schemat procesu BBU został przedstawiony na Rys. 2.5, pokazującym typową BBU działającą w trybie ciągłym i zasilaną gorącym wsadem bezpośrednio z instalacji destylacji próżniowej. Jeżeli wsad asfaltowy jest pozyskiwany z punktu składowania, może być potrzebna instalacja dodatkowego ogrzewacza w celu wstępnego podgrzania wsadu do temperatury ok. 200 – 250 °C, a nawet do 550 °C. W BBU działającej w trybie szarżowym wykorzystuje się zwykle zbiornik buforowy na gorący wsad z instalacji destylacji próżniowej.



Rys. 2.5: Uproszczonego schematu procesu w instalacji przedmuchiwania asfaltu

Strumień pozostałości jest wpompowywany do górnej części zbiornika utleniania. Ciśnienie robocze w górnej części zbiornika utleniania wynosi zwykle ok. 1 barg, a w dolnej części ok. 2 barg, w zależności od wysokości zbiornika. W trakcie wypychania powietrza w kierunku podstawy zbiornika ma miejsce utlenianie generujące ciepło. Temperatura w zbiorniku utleniania, określająca w pewnym stopniu klasę asfaltu, zwykle mieści się w przedziale 260 °C i 300 °C. Temperaturę można regulować na wiele sposobów, w tym przez dodanie chłodniejszego wsadu do zbiornika utleniania, zawracanie schłodzonego asfaltu z instalacji chłodzącej, a w starszych instalacjach przez chłodzenie wodą. Po procesie przedmuchiwania, asfalt jest usuwany z dna zbiornika utleniania i chłodzony parą, a następnie transportowany do punktu składowania.

Natężenie przepływu powietrza jest zwykle wyższe niż natężenie zalecane w wymogach stechiometrycznych, tak więc w górnej części zbiornika utleniającego znajduje się zwykle znaczna ilość tlenu. Aby uniknąć wybuchu w tej części, w większości instalacji natężenie podawanej pary jest regulowane tak, aby utrzymać stężenie tlenu poniżej dolnej granicy zapłonu (5 – 6 % v/v). W niektórych jednostkach, do wylotu pary zbiornika utleniania dodawana jest niewielka ilość wody, taka by obniżyć temperaturę pary. Takie działanie jest często uznawane za konieczne do zapobiegnięcia procesowi dopalania w systemie górnym, którego efektem mogłoby być powstanie dużej ilości koksu.

Para z górnej części zbiornika jest przepuszczana przez skrubler gazowy w celu usunięcia olejów i innych produktów utleniania. W większości przypadków w systemach jednokrotnego przepływu skrubera stosuje się olej gazowy. Gaz odlotowy ze skrubera jest następnie chłodzony w celu kondensacji lekkich węglowodorów i wody kwaśnej, czasami w kondensatorze natryskowym lub skruberze. Pozostały gaz, złożony przeważnie z lekkich węglowodorów N_2 , O_2 , CO_2 i SO_2 , jest spopielany w wysokich temperaturach (~800 °C) w celu zapewnienia całkowitego zniszczenia składników śladowych, takich jak H_2S , związki aldehydowe, kwasy organiczne i związki fenolowe o wysoce nieprzyjemnym zapachu.

Większość instalacji BBU produkuje asfalty wyższych klas (pokrycia dachów i rur) i działa w trybie ciągłym przez cały rok. BBU stosowane do produkcji asfaltów drogowych działają w przypadku wysokiego zapotrzebowania na taki produkt.

2.5 Kraking katalityczny

Cel i zasady

Kraking katalityczny jest najczęściej spotykanym procesem konwersji służącym przetwarzaniu cięższych węglowodorów w bardziej wartościowe węglowodory o niższej temperaturze wrzenia. W roku 2008, w państwach EU-27 działało 56 instalacji fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC). Instalacje te wykorzystują ciepło i katalizator do rozbicia większych cząstek węglowodorów na mniejsze, lżejsze cząsteczki. W odróżnieniu od procesu hydrokrakingu, w procesie FCC nie wykorzystuje się wodoru, co w efekcie ogranicza odsiarczanie. W porównaniu z innymi procesami przetwarzania ciężkiej ropy, przewagą procesu FKK jest możliwość obróbki surowca z większą zawartością metali, siarki i asfaltenów. Z kolei do jego wad można zaliczyć ograniczoną elastyczność wprowadzania zmian do zakresu wytwarzanych produktów, nawet pomimo dostępności nowych katalizatorów umożliwiających, w zależności od wyboru katalizatora, zwiększenie ilości produkowanego gazu płynnego lub dalszą redukcję produktów pozostałościowych.

Material wsadowy i produkty

Instalacje FCC można projektować jako instalacje do przetwarzania ciężkich próżniowych frakcji oleju napędowego (HVGO) z instalacji destylacji próżniowej lub strumieni pozostałościowych, zwanych również „*long residue*” (LR) z instalacji destylacji atmosferycznej. Najczęściej instalacje zaprojektowane do HVGO przerabiają też pewną ilość LR i odwrotnie. Te dwa typy instalacji będą dalej określane, odpowiednio, jako instalacja FCC (Fluidalny Kraking Katalityczny i RCC (Katalityczny Kraking Pozostałości).

Do surowca doprowadzanego do krakingu katalitycznego można dodawać surowce z innych procesów, w tym np.: ciężkie frakcje oleju napędowego z instalacji destylacji atmosferycznej, koksowania lub frakcji oleju napędowego po krakingu lekkim, odasfaltowany olej i ekstrakty z instalacji olejów smarowych, a czasami małe ilości pozostałości atmosferycznych. Do strumieni tych można też zastosować uwodornienie w celu zapewnienia wymaganej ilości i właściwości produktów.

W porównaniu z innymi procesami konwersji, kraking katalityczny charakteryzuje się stosunkowo wysoką ilością otrzymywanej wysokiej jakości benzyny oraz stosunkowo dużą ilością C3 i C4. Obydwa produkty są wysoce olefinowe i dlatego doskonale się nadają do alkilacji, eteryfikacji i przemysłu petrochemicznego. Jedną z wad tego procesu jest bardzo niska jakość produktów pośrednich destylacji, odnosząca się w szczególności do wskaźników zawartości siarki, olefin, węglowodorów aromatycznych i indeksu cetanowego. Większość produktów wymaga dalszej obróbki przed magazynowaniem.

Opis procesu

Na świecie stosuje się obecnie szereg różnych instalacji krakingu katalitycznego, w tym reaktorów ze stałym złożem, ruchomym złożem, złożem fluidalnym i instalacji jednokrotnego przepływu. Reaktory ze złożem fluidalnym i ruchomym to najpowszechniejsze rozwiązanie stosowane w rafineriach..

Instalacje fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC) są jak do tej pory najczęściej stosowanymi instalacjami krakingu katalitycznego. Instalacja FCC składa się z trzech oddzielnych sekcji: sekcji reaktora-regeneratora wraz z dmuchawą powietrza i kotłem na ciepło odpadowe, sekcji głównego rozfrakcjonowania wraz z kompresorem gazu mokrego i sekcji przetwarzania gazu nienasyconego. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na Rys. 2.6.

W procesie FCC, olej i opary oleju podgrzane wstępnie do temperatury 250 – 425 °C wchodzi w kontakt z gorącym katalizatorem o temperaturze ok. 680 – 730 °C w reaktorze znośnym (riserze). Aby zwiększyć parowanie i następujący po nim kraking, nad surowcem rozpylana jest para. Proces krakingu ma miejsce w temperaturach pomiędzy 500 °C a 540 °C i ciśnieniu 1,5 – 2,0 barg. Większość katalizatorów używanych w krakingu katalitycznym zawiera zeolity (patrz Załącznik 8.4) z metalami i pierwiastkami ziem rzadkich, w tym różnymi rodzajami glinokrzemianów i glin. Katalizator ma postać drobnych granulek, łatwo mieszkających się z odparowywanym surowcem. Katalizator fluidalny i pary węglowodorów po reakcji są oddzielane mechanicznie w (dwustopniowym) systemie cyklonów. Wszystkie węglowodory pozostające na katalizatorze są usuwane poprzez stripping parowy. Ilość utraconego katalizatora w postaci materii drobnej w reaktorze i cyklonie regeneracyjnym jest równoważona dodatkiem świeżego katalizatora.

W procesie krakingu katalitycznego wytwarzany jest koks osadzający się na powierzchni katalizatora, co przyczynia się do obniżenia jego właściwości katalitycznych. Katalizator zatem wymaga nieustannej regeneracji poprzez wypalanie koksu z katalizatora w wysokich temperaturach. Metoda i częstotliwość, z jaką katalizatory są regenerowane, to główne czynniki uwzględniane w projektowaniu instalacji krakingu katalitycznego.

Katalizator przepływa do oddzielnego zbiornika (zbiorników), w którym odbywa się proces jedno- lub dwustopniowej regeneracji, polegający na wypalaniu pozostałości koksu w powietrzu. Z upływem czasu katalizator stopniowo i nieodwracalnie traci aktywność z powodu ekspozycji na wysokie temperatury i zatrucie metalami (głównie wanadem). Gorący, zregenerowany katalizator jest zawracany na dno reaktora wznosnego, gdzie jest ochładzany poprzez odparowywanie surowca i absorpcję ciepła wymaganego do krakingu.

Opary skrakowanych węglowodorów przesyła się do wieży frakcjonującej, gdzie są oddzielane na zadane frakcje. Strumienie przechodzą następnie przez stripping parowy w celu usunięcia lotnych węglowodorów przed chłodzeniem i magazynowaniem. Olej szlamowy jest pobierany z dna kolumny i schładzany poprzez wymianę ciepła ze strumieniem zasilającym reaktor i wytworzoną parę, a następnie zawracany do kolumny. Odzyskana zawiesina olejowa jest używana jako olej płuczkowy do gaszenia par z gorącego reaktora, co zapobiega krakingowi wtórnemu. Pozostała zawiesina jest filtrowana lub dekantowana celem usunięcia drobnych cząstek katalizatora, chłodzona i magazynowana. Gaz z górnej części wieży frakcjonującej jest częściowo kondensowany, gromadzony w zbiorniku naziemnym i rozdzielany na trzy fazy: gaz, ciecz i kwaśną wodę. Strumienie cieczy i gazu są przesyłane do instalacji gazowej (Sekcja 2.12) do dalszej separacji, a woda kwaśna do kolumny strippingu wód kwaśnych do oczyszczania (Sekcja 2.25).

Do odzyskiwania energii z tego procesu wykorzystywane są różne rodzaje urządzeń. Gorące spaliny z regeneratora są chłodzone parą wytwarzaną w kotle na ciepło odpadowe lub - w przypadku częściowego spalania CO - w kotle ogrzewanym CO. Przed wytworzeniem pary można też wyprodukować energię elektryczną przez rozprężanie spalin w turbo-rozprężarce. Dodatkowe ciepło można odprowadzać z regeneratora przy użyciu chłodziń katalitycznych do produkcji pary, zwłaszcza w instalacjach przetwarzających duże ilości pozostałości.

Tryb pełnego spalania

Tryb pełnego spalania ma zwykle zastosowanie do materiałów wsadowych dla procesu destylacji próżniowej. W instalacjach FCC działających w trybie pełnego spalania przetwarzany jest zwykle wsad o niskiej zawartości węgla wg Conradsona.

W celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń, w trybie pełnego spalania należy podjąć następujące środki ostrożności:

- Ilość wytworzonego CO można ograniczyć do przedziału od 35 mg/Nm^3 do 250 mg/Nm^3 , przy nadmiarze tlenu pow. 2% (przy działaniu ciągłym jako średniej dziennej). W celu przyspieszenia utleniania CO, do regeneratora można użyć aktywatora utleniania. Aktywator przyspiesza również utlenianie azotu paliwowego w koksie, co zwiększa stężenie NO_x (zwłaszcza NO). Tworzeniu N_2O sprzyja stosowanie katalizatora platynowego. Ilość aktywatora CO ma wpływ na proporcje pomiędzy emisją NO_x i CO. Dzięki zastosowaniu katalizatorów można uzyskać $300 - 700 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_x$ (3 % O_2).
- W przypadku krakingu wsadu resztkowego z dodatkiem antymonu, emisja NO_x może wzrosnąć do 1000 mg/Nm^3 (3 % O_2), o ile nie zostanie zastosowana żadna inna technika redukcji.
- Zminimalizowanie wykorzystania natleniania i oczyszczania przyczynia się do znacznego paktu emisji cząstek stałych. Natężenie natleniania/pary zależy od uzyskania stabilnego obiegu katalizatora w instalacji katalitycznej pomiędzy reaktorem a regeneratorem.
- Stripping katalizatora przed reakcją lub regeneracją zmniejsza zawartość HC w spalonym koksie.
- Regulacja temperatury w reaktorze wznosnym poprzez dodanie odzyskanego wsadu powyżej strefy podania świeżego wsadu.
- Modyfikacja projektu i trybu działania regeneratora, w szczególności w celu uniknięcia powstania punktów wysokotemperaturowych zwiększających powstawanie NO_x .

Biorąc pod uwagę emisję pyłów, podstawowy projekt instalacji FCC powinien składać się z dwustopniowych cyklonów w zbiorniku regeneratora, co zapobiega przedostawaniu się dużej ilości drobnego katalizatora z systemu. Mniejsze cząsteczki katalizatora, powstałe głównie na skutek strat w systemie, często przedostają się poza system dwustopniowych cyklonów. W efekcie, w wielu przypadkach

stosuje się inne techniki redukcji, uzupełniające ww. techniki.

Redukcja temperatury regeneracji w warunkach normalnych (700 – 750 °C) nie powinna mieć znacznego wpływu na emisję NO_x, ale spowoduje wzrost stężenia CO w gazach odlotowych i zwiększy powstawanie koksu. Zmiana projektu lub trybu procesu regeneracji może także przynieść efekt w postaci wzrostu stężenia CO.

Gdy nadmiarowy O₂ zostaje zredukowany do poziomu ok. 0,5 %, znacznie spada produkcja NO_x, co jest spowodowane wzrostem poziomu CO na skutek mniejszej dostępności O₂, co z kolei pomaga w redukcji NO_x do N₂. Wiele instalacji FCC/RCC nie jest jednak w stanie pracować przy tak niskim poziomie O₂ i jednocześnie utrzymywać temperaturę roboczą regeneratora mieszczącą się w bezpiecznym przedziale. Ponadto, niski O₂ zwiększa emisję CO i produkcję SO_x (jeżeli tlenki te są stosowane jako dodatki), ponieważ niewystarczająca ilość O₂ uniemożliwia pełne wychwycenie i utlenienie SO₂ do SO₃.

Tryb częściowego spalania

Ogólnie rzecz ujmując, wsad z węglem wg Conradsona do 2-3% może być przetwarzany w standardowej instalacji FCC bez kotła CO oraz w instalacji FCC częściowego spalania. Węgiel wg Conradsona 2-5% wymagałby zastosowania kotła CO, a 5-10% chłodnicy katalitycznej. Należy pamiętać, że powyższe dane liczbowe mają charakter wskaźnikowy i zależą od ciężkości krakingu.

W trybie częściowego spalania, w gazie odlotowym obserwuje się znaczną ilość CO, zużywaną w regeneratorze w kotle CO w celu odzyskania energii wytwarzanej w kotle CO oraz spełnienia wymogów ochrony środowiska. System ten można postrzegać jako dwustopniową regenerację w porównaniu z trybem pełnego spalania, w którym stosuje się regenerację jednostopniową.

Stosowanie trybu częściowego spalania z kotłem CO (COB) powoduje niższą emisję CO i NO_x w porównaniu z trybem pełnego spalania. Zastosowanie COP z technologią regeneracji w wysokiej temperaturze może prowadzić do znacznego zmniejszenia emisji CO. Wygenerowane emisje CO mieszczą się w przedziale 50 – 400 mg/Nm³ i są zwykle niższe niż 100 mg/Nm³ (średnia dzienna 3 % O₂). COB wymaga dodania paliwowego gazu rafineryjnego do spalania CO (~900 °C). Zaletą częściowego spalania w połączeniu z COP są niższe emisje NO_x (średnia dzienna 100 – 500 mg/Nm³ w 3 % O₂, warunki normalne), amoniaku i węglowodorów. Ten tryb działania nie ma wpływu na emisję SO_x i cząstek zawieszonych.

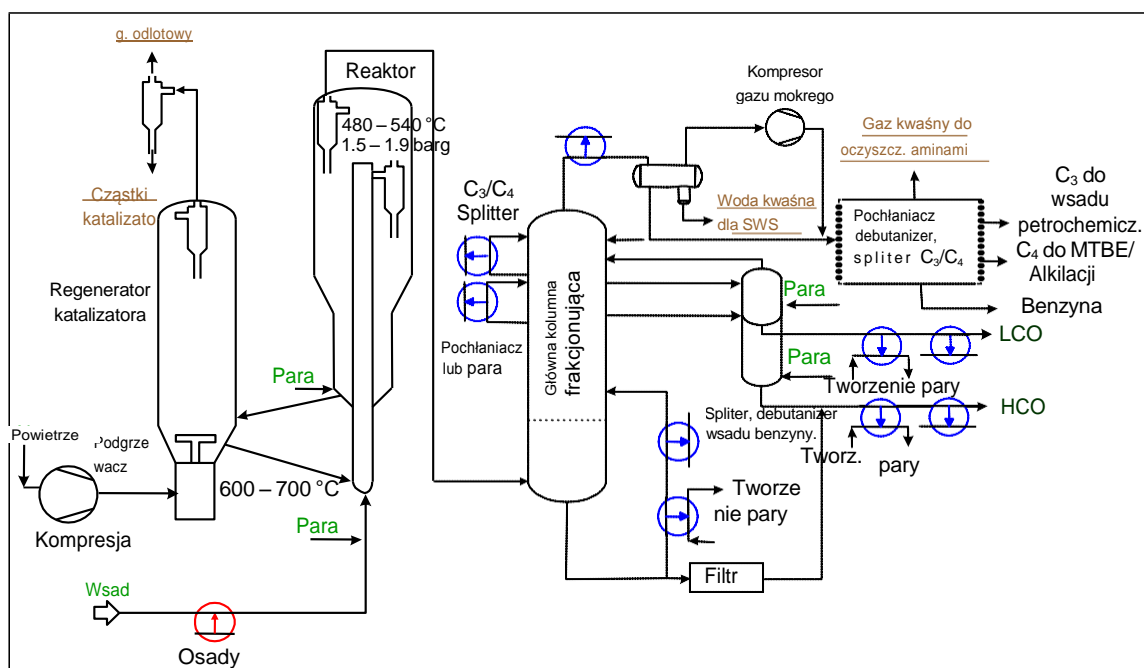
Kraking katalityczny pozostałości (RCC) jest ogólnie rzecz biorąc takim samym procesem, jak FKK. Z uwagi na większe osadzanie się koksu na katalizatorze, co jest efektem cięższego surowca, zapewnienie równowagi cieplnej wokół regeneratora może wymagać dodatkowych środków chłodzenia katalizatora. Ponieważ cięższy surowiec charakteryzuje się zwykle wyższą zawartością metali, w szczególności Ni i V, tempo utraty aktywności przez katalizator jest na tyle duże, że wymaga jego usuwania i wymieniania na świeży w sposób ciągły. Zwiększenie częstotliwości dodawania świeżego katalizatora wywołuje szybsze uniesienie spowodowane obecnością drobnych cząstek w świeżym katalizatorze i powstających na skutek ścierania. Powoduje to potencjalnie wyższą emisję pyłów z regeneratora, co należy uwzględnić przy doborze i rozmiarze stosowanej techniki ograniczania emisji pyłu w spalinach

Procesy z użyciem dwustopniowego regeneratora tolerują wsad z wysoką zawartością węgla wg Conradsona (CRR) (3 – 10 %) oraz wysoką zawartością metali (Ni, V i Na). Pierwszy regenerator spala 30 – 70 % koksu i praktycznie cały zawarty w nim wodór. Przy łagodnych warunkach regeneracji wanad zawarty w katalizatorze nie może tworzyć V₂O₅. W drugim regeneratorze przywracana jest pełna aktywność katalizatora poprzez całkowite usunięcie pozostałego koksu w suchej atmosferze - wodór został usunięty wcześniej. W wysokiej temperaturze powstaje V₂O₅, ale z uwagi na niewielką wilgotność, niezbędną do tworzenia kwasu wanadowego, katalizator zostaje zachowany. Dwustopniowy system regeneracji pozwala na kraking pozostałości przy znacznie wyższej zawartości metali w katalizatorze,

redukując tym samym konieczność odnawiania katalizatora i koszty operacyjne.

W krakingu katalitycznym typu „termofor” (TCC), wstępnie podgrzany wsad opada grawitacyjnie na łożo reaktora katalitycznego. Opary są oddzielane od katalizatora i przesyłane do kolumny frakcjonującej. Zużyty katalizator jest regenerowany, chłodzony i recyklowany. Gazy odlotowe z procesu regeneracji są przesyłane do kotła CO celem odzysku ciepła.

W procesie z ruchomym reaktorem wsad jest podgrzewany do $400\div 700^{\circ}\text{C}$ i przepuszczany pod ciśnieniem przez reaktor, gdzie styka się z przepływającym katalizatorem w postaci kulek lub granulek. Skrawane produkty płyną następnie do kolumny frakcjonującej, gdzie rozdziela się ich składniki. Katalizator jest regenerowany w sposób ciągły. Niektóre jednostki używają też pary do usunięcia pozostałych węglowodorów i tlenu z katalizatora przed jego zawróceniem do strumienia wsadu. W ostatnich latach ruchome reaktory zostały w znacznej mierze zastąpione przez fluidalne.



Rys. 2.6: Uproszczony schemat procesu fluidalnego krakera katalitycznego

Literatura źródłowa

[9, Koottungal 2008], [76, Hydrocarbon processing 2011].

2.6 Reforming katalityczny

Cel i zasady

Ciężka benzyna z jednostek uwodornienia jest niskiej jakości składnikiem mieszanki benzynowej z uwagi na niską zawartość oktanów. Celem reformingu katalitycznego jest ulepszenie benzyny niskojakościowej tak, aby można ją było wykorzystać jako składnik benzyny silnikowej. Charakterystyka spalania (liczba oktanowa) ciężkiej benzyny w wyniku reformingu katalitycznego znacznie się poprawia. Najważniejszym parametrem produktu po reformingu jest liczba oktanowa. Są one bardzo niskie dla n-parafin, trochę lepsze dla naftenów, dość duże dla izoparafin i najwyższe dla węglowodorów aromatycznych. Wyróżnia się 4 główne typy reakcji zachodzących podczas reformingu

- odwodornienie naftenów do węglowodorów aromatycznych
- dehydrocyklizacja parafin do węglowodorów aromatycznych
- izomeryzacja
- hydrokraking.

Z uwagi na kurczenie się unijnego rynku benzyny i zmianę wymogów (patrz Tabela 1.9) w zakresie ograniczenia dopuszczalnej zawartości benzenu i WWA w benzynie, działanie jednostki reformingu katalitycznego musi opierać się w większym stopniu o produkcję wodoru na potrzeby wytwarzania oleju napędowego, niż o produkcję dodatkowych węglowodorów aromatycznych i składników mieszanki benzynowej, co miało miejsce do tej pory.

Materiał wsadowy i produkty

Typowym wsadem do instalacji reformingu katalitycznego jest strumień uwodornionej ciężkiej benzyny z instalacji destylacji oraz w niektórych przypadkach uwodornionej ciężkiej benzyny z hydrokrakingu lub koksowania, a także strumień średniej benzyny po krakingu katalitycznym. Jednostka reformingu katalitycznego produkuje wodór niezbędny do instalacji uwodorniania (Sekcja 2.13) i ewentualnie do hydrokrakingu. W jednostce reformingu powstaje, poza wodorem, gaz rafineryjny, LPG, izobutan, n-butan i reformat. Reformat można dodawać do benzyny lub frakcjonować na poszczególne składniki służące jako wsad chemiczny, w tym benzen, toluen, ksylen i surowce do krakingu ciężkiej benzyny.

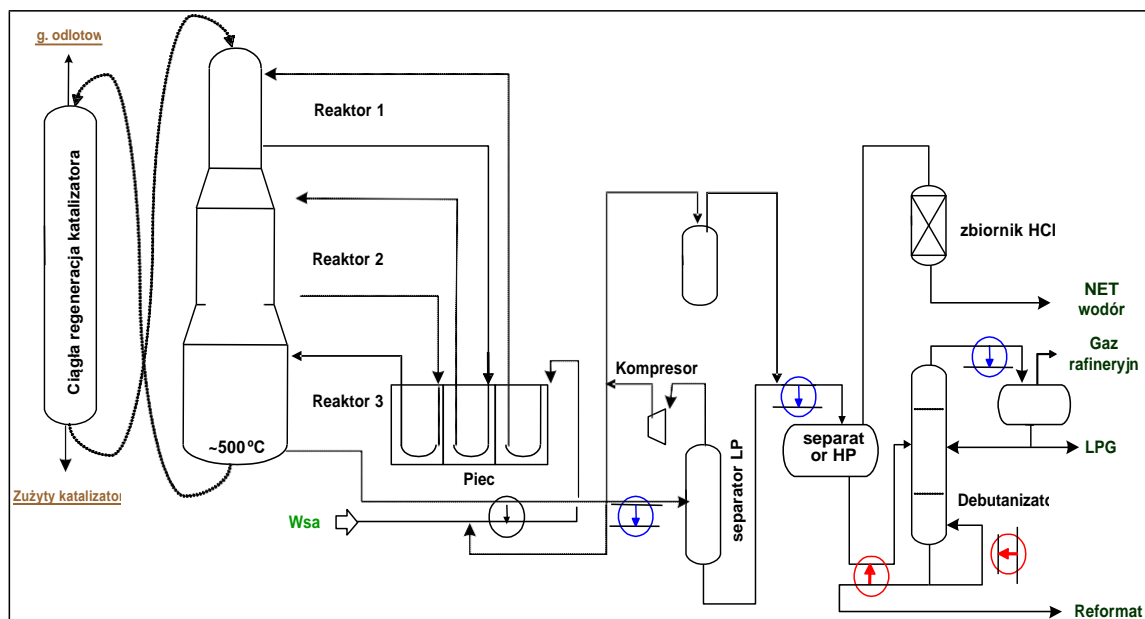
Niektóre jednostki reformingu katalitycznego pracują w cięższych warunkach, co skutkuje wyższą zawartością WWA w produkcie reformowania.

Opis procesu

Surowce do procesu reformingu katalitycznego są w pierwszej kolejności poddawane uwodornieniu w celu usunięcia siarki, azotu i zanieczyszczeń metalicznych. Katalizatory wykorzystywane w reformingu katalitycznym są zwykle bardzo drogie (zawierają platynę [Pt]), w związku z czym należy podjąć szczególne środki ostrożności zapobiegające utracie katalizatora. Obecnie stosuje się kilka procesów reformowania katalitycznego. Ogólnie rzecz biorąc, można je podzielić na trzy kategorie: ciągłe, cykliczne lub semiregeneratywne w zależności od częstotliwości regeneracji katalizatora. Procesy ze stałym złożem katalizatora lub ze złożem ruchomym są wykorzystywane w 3 do 6 reaktorów

Proces reformingu katalitycznego z ciągłą regeneracją katalizatora (CCR)

W tym procesie katalizator jest regenerowany w sposób ciągły z zachowaniem wysokiej aktywności. Zachowanie wysokiej aktywności i selektywności katalizatora poprzez jego ciągłą regenerację jest główną zaletą urządzenia tego typu. Na Rys. 2.7 przedstawiono uproszczony schemat procesu reformingu katalitycznego CCR.



Rys. 2.7: Uproszczony schemat procesu reformingu katalicznego CCR

Ciepło wymagane przez endotermiczną reakcję odwodornienia jest dostarczane przez ogrzewanie międzystopniowe pomiędzy reaktorami. Przepływ ładunku ciężkiej benzyny przez reaktor powoduje spadek wydajności reakcji i potrzeby powtórne ogrzewania. Świeżo zregenerowany katalizator wprowadzany jest od góry do pierwszego reaktora i kierowany pod wpływem grawitacji na dół. Stamtąd przepływa do kolejnego reaktora. Częściowo zużyty katalizator jest usuwany z dna najniższego reaktora i transportowany do zewnętrznego regeneratora, gdzie wypalany jest z niego węgiel. Przed powrotem do górnego reaktora katalizator jest redukowany i zakwaszany. Mieszanina z reakcji z ostatniego reaktora używana jest do podgrzania świeżego surowca, a następnie chłodzona przed skierowaniem do separatora niskociśnieniowego, gdzie bogaty w wodór gaz jest oddzielany od fazy ciekłej. Gaz jest sprężany i częściowo zawracany do strumienia ciężkiej benzyny. Pozostałe pary są dalej sprężane, ponownie dodawane do cieczy z separatora niskociśnieniowego, chłodzone i kierowane do separatora wysokociśnieniowego. Ponowne sprężanie i mieszanie służą maksymalnemu odzyskiwaniu frakcji C₃/C₄ ze strumienia bogatego w wodór gazu. Jego nadmiar jest oddawany do sieci gazowej rafinerii. Wybór ciśnienia roboczego w jednostce reformingu, a proporcja wodór/surowiec zależy od maksymalnego uzysku i wskaźnika koksowania.

Proces reformingu CCR charakteryzuje się wyższą efektywnością energetyczną na tonę uzyskiwanego produktu od semiregeneratywnego z uwagi na wyższą wydajność i lepszy odzysk ciepła z produktów. Ponieważ proces CCR jest najnowszym i najnowocześniejszym rodzajem reformingu katalicznego, posiada wyższą integrację cieplną od procesu semiregeneratywnego i większą efektywnością energetyczną. Modernizacja instalacji semiregeneratywnych może prowadzić do wyższej efektywności energetycznej opartej o taki sam odzysk z produktów, zespołów przepompowujących i integracji z instalacjami dogrzewania i próżniowymi.

W procesie CCR podczas regeneracji katalizatora powstaje więcej dioksyn niż semiregeneratywnym. W celu uzyskania dodatkowych informacji patrz Sekcja 3.6.

Dane operacyjne

Technika ta wymaga niższych ciśnień (3,5 – 10 bar) i tych samych temperatur co w procesie semiregeneratywnym. Wykorzystuje katalizatory mono [Pt] lub bimetaliczne (Pt-Re, Pt-Sn). W procesie wytwarzany jest też wodór. Reformer CCR produkuje ok. 350 Nm³ wodoru na tonę wsadu. Ponieważ praca w warunkach niskiego ciśnienia sprzyja osadzaniu się większej ilości koks i większej równowadze termodynamicznej reformatu, główną zaletą procesu jest zdolność zachowania wysokiej aktywności i selektywności katalizatora w drodze CCR.

Rafinacja ropy naftowej i gazu

Wady procesu CCR obejmują produkcję reformatu o wysokiej zawartości WWA >70% oraz tendencję do uzyskiwania wyższej temperatury wrzenia niż w przypadku procesu semiregeneratywnego. Parametry te mogą skutkować mieszanym reformatu CCR z benzyną zawierającą poniżej 35% węglowodorów aromatycznych. W porównaniu z innymi technologiami reformingu, większą wartością reformingu CCR jest wyższa wydajność przy wysokiej liczbie oktanowej; w przypadku mieszania z biopaliwami i mniejszego zapotrzebowania na oktany, ekonomiczność konwersji innych technologii reformingu na CCR obniża się.

Ekonomiczność

Przykładowo, koszt inwestycyjny oparty o instalację ciągłej oktanizacji o wydajności 3 975 m³/d (ograniczenia akumulatorów, wzrost kosztów, 1998 Gulf Coast) wyniósł 10 000 USD na m³/d.

Wzrost kosztów instalacji rzędu 3 180 m³/d (4 kwartał 1995, Gulf Coast) wyniósł 48,2 mln USD (15 200 USD na m³/d), do których należy wliczyć koszty katalizatorów - 2,6 mln USD.

Przykładowe zakłady

Obecnie budowane są jedynie instalacje CCR. Nowe instalacje reformingu powyżej 15 000 bpd (2 400 m³/d) są zwykle instalacjami reformingu CCR. Mniejsze instalacje mogą być instalacjami CCR lub semiregeneratywnymi, ale w ich przypadku koszt wprowadzenia CCR może być zbyt wysoki.

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001].

Proces reformingu cyklicznego

Proces ten charakteryzuje się zastosowaniem reaktora zastępczego współbieżnie ze strumieniem. Reaktor ten umożliwia regenerację katalizatora bez wyłączenia instalacji. Kiedy aktywność katalizatora spada poniżej wymaganego poziomu, reaktor jest wyłączany i zastępowany reaktorem zastępczym. Katalizator w wyłączonym reaktorze jest regenerowany poprzez nakierowanie do niego strumienia gorącego powietrza celem wypalenia węgla z katalizatora. Zwykle regeneruje się jeden reaktor.

Proces reformingu semiregeneratywnego

W tym procesie regeneracja wymaga usunięcia reaktora ze strumienia. W zależności od intensywności eksploatacji, regenerację przeprowadza się w odstępach od 3 do 24 miesięcy. Kontrolę dawkowania składników zawierających chlor do wsadu i ciśnienia operacyjnego wykorzystuje się do minimalizacji osadzania się koksu i związanego z tym spadku aktywności katalizatora. Dawkowanie zależy od zawartości wody we wsadzie (rzeczywistej i potencjalnej) i docelowego stabilnego poziomu chlorków w katalizatorze.

Reaktory pracują w temperaturach w przedziale 400 – 560° C i ciśnieniach w przedziale 15 – 35 bar. W tym procesie wytwarzane jest od 130 Nm³ do 200 Nm³ wodoru na tonę wsadu.

Ekonomiczność

Wzrost kosztów instalacji semiregeneratywnej o wydajności 3 180 m³/d wynosi 33 mln USD (10 400 USD na m³/d). Dodatkowe koszty katalizatora wynoszą 3,4 mln USD (1995 - US Gulf Coast).

Wiele przykładów zastosowań w Europie i w pozostałych częściach świata.

Efekt “cross-media”

W reformingu semiregeneratywnym, katalizator jest regenerowany w odstępach od 3 do 24 miesięcy, w zależności od intensywności procesu. Wskaźnik emisji dioksyn na tonę wsadu jest o wiele niższy, niż przy regeneracji ciągłej. W celu uzyskania dodatkowych informacji, patrz Sekcja 3.6.

2.7 Proces koksowania

Cel i zasady

Koksowanie jest intensywnym procesem krakingu termicznego stosowanym przede wszystkim do zmniejszenia wytwarzania przez rafinerię niskowartościowych pozostałościowych olejów opałowych i przetwarzania ich na paliwa silnikowe, takich jak benzyna i olej napędowy. W procesie koksowania powstaje również koks naftowy, będący w zasadzie stałym węglem o różnej zawartości zanieczyszczeń. Jeżeli wymagany jest koks wysokiej jakości (np. do produkcji anod na potrzeby przemysłu metalurgicznego, stosuje się zielony koks przetwarzany w kalcynatorze.

Materiał wsadowy i produkty

Ponieważ koksowanie jest procesem rozpadu termicznego, jakość surowca w sensie zawartości metali, liczby Conradsona i innych zanieczyszczeń nie ma dużego znaczenia. Koksowanie jest w rzeczywistości wykorzystywane przede wszystkim w przypadku surowca o dużej liczbie Conradsona i ilości zanieczyszczeń, z którymi proces konwersji katalitycznej nie może sobie poradzić. Zapewnia to dużą elastyczność w doborze surowca. Wsad do koksowania opóźnionego może składać się z pozostałości atmosferycznych, próżniowych, oleju łupkowego, piasku bitumicznego, smoły ciekłej i węglowej, dzięki czemu powstaje koks ponaftowy używany w paliwach. Oleje aromatyczne i pozostałości w rodzaju olejów ciężkich z instalacji krakingu katalitycznego i smoły są surowcami nadającymi się do produkcji koksu igłowego i anodowego. Surowcem do koksowania fluidalnego jest pozostałość próżniowa, czasami mieszana ze słoпами, piaskami bitumicznymi, asfaltem i innymi ciężkimi pozostałościami.

Produktami z kolumny frakcjonującej koksowania są: rafineryjne paliwo gazowe, LPG, ciężka benzyna oraz lekkie i ciężkie frakcje oleju napędowego. Koks naftowy jest kolejnym produktem, którego rodzaj zależy od zastosowanego procesu, warunków operacyjnych i rodzaju wsadu. Koks produkowany w retorcie nosi nazwę zielonego, ale zawiera niewielką ilość ciężkich węglowodorów pozostałych po niedokończonych reakcjach zwęglania

Opis procesu

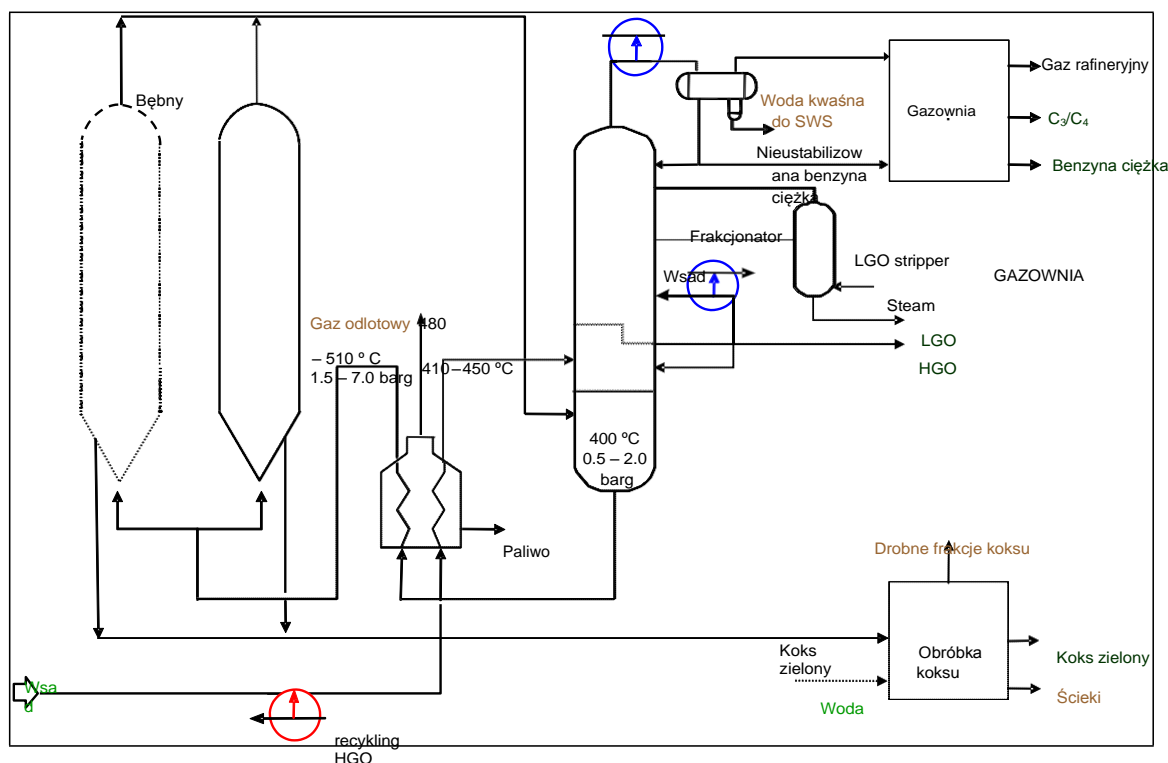
Wyróżnia się dwa typy procesów koksowania: opóźnione i fluidalne – wytwarzające koks oraz flexicoking, gazyfikujący koks z procesu koksowania fluidalnego, w efekcie czego powstaje gaz koksowy.

Koksowanie opóźnione i fluidalne

Proces podstawowy jest identyczny jak w krakingu termicznym (Sekcja 2.22), z tą różnicą, że wsad jest dłużej poddawany reakcji bez chłodzenia. Rys. 2.8 przedstawia uproszczony schemat procesu w instalacji koksowania opóźnionego.

Wsadowy olej pozostałościowy w strumieniu koksowania opóźnionego jest wprowadzany do kolumny frakcjonującej, gdzie lżejsze materiały są usuwane, a ciężkie pozostałości kondensowane (nie przedstawiono na Rys. 2.8). Pozostałości ciężkie są usuwane, podgrzewane w piecu i kierowane do izolowanego zbiornika zwanego komorą koksowniczą, w której ma miejsce kraking. Do koksowania fluidalnego używa się złoża fluidalnego. Głównymi zmiennymi w procesie są temperatura (440÷450°C), ciśnienie (1,5÷7 barg) i wielkość recyklingu. Mają one wpływ na jakość i wydajność koksowania opóźnionego. Kiedy komora wypełni się produktem, surowiec przesuwany jest do pustej komory równoległej (wykropkowany na Rys. 2.8).

Gdy komora jest pełna, wstrzykuje się do niej parę w celu par węglowodorów. Złoże koksu jest gaszone wodą, a koks odcinany wodą pod wysokim ciśnieniem, przepływającą do dedykowanego osadnika, w którym stały koks osadza się, a oczyszczona woda jest recyklowana. Mokry koks zielony jest transportowany do otwartych stosów, gdzie woda jest odsączana i recyklowana. Koks zielony można sprzedawać i używać do produkcji energii. Uzysk z koksowania opóźnionego wynosi zwykle ponad 80% wsadu przetworzonego na produkt. Produkcja koksu naftowego wynosi 0,13 tony koksu naftowego wyprodukowanego na tonę wsadu.



Rys. 2.8: Uproszczony schemat procesu w instalacji koksowania opóźnionego

Gorące pary z komór, zawierające skrakowane węglowodory lekkie, siarkowodór i amoniak są zawracane do frakcjonowania, gdzie są przetwarzane w systemie obróbki gazów kwaśnych albo odciążone jako półprodukty. Skondensowane węglowodory są ponownie przetwarzane, a zebrana woda ponownie używana do gaszenia lub odcinania koks w komorze. Pozostałe pary są transportowane do systemu pochodni. Produkty takie, jak benzyna ciężka, są zwykle w całości kierowane do instalacji uwodornienia do dalszego przetwarzania. Cięższe produkty są odpowiednim surowcem dla reformingu katalitycznego po uwodornieniu. Ciężkie frakcje oleju napędowego najlepiej jest przesłać do instalacji hydrokrakingu (Sekcja 2.13) do konwersji na lżejsze składniki. W przypadku braku instalacji krakingu, miesza się go z ciężkim olejem opałowym.

Kalcynator

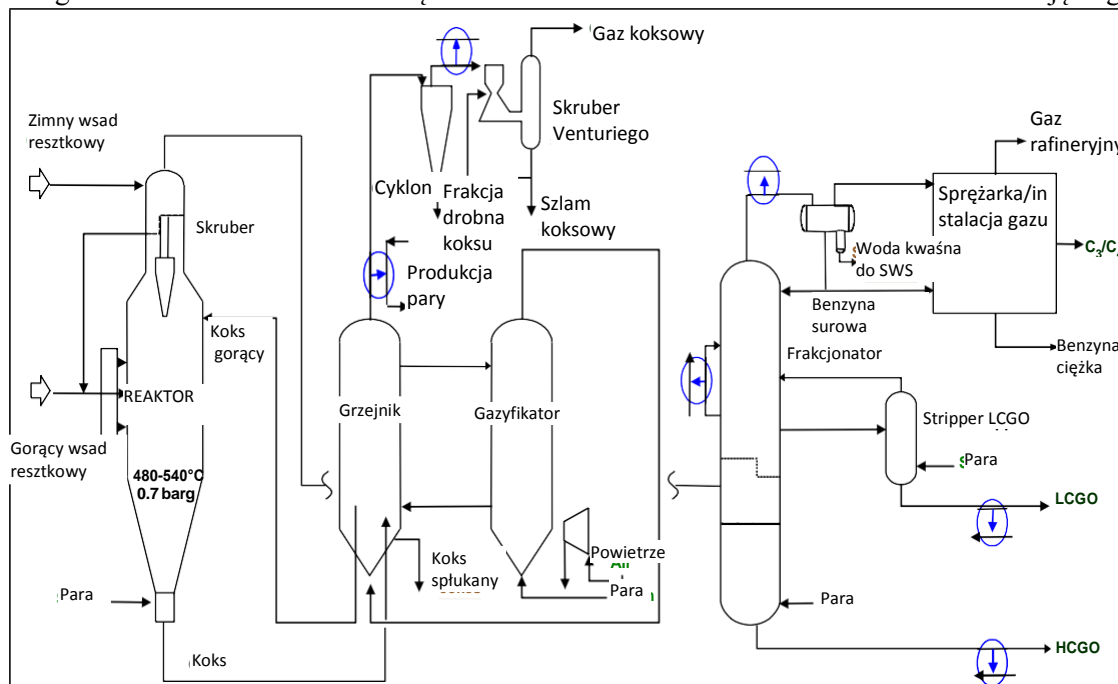
Do niektórych zastosowań koks zielony powinien być kalcynowany przed użyciem lub sprzedażą. Piece wypalające opalane są gazem opałowym lub koksem kalcynującym koks w temperaturze do 1380°C, odprowadzając substancje lotne i spalając je w piecu. Gazy odlotowe są zrzucane z końca linii zasilającej i spalane w celu wypalenia osadów i drobnych frakcji koks. Gorące spaliny przechodzą przez kocioł na ciepło odpadowe i są oczyszczane w multicyklonach. Pył z cyklonów jest przemieszczany pneumatycznie do silosu z filtrami powietrza odlotowego. Kalcynowany koks zrzucany jest do rotacyjnego bezpośredniego systemu wtrysku wody. Gazy odlotowe z chłodnicy są oczyszczane w multicyklonach i skruberze wodnym. Pył z cyklonów może być recyklowany do produktu spryskiwanego olejem w ramach ochrony przed pyleniem, a następnie spalony lub sprzedany jako paliwo.

Flexicoking

Proces flexicokingu przetwarza standardowo ok. 84÷88% pozostałości próżniowej na produkty gazowe i płynne. Praktycznie wszystkie metale we wsadzie są zawarte w substancjach stałych usuwanych z procesu (1-4% świeżego wsadu). Flexicoking to bardzo intensywny proces obejmujący koksowanie i gazyfikację, zaawansowany w porównaniu z konwencjonalnym koksowaniem opóźnionym pod względem intensywności pracy. [276, Kamiński i wsp.2008]

W procesie flexicokingu stosuje się trzy główne zbiorniki: reaktora, pieca i gazyfikatora. W skład systemu wchodzi też instalacje zewnętrzne: system grzania, chłodzenia i usuwania pyłu, instalacja odzysku siarki z gazu koksowego i położony nad reaktorem skruber (Rys. 2.9).

Podgrzana wstępnie pozostałość próżniowa jest rozpylana w reaktorze i krakowana termicznie, zwykle w temperaturze 510÷540°C. Świeżo uformowany koks jest umieszczany na powierzchni recykulowanych fluidyzowanych cząstek koksu. W gazyfikatorze koks reaguje w podwyższonych temperaturach, zwykle 850÷1 000°C, z powietrzem i parą, tworząc gaz koksowy, mieszaninę wodoru, tlenku i dwutlenku węgla i azotu. Siarka w koksie jest przetwarzana w gazyfikatorze, głównie na siarkowodór oraz śladowe ilości tlenosiarczku węgla (COS). Azot z koksu jest przetwarzany na amoniak i azot. W przeciwieństwie do zwykłych gazyfikatorów, do których doprowadza się czysty tlen, gazyfikator do flexicokingu zasilany jest powietrzem, w wyniku czego powstaje gaz koksowy o stosunkowo niskiej wartości kalorycznej z uwagi na dużą zawartość azotu obojętnego.



Rys. 2.9: Uproszczony schemat procesu flexicokingu

Skrakowana para węglowodorowa z reaktora jest przepuszczana przez cyklony w celu usunięcia cząstek koksu, a następnie wtłaczana do sekcji skrubera zlokalizowanego w górnej części reaktora. Materiał wrzący w temperaturze 510 – 520 °C jest kondensowany w skruberze i recyklowany do reaktora. Lżejszy materiał przechodzi konwencjonalne frakcjonowanie, kompresję i odzysk. Obróbka i zastosowanie produktów jest podobne do opisanych w sekcji dotyczącej koksowania opóźnionego. Ciśnienie zwalniane z frakcjonatora procesu koksowania jest przesyłane do pochodni, a z bębnow do wieży wody gaszącej.

2.8 Systemy chłodzenia

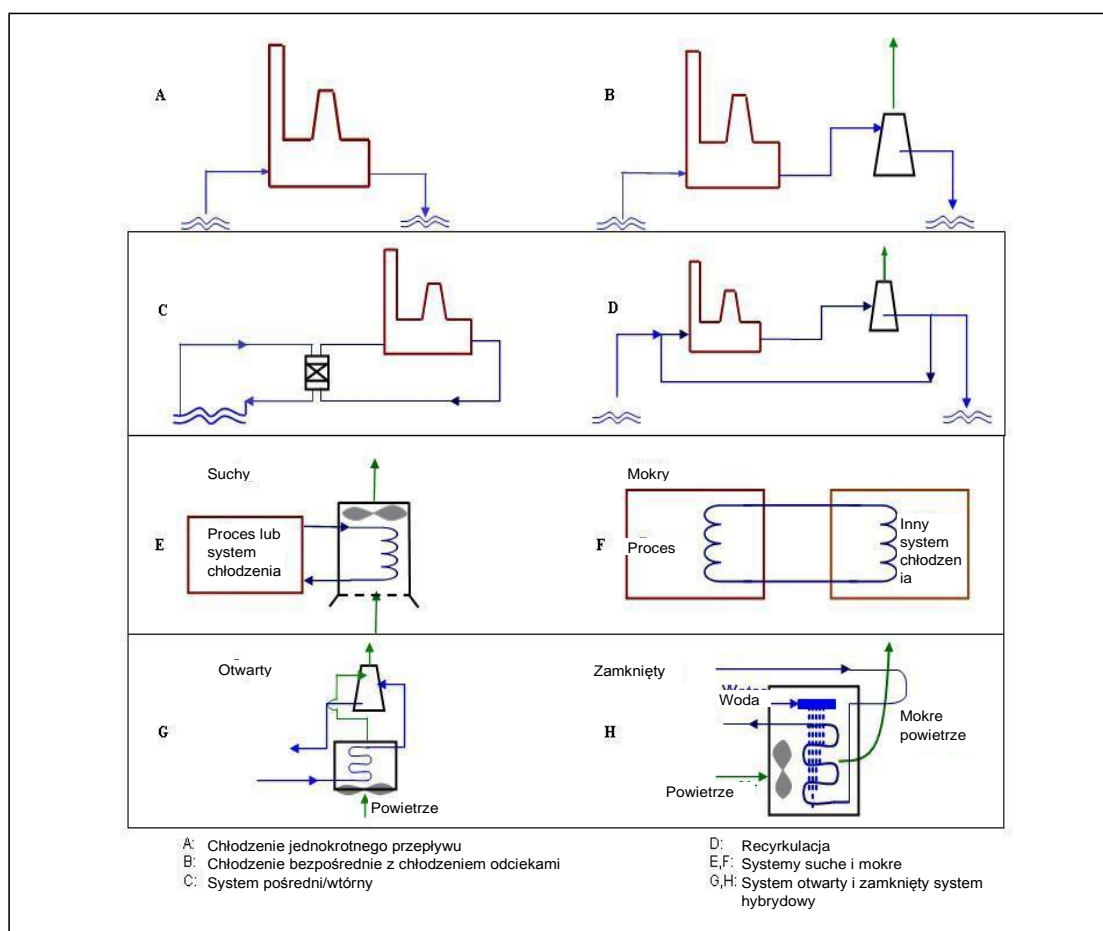
Na potrzeby procesu IPPC opracowano horyzontalny dokument referencyjny BAT w przemysłowych systemach chłodzenia [69, COM 2001], obejmujący szereg aspektów mających zastosowanie do sektora rafineryjnego. W celu uniknięcia powtórzeń, niniejsza sekcja będzie odnosić się do tematów nieujętych w ww. dokumencie BAT. Ponadto, niektóre kwestie związane z zanieczyszczeniami z wód chłodzących zostały przebadane w procesach OSPAR (Morze Północne) i HELCOM (Morze Bałtyckie).

Cel i zasady

W rafinerii, chłodzenie strumieni wsadu i produktów ma umożliwić realizację procesów rafineryjnych, a także przechowywanie gotowych produktów w odpowiedniej temperaturze. Nawet jeżeli integracja ciepła z systemów procesowych zapewnia efektywność chłodzenia w drodze wymiany ciepła między chłodzonymi i podgrzewanymi strumieniami, dodatkowe chłodzenie nawet jest potrzebne. Chłodzenie takie powinno być realizowane przez system zewnętrzny z użyciem wody oraz/lub powietrza.

Opis procesu

Rafinerie wykorzystują do chłodzenia wiele różnych technik. Większość z nich korzysta z kombinacji dostępnych technik. Wybór systemu chłodzenia zależy od wymaganej temperatury chłodzenia, wydajności chłodzenia, ryzyka zanieczyszczenia (pierwotna lub wtórna pętla chłodząca) oraz od warunków lokalnych. Uproszczony schemat technik chłodzenia przedstawiono na Rys. 2.10 i opisano pokrótce poniżej.



Rys. 2.10: Uprozczone schematy systemów chłodzenia stosowane w rafineriach

Chłodzenie powietrzem

W systemie chłodzenia powietrzem (strumień wymuszony lub indukowany), strumień w rurach jest chłodzony powietrzem dostarczanym z wentylatora. Indukowany strumień powietrza chłodzącego przedstawia Rys. 2.10.

Bezpośrednie chłodzenie wodą (tj. hartowanie)

Z uwagi na wysoką ilość zanieczyszczeń powstających podczas stosowania tego rodzaju chłodzenia, hartowanie jest stosowane tylko w instalacjach koksowania (Sekcja 2.7), w gazyfikatorach i piecach spielania osadów.

System jednokrotnego przepływu (wody morskie, rzeczne, itp.)

W standardowym systemie chłodzenia jednokrotnego przepływu, woda jest pobierana ze zbiornika, w razie potrzeby filtrowana i czasami oczyszczana środkiem biobójczym w celu zapobiegnięcia osadom. Następnie jest przesyłana do rafinerii i chłodzona wymiennikami ciepła. Woda chłodząca przechodzi następnie przez instalację procesową, a następnie jest oczyszczana lub zrzucana bezpośrednio do środowiska bez oczyszczania. Woda do chłodzenia jednokrotnego przepływu w rafineriach może być stosowana na wiele sposobów obarczonych różnym ryzykiem zanieczyszczenia, co opisano poniżej:

- Woda chłodząca jednorazowego przepływu stosowana do chłodzenia strumieni niegenerujących zanieczyszczeń, np. przy produkcji prądu. Chłodnie kominowe stosuje się zwykle w przypadku zbyt wysokiego obciążenia cieplnego wód powierzchniowych (patrz Rys. 2.10 A i B).
- Woda chłodząca jednorazowego przepływu stosowana do wymiany ciepła z systemem obiegowym do chłodzenia strumieni (Rys. 2.10 C).
- Woda chłodząca jednorazowego przepływu jest stosowana do bezpośredniego chłodzenia strumieni (przez wymienniki ciepła) (patrz Rys. 2.10 A i B).

System obiegowy (woda ciepła, woda chłodząca)

W tym systemie, większość wody chłodzącej jest recyklowana w chłodniach kominowych z wykorzystaniem powietrza. Do kontroli stężenia zanieczyszczeń i zawartości substancji stałych w wodzie chłodzącej stosuje się strumień zrzutowy, przesyłany do oczyszczalni, a następnie uzupełnianie wody. Pewna ilość wody krąży w systemie na skutek parowania (Rys. 2.10 D).

Mokry system zamknięty (zwykle wodny)

Woda ciepła jest stosowana, gdy chłodzone strumienie nie mogą być eksponowane na niskie temperatury (Rys. 2.10 F).

Systemy hybrydowe

W systemach hybrydowych jako środki chłodzące wykorzystuje się wodę i powietrze. Systemy te minimalizują wykorzystanie chłodzenia powietrzem na korzyść wody. Na rysunkach Rys. 2.10 G i H przedstawiono 2 rodzaje dostępnych systemów.

Systemy zamrażania

W wyjątkowych przypadkach, strumienie wymagają chłodzenia poniżej temperatury otoczenia (ze względów bezpieczeństwa), co wymaga zastosowania systemów zamrażania. Może być to system bezpośredni tj. wykorzystujący środek mrozący (propan lub amoniak) lub pośredni (Rys. 2.10 F) wykorzystujący system obiegowy (np. solankę, glikol), w którym środek mrozący chłodzi ciecz w obiegu.

2.9 Odsalanie

Cel i zasady

Ropa naftowa i ciężkie pozostałości mogą zawierać różne ilości związków nieorganicznych, takich jak sole rozpuszczalne w wodzie, piasek, ił, rdze i inne substancje stałe, zwane łącznie osadami dennymi. Sól w ropie naftowej występuje przede wszystkim w postaci rozpuszczonych lub zawieszonych kryształów soli z wodą zemulgowaną w ropie. Zanieczyszczenia te, zwłaszcza sole, mogą prowadzić do zanieczyszczenia i korozji wymienników ciepła (wstępnych podgrzewaczy surowca) i przede wszystkim systemów destylacji atmosferycznej (Sekcja 2.19). Sole ograniczają aktywność wielu katalizatorów używanych w procesach konwersji w rafinerii, a sole sodowe przyspieszają tworzenie się koksu (np.: w piecach). Pewne zanieczyszczenia nieorganiczne są związane chemicznie, jak np. wanad i nikiel; często określa się je mianem soli rozpuszczalnych w ropie. Nie da się ich usunąć w odsalaczu. Ponadto, duża zawartość wody w surowcu wymaga usunięcia. Z tego powodu odsalanie ropy naftowej zwykle odbywa się przed rozfrakcjonowaniem (patrz Sekcja 2.19).

Odsalanie polega na płukaniu ropy naftowej lub pozostałości ciężkich wodą o wysokiej temperaturze i ciśnieniu w celu rozpuszczenia, oddzielenia i usunięcia soli i innych ekstrahowalnych elementów.

Materiał wsadowy i produkty

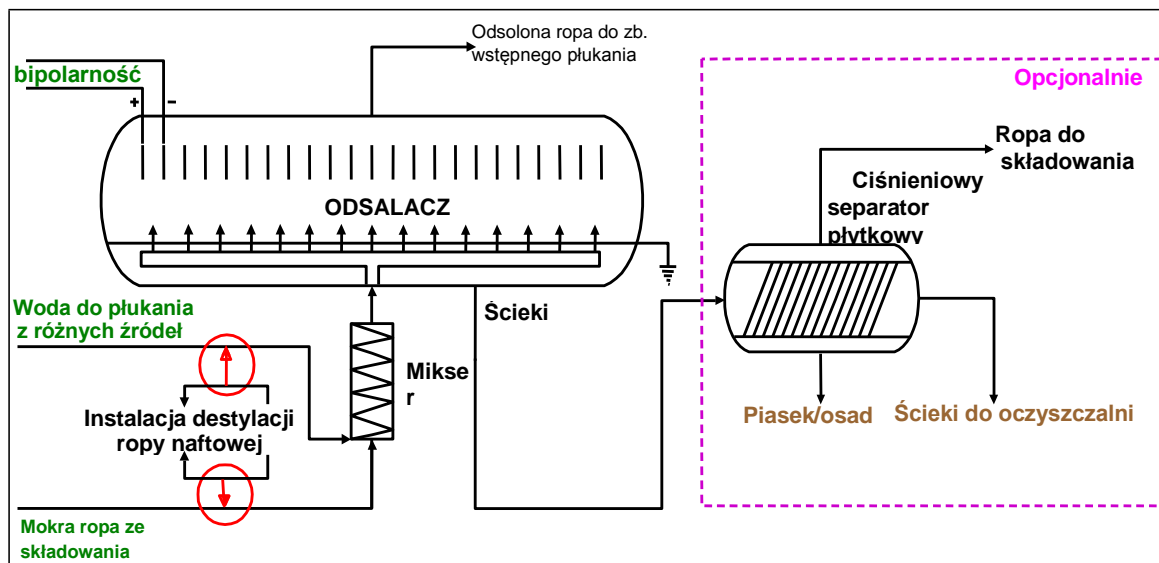
Surowcami zasilającymi odsalacz są ropa naftowa i/lub ciężka pozostałość (wsad węglowodorowy) oraz świeża i recyklowana woda. Produktem jest odsolona ropa i zanieczyszczona woda (solanka). Woda z instalacji destylacji ropy naftowej z góry kolumny i innych strumieni zużytej wody jest zwykle kierowane do odsalacza jako woda do płukania. Celem procesu jest ograniczenie zawartości wody w ropie do mniej niż 0,3% i osadów dennych do mniej niż 0,015 %. Stężenie zanieczyszczeń nieorganicznych w oczyszczonym strumieniu zależy w dużej mierze od budowy i działania odsalacza oraz źródła ropy.

Opis procesu

Po wstępnym podgrzaniu do 115 - 150°C, surowiec jest mieszany z wodą (świeżą i recyklowaną) w celu rozpuszczenia i wypłukania soli.

Mieszanie bezpośrednio ropy i wody o płukania zachodzi w zaworze mieszalnikowym, mikserze statycznym lub obu urządzeniach. Wodę należy następnie oddzielić od ropy w oddzielaczu poprzez dodanie deemulgatora wspomagającego rozbijanie emulsji i/lub, częściej, poprzez zastosowanie pola elektrycznego (o wysokim potencjale) w osadniku celem skoagulowania spolaryzowanych kropeł słonej wody.

Wydajność oddzielania zależy od pH, gęstości i lepkości ropy naftowej oraz od ilości wody zużytej na daną ilość ropy. Stymulujące koalescencję pole elektryczne może być polem prądu zmiennego lub stałego o potencjale od 15 do 35kV. Wiele rafinerii posiada więcej niż jeden odsalacz. Dostępne są także odsalacze wielostopniowe. Woda do płukania zawierająca rozpuszczone węglowodory, wolną ropę, rozpuszczone sole i zawiesiny jest poddawana dalszej obróbce w oczyszczalni ścieków (Sekcja 4.24). W przypadkach, w których zawartość osadów dennych w urządzeniach ma kluczowe znaczenie, odsalacze są wyposażane w system spłukiwania dna do usuwania osadzonych substancji stałych. Rys. 2.11 przedstawia uproszczony schemat procesu w nowoczesnym odsalaczu ropy naftowej.



Rys. 2.11: Uproszczony schemat procesu odsalania ropy

2.10 System energetyczny

Produkcja ciepła stanowi kluczowy i integralny element większości procesów rafineryjnych. Ważnym aspektem systemów energetycznych w rafineriach jest efektywne wykorzystanie wewnętrznych strumieni pozostałości do produkcji mieszanki energetycznej. W tym rozdziale opisano wybrane zasady produkcji i zarządzania energią w kontekście paliw rafineryjnych.

Cel i zasady

Praca rafinerii wymaga dostarczenia ciepła i energii elektrycznej. Ciepło jest dostarczane w wyniku spalania paliw – bezpośrednio (przez piece, palniki) lub pośrednio przez parę. Para jest zwykle wytwarzana w rafinerii. Wiąże się do z produkcją nadwyżki energii elektrycznej, którą można sprzedawać na rynek zewnętrzny (podobnie jak parę, o ile istnieje zapotrzebowanie).

Ostatnio często pojawiają się propozycje pełnej komercjalizacji w zakładach, w których para i elektryczność są dostarczane ze specjalistycznych źródeł zewnętrznych. Niektóre rafinerie przeszły na import pary i elektryczności od lokalnych podmiotów trzecich.

Paliwo i systemy paliwowe

Paliwo wymagane do produkcji pary i elektryczności lub zasilania pieców pochodzi z paliw produkowanych w rafinerii (paliwa rafineryjne) lub gazu ziemnego kupowanego ze źródeł zewnętrznych, lub obu tych źródeł. Zwykle większość, lub nawet wszystkie paliwa gazowe i ciekłe paliwa rafineryjne są produktami ubocznymi procesów rafineryjnych. Skład i jakość paliw różni się w zależności od przetwarzanej ropy. Pula paliw rafineryjnych to wynikowa zapotrzebowania na energię, rodzaju przetwarzanej ropy, pułapów emisji i ekonomiczności.

Rafineryjne paliwo gazowe (RFG)

Większość paliw stosowanych w rafinerii to rafineryjne paliwo gazowe (RFG). Jest to mieszanina metanu, etanu, etylenu i wodoru, z niewielką domieszką CO oraz C_3 , C_4 , N_2 i H_2S . RFG jest wytwarzane i gromadzone w systemie gazu rafineryjnego, ale musi być zużywane szybko i nie może być sprzedawane jako produkt. Skład RFG może zmieniać się w czasie w zależności od działań rafineryjnych oraz przetwarzanego wsadu oraz różnic pomiędzy zakładami, spowodowanych ponownie rodzajem wsadu i instalacji – np. jeżeli rafineria posiada instalację koksowniczą produkującą syngaz ($CO + H_2$) na potrzeby systemu RFG.

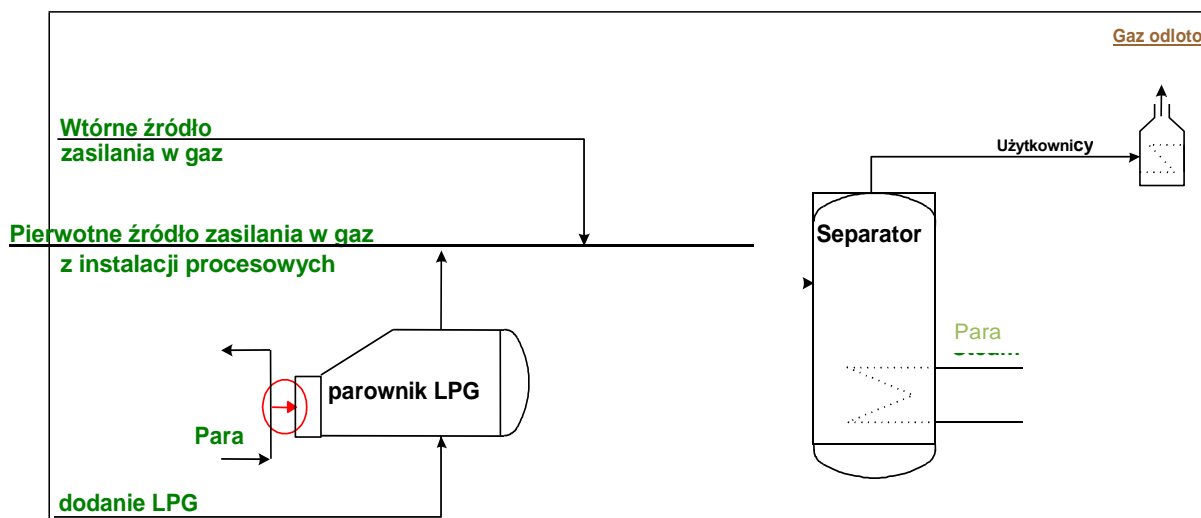
Większość systemów RFG posiada alternatywne źródła zasilania: gaz rafineryjny, importowany (zwykle gaz ziemny) oraz gaz płynny (LPG). Źródła zewnętrzne wchodzi zwykle w skład systemu RFG, mimo że jednostki dedykowane często pracują na paliwie komercyjnym. Prawdłowo przetworzone RPG jest paliwem niskoemisyjnym. Więcej informacji na temat RFG można znaleźć w Sekcji 4.10.2.

Gazy te mogą być bezsiarkowe (np. z reformingu katalitycznego i izomeryzacji) lub zawierać siarkę (większość innych procesów, np. destylacja ropy, kraking, koksowanie oraz hydroodsiarczenie). W tym ostatnim przypadku strumienie gazowe są obrabiane w skruberze aminowym w celu usunięcia H_2S przed zrzutem do systemu RFG, usunięcia pyłów i konwersji COS, w razie potrzeby (Seksja 4.23). Jeżeli w rafinerii ma miejsce koksowanie, głównym źródłem gazu rafineryjnego jest gaz koksowy. Zawartość siarki w postaci H_2S mieści się zwykle w przedziale poniżej 100 – 220 mg/Nm^3 i w dużej mierze zależy od ciśnienia w instalacjach obróbki aminowej. Dla gazu przetwarzanego w wysokich ciśnieniach (20 bar) można uzyskać 4 – 40 mg/Nm^3 a przy 20 bar nawet 2 – 15 mg/Nm^3 . Stężenia rezydualne H_2S uzyskiwane na skutek oczyszczania RFG przedstawiono w Tabeli 4.80 Sekcji 4.23.5.1. Azot występuje w ilościach śladowych.

System gazu paliwowego

Rys. 2.12 przedstawia uproszczony schemat typowego systemu gazu paliwowego. Gaz paliwowy jest dostarczany z innych instalacji rafineryjnych. Na tym schemacie, źródłem zasilania rezerwowego jest importowany gaz ziemny i LPG produkowany w zakładzie, zamieniany w parę i kierowany do kolektora paliwa gazowego. Kluczowe znaczenie dla systemu gazu paliwowego ma kondensacja cięższych węglowodorów lub wody. Normalnie wszystkie instalacje posiadają własny separator, w którym kondensat tworzący się w systemie dystrybucji paliwa gazowego jest oddzielany. Linie paliwa gazowego z separatora muszą być odparowywane w celu uniknięcia kondensacji na liniach zasilania do indywidualnych palników.

Ciecze z separatora gazu paliwowego są odprowadzane do zamkniętego systemu ładunków resztkowych.



Rys. 2.12: Uproszczony schemat systemu gazu paliwowego

Ciekłe paliwo rafineryjne

Ciężki olej paliwowy (HFO) stosowany w rafineriach jest mieszaniną pozostałości z destylacji atmosferycznej oraz/lub próżniowej, konwersji i krakingu. Ciekłe paliwa rafineryjne są dostępne w różnych klasach. Głównym parametrem jest lepkość. Im niższa lepkość, tym droższe paliwo. Cięższe (bardziej lepkie) paliwa wymagają podgrzewania w celu zmniejszenia lepkości przed spalaniem. Paliwa te zawierają siarkę (<math><0,1 - 6\%</math>), metale (np. V, Ni) i azot (0,1 – 0,8 %) powodujący powstawanie, po spalaniu bezpośrednim, znaczną emisję SO_2 , cząstek stałych i NO_x . Można jest zgazyfikować w Instalacji ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa (IGCC), w której praktycznie wszystkie pozostałości rafineryjne (np. po krakingu lekkim lub smoły) można przekonwertować na ciepło i energię.

Zakładając, że ropa została prawidłowo odsolona, zawartość popiołu w paliwie będzie bezpośrednio związana z całkowitą ilością substancji stałych, przy czym ilość ta będzie proporcjonalna do sumy obecnego niklu i wanadu (wartość Ni-V: 0,03 – 0,15 % w/w, w zależności od źródła pozostałości i pochodzenia ropy). Aby obliczyć zawartość metali w HFO, zawartość metali w ropie mnoży się przez współczynnik 4 – 5 (w zależności od wielkości pozostałości i zawartości pozostałości ropy). Zawartość metali w HFO może wynosić odpowiednio od 40 ppm do 600 ppm dla HFO z ropy z Morza Północnego i ropy arabskiej, przy stężeniach cząstek stałych w gazie odlotowym rzędu 150 – 500 mg/Nm^3 . Metalami najczęściej występującymi w ropie są wanad i nikiel. Inne metale, takie jak kadm, cynk, miedź, arsen i chrom występują rzadziej [150, Dekkers, Daane 1999]. Tabela 2.2 przedstawia zawartość metali w rezydualnym oleju paliwowym stosowanym standardowo w rafineriach.

Tabela 2.2: Zawartość metali w oleju rezydualnym

Metal	Przedział stężeń (ppm)	Średnie stężenie (ppm)
V	7,23 – 540	160
Ni	12,5 – 86,13	42,2
Pb	2,49 – 4,55	3,52
Cu	0,28 – 13,42	2,82
Co	0,26 – 12,68	2,11
Cd	1,59 – 2,27	1,93
Cr	0,26 – 2,76	1,33
Mo	0,23 – 1,55	0,95
As	0,17 – 1,28	0,8
Se	0,4 – 1,98	0,75

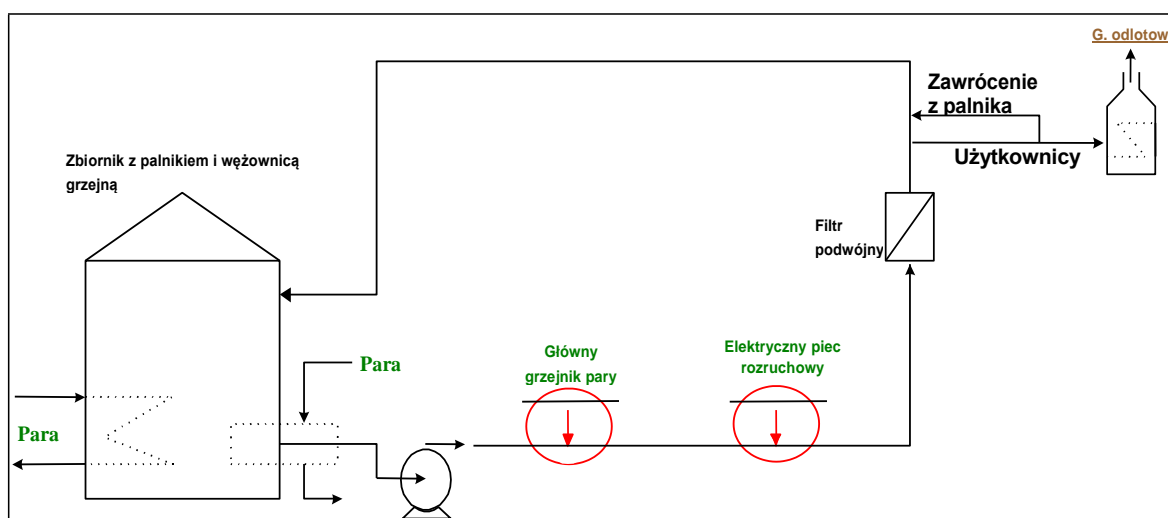
Źródło: [234, HMIP UK 1995]

System ciekłego paliwa rafineryjnego

Jak wskazano powyżej, ciekłe paliwa rafineryjne to pozostałości ciężkie, które należy przechowywać w osobnych zbiornikach w podwyższonej temperaturze w celu obniżenia lepkości. Standardowy system rafineryjnego oleju paliwowego (schemat, patrz Rys. 2.13) składa się z dedykowanego zbiornika mieszalnikowego (zwykle zewnętrznego), pompy cyrkulacyjnej i palnika (jeśli wymagany). System zrzuca olej paliwowy pod stałym ciśnieniem i w wymaganych warunkach temperaturowych i lepkościowych, umożliwiając atomizację i efektywne spalanie. Jeśli zużycie paliwa jest niskie, koszt instalacji magazynowania z podgrzewaniem, wstępnego ogrzewania, itp. może być nieuzasadniony dla paliw ciężkich, co implikuje korzystanie z paliw lekkich. Ciekłe paliwa rafineryjne są zwykle stosowane przy rozruchu.

Paliwa stałe

Paliwa stałe, takie jak koks węglowy, można gazyfikować jako źródło rafineryjnego gazu paliwowego (Flexicoking, Sekcja 2.7). Koks jest wypalany w regeneratorsze krakingu katalitycznego (Sekcja 2.5) oraz w procesie koksowania i jest źródłem ciepła w rafinerii. Węgiel, jako paliwo importowane, nie jest stosowany w rafineriach europejskich.



Rys. 2.13: Uproszczony schemat systemu ciężkich olejów paliwowych

Techniki produkcji energii

Niniejsza sekcja nie przedstawia szczegółowo technik produkcji energii (pary i energii elektrycznej), ponieważ dane takie są zawarte w dokumencie BAT LCP [7, COM 2006].

Piece i kotły

Wiele procesów i systemów rafineryjnych spala paliwo (gaz i/lub ciecz) w przeznaczonych do tego piecach i kotłach, dostarczając ciepło niezbędne dla procesu. Piece technologiczne i kotły są głównymi źródłami wytwarzania ciepła. Piece technologiczne przenoszą ciepło uwolnione w spalaniu bezpośrednio do strumienia procesu, natomiast kotły wytwarzają parę wykorzystywaną w odpowiednim miejscu rafinerii. Wytwarzanie pary polega na podgrzewaniu doprowadzanej do kotła wody pod ciśnieniem w danym kotle lub kotle na ciepło odpadowe (kocioł odzysknicowy) składającym się z wymienników ciepła (podgrzewacze wody i przegrzewacze pary). W tym dokumencie nie dokonuje się rozróżnienia pomiędzy piecami i kotłami, oprócz przypadków, gdzie ma to istotne znaczenie.

Zastosowanie danych rodzajów pieców i palników w rafineriach zależy głównie od determinowanej przez proces charakterystyki uwalniania ciepła. Większość pieców jest opalana zarówno gazem, jak i olejem, co zapewnia elastyczność w rafineryjnym systemie paliwowym. Piece technologiczne w procesach rafineryjnych mają zwykle obudowę prostokątną lub cylindryczną z komorami spalania różnych paliw, albo o specjalnej budowie z reguły o niskiej intensywności spalania. Kotły (ze stałym paleniskiem lub fluidalne) są zwykle standardowymi urządzeniami do wytwarzania pary o średniej lub dużej intensywności spalania. Kotły na ciepło odpadowe również mogą pracować w połączeniu z piecami lub kominami. Piece technologiczne i kotły opalane bezpośrednio i uzyskują zwykle wydajność termiczną ponad 85 %. Jeśli stosuje się podgrzewanie powietrza, a produkty spalania (gaz odlotowy) są schładzane do ich skroplenia, wydajność może nawet osiągnąć 93 %. Kotły zużywają ok. 10 - 20% zapotrzebowania energetycznego rafinerii.

Turbiny gazowe i parowe

Turbiny gazowe działają w następujący sposób: świeże powietrze w warunkach normalnych jest zasysane do kompresora, gdzie następuje wzrost temperatury i ciśnienia. Powietrze pod wysokim ciśnieniem dostarczane jest do komory spalania, gdzie pod stałym ciśnieniem spalane jest paliwo. Wytworzone w tym procesie gazy o wysokiej temperaturze wprowadzane są do turbiny i rozprężane do ciśnienia atmosferycznego produkując energię. Procesy z obiegiem kombinowanym wykorzystują turbiny gazowe i parowe do produkcji energii o wyższej wydajności niż w turbinach w cyklu otwartym (parowych i gazowych). Więcej informacji o turbinach oraz obiegach łączonych znajduje się w dokumencie BAT L C P [7, COM 2006].

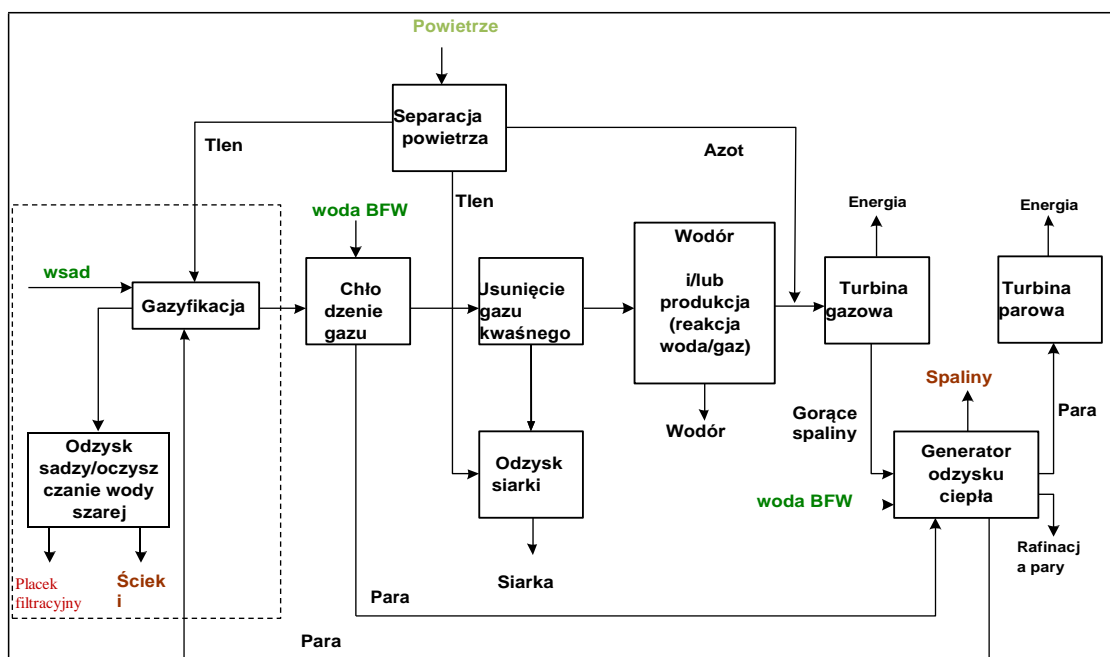
Instalacje kogeneracji (CHP)

Systemy te wytwarzają ciepło i energię elektryczną. Paliwem do tego typu instalacji jest zwykle gaz ziemny. Możliwe jest także spalanie gazu rafineryjnego, co potencjalnie zmniejsza ilość gazu rafineryjnego dostępnego do spalania w kotłach i piecach. Koncepcję wytwarzania w skojarzeniu ciepła (w postaci pary) i energii elektrycznej można również zastosować do kotłów opalanych na przykład ciekłym paliwem rafineryjnym. Mogą one wytwarzać parę pod wysokim ciśnieniem i obniżyć ciśnienie w rozprężarce/turbo-generatorze. Technikami stosowanymi w instalacjach kogeneracji są także ekonomizery oraz optymalizacja kontroli powietrze/paliwo.

Instalacja z zintegrowanym zgazowaniem paliwa – cykl kombinowany (IGCC)

IGCC jest techniką wytwarzania pary, wodoru (opcjonalnie) i energii elektrycznej z różnych niskiej klasy paliw z najwyższą możliwą efektywnością konwersji. Podczas gazyfikacji oleju przy pomocy tlenu i/lub powietrza produkowany jest także syngaz wykorzystywany do produkcji energii, zwykle w cyklu łączonym produkcji ciepła i elektryczności. Można również oddzielić wodór od syngazu do użytku w rafinerii. (Sekcja 2.14).

Działanie opiera się na reakcji organicznego węgla lub koksu z parą i tlenem w ilościach substechiometrycznych (częściowe utlenianie) w wysokiej temperaturze i ciśnieniu, w wyniku której powstaje syngaz (CO+H₂). Poza komorą spalania system składa się ze złożonych systemów odzyskiwania energii wytwarzających parę i energię elektryczną. Rys. 2.14 przedstawia schemat instalacji IGCC. Przy częściowym utlenianiu węglowodorów, powstały gaz zawiera pewną ilość wolnego węgla (sadzy). Cząsteczki sadzy są usuwane z gazu wraz z popiołem w procesie dwuetapowego płukania wodą.



Rys. 2.14: Schemat procesu IGCC

Instalacja zintegrowanego zgazowania składa się z dwóch połączonych kompleksowych jednostek. W pierwszej z nich, instalacji produkującej gaz syntezowy (SMPP), odbywa się gazyfikacja ciężkich frakcji, produkcja i oczyszczanie syngazu. W drugiej - instalacji energetycznej z obiegiem łączonym - syngaz doprowadzany jest do jednostki z obiegiem kombinowanym. SMPP składa się z dwóch sekcji:

- **Gazyfikacja i ekstrakcja węgla:** w sekcji gazyfikacyjnej surowiec jest gazyfikowany przez niestechiometryczną reakcję z czystym tlenem i wodą. Reakcja zachodzi w gazyfikatorze, niekatalitycznym reaktorze o wnętrzu ogniotrwałym, działającym w wysokiej temperaturze (ok. 1300°C) i ciśnieniu (ok. 65 barów)
- **Chłodzenie i oczyszczanie gazu:** w sekcji chłodzącej gaz i ciepło odpadowe z gazu syntezowego jest odzyskiwane przez wytwarzanie pary o trzech poziomach ciśnienia. Niewielka a ilość węgla wytworzonego w gazyfikatorach jest usuwana z gazu przez bezpośredni kontakt z wodą w skruberze. Woda jest następnie oczyszczana w instalacji oczyszczania i transportowana do instalacji biooczyszczania w rafinerii. Zanieczyszczenia stałe w postaci placka filtracyjnego są usuwane z instalacji i wysyłane do obiektów zewnętrznych celem odzyskiwania metali. Dodatkowy reaktor hydrolizy COS przetwarza niewielkie ilości COS wyprodukowane w gazyfikatorze na siarkowodór. Sekcja ta zawiera również rozprężarkę gazu do odzyskiwania wysokociśnieniowej energii gazu syntezowego (ciśnienie w gazyfikatorach wynosi ok. 65 barów). W skład systemu wchodzi usuwanie gazów kwaśnych, składające się z obiegowego strumienia aminowego służącego do selektywnej absorpcji H₂S wytworzonego w gazyfikatorze i podczas hydrolizy COS. Zawiera on również jednostkę rozdzielania powietrza. Jednostka ta produkuje tlen niezbędny do gazyfikacji oraz dla instalacji Clausa oraz azot do kondycjonowania gazu syntezowego. Działa on w oparciu o konwencjonalne kriogeniczne frakcjonowanie powietrza. Na końcu usytuowana jest instalacja odzysku siarki. Jednostki Clausa odzyskują siarkę pierwiastkową z H₂S odzyskanego w sekcji usuwania gazów kwaśnych i sekcje obróbki gazów resztkowych, co maksymalizuje całkowite odzyskanie siarki.

Po przejściu przez sekcje chłodzenia i oczyszczania, oczyszczony gaz syntezowy wysyłany jest do instalacji energetycznej z obiegiem łączonym do wytwarzania energii. Składa się ona z cyklu zwykłego z turbiną gazową, odzyskującym ciepło generatorem pary oraz turbiną parową.

Produkty z systemu energetycznego

Jak wspomniano na początku sekcji, celem systemu energetycznego rafinerii jest dostarczanie ciepła i energii elektrycznej niezbędnych do realizacji procesów. Krótki opis rodzajów produktów wytwarzanych przez system energetyczny rafinerii (para i energia) przedstawiono poniżej.

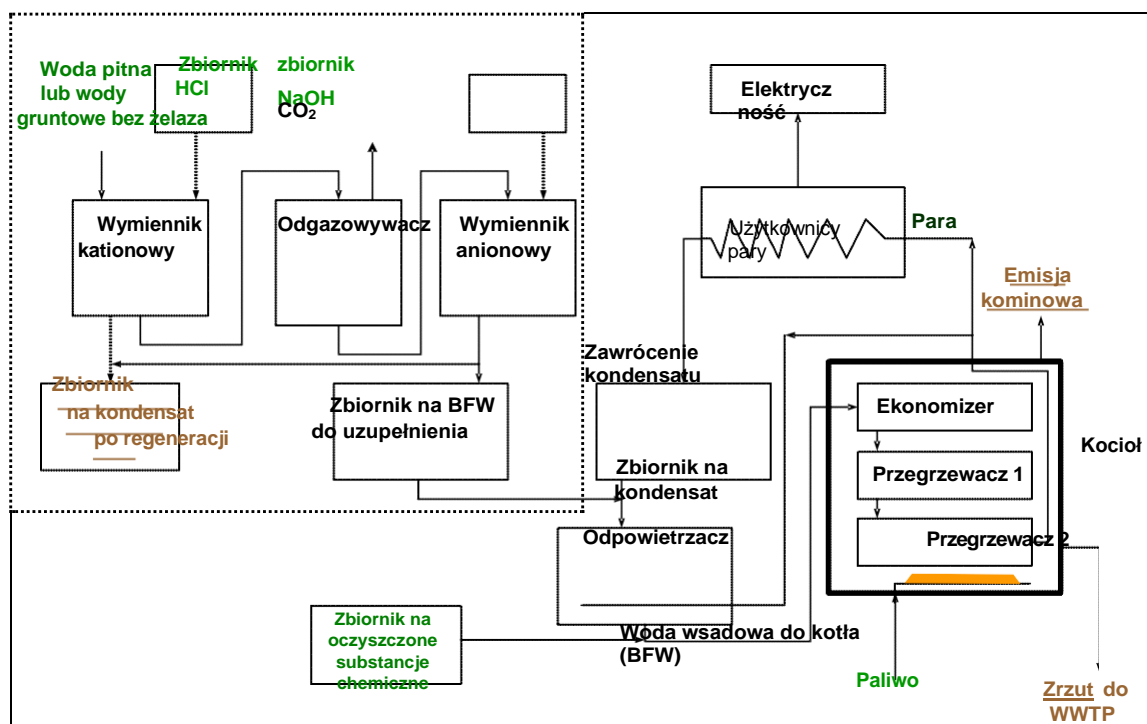
Para

W kotłach rafineryjnych wytwarzana jest para o jakościach opisanych poniżej (zawartość ciepła mieści się w przedziale od 2 700 MJ/t dla pary niskoprężnej do 3 200 MJ/t dla gorącej pary wysokoprężnej przy 50 bar):

- Sieć parowa wysokoprężna (HP) (>30 bar, 350 – 500 °C), para wytwarzana w kotłach na ciepło odpadowe (chłodzenie gorących gazów odlotowych oraz/lub produktów w procesach katalitycznych i hydrokrakingu) oraz kotłach wsadowych. Para HP jest stosowana w turbinach do produkcji energii elektrycznej (i pary średnioprężnej).
- Sieć parowa średnioprężna (MP) (7 – 20 bar, 200 – 350 °C), para wytwarzana przez zmniejszenie ciśnienia pary HP, stosowana w rafineriach do strippingu, atomizacji, wytwarzania próżni i ciepła (np. kotły do ponownego odparowania skroplin, zbiorniki).
- Sieć parowa niskoprężna (LP) (3,5 – 5 bar, 150 – 200 °C), para wytwarzana w wymiennikach ciepła poprzez chłodzenie produktów gorących i zmniejszenie ciśnienia pary MP. Para LP jest stosowana do podgrzewania, strippingu i ogrzewania.

Para jest wytwarzana przez podgrzewanie wody zdemineralizowanej, wody wsadowej do kotła (BFW), pod ciśnieniem w kotle parowym. Instalacje tworzące parę są zwykle zasilane rafineryjnym gazem paliwowym lub gazem płynnym. Praktycznie wszystkie instalacje procesowe rafinerii wyposaża się w dedykowane kotły parowe oraz sieci gromadzenia kondensatu HP, MP i LP, połączone z instalacją wytwarzania BFW i zbiornikiem na kondensat. (Patrz Rys. 2.15 oraz dokument BAT LCP [7, COM 2006]).

Para stosowana w turbinach i piecach technologicznych po schłodzeniu jest zwykle odzyskiwana pod postacią kondensatu. BFW jest zatem mieszaniną świeżej, zdemineralizowanej wody uzupełniającej (jakość zależna od ciśnienia pary) oraz odzyskanego kondensatu. BFW można uzupełnić, ale także przygotować w rafinerii na bazie wody pitnej, filtrowanych wód gruntowych, destylowanych wód morskich, wód powierzchniowych lub nawet oczyszczonych wieloetapowo ścieków np. z użyciem filtracji piaskiem lub mikrofiltracji (w celu usunięcia zawiesiny ogólnej) oraz demineralizacji, a także wymiany kationowo-anionowej (patrz wykropkowana powierzchnia na Rys. 2.15). W nowych zakładach stosuje się zwykle odwróconą osmozę (w celu usunięcia jonów, koloidów i dużych cząsteczek organicznych), a także wymianę jonową w złożu mieszanym oraz filtrację węglem aktywnym. Zbiornik na kondensat jest zwykle wyposażony w system detekcji olejów oraz instalację usuwającą olej. W celu usunięcia korozji w systemach parowych i kondensatu, tlen i dwutlenek węgla są usuwane za pomocą odpowietrzaczy. Dodawane są środki redukujące tlen resztkowy i środki antykorozyjne. Po obróbce, BFW jest wpompowywana do kotłów, w których następuje przeciwny przepływ gorących gazów odpływowych i BFW; BFW jest wstępnie podgrzewana w ekonomizerze, a następnie w pierwszym i drugim przegrzewaczu. W celu utrzymania stężenia rozpuszczonych związków i zawiesiny ogólnej w bębnie parowym na stałym poziomie, wymagany jest zrzut kondensatu na poziomie 1-2%.



Rys. 2.15: Schemat instalacji wytwarzania BFW oraz kotła parowego

Energia elektryczna

Energia elektryczna jest wytwarzana głównie w turbinach z parą wysokoprężną, ale także w turbinach gazowych na miejscu lub nabywaną z sieci (np. z elektrowni wodnych). Energia elektryczna jest niezbędna do zapewnienia pracy pomp, sprężarek, systemów kontroli, zaworów, itp. Systemy elektryczne rafinerii są bardzo kompleksowymi strukturami.

Zarządzanie energią

Istotnymi aspektami minimalizacji oddziaływania rafinerii na środowisko jest dobry projekt i sprawne zarządzanie systemami energetycznymi, uwzględniające integralność i wzajemne powiązania pomiędzy większością procesów. Celem zarządzania jest stałe dostosowywanie zmiennego wskaźnika produkcji i zużycia paliw w procesach i instalacjach tak, aby uzyskać najniższy koszt ekonomiczny i środowiskowy. Kwestia ta została zanalizowana w niniejszym dokumencie. Sekcja 2.15 bada integrację wszystkich technik, które mogą być wykorzystywane w rafinerii. Sekcję tą włączono do dokumentu z uwagi na możliwość zwiększenia efektywności energetycznej w rafinerii nie tylko poprzez poprawę efektywności energetycznej poszczególnych procesów (o czym mowa w każdej sekcji) lub też systemu produkcji energii, ale poprzez usprawnienie zarządzania energią, oszczędzania energii i integracji/odzysku ciepła w całej rafinerii.

Zarządzanie energią ma od dawna duże znaczenie dla rafinerii. Przykładowo, techniki zarządzania oparte np. o normę ISO 14000, EN 16001 lub EMAS to ramy służące opracowaniu i wdrożeniu adekwatnych systemów zarządzania energią, zwiększających efektywność energetyczną rafinerii jako całości. Techniki oszczędzania energii, takie jak raportowanie i zachęty do wprowadzania oszczędności, usprawnianie procesów spalania lub ocena integracji energetycznej rafinerii to techniki, które mogą wywrzeć istotny wpływ na zmniejszenie zużycia energii i w konsekwencji na wzrost efektywności energetycznej rafinerii. Inne narzędzia techniczne zwiększające efektywność energetyczną obejmują integrację/odzysk ciepła, w tym: instalację kotłów na ciepło odpadowe, instalację rozprężarek w celu odzysku energii elektrycznej oraz poprawa izolacji termicznej budynków i instalacji procesowych w celu zmniejszenia strat ciepła. Innym przydatnym narzędziem zwiększającym efektywność energetyczną jest zarządzanie parą.

2.11 Eteryfikacja

Cel i zasady

Od wielu lat substancje chemiczne (głównie alkohole i etery) są dodawane do paliw samochodowych w celu polepszenia funkcjonowania lub spełnienia wymagań ekologicznych. Od lat 70-tych do benzyny dodawano alkohole (metanol i etanol) oraz etery, aby podnieść liczbę oktanową, zredukować wytwarzanie tlenku węgla i ozonu atmosferycznego z powodu niższej reaktywności powstałych emisji VOC. Zwiększenie liczby oktanowej spowodowało odejście od ołowiu, wycofanego stopniowo zgodnie z wymaganiami programu Auto-Oil I. W rezultacie do benzyny dodawana jest obecnie pewna ilość różnych eterów, lepiej spełniających nowe wymogi dotyczące tlenu i granicznej prężności par. Eterami najczęściej używanymi jako dodatki są eter metyloowo-tertbutylowy (MTBE), eter etyloowo-tertbutylowy (ETBE) i eter metyloowo-tertamyloowy (TAME). Niektóre rafinerie wytwarzają ich własne zapasy.

Material wsadowy i produkty

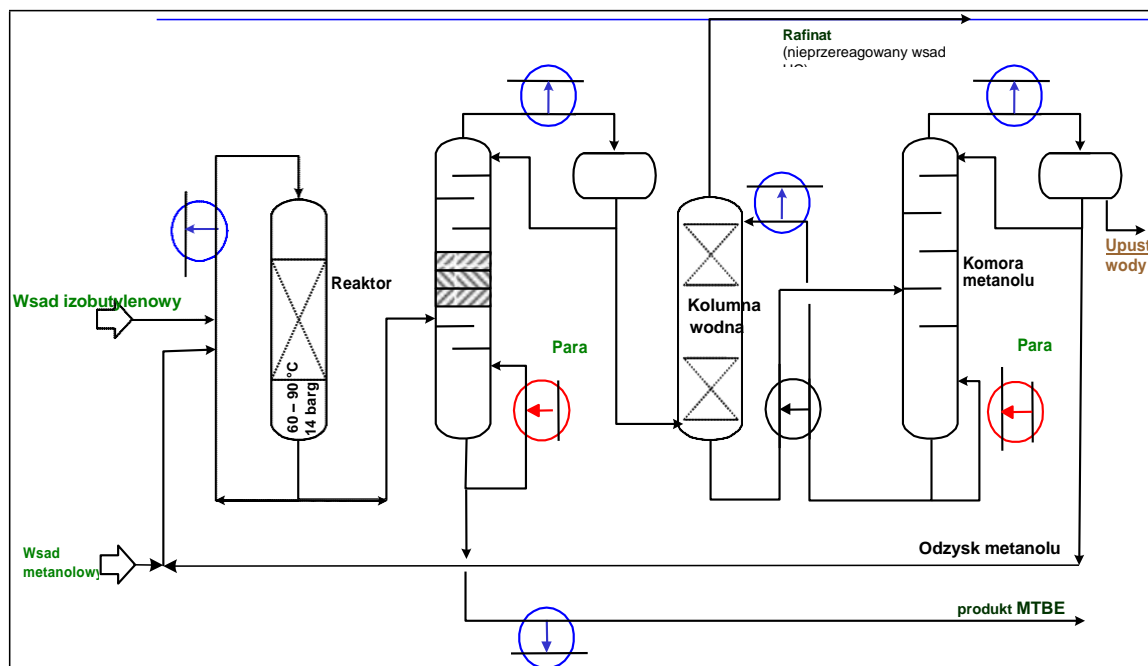
Do produkcji MTBE (lub ETBE) i/lub TAME konieczny jest izobutylen i/lub izoamylene oraz metanol (lub etanol). Izobutylen otrzymuje się z kilku różnych źródeł rafineryjnych, w tym: lekkiej benzyny z jednostek FCC i koksowania; produktów pośrednich z krakowania parowego ciężkiej benzyny albo lekkich węglowodorów z produkcji etylenu i propylenu; katalitycznego odwodorniania izobutanu i przetwarzania alkoholu trójbutylowego odzyskiwanego jako produkt pośredni z wytwarzania tlenków propylenu. Procesy te opisano w dokumencie BAT LVOC [85, COM 2003]. Metanol (etanol) pochodzi ze źródeł zewnętrznych.

Opis procesu

Dostępnych jest wiele wariantów procesów komercyjnych. Większość procesów to zmodyfikowane reakcje izobutyleny albo izoamylene z metanolem lub etanolem do produkcji eteru. Wszystkie wykorzystują kwasowy żywiczny katalizator wymiany jonowej w kontrolowanej temperaturze i ciśnieniu. Kontrola temperatury reakcji egzotermicznej ma istotne znaczenie dla maksymalizacji przetwarzania i minimalizacji niepożądanych efektów ubocznych i deaktywacji katalizatora. Reakcja z reguły zachodzi w dwóch etapach, z niewielką nadwyżką alkoholu, pozwalającą na przetwarzanie izoolefin w ponad 99%. Zużycie metanolu jest generalnie stechiometryczne. Podstawową różnicą pomiędzy różnymi procesami jest budowa reaktora i metoda kontroli temperatury.

Proces produkcji MTBE

Rys. 2.16 przedstawia przykładowy, uproszczony schemat instalacji MTBE. Surowce schładza się przed wprowadzeniem do górnej części głównego reaktora. Katalizator żywiczny w głównym reaktorze ma postać stałego złoża małych kulek. Reagenty spływają w dół przez złożo katalizatora i są wyprowadzane przez dno reaktora. Ścieki z głównego reaktora zawierają eter, metanol i nieprzereagowane izoolefiny, a także niewielką ilość parafin z surowca. Znaczne ilości ścieków są chłodzone i odzyskiwane w celu kontroli temperatury reaktora. Pozostałe ścieki odprowadza się do frakcjonatora z sekcją katalizatora lub do drugiego reaktora. Eter jest odciągany z dna, a nieprzereagowane opary alkoholu i izoolefin są transportowane w górę w celu przetworzenia na eter w reakcji katalitycznej. W procesie tym zwykle powstaje strumień eteru i niewielki strumień nieprzereagowanych węglowodorów i metanolu. Metanol jest ekstrahowany przez płukanie wodą. Powstała mieszanina wody z metanolem podlega destylacji celem odzyskania metanolu do ponownego użycia. Nadwyżka metanolu i nieprzereagowane węglowodory są odprowadzane do wieży odzyskiwania metanolu, w której nadmiarowy metanol ekstrahuje się w wodzie. Powstała mieszanina metanolu z wodą jest destylowana celem odzyskania metanolu, zwracanego do reakcji pierwotnej.



Rys. 2.16: Uproszczony schemat procesu produkcji MTBE

Proces produkcji ETBE

Instalacja MTBE może produkować ETBE po drobnych modyfikacjach i eliminacji wąskich gardeł (wzrost wydajności kolumny i instalacji chłodzącej, wzrost temperatury dolnej w kolumnie katalitycznej, zmiana temperatury górnej i dolnej w kolumnie etanolu/wody).

Proces produkcji TAME

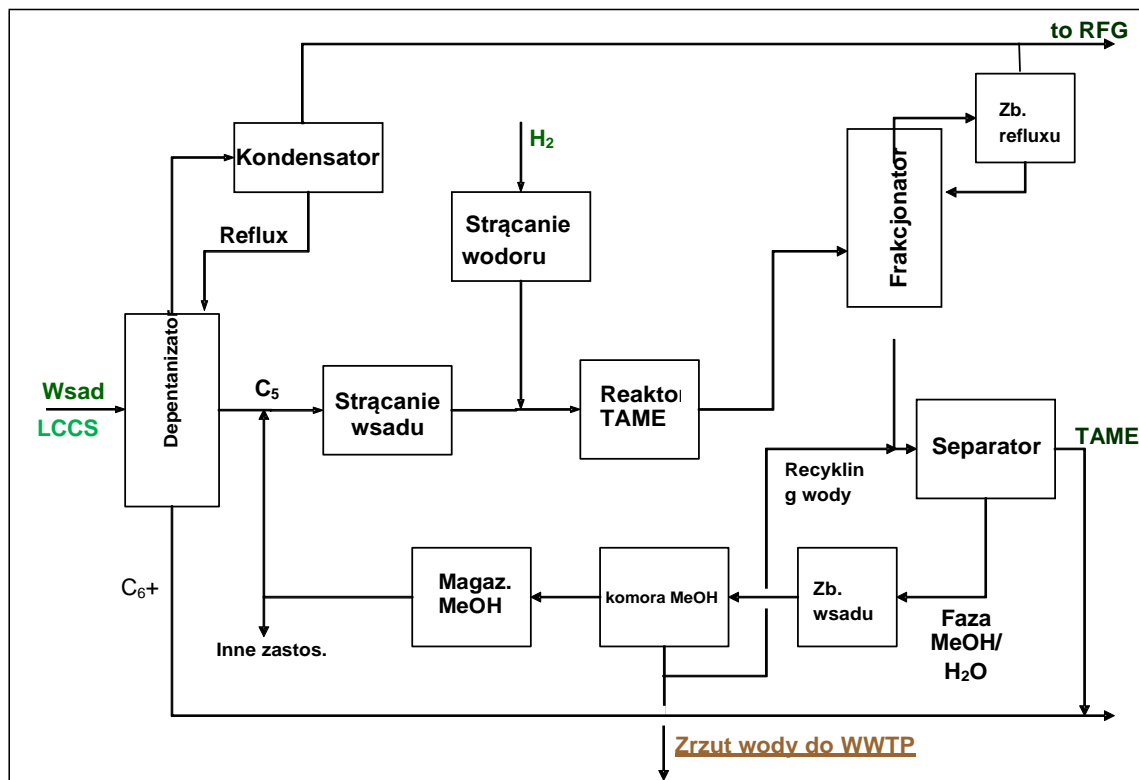
W tym procesie izoamyleny C₅ są oddzielane od strumienia lekkich alkoholi (LCCS) z jednostki FCC i reagują katalitycznie z metanolem w obecności wodoru wytwarzając TAME. Główne etapy produkcji TAME to usuwanie pentanu, strącanie, reakcja i oczyszczanie. Rys. 2.17 przedstawia uproszczony schemat produkcji TAME.

C₅ usuwa się przez destylację (depentanizer) surowca. Opary są kondensowane, a węglowodory odprowadzane jako reflux do rafineryjnego systemu gazów odlotowych. Strumień boczny C₅ jest odprowadzany z kolumny jako surowiec do jednostki TAME. Ciecze z dna kolumny (C₆₊) są kierowane do ponownego mieszania z produktem z instalacji TAME.

Strumień C₅ jest oczyszczany pod kątem trucizn katalizatora poprzez przepuszczenie go przez żywice jonowymiennie usuwające podstawowe związki azotu, np.: amoniak i zanieczyszczenia metaliczne. Wodór jest również oczyszczany ze składników kwasowych. Surowiec zawierający wstrzyknięty metanol i wodór stanowi wsad dla sekcji reaktora. Wodór wykorzystuje się do przetworzenia dienów na monoolefiny i zapobiegnięcia wytwarzaniu się żywicy podczas reakcji. Proces ten ma miejsce nad nasyconą palladem żywicą jonowymienną. Obecne w procesie izoamyleny są przetwarzane na TAME.

Strumień TAME jest oczyszczany w drodze destylacji frakcyjnej, płukania i oddzielania faz. Produkty ze szczytu kolumny frakcjonującej są podawane do zbiornika refluxu zawierającego niskowrzące węglowodory (C₁, C₂, C₄ itd.) oraz nieprzereagowany wodór. Następnie są one przesyłane do systemu gazowego rafinerii lub do pochodni. Produkt z dna, benzyna z TAME i niewielka ilość metanolu są chłodzone i mieszane z wodą obiegową z instalacji odzyskującej metanol, a następnie kierowane do osadnika celem rozdzielenia faz. Frakcja benzyny TAME jest mieszana ze strumieniem C₆₊ z dna depentanizera i przekazywana do zmagazynowania. Frakcja wody/metanolu jest kierowana do instalacji odzyskiwania metanolu.

Metanol jest odzyskiwany w drodze destylacji we wspólnym aparacie destylacyjnym z parami metanolu, kondensowanymi i przekazywanymi do zbiornika buforowego w celu zawrócenia do instalacji TAME lub innego wykorzystania. Produkt z dna to w zasadzie woda z niewielką ilością zanieczyszczeń. Jest ona zwykle zwracana do obiegu po oczyszczeniu w oczyszczalni ścieków w celu uniknięcia akumulacji kwasu mrówkowego



Rys. 2.17: Uproszczony schemat procesu produkcji TAME

2.12 Procesy separacji gazu rafineryjnego

Cel i zasady

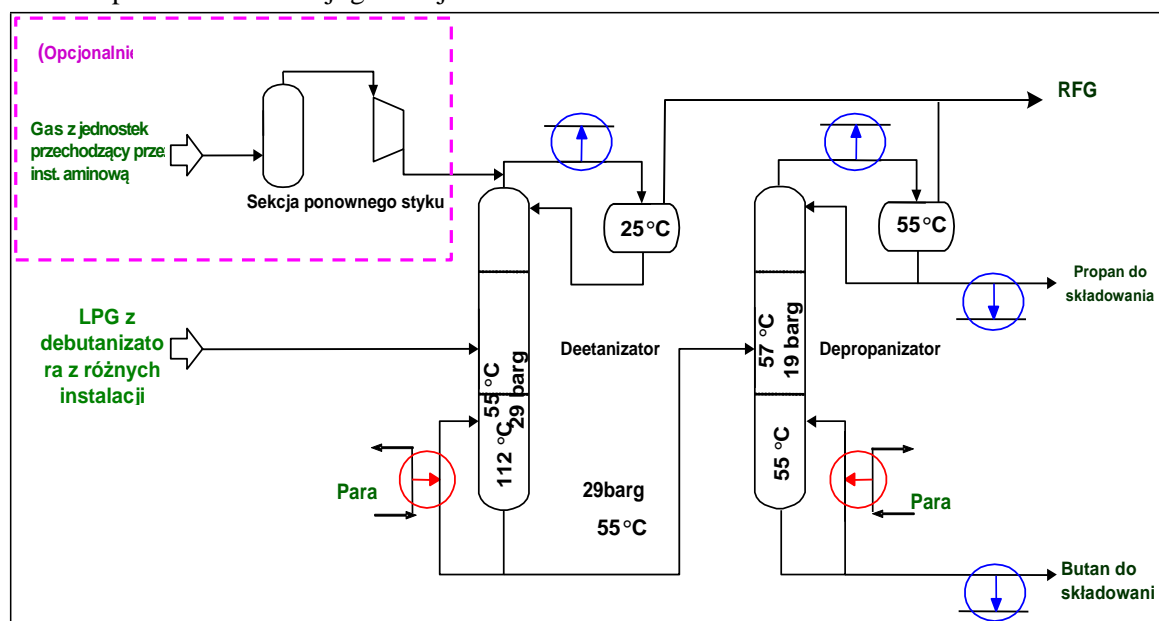
Węglowodory niskowrzące są zwykle przetwarzane w instalacji separacji pod zwiększonym ciśnieniem. Celem instalacji gazowej jest odzysk i separacja $C_1 - C_5$ oraz wyższych związków od rafineryjnych gazów odlotowych w drodze destylacji. W rafineriach ropy zwykle występuje jedna (lub więcej) instalacji gazowych przetwarzająca różne strumienie z różnych procesów (np. instalacji reformingu i krakingu katalitycznego, jednostek destylacji). Instalacje te mają kluczowe znaczenie dla instalacji rafinacji gazu ziemnego (Seksja 2.17), w których separowane są różne składniki. W zależności od zastosowania produktów, niektóre rafinerie usuwają z LPG, benzyny ciężkiej i lekkiej rtęć.

Material wsadowy i produkty

Wsad do instalacji składa się z gazu i cieczy z jednostek destylacji ropy, krakingu i reformingu katalitycznego, alkilacji, odsiarczania i innych. Czasami wymagana jest obróbka wstępna wsadu, zwykle hydroodsiarczanie (Seksja 2.13) lub obróbka aminami (usuwanie H_2S , patrz Seksja 4.23.5.1). Odzyskane składniki zależą od składu wsadu i wymogów rynkowych. Strumień gazu rozdziela się na frakcje C_1 i C_2 do sprzedaży lub użytku jako RFG, LPG (propan i butan) oraz benzynę lekką (C_5 i wyższą). Możliwy jest także odzysk olefin, izoparafin i n-parafin.

Opis procesu

Instalacja składa się co najmniej z dwóch kolumn, z których pierwsza – kolumna absorbera/stripperu (deetanizator) wytrąca wszystkie lekkie składniki C_2 -minus w celu maksymalnego odzyskania składników C_3 -plus z wsadu. Rys. 2.18 przedstawia uproszczony schemat procesu w instalacji gazowej.



Rys. 2.18: Uproszczony schemat procesu w części instalacji gazowej

Strumień wsadu wpływający do instalacji jest chłodzony. Para resztkowa jest kierowana do absorbera chłodniczego i miesza się ze schłodzonym, zrecyklowanym absorbentem benzyny lekkiej. Absorber ma zastosowanie do frakcji C_1 i C_2 . Dolna część instalacji obsługuje ciepły strumień z chłodzenia i przekierowuje go do pierwszego frakcjonatora lub deetanizatora. Pierwszy frakcjonator (głównie etanu C_2) jest połączony z absorberem górnym. Frakcje ciężkie przechodzą do drugiego frakcjonatora i tworzą strumień C_3/C_4 i benzynę bez butanu. Sekcję ponownego styku, w której pary z różnych jednostek są sprężane i wchodzi w ponowny kontakt

z deetanizatorem górnym, instaluje się głównie w celu zwiększenia odzysku C_3/C_4 . Dolna część kolumny deetanizatora, zawierająca głównie związki C_3/C_4 , łączy się z kolumną depropanizatora. Strumień jest kierowany do trzeciego frakcjonatora i rozdziela strumienie C_3 i C_4 na górne (propan) i dolne (butan). Produkty są przekierowywane do składowania pod ciśnieniem w drodze adsorpcji selektywnej przez sito molekularne. Załadunek pojemników transportowych odbywa się w systemach w pętli zamkniętej lub poprzez wydmuchiwanie i uwalnianie do systemu RFG.

Dolny strumień benzyny przechodzi do czwartego frakcjonatora i tworzy pozbawioną pentanów frakcję, stosowaną jako schłodzona, zrecyklowana benzyna w absorberze. Produkt netto jest mieszany i tworzy produkt końcowy (benzynę). Przed zmagazynowaniem może pojawić się konieczność osuszenia (nieprzedstawione na rysunku). W systemie deetanizatora można zainstalować złożę granulek kaustycznych (nieprzedstawione) jako dodatkowe zabezpieczenie (mimo że woda i H_2S powinny być usunięte w kolumnie deetanizatora i depropanizatora). W przypadku braku (lub niewystarczającej) obróbki, proces ten można przeprowadzić w samej instalacji, np. za pomocą absorbera aminowego H_2S i utleniania/ekstrakcji merkaptanów z dolnej części deetanizatora za pomocą absorpcji aminowej H_2S z gazu z deetanizatora.

W przypadku obecności jednostek termicznych oraz/lub krakingu katalitycznego, warto jest odzyskać olefiny. Możliwe jest także oddzielenie izobutanu od n-butanu. Izobutan można wykorzystać jako wsad do jednostki alkilacji, natomiast n-butan (lub jego część) jako składnik benzyny lub do izomeryzacji.

2.13 Procesy z zastosowaniem wodoru

W niniejszej sekcji omówiono dwa rodzaje procesów: hydrokraking i uwodornienie. Oba procesy wymagają użycia katalizatora metalowego w atmosferze wodorowej. Wiele z tych procesów odbywa się w rafineriach i nosi nazwę od nazwy wsady i warunków reakcji. Ich wspólnym mianownikiem są procesy hydrogenacji i zużyciem wodoru. Procesy izomeryzacji alkanów i olefin również wykorzystują wodór, ale zostały omówione w oddzielnej sekcji (Seksja 2.16).

Cel i zasady

Uwodornianie i obróbka wodorem

Uwodornianie i obróbka wodorem to podobne procesy stosowane do usuwania takich zanieczyszczeń, jak siarka, azot, tlen, halogenki i metale śladowe, które mogą unieaktywować katalizatory. Uwodornianie podnosi jakość frakcji poprzez konwersję olefin i diolefin do parafin w celu redukcji tworzenia się gum w paliwach. Obróbka wodorem, wykorzystująca zwykle pozostałości z jednostek destylacji ropy, krakuje cięższe cząsteczki na lżejsze i łatwiejsze w zbyciu. Oba mają miejsce na początku procesów, w których siarka i azot mogłyby wywrzeć niekorzystny wpływ na katalizator, np. w instalacjach reformingu katalitycznego i hydrokrakingu. W procesach tych wykorzystywane są katalizatory w obecności znacznych ilości wodoru pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, co umożliwia reakcję wodoru ze wsadem i zanieczyszczeniami.

Uwodornianie

Uwodornianie można podzielić na szereg reakcji: hydroodsiarczanie, hydrodenitryfikacja, wysycanie olefin i WWA. Instalacja uwodorniania służąca do usuwania siarki nosi zwykle nazwę instalacji hydroodsiarczania (HDS). W tej sekcji omówiono uwodornianie benzyny ciężkiej, destylatów pośrednich i wsadu resztkowego.

- Instalacja uwodorniania benzyny ciężkiej ma trzy cele: usunięcie siarki, azotu i stabilizację strumienia benzyny ciężkiej kierowanego do jednostek izomeryzacji i reformingu. Stabilizacja strumienia ropy wymaga zwykle konwersji węglowodorów nienasyconych wytworzonych w procesie termicznym i krakingu katalitycznego do parafin. Selektywna hydrogenacja diolefin zanieczyszczających strumienie lekkich olefin może również wymagać częściowego uwodornienia. Hydrogenacja WWA jest jedną z opcji dostępnej dla benzyny ciężkiej lub przetworzonych destylatów. Odsiarczanie benzyny obejmuje przede wszystkim usunięcie siarki z benzyny ciężkiej FCC, co stanowi ok. 35% puli benzyny, ale także ponad 90% siarki w benzynie. Intensywna redukcja siarki w benzynie (poniżej 10ppm) nie może wiązać się z obniżeniem liczby oktanowej lub wydajności. Problem komplikuje wysoka zawartość olefin w benzynie ciężkiej FCC, zwiększająca liczbę oktanową, ale mogąca skutkować wysyceniem w warunkach HDS..
- Instalacja uwodorniania destylatów pośrednich ma dwa cele: odsiarczanie i hydrogenację strumieniu destylatów pośrednich. Stabilizacja destylatów pośrednich jest wymagana wtedy, gdy duże ilości skrakowanych składników są mieszane z pulą destylatów pośrednich i zakłada zwykle częściowego wysycenia WWA i olefin oraz redukcji zawartości azotu. Pełne nasycenie WWA może być wymagane przy produkcji benzyny ciężkiej, kerosenu i oleju napędowego. Proces ma zastosowanie m.in. w poprawie parametrów punktu dymienia w paliwach do turbinowych silników lotniczych, redukcji WWA w rozpuszczalnikach w celu zapewnienia zgodności z wymogami kontroli zanieczyszczeń w powietrzu, produkcji cykloheksanu z benzenu (LVOC) oraz poprawie liczby cetanowej w oleju napędowym.
- Głębokie odsiarczanie oleju napędowego (hydrorafinacja) ma na celu podgrzewanie oleju napędowego tak, aby spełnić wymogi specyfikacji dla siarki. Redukcja ilości siarki w oleju napędowym wymaga odsiarczania 4,6-dimetylodibenzodionu, najmniej reaktywnego związku siarki, wymiennej na pozycjach 4 i 6. Problem z hydrorafinacją oleju napędowego pogłębia spowalniająca działanie procesu obecność WWA i związków azotu we wsadzie oraz H₂S w produkcji.

- Uwodornienie pozostałości stosuje się głównie w celu poprawy jakości wsadu resztkowego (zwykle pozostałości atmosferycznych) do instalacji krakingu katalitycznego pozostałości (RCC). Ograniczeniem przetwarzania pozostałości w instalacjach RCC jest zawartość metali i liczba Conradsona.

Obróbka wodorem

Obróbka wodorem może służyć usuwaniu niskich poziomów metali ze wsadu. Metale takie to przede wszystkim nikiel i wanad, integralne składniki ropy naftowej, a także krzem i metale zawierające ołów, które mogą być dodawane w innych procesach rafineryjnych.

Hydrokraking

Hydrokraking jest jednym z najbardziej uniwersalnych procesów rafineryjnych, konwertującym wszystkie frakcje, od atmosferycznych olejów gazowych do olejów resztkowych (odasfaltowanych), na produkty o niższej masie cząsteczkowej niż wsad. Reakcje hydrokrakingu zachodzą pod wysokim ciśnieniem cząsteczkowym wodoru w obecności katalizatora o dwojakiej funkcji: hydrogenacji i krakingu. Hydrokraking można również wykorzystywać do krakingu paliw wysokojakościowych i produkcji smarów (odparafinowanie omówiono w Sekcji 2.3). Od rodzaju katalizatora zależy maksymalizacja produkcji benzyny ciężkiej, destylatów pośrednich lub produkcji oleju Obecność wodoru hamuje tworzenie się ciężkich materiałów resztkowych i zwiększa wydajność benzyny poprzez reakcję z produktami poddanymi krakingowi, tworząc produkty stanowiące mieszanekę czystych parafin, naftenów i WWA. W wyniku hydrokrakingu powstają destylaty pośrednie o doskonałych właściwościach spalania i przepływu zimnego, tj.:

- kerosenu o niskich punktach zamarzania i wysokich punktach dymienia;
- paliw dieslowskich o niskich punktach płynności i wysokich liczbach cetanowych;
- benzyn ciężkich o wysokiej zawartości węglowodorów jednopierścieniowych;
- benzyn lekkich o wysokiej zawartości izoparafin;
- produktów ciężkich bogatych w wodór służących jako wsad do jednostek FCC, instalacji etylenu (LVOC) lub odparafinowania oleju smarowego i instalacji wykańczania (Sekcja 2.3).

W przypadku hydrokrakingu pozostałości ciężkich potrzebne jest oczyszczanie wstępne usuwające metale przed reakcją hydrokrakingu. Hydrokonwersja pozostałości jest rodzajem hydrokrakingu mającym na celu konwersję niskowartościowych pozostałości próżniowych i innych pozostałości ciężkich na lżejsze węglowodory niskowrzące poprzez reakcję z wodorem.

Materiał wsadowy i produkty

Uwodornienie i obróbka wodorem

Procesy te stosuje się do różnego rodzaju wsadów, od LPG do pozostałości ciężkich i ich mieszanin. Tabela 2.3 przedstawia wsady, produkty i cele procesów dla każdego rodzaju uwodornienia.

Tabela 2.3: Wsad, produkty i cele procesów uwodornienia

Wsad	Produkty	Usunięcie:
LPG	Czysty LPG	S, olefiny
Benzyny ciężkie	Wsad do reformingu katalitycznego (S: 0,05 – 0,5 % w/w)	S (<0,5 ppm), N, olefiny
LPG, benzyny ciężkie	Niska zawartość diolefin	Diolefiny (25 – 1 ppm) w
Benzyna ciężka po krakingu katalitycznym	Składnik mieszanki benzynowej	S
Atmosferyczne oleje gazowe	Wsad etylenowy (LVOC)	S, WWA
	Paliwo odrzutowe	S, WWA
	Olej napędowy	S, WWA i n-parafiny
Próżniowe oleje gazowe	Wsad etylenowy	WWA
	Kerosen / paliwo odrzutowe (S: 0,05 do 1,8 % w/w)	S, WWA
	Olej napędowy (S: 0,05 do 1,8 % w/w)	S, WWA
	Wsad FCC	S, N, metale
	Niskosiarkowy olej paliwowy	S
	Olej smarowy	WWA
Pozostałości atmosferyczne	Wsad FCC	S, N, CCR(*) i metale
	Niskosiarkowy olej paliwowy	S
	Wsad do koksowania	S, CCR i metale
	Wsad RCC	CCR i metale

(*) CCR = pozostałość po koksowaniu oznaczona metodą Conradsona

Hydrokraking

W tych procesach zużywane są duże ilości wodoru, co zakłada konieczność instalacji jednostki wytwarzania wodoru (Sekcja 2.14) w rafineriach prowadzących hydrokraking. Poza obrabianymi produktami, w procesach wytwarzane są lekkie gazy paliwowe zawierające siarczek wodoru, amoniak i wodę.

Jak wynika z Tabeli 2.4, główny strumień wsadu do instalacji hydrokrakingu to ciężkie destylaty próżniowe z instalacji destylacji próżniowej. Wsad ten to frakcje trudne do skrakowania, których nie udało się skutecznie skrakować w jednostkach krakingu katalitycznego. Inne strumienie, takie jak HCGO z instalacji krakingu katalitycznego, ciężkie oleje gazowe z jednostki koksowania lub krakingu katalitycznego, ekstrakty z instalacji oleju smarowego, destylaty pośrednie, resztkowe oleje paliwowe i zredukowana ropa można mieszać z głównym strumieniem ciężkiego destylatu próżniowego. Główne produkty to LPG, benzyna, paliwo odrzutowe i dieslowskie, praktycznie odsiarczane. Produkcja metanu i etanu jest bardzo niska, zwykle poniżej 1%.

Tabela 2.4: Wsad i produkty procesów hydrokrakingu

Wsad	Produkty
Benzyny ciężkie	LPG
Atmosferyczne oleje gazowe	benzyna ciężka
Pozostałości atmosferyczne	diesel
Próżniowe oleje gazowe	LPG
	benzyna ciężka
	wsad etylenowy (LVOC)
	kerosen / paliwo odrzutowe
	diesel
	olej smarowy
Pozostałości próżniowe	LPG
	benzyna ciężka
	kerosen
	olej gazowy
	olej paliwowy
Smoły i asfalty pochodne (zaw. metali <500 ppm)	diesel

Opis procesu

Rodzaje technologii reaktora stosowane w hydrokonwersji i uwodornieniu

Na chwilę obecną istnieje kilka wykorzystywanych technologii uwodornienia i hydrokonwersji pozostałości. Można je podzielić na cztery kategorie: złoża stałe; reaktor obrotowy; złoża ruchome; złoża pseudowrzące. Wybór rodzaju procesu zależy przede wszystkim od zawartości metali we wsadzie. Hydrokonwersja pozostałości w złożu stałym jest stosowana do wsadu o niskiej zawartości metali (100 ppm) – wymagany poziom konwersji jest względnie niski. Technologię złoża ruchomego lub pseudowrzącego stosuje się do wsadu o wysokiej zawartości metali. Aby zapobiec zatruciu metalami katalizatora w złożach stałych, niektórzy licencjodawcy proponują wykorzystanie reaktora obrotowego; jeden reaktor pracuje, natomiast drugi jest wyłączony z powodu wymiany katalizatora. Koncepcja i schemat hydrokonwersji ze złożem stałym są identyczne, jak w przypadku długiego uwodornienia pozostałości. Technologia złoża ruchomego lub pseudowrzącego jest stosowana, gdy zawartość metali w pozostałościach wynosi od 100 ppm do 500 ppm. Zwykle takie stężenie metali we wsadzie występuje w strumieniach pozostałości próżniowych z rop ciężkich, asfaltów z piasków smołowych i ciężkich pozostałości atmosferycznych. Obie technologie umożliwiają usunięcie i wymianę katalizatora podczas procesu. Główną różnicą jest konfiguracja reaktora.

Uwodornienie i obróbka wodorem

Instalacja uwodornienia benzyny ciężkiej

Wsad benzyny ciężkiej jest mieszany z gazem bogatym w wodór, podgrzewany i przetwarzany na parę w wymienniku wsadu/ścieków reaktora i piecu i doprowadzane do reaktora uwodorniania ze złożem stałym katalizatora kobaltowego/niklowego/molibdenowego. Warunki panujące w reaktorze to zwykle 30 – 40 bar i 320 – 380 °C z niewielkimi różnicami. Ścieki z reaktora są chłodzone w wymienniku i instalacji chłodzącej i przesyłane do separatora wysokoprężnego. Spłukane opary, składające się zwykle z nieprzereagowanego wodoru, są sprężane i zawracane do reaktora. Frakcjonacja jest bardzo podobna do opisywanej w procesie hydrokonwersji (patrz hydorafinacja w niniejszej sekcji).

Destylacja katalityczna (CD HDS)

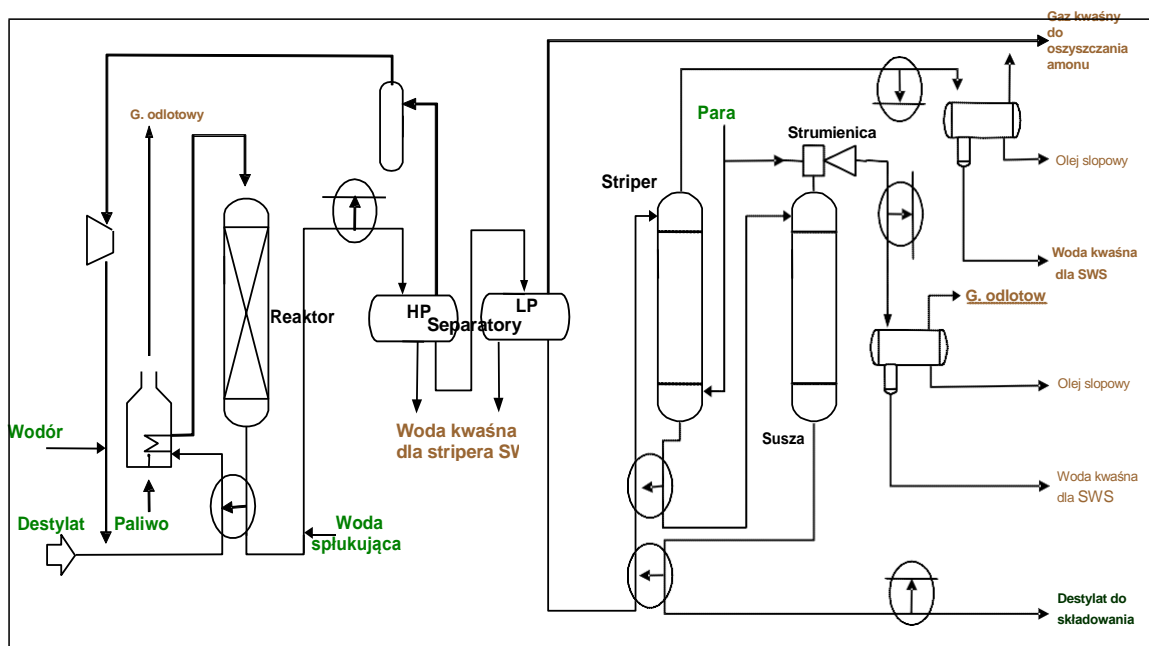
Proces ten ma na celu selektywne odsiarczanie (do poziomu ultraniskiego) benzyny FCC z minimalną stratą oktanów. Wodór i benzyna FCC są wprowadzane do kolumny destylacji reaktywnej, gdzie benzyna lekka jest destylowana z części górnej. Część dolna zawierająca przereagowane merkaptany jest wprowadzana do CD HDS, gdzie dochodzi do odsiarczania katalitycznego benzyny ciężkiej i średniej. Destylacja katalityczna eliminuje osadzanie się katalizatorów przez usunięcie prekursorów koks ciężkiego ze strefy katalizatora dzięki frakcjonacji. Długość okresu eksploatacji CD HDS jest podobna do FCC (cykl 4-5 lat). Stosowanie niższych temperatur i ciśnienia zmniejsza straty oktanów.

Hydroodsiarczanie destylatu

Rys. 2.19 przedstawia uproszczony schemat standardowej jednostki destylacji HDS. Destylat wsadowy może być kerosenem, lub też próżniowym olejem gazowym lub ich mieszaniną. System reaktora jest w zasadzie taki sam, jak w przypadku uwodornienia benzyny ciężkiej. Główną różnicą jest brak całkowitego przekształcenia wsadu w parę i wyższych warunków operacyjnych reaktora, 40 – 70 barg i 330 – 390 °C. Ponadto, woda spłukująca jest wtryskiwana do ścieków reaktora po odsiarczeniu wsadu bogatego w azot.

Osady stałe, takie jak siarczki amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i chlorki amonu NH_4Cl tworzą się w instalacji chłodzącej jednostki i muszą być zmywane wodą. Ciecz z separatora niskoprężnego jest przesyłana do kolumny stripera w celu stabilizacji i strącenia lekkich węglowodorów i H_2S . Strumień ze stripera i lekkie węglowodory są wyciągane, kondensowane i separowane w fazie wody kwaśnej i węglowodorów. Faza wodna jest przesyłana do stripera wody kwaśnej, a faza węglowodorów lekkich recyklowana do jednostki ropy naftowej lub sekcji destylacji instalacji uwodorniania benzyny ciężkiej do dalszego frakcjonowania. Wodę rozpuszczoną i rozproszoną w destylacie należy usunąć w celu uniknięcia tworzenia się szronu i lodu przy przechowywaniu.

Mokry destylat jest przesyłany do kolumny próżniowej, gdzie całkowita zawartość wody jest obniżana do 50 ppm. Czasem stosuje się kombinację sita molekularnego z koalescencyjnym, w których woda jest absorbowana selektywnie na złożu.



Rys. 2.19: Uproszczony schemat procesu jednostki hydroodsierczania destylatu

Głębokie odsierczanie oleju napędowego (hydrorafinacja)

Ponieważ technika ta wymaga niskich ciśnień, umożliwia efektywne wykorzystanie wodoru rafineryjnego. W rafinacji można też uzyskać bardzo niską zawartość siarki (8 ppm). Jednostka działa zwykle przy ciśnieniu 45 bar i zużywa niewielkie ilości wodoru. Równoważne techniki głębokiego odsierczania benzyny o porównywalnie niskim zużyciu wodoru są w fazie opracowywania.

W ostatnich latach, badania nad tym procesem zyskały na znaczeniu (informacje dodatkowe znajdują się w Sekcjach 3.13, 4.13 i Rozdziale 6 niniejszego dokumentu). Prace nad rozwojem procesów są prowadzone zarówno w zakresie badań i na poziomie przemysłowym. Możemy wyróżnić różne podejścia; w zależności od techniki stosowanej przed, po lub podczas FCC; stosowania dużej, średniej ilości lub niestosowania wodoru w celu usunięcia siarki; redukcji wyłącznie siarki lub połączenia techniki z innymi procesami rafinacyjnymi; oraz tego, czy jest to nowy proces, czy optymalizacja projektu lub warunków HDS.

Niższą zawartość siarki można uzyskać modernizując istniejące jednostki HDS lub wymieniając rodzaj katalizatora, zwiększając jego ilość, zwiększając parametry (temperaturę i ciśnienie H_2), usuwając H_2S z gazu odlotowego i stosując wysokowydajne dyspensery. Ilość i jakość dostępnych na rynku katalizatorów ciągle się zwiększa, podobnie jak metody produkcji nowych katalizatorów, zawierających aktywną fazę Co-Mo-S.

Poniższe Tabele przedstawiają przykładowe zoptymalizowane dane procesowe:

Tabela 2.5: Przykłady optymalizacji procesów redukcji siarki od 500 ppm do 30 ppm

	Current	UOP	IFP	Akzo	Criterion	Topsoe
LHSV ^(*)	2	1,5	1,45	1,08	0,5	1
Instalacja skrubera aminowego	brak	tak	tak	tak	tak	tak
Czystość molowa H ₂ w %	75	90	91,3	75	75	75
Wskaźnik H ₂ w obiegu	1	1,9	3,649	1	1,6	1,16
Metoda załadunku katalizatora	worek	gęsty załadunek	worek	worek	worek	worek

(*) Godzinowa prędkość objętościowa cieczy
 Źródło: [79, Fayruzov i wsp.2009]

Tabela 2.6: Przykłady procesu usprawniania z 30 ppm do 10 ppm siarki

	UOP	IFP	Akzo	Criterion	Topsoe
LHSV ^(*)	1,5 do 0,9	1,45 do 1	1,08 do 0,45	0,5 do 0,4	1 do 0,7
Wskaźnik H ₂ w obiegu	1,9 do 2	3,649 do nieznanej	1	1,6 do 1,85	1,16
Ciśnienie częściowe (kg/cm ²)	46	58	46	46	46

(*) Godzinowa prędkość objętościowa cieczy
 Źródło: [79, Fayruzov i wsp.2009]

Nowe procesy głębokiej HDS koncentrują się na konfiguracji projektu procesów i reaktora oraz odnoszą się do innych etapów, jak odzysk oktanów, wzrost liczby cetanowej, usunięcie WWA i związków azotu. Nowe techniki opierają się na takich zasadach, jak destylacja reaktywna, adsorpcja, adsorpcja reaktywna w wysokiej temperaturze lub polarna w podejściu przeciwwąadowym. Niektóre z nich zużywają bardzo mało H₂ np. reaktywna adsorpcja.

Obserwuje się także intensywny rozwój technik odsiarczania bez udziału H₂. Większość z nich została wymieniona w Rozdziale 6 niniejszego dokumentu. Niektóre procesy odsiarczania tlenowego (np. SulphCo) zostały wprowadzone na rynek i generują niskie koszty operacyjne.

Tabela 2.7 przedstawia wybrane procesy głębokiego odsiarczania oleju gazowego i benzyny ciężkiej.

Tabela 2.7: Przykłady procesów głębokiego odsiarczania oleju gazowego i benzyny ciężkiej

Proces	Właściwości	Zastosowanie przemysłowe	Zużycie H ₂	Utrata oktanów	Nazwa procesu	Licencjodawca
Uwodornianie benzyny ciężkiej (NHT)	Konwencjonalny	tak	wysokie	wysoka	różne	różne firmy
NHT + wzrost liczby oktanowej	Zeolit + izomeryzacja	tak	wysokie	niska	Octgain, Isal	ExxonMobil, UOP
Selektywne NHT	RT-225	tak	średnie	niska	SCANfining	ExxonMobil
	Podwójny katalizator	tak	średnie	niska	Prime-G+	IFP
	Destylacja katalityczna	tak	średnie	niska	CDHydro/CDHDS	CDTech
Selektywne NHT + wzrost liczby oktanowej	Kombinowany	tak	średnie	niska	SCANfining II	ExxonMobil
Adsorpcja	Adsorbent Zn	tak	niskie	niska	S Zorb	Philips
	Adsorbent tlenku glinu	pilotażowe	niskie	niska	Irvad	Alcoa
Destylacja ekstraktywna	Rozpuszczalnik selektywny	tak	brak	niska	GT-DeSulf	GTC
Utlenianie	Peroksydwęki	pilotażowe	brak	niska	CED	Petrostar
	Ultradźwięki	pilotażowe	brak	niska	SulphCo	Bechtel
Alkilacja	Kwas stały	pilotażowe	niskie	niska	OATS	BP
Obróbka biologiczna	Biokatalizator	nie	brak	niska		Enchira
Źródło: [80, Stanislaus i wsp.2010]						

Uwodornianie pozostałości

Główny schemat procesu uwodorniania pozostałości jest taki sam, jak normalnego destylatu. Główną różnicą jest system reaktora, który normalnie składa się z 2 – 3 reaktorów. Usunięcie metali z pozostałości zwykle ma miejsce w pierwszym reaktorze z użyciem niskoaktywnego gruboziarnistego katalizatora Co/Mo. Dalsze uwodornianie i hydrogenacja następują w reaktorze końcowym, co skutkuje wyższym współczynnikiem wodoru do węgla i niższą liczbą Conradaona pozostałości. Ponieważ katalizatory działają w środowisku bogatym w H₂S i NH₃, w reaktorach końcowych stosuje się często katalizatory niklowo-molibdenowe lub niklowo-wolframowe. Tabela 2.8 przedstawia typowe warunki uwodornienia dla różnych wsadów.

Tabela 2.8: Typowe warunki uwodornienia

Warunki operacyjne	Benzyna ciężka	Destylat pośredni	Lekki olej gazowy	Ciężki olej gazowy	Pozostałości
LHSV	1,0 – 5,0	1,0 – 4,0	1,0 – 5,0	0,75 – 3,0	0,15 – 1
wsp. H ₂ /HC, Nm ³ /m ³	50	135	170	337	300
ciśnienie częściowe H ₂ , kg/cm ²	14	28	35	55	55
Temperatura reaktora, °C	260 – 380	300 – 400	300 – 400	350 – 425	350 – 425
Źródło: [175, Meyers 1997]					

Hydrogenacja lekkich olefin

Proces ten jest wysoce selektywnym procesem katalitycznym, w ramach którego dochodzi do hydrogenacji acetylenów i olefin do mono-olefin bez obniżenia zawartości cennych olefin we wsadzie. Ponadto, proces ten można zaprojektować tak, aby przeprowadzić hydroizomeryzację niektórych olefin (np. konwersję 1-butenu do 2-butenu). Hydrogenacja odbywa się w reaktorze

fazy ciekłej ze złożem stałym. O ile wodór nie jest zanieczyszczony, nie jest wymagana separacja mająca na celu usunięcie lekkich składników z produktu. Dzięki temu, ścieki z reaktora można zrzucić bezpośrednio do jednostek dolnych.

Nasycanie WWA

Stosowanie wysooaktywnych katalizatorów zawierających metale szlachetne umożliwia przeprowadzenie reakcji w łagodnych warunkach. Z powodu tych warunków i wysokiej selektywności katalizatorów, wydajność procesu jest wysoka, a zużycie wodoru znacznie ograniczone, wyłącznie do pożądaných reakcji. Proces przeprowadza się w umiarkowanej temperaturze (205 – 370 °C) i ciśnieniu (3 500 – 8 275 kPa) w stałym łóżu katalizatora, w którym WWA są nasycające i w którym zachodzi hydrogenacja olefin, otwarcie pierścieni naftenowych i usunięcie siarki i azotu.

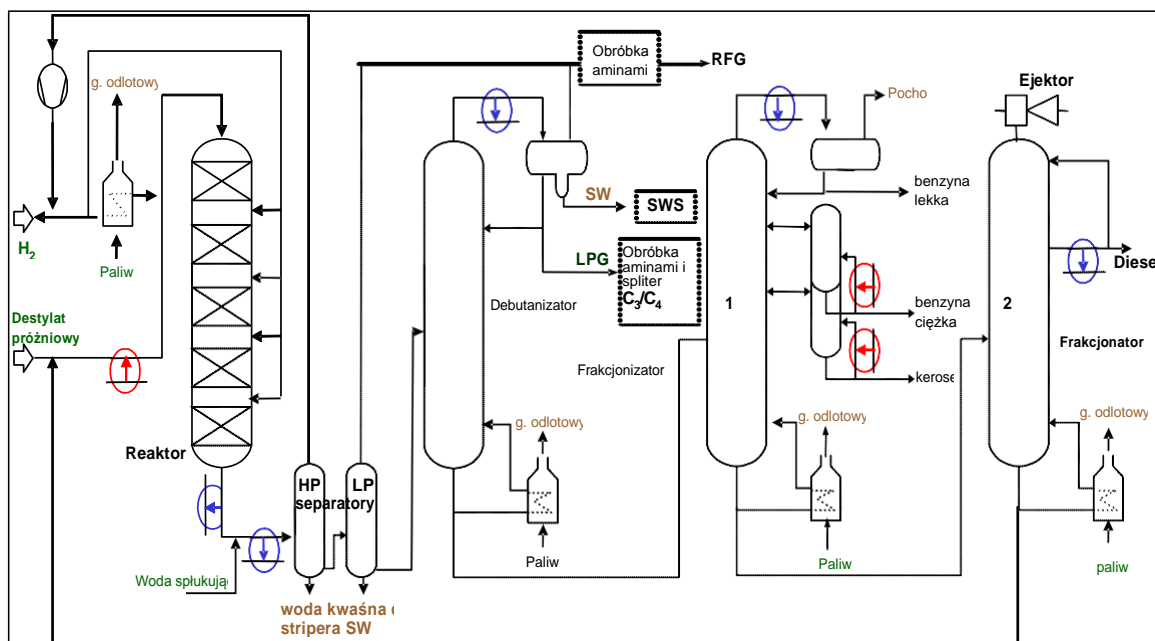
Hydrokraking

Hydrokraking wykorzystuje zwykle reaktor ze stałym złożem katalitycznym. Kraking zachodzi pod wysokim ciśnieniem (35 – 200 kg/cm²) w obecności wodoru w temperaturach w przedziale 280 °C - 475 °C. W procesie rozbijane są także ciężkie węglowodory zawierające siarkę, azot i tlen i uwalniane zanieczyszczenia, które mogłyby się potencjalnie osadzić na katalizatorze. Z tego powodu, przed przesłaniem do instalacji hydrokrakingu, wsad jest często najpierw poddawany uwodornianiu i odwadnianiu w celu usunięcia zanieczyszczeń (H₂S, NH₃, H₂O). Jeżeli wsad do hydrokrakingu jest najpierw uwodorniany w celu usunięcia zanieczyszczeń, woda i gaz kwaśny we frakcjonatorze będą zawierać względnie niewiele siarczku wodoru i amoniaku.

W zależności od pozyskiwanych produktów i wielkości instalacji, hydrokraking w reaktorach zachodzi w procesach jedno- lub wieloetapowych. Instalacje hydrokrakingu można podzielić na trzy kategorie: jednoetapowe jednokrotnego przepływu; jednoetapowego recyklingu i dwuetapowego recyklingu. Kategorie te zostały opisane poniżej:

W instalacji jednoetapowej jednokrotnego przepływu jest przetwarzany tylko świeży wsad. Stopień konwersji wynosi ok. 80 – 90 %, w zależności od katalizatora i warunków panujących w reaktorze. Pozostałości ciężkie są przesyłane do puli oleju paliwowego lub dalej przetwarzane w krakerze katalitycznym lub instalacji koksowania.

W konfiguracji jednoetapowego recyklingu, nieprzekonwertowany olej jest zawracany do reaktora do dalszej konwersji, co zwiększa ogólny wskaźnik konwersji do ok. 97 – 98 %. Niewielki odciek ok. 2 – 3 % pozwala na uniknięcie akumulacji WWA w pętli recyklingu. Rys. 2.20 przedstawia uproszczony proces jednoetapowego hydrokrakingu z recyklingiem. W złożach pierwszego reaktora zachodzi konwersja związków N i S, nasycenie olefin i częściowe nasycenie WWA. W kolejnych złożach ma miejsce rzeczywisty kraking. Jako paliwo rafineryjne po obróbce aminami wykorzystywane są pary z separatora niskoprężnego (LP). Stosuje się wiele różnych konfiguracji sekcji frakcjonacji. Powszechnie używaną sekcję przedstawiono na Rys. 2.20. Strumień produktów jest wprowadzany do kolumny debutanizatora w celu oddzielenia LPG. Strumień LPG jest wmywany w płuczkę aminowej i frakcjonowany na strumień propanu i butanu. Dolny strumień z kolumny debutanizatora jest wprowadzany do pierwszego frakcjonatora. W tej kolumnie uzyskiwana jest benzyna lekka, natomiast benzyna ciężka i kerosen stanowią strumienie boczne i dolne i są kierowane do drugiego frakcjonatora. W drugim frakcjonatorze, działającym w łagodnej próżni, uzyskiwany jest olej napędowy, a olej nieprzekonwertowany jest kierowany z powrotem do sekcji reaktora.



Rys. 2.20: Uproszczony schemat procesu w instalacji hydrokrakingu (jednoetapowy z recyklingiem)

W konfiguracji z recyklingiem dwuetapowym, pierwszy reaktor hydrokrakingu działa w trybie jednokrotnego przepływu o wskaźniku konwersji ok. 50 %. Nieprzekonwertowany olej z pierwszego reaktora hydrokrakingu jest kierowany do drugiego reaktora do dalszej konwersji. Nieprzekonwertowany olej z drugiej instalacji hydrokrakingu jest zawracany, tak aby uzyskać ogólny wskaźnik konwersji 97 – 98 %. Tu również wymagany jest niewielki odciek 2 – 3 % świeżego wsadu. Tryb ten stosowany jest zwykle przy przetwarzaniu ciężkiego wysoce refrakcyjnego wsadu, np. odasfaltowanego oleju. Konfiguracja dwuetapowa jest zwykle bardziej efektywna kosztowo dla dużych jednostek i bardziej elastyczna i efektywna dla przetwarzania trudnego wsadu. Poprzez dobranie odpowiednich katalizatorów dla każdego etapu, większość amoniaku i siarczku wodoru powstaje na pierwszym etapie, co zwiększa czystość reakcji w drugim etapie, wydajniejszą produkcję destylatów pośrednich i wyższą jakość produktów. Tabela 2.9 przedstawia standardowe warunki operacyjne instalacji hydrokrakingu.

Tabela 2.9: Standardowe warunki operacyjne instalacji hydrokrakingu

Parametry	hydrokraking pod wysokim ciśnieniem	hydrokraking pod średnim ciśnieniem
Konwersja, % w/w	70 – 100	20 – 70
Ciśnienie, barg	100 – 200	70 – 100
LHSV	0,5 – 2,0	0,5 – 2,0
Średnia temp. reaktora °C	340 – 425	340 – 425
Obieg wodoru, Nm ³ /m ³	650 – 1700	350 – 1200
Źródło: [175, Meyers 1997]		

Hydrokonwersja

W procesie tym zachodzą trzy reakcje: hydrodemetalizacja, uwodornianie/hydrogenacja i hydrokraking. Usunięcie metali z pozostałości wsadowych zachodzi przede wszystkim w pierwszym reaktorze z udziałem niskoaktywnego katalizatora kobaltowo-molibdenowego (Co/Mo). Uwodornienie, hydrogenacja i hydrokraking mają miejsce w kolejnym reaktorze (reaktorach), w których zwiększana jest jakość poprzez zwiększenie współczynnika wodoru/węgiel. Poziom konwersji do produktów w procesie hydrokonwersji wynosi zwykle 50 – 70 %, ale zależy w dużej mierze od rodzaju procesu hydrokonwersji i jakości wsadu.

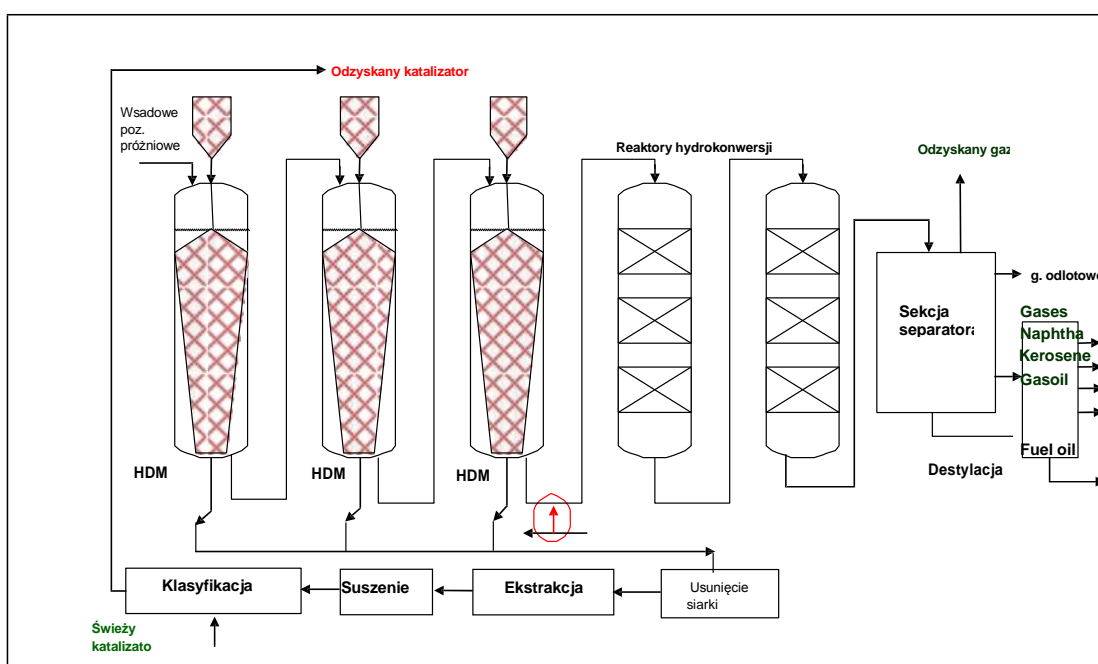
Rys. 2.21 przedstawia uproszczony schemat procesu ze złożem ruchomym. W procesie uczestniczy 5 reaktorów, instalacje do obróbki katalizatora i sekcja przerobowa. Reaktory pracują pod wysokim ciśnieniem i we względnie wysokich temperaturach.

Pierwsze trzy reaktory to bunkrowe reaktory hydrometalizacji. Wskaźnik konwersji niklowo-wanadowej (Ni+V) przekracza zwykle 60 % przez pierwsze 60 dni działania, a następnie stopniowo przechodzi w stan równowagi pomiędzy 50 % a 70 %. W ten sposób można przerabiać wsad o dużej zawartości metali.

Ostatnie dwa reaktory to reaktory odsiarczania i konwersji ze złożem stałym. Technologia ze złożem ruchomym wymaga stałego uzupełniania bunkra/złoża ruchomego w katalizator HDM. Katalizatory są transportowane jako zawiesina w systemie, w którym stopień uzupełnienia katalizatora jest kontrolowany zgodnie ze wskaźnikiem depozycji metali. Katalizator w reaktorach HDM jest kierowany w dół, wraz z cieczami procesowymi. Katalizatory są odseparowywane od cieczy procesowych na sitach przed opuszczeniem reaktora. W górnej i dolnej części reaktora znajdują się śluzy umożliwiające dodawanie i zrzut katalizatorów.

Sekcja konwersji składa się z dwóch reaktorów ze złożem stałym, zawierających wysokoaktywne katalizatory przeznaczone do usuwania siarki i konwersji. Reaktor ze złożem pseudowrzącym działa jako trójfazowy system ze złożem fluidalnym z opcją mieszania nieprzekonwertowanej cieczy i katalizatora.

Koncepcja sekcji frakcjonowania zależy od licencjodawcy i konfiguracji separatora i temperatur na wyjściu. Standardowo, składa się ona z głównego frakcjonatora, kolumny destylacji próżniowej, a czasami z instalacji gazowej służącej frakcjonowaniu i stabilizacji lżejszych frakcji. Produkty z sekcji frakcjonowania to rafineryjny gaz paliwowy, LPG, benzyna ciężka, kerosen, lekki olej gazowy, destylat próżniowy i pozostałości próżniowe o niskiej zawartości siarki/metali (strumień dolny). Rafineryjny gaz paliwowy i LPG są płukane aminami w celu usunięcia H_2S . Benzyna ciężka jest kierowana do instalacji uwodorniania benzyny ciężkiej do dalszego przetwarzania, identycznej jak w cyklu prostym. Kerosen i lekki olej gazowy są kierowane do instalacji uwodorniania do dalszego oczyszczania. Destylat próżniowy jest poddawany hydrokonwersji w instalacji hydrokrawingu lub jednostce FCC. Strumień dorny jest mieszany z ciężkim olejem paliwowym lub używany jako wsad do instalacji koksowania.



Rys. 2.21: Uproszczony schemat procesu hydrokonwersji (ze złożem ruchomym)

2.14 Wytwarzanie wodoru

Cel i zasady

W rafineriach europejskich obserwuje się rosnące zapotrzebowanie na wodór, głównie z powodu coraz częstszego stosowania hydrokrakingu i uwodornienia. Zapewnienie zgodności z wymogami legislacyjnymi w zakresie niższej zawartości siarki w paliwach wymaga intensywniejszego hydroodsiarczania.

W takim kontekście, celem instalacji wodorowej jest wytwarzanie wodoru do użytku w hydrokraking i innych jednostkach rafineryjnych zużywających wodór (Sekcje 2.13 i 2.16).

Wodór może powstawać w następujących procesach:

- operacje reformingu (Sekcja 2.6) na potrzeby uwodornienia (rafinerie o najprostszej konfiguracji mogą wytwarzać wystarczające ilości);
- reforming parowy lekkich pozostałości lub gazu naturalnego;
- częściowe utlenianie (gazyfikacja) ciężkich frakcji olejowych (IGCC w Sekcji 2.10) do produkcji syngazu w przypadkach, w których możliwa jest separacja wodoru.

Kompleksowe instalacje prowadzące procesy uwodornienia oraz/lub hydrokrakingu z dużą intensywnością mają zwykle wyższe zapotrzebowanie na wodór, przekraczające produkcję w jednostkach reformingu katalitycznego. Sprawne działanie instalacji wodorowej ma kluczowe znaczenie dla procesów zużywających wodór. Reakcje, które mogą wystąpić w tych procesach, zostały wymienione w Tabeli 2.10.

Material wsadowy i produkty

Wsad do instalacji wodorowej składa się z węglowodorów – od gazu ziemnego do ciężkich pozostałości oleju i koksu. W konwencjonalnym procesie reformingu parowego wytwarzany jest wodór o czystości maks. 97 – 98 % v/v i wyższej w przypadku zastosowania oczyszczania (99.9 – 99.999 % v/v). Proces częściowego utleniania wymaga gazyfikacji z udziałem tlenu zamiast gazyfikacji z udziałem powietrza.

Tabela 2.10: Głównie reakcje chemiczne zachodzące w procesach wytwarzania wodoru

Proces reformingu parowego	
$C_nH_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n+m/2) H_2$	Generyczny dla reformingu parowego (endotermiczny)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	Reforming parowy metanu ($\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$ w 15°C)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Konwersja (egzotermiczny) ($\Delta H = +41.2 \text{ kJ/mol}$ w 15°C)
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	Metanacja (egzotermiczny)
Utlenianie częściowe	
$C_nH_m + n/2 O_2 \rightleftharpoons n CO + m/2 H_2$	Generyczny dla utleniania częściowego
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Konwersja (egzotermiczny) ($\Delta H = +41.2 \text{ kJ/mol}$ w 15°C)
Gazyfikacja	
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Gazyfikacja koksu ($\Delta H = -132 \text{ kJ/mol}$ w 15°C)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Konwersja (egzotermiczny) ($\Delta H = +41.2 \text{ kJ/mol}$ w 15°C)

W procesie reformingu parowego wodór powstaje wyłącznie z reakcji lekkich węglowodorów z parą. Wszystkie produkty rafineryjne można jednak wykorzystać do produkcji wodoru w drodze utleniania częściowego. Najbardziej interesującą z perspektywy ekonomicznej opcją jest użycie produktów o niskiej wartości rynkowej. W niektórych rafineriach ciężkie pozostałości olejów są przekształcane na koks benzynowy i gazyfikowane (Sekcja 2.7) w celu uzyskania syngazu.

Strategia wytwarzania wodoru

Reforming i gazyfikacja mogą zmniejszyć oddziaływanie rafinerii na środowisko. Wybór podejścia zależy przede wszystkim od dwóch czynników:

- dostępności i charakteru nadmiarowych węglowodorów, których można użyć jako wsad;
- ilości wymaganego wodoru.

Główną zaletą strategii gazyfikacji jest to, że produkty są wytwarzane w postaci surowego gazu syntetycznego zawierający tlenek węgla i wodór (patrz Tabela 2.11). Powstają one z cięższych strumieni węglowodorów rafineryjnych, które nie zostałyby wykorzystane w inny sposób. Dlatego też wdrożenie technologii gazyfikacji wiąże się z korzyściami środowiskowymi i ekonomicznymi dla efektywności konwersji w rafineriach. Ograniczeniem jest to, że wodór wytworzony z gazyfikacji jest produktem ubocznym. Im cięższy wsad, tym niższy współczynnik H_2/CO : najpowszechniejsze strumienie surowców stałych i ciekłych w rafineriach muszą dać stosunek molowy poniżej 2 (patrz Rys. 4.40 w Rozdziale 4.14.1). Korzyści ekonomiczne i środowiskowe gazyfikacji zależą przede wszystkim od możliwości wykorzystania powstałego syngazu/CO. Drugie ograniczenie wynika z dostępności wodoru w rafinerii, tzn., cięższe strumienie węglowodorów rafineryjnych (odpadów) przeznaczone do gazyfikacji mogą po prostu nie posiadać wystarczającej ilości wodoru do wytworzenia wymaganej jego ilości. W przypadku bardzo wysokiego zapotrzebowania na wodór (co często ma miejsce), potrzebne jest dodatkowe źródło wodoru (zwykle z reformingu węglowodorów lekkich).

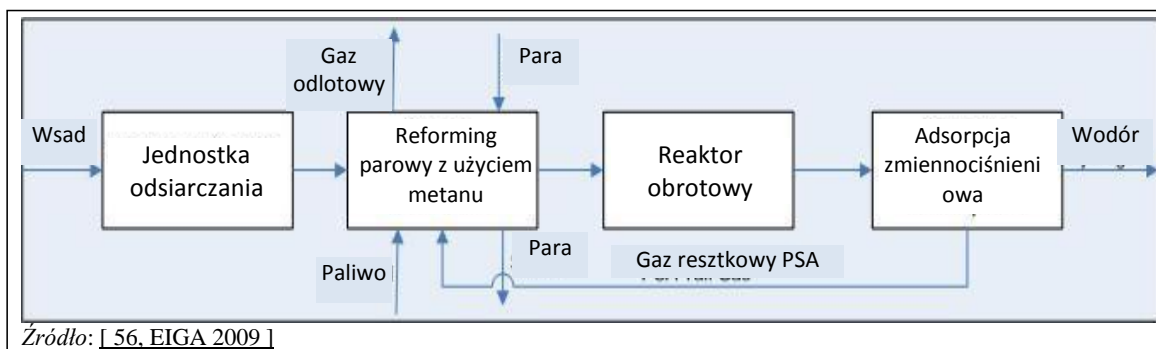
Przy reformingu parowym wydajność jest o wiele wyższa. W tym przypadku wodór można uznać za produkt pierwotny. Głównym ograniczeniem tego procesu jest to, że wymaga on lekkiego wsadu (gazu ziemnego, benzyny lub innych lekkich pozostałości węglowodorów), stanowiących także potencjalnie wysokowartościowy wsad dla innych zastosowań rafineryjnych lub petrochemicznych lub źródło paliw umożliwiające redukcję emisji PM, NO_x i SO_x .

We wszystkich przypadkach niezbędne jest oczyszczanie wodoru w celu spełnienia wymogów związanych z procesem odsiarczania. Oczyszczanie odnosi się do reformingu parowego, gazyfikacji, a także innych strumieni rafineryjnych.

Opis procesu

Reforming parowy

Jest to najczęściej stosowana metoda produkcji wodoru. Najlepszym wsadem do reformingu parowego są lekkie, nasycone i niskosiarkowe surowce, w tym gaz ziemny (najczęstsze rozwiązanie), gaz rafineryjny, LPG i benzyna lekka. W najprostszej postaci, przedstawionej na Rys. 2.22, proces reformingu parowego z użyciem metanu do produkcji czystego wodoru składa się z 4 faz: jednostki odsiarczania, reformingu parowego z użyciem metanu, reaktora obrotowego oraz adsorpcji zmiennociśnieniowej.



Rys. 2.22: Cztery główne fazy wytwarzania H_2 w drodze reformingu parowego z użyciem metanu

Reakcję przeprowadza się zwykle w temperaturze 750 – 1000°C i ciśnieniu 20 – 40 barg w stałym złożu katalizatora, wrażliwym na zatrucie. Odsiarczanie wsadu jest niezbędne w celu ochrony katalizatora w piecu reformingu przed dezaktywacją.

Często stosowanym rozwiązaniem jest stosowanie nadwyżki pary/węglowodorów w celu zapobiegnięcia tworzenia się węgla. Ciepło z endotermicznej reakcji reformingu jest dostarczane przez palniki pieców. Zreformowany gaz, mieszanka wodoru, dwutlenku i tlenku węgla, metanu i pary, jest chłodzona do ok. 350 °C strumieniem pary. Po reformingu, CO w gazie reaguje z parą i tworzy dodatkowy wodór (reakcja konwersji).

Utlenianie CO do CO₂ odbywa się w jednostopniowym konwerterze (w niskiej, średniej, lub wysokiej temperaturze) lub w dwustopniowym konwerterze (temperatura wysoka i niska), co redukuje zawartość CO do poniżej 0,4 %. Powstały gaz przechodzi do PSA, gdzie powstaje ultra-czysty wodór. Gaz resztkowy PSA jest zwracany do palników jednostki reformingu parowego, jak przedstawiono na Rys. 2.22.

Dodatkowe informacje o produkcji wodoru można znaleźć w dokumencie BAT LVIC-AAF [92, COM 2007].

Gazyfikacja koksu

Procesy stosowane do gazyfikacji koksu benzynowego są takie same, jak te stosowane do gazyfikacji węgla i stanowią część instalacji flexicokingu (patrz Sekcja 2.7). W gazyfikatorze działającym w trybie z wturyskiem tlenu, wytwarzany gaz jest przetwarzany w celu odzyskania wodoru lub gazu syntetycznego lub wykorzystywany jako paliwo o średniej wartości kalorycznej. Wytworzony gaz (syngaz, CO, H₂, CO₂, CH₄ i H₂O), po przejściu przez cyklony, zawiera siarkowodór (H₂S) i siarczek karbonylu (COS). Zawartość siarki można radykalnie obniżyć stosując w gazyfikatorze absorbent siarki, taki jak wapień (CaCO₃) lub dolomit (Mg, CaCO₃). W przypadku braku absorbenta, zawartość siarki w gazie będzie proporcjonalna do siarki we wsadzie. Pyły zawieszane w wyprodukowanym gazie usuwane są w filtrze barierowym. Metale lotne i zasady wykazują tendencję do akumulowania się na pyłe zawieszonym w momencie chłodzenia gazu. Pyły zawieszane zawierają dużą ilość węgla i są zwykle kierowane z popiołem do pieca spalania, gdzie pozostały węgiel ulega spalaniu, a siarczek wapnia jest utleniany do siarczynu. W systemie oczyszczania gazu na gorąco nie jest wytwarzany kondensat wodny. Jego niewielka ilość może powstawać w dalszej obróbce gazu.

Tabela 2.11: Przykładowy skład koksu benzynowego oraz skład syngazu wytwarzanego w procesie gazyfikacji z natlenianym złożem fluidalnym.

Analiza koksu benzynowego używanego w gazyfikacji			
Analiza końcowa	% w/w	% v/v	
Węgiel	87,1 – 90,3	CO	34,3 – 45,6
Wodór	3,8 – 4,0	CO ₂	27,3 – 36,4
Siarka	2,1 – 2,3	Wodór	13,5 – 16,8
Azot	1,6 – 2,5	Woda	8,7 – 13,9
Tlen	1,5 – 2,0	Metan	0,1 – 0,9
Analiza przybliżona		Azot	0,4 – 0,7
Węgiel związany	80,4 – 89,2	H ₂ S	0,3 – 0,6
Substancje lotne	9,0 – 9,7		
Wilgotność	0,9 – 10,2		
Popiół	0,2 – 0,4		
Źródło: [175, Meyers 1997]			

Gazyfikacja węglowodorów (utlenianie częściowe)

W utlenianiu częściowym, wsad węglowodorowy reaguje z tlenem w wysokich temperaturach i tworzy mieszkankę wodoru i tlenku węgla (patrz również IGCC w Sekcji 2.10). Ponieważ wysoka temperatura zastępuje katalizator, częściowe utlenianie nie ogranicza się do lekkiego, czystego wsadu wymaganego przy reformingu parowym.

Przetwarzanie wodoru w systemie zależy od ilości gazu odzyskanego jako wodór oraz ilości wykorzystywanej jako paliwo. W przypadku, gdy wytwarzanie wodoru stanowi względnie niewielką część całkowitego strumienia gazu, do separacji strumienia bogatego w wodór stosuje się zwykle membranę. Strumień taki jest rafinowany w instalacji oczyszczania.

Oczyszczanie wodoru

Do oczyszczania strumieni wodoru wykorzystuje się wiele procesów. Ponieważ strumienie takie charakteryzują się różnym składem, przepływem i ciśnieniem, metody oczyszczania będą zależne od tych czynników. Obejmują one skrubing mokry, systemy membranowe, separację kriogeniczną oraz adsorpcję zmiennociśnieniową (PSA). Ta ostatnia technika jest stosowana najczęściej. W instalacji PSA, większość zanieczyszczeń można usunąć do zakładanego poziomu. Kilka warstw adsorbentów (sit molekularnych) usuwa ze strumienia dwutlenek i tlenek węgla, wodę, metan i azot. Azot jest najtrudniejszy do usunięcia, a jego całkowita separacja wymaga dodatkowego adsorbentu. Ponieważ pełni on głównie funkcję rozpuszczalnika, jest pozostawiany w produkcie, o ile nie przewiduje się stosowania wodoru w systemie wysokociśnieniowym, np. instalacji hydrokrakingu lub sieci wspólnej. Czystość wodoru po przepuszczeniu przez jednostkę PSA wynosi 99,9 – 99,999 % v/v. Pozostałości w gazie wynoszą zwykle poniżej 10 ppm CO. Stosuje się kilka złóż adsorbentu. Gaz jest okresowo przekierowywany z jednego zbiornika do drugiego, aby umożliwić regenerację adsorbentu poprzez redukcję ciśnienia i płukanie, uwalniając zaadsorbowane składniki. Powstały gaz jest stosowany jako paliwo.

2.15 Zintegrowane zarządzanie rafineriami

Wszystkie jednostki procesowe, systemy i działania rafineryjne są zwykle zarządzane w sposób zintegrowany, mający na celu optymalizację produkcji w sposób ekonomiczny, zrównoważony i akceptowalny dla społeczeństwa. Wymaga to spójnego, dobrze zarządzanego podejścia do realizacji i planowania wszystkich czynności o potencjalnym oddziaływaniu na efektywność środowiskową obiektu.

Sekcje 15 Rozdziałów 2, 3 i 4 opisują zarządzanie środowiskiem, z uwzględnieniem poszczególnych aspektów utrzymania, ochrony gleb i wód gruntowych, oraz zarządzania mediami o szczególnym znaczeniu dla sektora rafinerii. Sekcje te zostały podzielone na dwie kategorie:

- Czynności z zakresu zarządzania rafinerią obejmujące narzędzia zarządzania środowiskiem oraz dobre techniki utrzymania. Sekcja ta obejmuje takie działania jak konserwacja, sprzątanie, dobre projektowanie, planowanie produkcji (w tym rozruchy i wyłączenia), szkolenia, nadzór nad systemem informacyjnym / systemami kontroli oraz bezpieczeństwa.
- Zarządzanie mediami w rafinerii nieujęte w innych sekcjach, w tym zarządzanie wodą, systemami odprowadzającymi, tworzenie i dystrybucja powietrza sprężonego oraz systemy dystrybucji energii elektrycznej.

Czynności z zakresu zarządzania rafinerią

Narzędzia zarządzania środowiskiem

System zarządzania środowiskiem (EMS) jest systemem zarządzania wszystkimi działaniami (w tym w zakresie energii) w rafinerii, odnoszącymi się do rafinerii jako całości, w tym obowiązkami pracowników/kierownictwa oraz przestrzeganymi procedurami. Celem EMS jest uzyskanie stałej poprawy działania rafinerii, w szczególności w oparciu o własne doświadczenie oraz doświadczenie innych. Patrz również Sekcja 4.15.1.1 dotycząca EMS.

EMS jest budowany w oparciu o doświadczenia uzyskane z innych parametrów biznesowych. W wielu przypadkach, odpowiedzialność za środowisko ponosi ta sama osoba, która jest odpowiedzialna za BHP i, czasem, jakość. Zarządzanie środowiskiem nosi również nazwę ochrony na środowiskiem. W tej sekcji główny nacisk został położony na dobre utrzymanie i zarządzanie. Uznaje się, że systemy mają na celu zwiększenie efektywności w takich obszarach, jak bezpieczeństwo, konserwacja i jakość produktów. Systemy EMS odnoszą się również do poprawy efektywności rafinerii w obszarze ochrony środowiska.

Dobre utrzymanie

Techniki dobrego utrzymania odnoszą się do poprawnego zarządzania codziennymi aspektami pracy rafinerii. Wiele codziennie wykonywanych czynności, w rodzaju konserwacji, sprzątania, nowych procesów i modyfikacji procesów, planowania produkcji (w tym rozruchów i wyłączeń), kontroli/nadzoru nad systemami IT, a także szkoleń i bezpieczeństwa, ma wpływ na efektywność środowiskową i wymaga odpowiedniego zarządzania. Pozostałe regulacje europejskie, np. Dyrektywa Rady 96/82/WE w sprawie kontrolowania zagrożenia poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych, podkreśla wagę dobrego utrzymania i obowiązek planowania i kontroli działań w ramach EMS w rafinerii.

Czyszczenie wymienników ciepła

Wymienniki ciepła są powszechnie stosowane w rafineriach ropy naftowej do ogrzewania lub chłodzenia strumieni procesów. Wymienniki ciepła składają się z systemu rur, przewodów doprowadzających, płytowych wymienników ciepła lub parowych wymienników ciepła gromadzących wodę grzewczą lub chłodzącą, parę lub olej przekazujący ciepło bezpośrednio do lub ze strumienia procesowego. Systemy są czyszczone okresowo w celu usunięcia nagromadzonego kamienia, osadów i odpadów olejowych. Czyszczenie wymienników ciepła ma zatem szczególne znaczenie w zarządzaniu rafinerią.

Zarządzanie mediami

Zarządzenie energią, w tym parą i chłodzeniem opisano w Sekcji 8 i 10.

Gospodarka wodna

Woda jest stosowana w rafinerii jako woda procesowa, wsad do kotła, środek przeciwpożarowy i woda chłodząca. Wszystkie te sposoby użycia wymagają odpowiedniego zarządzania przed zrzutem do środowiska. Ponadto, należy także uwzględnić opady, w tym wodę deszczową (czystą lub zanieczyszczoną). Innymi źródłami ścieków wymagających oczyszczania przed zrzutem są woda sanitarna, balastowa i odprowadzająca..

Plany gospodarki wodnej w rafineriach mają na celu optymalizację zużycia wody. Inwentaryzacja zasobów często pomaga w gospodarowaniu, pozwalając określić ilość i jakość ścieków. Integracja i gospodarka wodna zależy od konfiguracji rafinerii, jakości ropy oraz stopnia odsalania, kosztów wody pitnej, dostępności wód deszczowych oraz jakości wody chłodzącej.

W rafineriach funkcjonuje szereg procesów zintegrowanych z oczyszczaniem ścieków, oraz szereg standardowych opcji redukcji i ponownego wykorzystania wody. W większości rafinerii opcje te zostały już w dużej mierze wprowadzone, zarówno na etapie projektu, jak i modernizacji. Segregacja zrzutów wód procesowych i innych rodzajów wód również jest uwzględniana w systemach gospodarki wodnej. Woda balastowa ma zastosowanie do rafinerii z instalacjami odbioru ropy ze statków lub do obsługi tankowców i statków śródlądowych. Woda balastowa może charakteryzować się dużą objętością i zawartością soli (woda morska), może być zanieczyszczona ropą i wymagać odpowiedniego oczyszczania. Ilość oczyszczanej wody balastowej zmniejsza się jednak wraz ze stopniowym wprowadzaniem segregowanych tankowców balastowych.

W obiektach przemysłowych ma miejsce odprowadzanie wód, obejmujące system dostarczania wody świeżej, deszczowej, balastowej, procesowej, chłodzącej i wód ziemnych, a także systemy gromadzenia, przechowywania i oczyszczania ścieków. Projekt systemu zależy od czynników lokalnych (opadów, zbiorników wód, itp.), segregacji ścieków, redukcji u źródeł, płukania, elastycznego przepływu i ponownego wykorzystywania.

Proces recykulacji wód procesowych i chłodzących jest często stymulowany manualnie w celu zapobiegnięcia akumulacji zanieczyszczeń w strumieniu (system odprowadzania).

Systemy przedmuchiwania/wentylacji

Większość instalacji i urządzeń rafineryjnych posiada system zbiorczy, zwany systemem przedmuchiwania/wentylacji. Systemy te mają na celu bezpieczną obróbkę i eliminację cieczy i gazów. Są także stosowane przy wyłączeniach, czyszczeniu i w sytuacjach awaryjnych. Systemy wentylacji są sterowane automatycznie zaworami ciśnieniowymi, lub też wymagają sterowania ręcznego. Część lub wszystkie elementy instalacji można też wentylować przed wyłączeniem w trybie normalnym lub awaryjnym. Systemy te wykorzystują separatory i kondensatory do oddzielenia odprowadzanego strumienia na parę i ciecz.

Tworzenie powietrza sprężonego

Powietrze sprężone jest niezbędnym zasobem wykorzystywanym w rafineriach. Jest zwykle generowane przez sprężarki elektryczne i rozprowadzane w obrębie rafinerii.

Ogrzewanie rur

Obecnie stosowane praktyki obejmują wykorzystywanie ogrzewania linii parą (niskoprężną) elektryczne lub gorącym olejem. Ogrzewanie elektryczne jest zwykle mniej korozyjne i w konsekwencji prostsze w utrzymaniu od systemu parowego. Ogrzewanie gorącym olejem jest stosowane w przypadkach wymagających bardzo wysokich temperatur.

2.16 Izomeryzacja

Cel i zasady

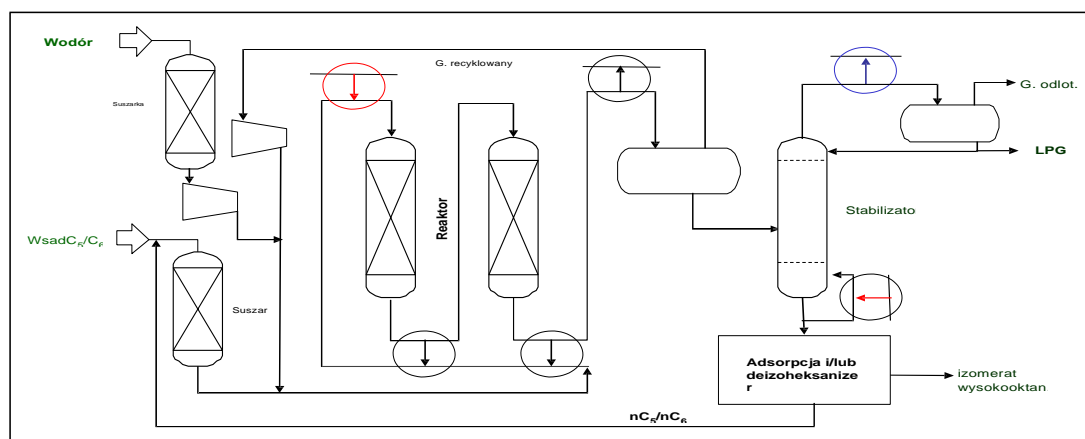
Izomeryzacja jest stosowana do zmiany ułożenia cząsteczki w surowcu bez dodawania lub usuwania z niej jakichkolwiek elementów. Z reguły przetwarza się węglowodory parafinowe o niskiej masie cząsteczkowej (C_4 - C_6) na izoparafiny o dużo wyższej liczbie oktanowej. Niniejsza sekcja obejmuje też izomeryzację olefin.

Materiał wsadowy i produkty

Typowymi surowcami dla jednostek izomeryzacji są strumienie bogate w butany, pentany i heksany. Są to na ogół: ciężka benzyna po hydorafinacji, lżejsze frakcje ciężkiej benzyny straight run (z destylacji), lżejsze frakcje ciężkiej benzyny z hydrokrakingu, lekki reformat, lżejsze frakcje ciężkiej benzyny z koksowania i strumień lekkich rafinatów z jednostki ekstrakcji węglowodorów aromatycznych. Strumień surowca do jednostki izomeryzacji C_5/C_6 frakcjonowany tak, aby zawierał jak najwięcej C_5/C_6 , minimalizując przy tym zawartość heptanów i cięższych związków.

Opis procesu

Rys. 2.23 przedstawia uproszczony schemat procesu w jednostce izomeryzacji z niską temperaturą z recyklingiem wodoru i węglowodorów. Reakcje izomeryzacji zwykle zachodzą w obecności wodoru i katalizatora. Wodór jest stosowany do minimalizacji osadzania się węgla na katalizatorze, przy jednoczesnym niskim zużyciu wodoru. Reakcje zachodzą zwykle w dwóch reaktorach w ciągu. Zaletą układu z dwoma reaktorami jest to, że pierwszy reaktor może pracować w wyższych temperaturach, napędzając reakcje kinetycznie, natomiast drugi reaktor może pracować w niższych temperaturach celem uzyskania równowagi konwersji produktów.



Rys. 2.23: Uproszczony schemat procesu w jednostce izomeryzacji

Istnieje kilka opcji procesu izomeryzacji opartych o technologie katalizatorów izomeryzacyjnych, działających z lub bez recyklingu wodoru oraz z lub bez recyklingu węglowodorów. Ogólnie można podzielić je na dwie kategorie, jednoprzepływowe i obiegowe:

- w izomeryzacji jednoprzepływowej przez jednostkę przepływa tylko strumień świeżego surowca. Można uzyskać liczbę oktanową rzędu 77÷80 RON przy użyciu katalizatora zeolitowego, a 82÷85 RON przy użyciu katapromowanego chlorkami. Oczekiwany poziom konwersji wynosi 80 %.
- w izomeryzacji obiegowej, nieprzetworzone parafiny o niskiej liczbie oktanowej są kierowane ponownie do obiegu do dalszego przetwarzania. W zależności od opcji obiegu, mogą to być normalne parafiny albo metyloheksany i n-heksan. Osiągalna liczba oktanowa to 92 RON w zależności od składu surowca, konfiguracji i użytego katalizatora. Uzysk izomeratu rzędu 95÷98% w zależności od docelowej liczby oktanowej końcowego

strumienia.

Obecnie stosuje się trzy różne typy katalizatorów:

- katalizatory promowane chlorkami
- zeolitowe
- siarczki cyrkonu.

Katalizatory zeolitowe pracują w znacznie wyższych temperaturach (250 – 280°C i 15 – 25 barg) i lepiej tolerują zanieczyszczenia, mimo niższej uzyskiwanej poprawy liczby oktanowej. Katalizator zeolitowy jest używany głównie w przypadku braku uzasadnienia dla dodatkowych kosztów do redukcji zanieczyszczeń surowca koniecznego do użycia katalizatorów chlorkowo glinowych przy produkcie o wyższej liczbie oktanowej, albo gdy lepiej pasuje do urządzeń starego typu. Wysoce aktywny katalizator promowany chlorkami pracuje w stosunkowo niskiej temperaturze (190÷210°C i 20 barg) i prowadzi do maksymalizacji liczby oktanowej. Ten typ katalizatora wymaga dodatku niewielkich ilości chlorków organicznych konwertowanych na chlorowodór w reaktorze w celu utrzymania jego wysokiej aktywności. W takim reaktorze surowiec musi być wolny od źródeł tlenu (w tym wody), co pozwala na eliminację korozji i dezaktywacji. Ponadto, katalizator ten jest bardzo wrażliwy na siarkę, co wymusza głębokie odsiarczanie do poziomu 0,5 p.p.m. Preferowane są niskie temperatury reakcji, ponieważ równowaga przetwarzania na pożądane izomery jest wzmocniana w niższych temperaturach.

Po izomeryzacji pozostałości lekkie są odfrakcjonowywane ze strumienia produktu opuszczającego reaktor i przesyłane do jednostki RFG lub odzysku pozostałości lekkich. W jednostce izomeryzacji jednoprzepływowej strumień dolny ze stabilizatora jest wysyłany po schłodzeniu produktu do puli benzyn. W strumieniu obiegowym strumień dolny ze stabilizatora jest transportowany do jednostki separacji mającej postać kolumny deizoheksanizera, albo systemu adsorpcji.

W kolumnie deizoheksanizera wyróżnia się wysokooktanowe dimetylobutany i niskooktanowe metylopentany. Dimetylobutany i składniki C₅ o niskiej temperaturze wrzenia (produkt izomeryzacji) są zbierane z góry kolumny i wysyłane do puli benzyny. Metylopentany i zwykły heksan są zbierane jako strumień poboczny bliżej dna kolumny i kierowane z powrotem do reaktora. Dolny strumień z deizoheksanizera to małe ilości ciężkich produktów pośrednich, wysyłanych razem z produktem izomeryzacji do puli benzyny lub do reformingu katalitycznego, jeżeli w rafinerii odzyskuje się benzen jako surowiec chemiczny. Zgodnie z zasadą absorpcji, nieprzetworzone parafiny zwykle są adsorbowane na sicie molekularnym, a izoparafiny przechodzą przez adsorbent. Desorpcja zachodzi z ogrzanym gazem z separatora bogatym w wodór lub mieszaniną butanów. Desorbent jest oddzielany od strumienia obiegowego bogatego w wodór w separatorze i zawracany do reaktora izomeryzacji do dalszej konwersji.

2.17 Rafinerie gazu ziemnego

Na chwilę obecną, gaz ziemny rafinowany w Europie pochodzi przeważnie z basenu Morza Północnego. Gaz ziemny uzyskuje się również z niewielkiej liczby lądowych pól naftowych, gdzie jest on wytwarzany wspólnie z ropą naftową i oddzielany w lokalnych zakładach przed obróbką, specyfikacją i eksportem. Gaz na obszarach morskich jest wydobywany w kilku platformach centralnych z platformami satelitarnymi i przesyłany rurociągami do nadbrzeżnych rafinerii. Platformy morskie nie są objęte zakresem niniejszego dokumentu.

Opisy

W rafineriach gazu mają miejsce następujące procesy:

- Skraplanie gazu ziemnego;
- Odbiór gazu;
- Odzysk, ponowne wykorzystanie i magazynowanie gazu;
- Ogrzewanie i redukcja ciśnienia gazu;
- Usunięcie H_2S ;
- Pomiar i eksport gazu;
- Separacja i stabilizacja kondensatu;
- Magazynowanie, pomiar i eksport kondensatu;
- System mrożenia propanu.

Zakres pierwotnej rafinacji gazu w instalacjach morskich zależy od rodzaju obiektu oraz rodzaju wydobywanego gazu. W niektórych obiektach proces obejmuje usunięcie kondensatu i wody, zrzucanych na brzeg osobnymi kanałami. Z pozostałych strumieni gazu frakcja kondensatu jest usuwana i zwracana do systemu. Na tym etapie dodawany jest także glikol (zwykle glikol monoetylenowy) przeciwdziałający zamarzaniu. Do strumienia gazu dodaje się także inhibitory skali zapobiegające tworzeniu się hydratów w rurociągach.

Urządzenia odbiorcze gazu to zwykle śluzy odbiorcze. Są to wielkoobjętościowe sekcje niskociśnieniowe rurociągu, mające za zadanie usunięcie wody i pyłów przedostających się z gazem.

Skraplanie gazu stanowi element rafinacji w procesie. Gaz jest zwykle chłodzony przy użyciu propanowych wymienników ciepła (propan w trakcie tego procesu zamarza i jest recyklowany przez przewód powrotny kotła). W tym procesie uzyskuje się jakość końcową strumienia gazu. Dokonuje się też ostatecznego pomiaru i mieszania. Gaz o uzyskanej jakości jest przeznaczany na sprzedaż.

Usuwanie H_2S : Większość obiektów na Morzu Północnym posiada instalacje słodzące. W ostatnich latach pojawiły się też instalacje do obróbki gazu kwaśnego, ale większość terminali ma możliwość obróbki wsadu o niewielkim udziale gazu kwaśnego. Do obróbki stosuje się zwykle gazy aminowe lub złoża katalityczne.

Separacja i stabilizacja kondensatu: Standardowo stosowaną metodą jest usunięcie frakcji lżejszych w procesie rafinacji, a także niektórych bardziej lotnych elementów. Kondensat jest rafinowany na miejscu lub przesyłany do rafinerii. Powstałymi produktami są kerosen i benzyna ciężka przeznaczone, jako cenne produkty uboczne, na sprzedaż.

System glikolowy: Jest to system recyrkulacyjny, w którym glikol wpompowywany jest do strumienia gazu wsadowego, a następnie usuwany na wczesnym etapie procesu. Glikol jest zwracany do kotła i czyszczony za pomocą filtrów w celu ponownego wprowadzenia do systemu.

Cel i zasady

Ogólnym celem rafinerii gazu ziemnego jest usunięcie z surowego gazu substancji chemicznych do dalszej obróbki oraz usunięcie zanieczyszczeń w sposób pozwalający w końcowym efekcie

wyprodukować bogaty w metan gaz spełniający normy i wymagania kontraktowe. Główne zanieczyszczenia gazu surowego można podzielić na następujące kategorie:

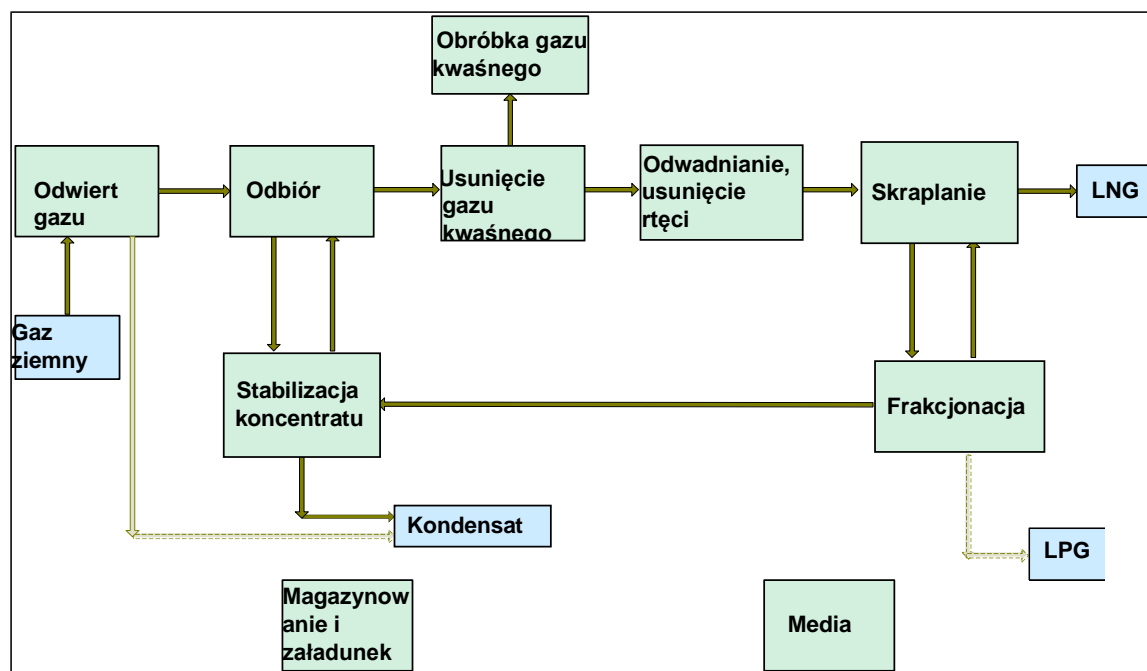
- substancje stałe: piaski, ropy, czasami kamień taki jak: węglany i siarczany (w tym występujące naturalnie metale radioaktywne (np.: ołów albo rad), rtęć,
- ciecze: woda/solanka, węglowodory, chemikalia dodane przy głowicy odwiertu
- gazy: kwaśne gazy, dwutlenek węgla, siarkowodor, azot, rtęć i inne gazy (np.: merkaptany);

Material wsadowy i produkty

W tym procesie wsadem jest gaz ziemny, a produktami separowanymi w rafinerii są gaz bogaty w metan, frakcje C_2 , C_3 , C_4 oraz kondensaty (C_{5+}).

Opis procesu

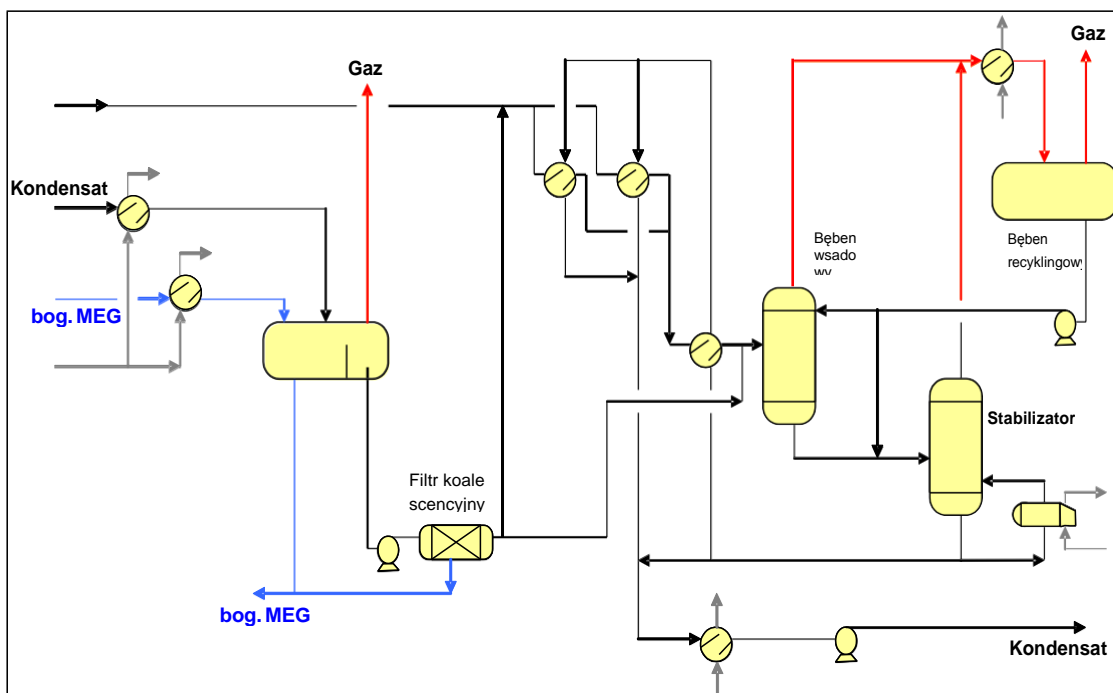
Jak pokazano na Rys. 2.25, instalacja oczyszczania składa się z jednostki oczyszczania gazu kwaśnego (słodzenie), w której oddzielane są gazy kwaśne, takie jak CO_2 , H_2S , SO_2 . Gaz ziemny jest uznawany za „kwaśny”, gdy zawiera znacznie większe ilości siarkowodoru, niż jest to wymagane przepisami specyfikacji jakościowej rurociągu, lub jeżeli zawiera takie ilości SO_2 lub CO_2 , że jego stosowanie bez oczyszczenia jest niepraktyczne. H_2S należy usunąć (proces ten nosi nazwę „słodzenia” gazu) przed użyciem gazu. W przypadku obecności H_2S , gaz jest zwykle słodzony poprzez absorpcję H_2S w roztworze aminowym. Procesy aminowe są najczęściej stosowanymi procesami w USA i Europie.



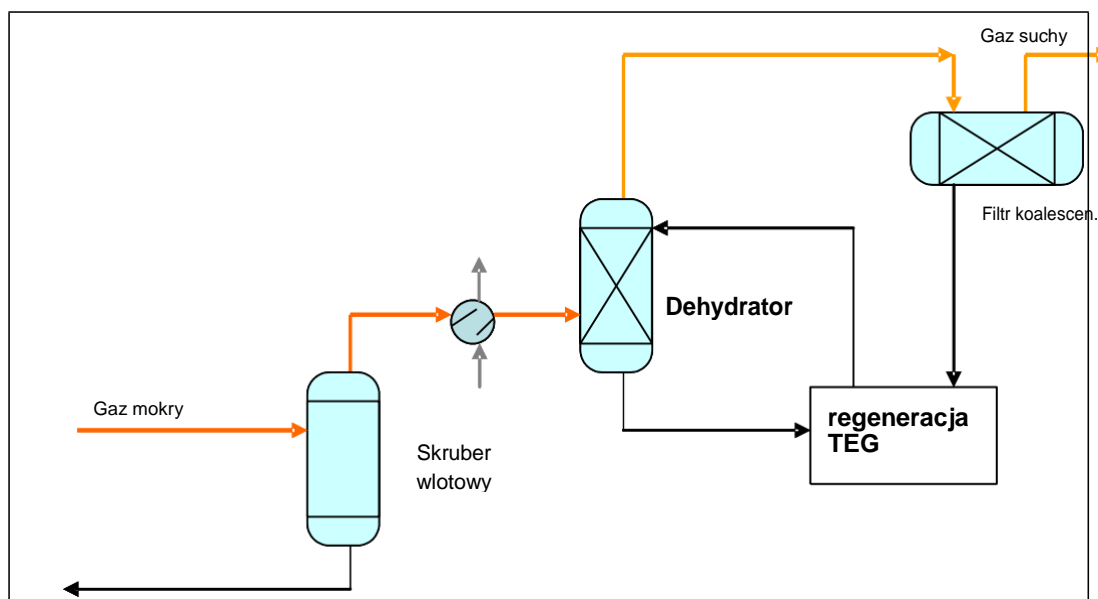
Rys. 2.24: Ogólny schemat blokowy instalacji gazu ziemnego

W procesie słodzenia wykorzystuje się też inne metody, takie jak procesy węglanowe, złoża stałe z absorbentami oraz absorpcja fizyczna.

W gazie obecna jest zwykle benzyna naturalna, butan i propan. Przetwórnice gazu mają obowiązek odzyskania tych składników (patrz Rys. 2.25). Procesy są bardzo podobne do tych opisanych w Sekcji 2.12. Podsumowując, są to procesy separacji fizycznej w bardzo niskich temperaturach (zwykle destylacja). Poniższe rysunki przedstawiają dwa główne etapy procesu separacji gazu.



Rys. 2.25: Separacja kondensatu w instalacji gazu ziemnego



Rys. 2.26: Odwadnianie gazu w instalacji gazu ziemnego

2.18 Polimeryzacja

Niniejsza sekcja dotyczy polimeryzacji, dimeryzacji i kondensacji olefin.

Cel i zasady

Polimeryzacja jest procesem stosowanym sporadycznie do konwersji propenu i butenu w wysokooktanowe składniki mieszanki benzynowej. Proces jest podobny do alkilacji pod względem wsadu i produktów, ale często stosowany jako mniej kosztowna alternatywa dla alkilacji. Dominujące reakcje chemiczne różnią się od rodzaju i stężenia olefin, ale ogólnie można je opisać jak poniżej:

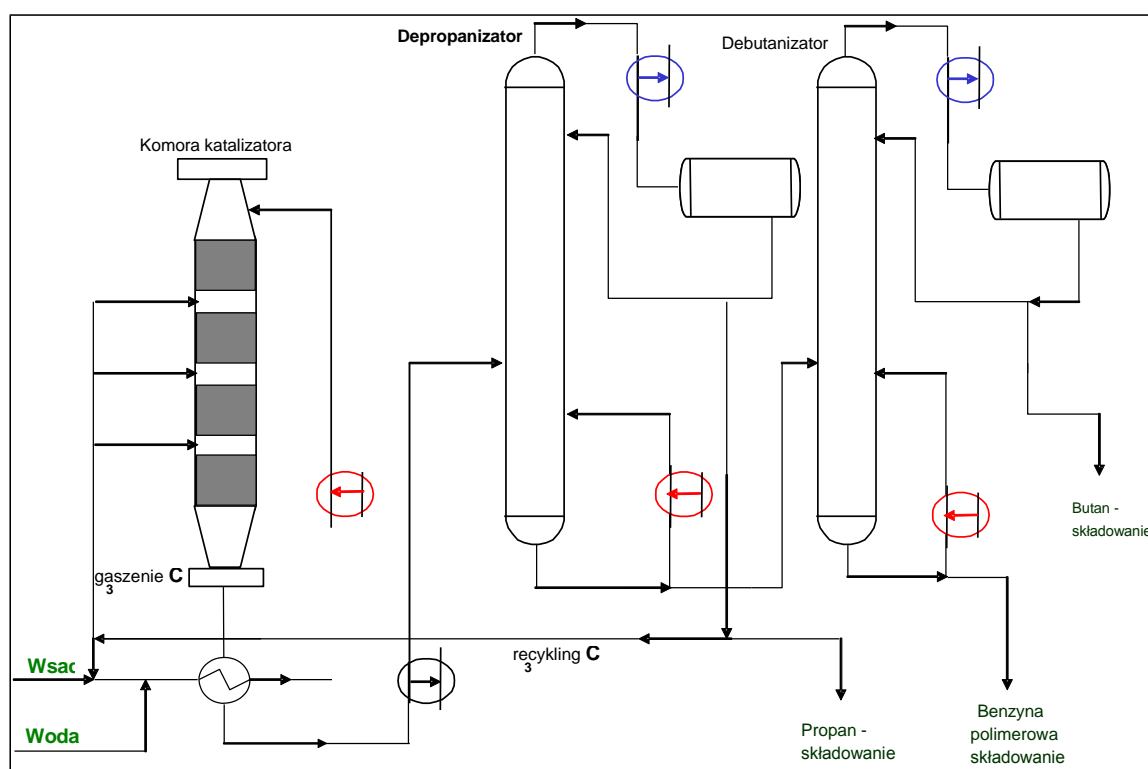
$2 \text{C}_3\text{H}_6$	→	C_6H_{12}	(dimeryzacja)
$2 \text{C}_4\text{H}_8$	→	C_8H_{16}	(dimeryzacja)
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$	→	C_7H_{14}	(kondensacja)
$3 \text{C}_3\text{H}_6$	→	C_9H_{18}	(polimeryzacja)

Materiał wsadowy i produkty

Najczęstszym źródłem wsadu do instalacji są propen i buten zawarte w strumieniu LPG z FCC.

Opis procesu

Reakcje zachodzą zwykle pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatora – kwasu fosforowego zaadsorbowanego w naturalnym krzemie i umieszczonym na paletach lub w niewielkich cylindrach. Wszystkie reakcje mają charakter egzotermiczny, w związku z czym proces wymaga kontroli temperatury. Wsad musi być pozbawiony: siarki zatrzymującej katalizator; materiałów podstawowych neutralizujących katalizator i tlen, co ma wpływ na reakcję. Wsad propenowy i butenowy jest wmywany solą kaustyczną w celu usunięcia merkaptanów, następnie roztworem aminowych w celu usunięcia siarkowodoru, a następnie wodą w celu usunięcia soli kaustycznej i amin, po czym suszony poprzez przepuszczenie przez żel krzemowy lub sito molekularne. Uproszczony schemat instalacji polimeryzacji przedstawiono na Rys. 2.27.



Rys. 2.27: Uproszczony schemat instalacji polimeryzacji

Spadek wydajności polimeryzacji oznacza konieczność wymiany katalizatora. Po dodaniu azotu, instalacja polimeryzacji otwiera się, a katalizator zostaje usunięty wodą pod ciśnieniem. Można go też usunąć za pomocą pary (zrzut pod ciśnieniem). Kwas fosforowy jest kierowany do wody, natomiast palety krzemowe rozkładane do postaci wypompowywanego osadu.

2.19 Instalacje destylacji pierwotnej

Niniejsza sekcja dotyczy destylacji atmosferycznej i próżniowej. Obra rodzaje destylacji poprzedza odsalanie ropy naftowej. Są one pierwszym i podstawowym procesem separacji w rafinerii.

Cel i zasady

Jednostka destylacji atmosferycznej ropy naftowej (DRW) jest pierwszym i najważniejszym etapem przetwarzania surowca w rafinerii. Ropa naftowa jest ogrzewana do wysokich temperatur, a następnie poddawana destylacji w ciśnieniu atmosferycznym (lub nieco wyższym), dzięki czemu rozdzielane są różne frakcje w zależności od ich temperatury wrzenia. Nieodparowane ciężkie frakcje z dna kolumny mogą być separowane dalej w drodze destylacji próżniowej.

Zwiększone zapotrzebowanie na produkty lekkie i zmniejszony popyt na ciężkie oleje opałowe sprawiają, że rafinerie wzbogacają pozostałości atmosferyczne o bardziej wartościowe frakcje o niższej temperaturze wrzenia, takie jak benzyna ciężka, kerosen i destylaty pośrednie. Destylacja próżniowa jest po prostu destylacją frakcji ropy pod bardzo niskim ciśnieniem, zwiększającą lotność i separację bez krakowania termicznego. Jednostka wysokiej próżni (HVU) jest zwykle pierwszym etapem ulepszania pozostałości atmosferycznych w szeregu instalacji rafinacyjnych. HVU wytwarza surowce dla jednostek krakowania, koksowania, produkcji asfaltu i oleju bazowego. Zanieczyszczenia z ropy naftowej pozostają przede wszystkim w pozostałości próżniowej.

Material wsadowy i produkty

Ropa naftowa doprowadzana do jednostki destylacji pochodzi ze zbiorników magazynujących ropę po odsalaniu. Cała ropa wchodząca do rafinerii jest zwykle przepuszczana przez jednostkę destylacji. Dodatkowo, częstą praktyką jest ponowne przetwarzanie w DRW produktów niespełniających wymogów specyfikacji. Produkty z jednostki destylacji, od najlżejszych do najcięższych, to: benzyna i lekkie składniki (t. wrzenia $<180\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - lekkie składniki, ciężka benzyna i benzyna), nafta (t. wrzenia $180 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_8\text{-C}_{17}$), lekkie frakcje oleju napędowego (t. wrzenia ok. $240 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_8\text{-C}_{25}$), ciężkie frakcje oleju napędowego (t. wrzenia ok. $300 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_{20} - \text{C}_{25}$) i pozostałość atmosferyczna (temp. wrzenia $>360\text{ }^{\circ}\text{C}/>\text{C}_{22}$). W górze kolumny znajdują się lekkie frakcje, nieskondensowany gaz rafineryjny (głównie metan i etan). Z reguły gaz ten zawiera również siarkowodór i amoniak. Mieszanina tych gazów znana jest jako „kwaśny gaz”. Pewna jego ilość przechodzi przez kondensator, a następnie jest odprowadzana do rafineryjnego systemu kwaśnego paliwa albo do pieca technologicznego, pochodni lub innego systemu kontroli celem zniszczenia siarkowodoru.

Głównym surowcem HVU jest dolny strumień z jednostki destylacji ropy naftowej, zwany pozostałością atmosferyczną lub długą pozostałością. Dodatkowo, strumień reszkowy z hydrokrakingu (jeśli ma to zastosowanie) jest zwykle przesyłany do HVU do dalszego przetwarzania. Produktami z HVU są lekki próżniowy olej gazowy, ciężki próżniowy olej gazowy oraz pozostałość próżniowa. Lekki próżniowy olej gazowy jest zwykle kierowany do jednostki/ek uwodorniania oleju gazowego, ciężki olej gazowy do krakingu katalitycznego fluidalnego i/lub hydrokrakingu. Pozostałość próżniowa może być kierowana do różnych instalacji, np.: visbreakingu, flexicokingu albo koksowania opóźnionego, hydrokonwersji pozostałości, gazyfikacji pozostałości, produkcji asfaltów albo do puli ciężkiego oleju opałowego

Opis procesu

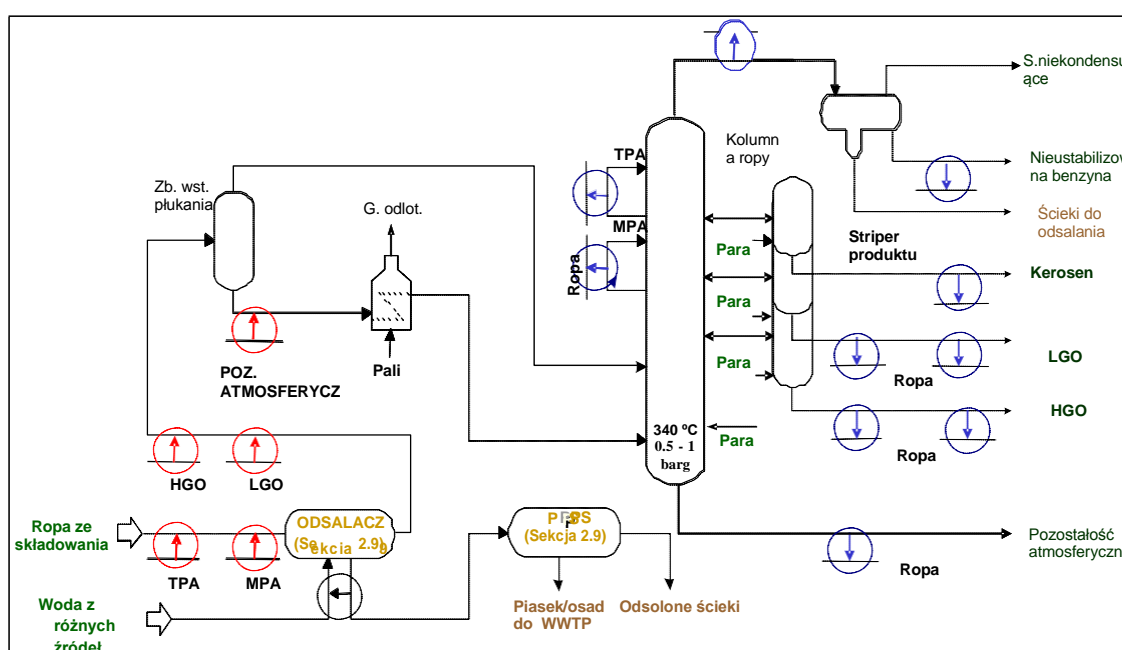
Destylacja atmosferyczna

Destylacja składa się z procesów ogrzewania, odparowywania, frakcjonowania, kondensacji i chłodzenia surowców. Odsolona ropa naftowa jest ogrzewana do ok. $300\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ i podawana do pionowej kolumny destylacyjnej pod ciśnieniem, w której większość surowca jest odparowywana i rozdzielana na różne frakcje poprzez kondensację na 30 do 50 półkach frakcjonacyjnych, z których każda odpowiada innej temperaturze kondensacji. Lżejsze frakcje są poddawane kondensacji i zbierane w górnej części kolumny.

Pary węglowodorów z góry kolumny kondensują i zbierają się w górnym zbiorniku orosienia (refluxu) głównej kolumny frakcjonującej. W tym zbiorniku kwaśna woda, lekkie frakcje (ok. - 0,5% ładunku ropy) i para strippingowa (1,5% w ropie) są oddzielane od cieczy węglowodorowej. Górna ciecz węglowodorowa wędruje zwykle do znajdującej się dalej jednostki obróbki benzyny

W każdej wieży destylacji atmosferycznej usuwana jest z różnych półek pewna ilość strumieni bocznych składników o niskiej temperaturze. Mieszanki te pozostają w równowadze z cięższymi składnikami wymagającymi usunięcia. Każdy strumień boczny wysyłany jest do innej kolumny odpędowej, zawierającej cztery do dziesięciu półek z wlotem pary pod dolną półką. Para odpędza lekkie frakcje z cięższych składników i wraz z nimi jest odprowadzana z powrotem do kolumny destylacji atmosferycznej ponad odpowiednią półką strumienia bocznego.

Większość frakcji wytworzonych w kolumnie destylacji atmosferycznej można wprowadzać na rynek jako produkt końcowy po uwodornieniu, albo mieszkę z produktami z kolejnych procesów. Rys. 2.28 przedstawia uproszczony schemat procesu w jednostce destylacji ropy. W wielu rafineriach występuje więcej niż jedna jednostka destylacji.



Rys. 2.28: Uproszczony schemat procesu w jednostce destylacji ropy

Warunki pracy kolumny zależą od właściwości ropy naftowej oraz żądanego uzysku i jakości produktu. Aby zmaksymalizować uzysk destylatów minimalizuje się ciśnienie i zwiększa do maksimum temperaturę. Każda rafineria posiada jednostkę destylacji zaprojektowaną dla określonego surowca (albo mieszanki). Istnieje więc wiele konfiguracji jednostek destylacji generujących różne produkty o różnej integracji ciepła.

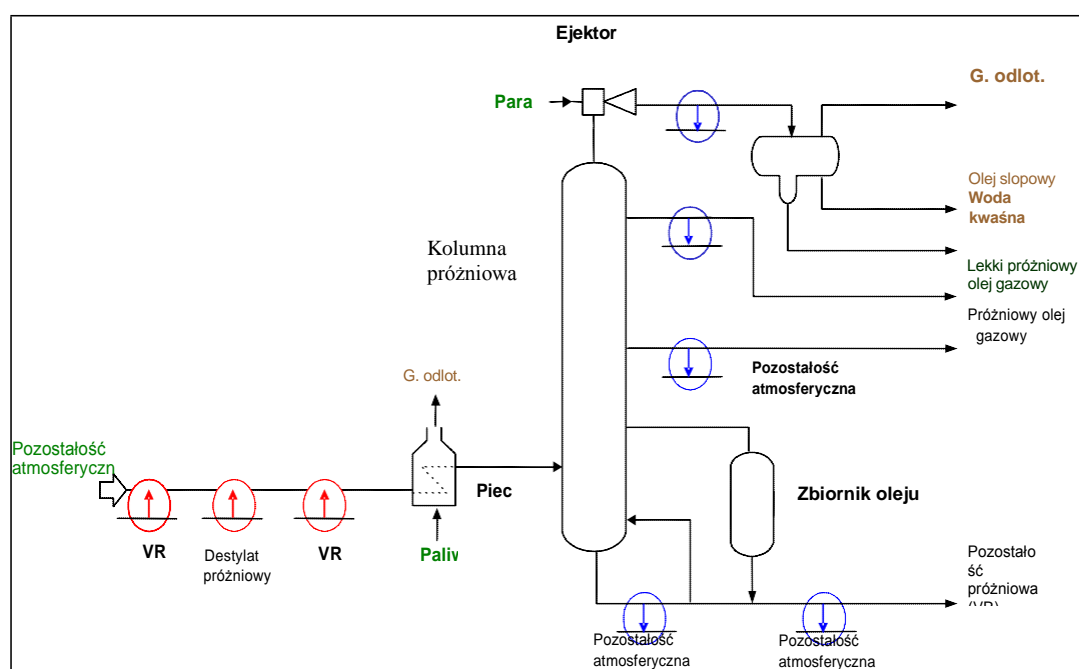
Destylacja próżniowa

Rys. 2.29 przedstawia uproszczony schemat procesu w jednostce destylacji próżniowej. Pozostałość atmosferyczna jest podgrzewana do 400°C, częściowo odparowywana (30÷70% masy) i podawana na kolumnę próżniową pod ciśnieniem pomiędzy 40, a 100 mbar (0,04 do 0,1 kg/cm²). Próżnia we wnętrzu wieży frakcjonującej jest utrzymywana przy pomocy ejektorów parowych, pomp próżniowych, skraplaczy barometrycznych lub powierzchniowych. Wpuszczanie przegrzanej pary przy podstawie próżniowej kolumny frakcjonującej powoduje dalszą redukcję częściowego ciśnienia węglowodorów w kolumnie, ułatwiając odparowywanie i separację.

Nieodparowana część surowca tworzy produkt dolny o temperaturze ok. 355°C, aby zminimalizować koksowanie. Opary wydobywające się z kolumny wchodzi w kontakt z olejem płuczącym (destylatem próżniowym) w celu wymywania cieczi, koksu i metali. Wyplukane pary są skraplane w dwóch lub trzech głównych sekcjach rozpylania. W niższych częściach kolumny skraplane są ciężkie destylaty próżniowe i opcjonalnie średni próżniowy olej gazowy.

W górnej części kolumny próżniowej skraplany jest lekki destylat próżniowy. Lekkie (niekondensowalne) składniki i para z góry kolumny są skraplane i zbierane w górnym zbiorniku celem rozdzielania lekkich składników niekondensowalnych, ciężkiego skroplonego oleju gazowego i fazy wodnej.

Najważniejszym aspektem pracy jednostki próżniowej jest jakość ciężkiego próżniowego oleju gazowego, zwłaszcza jeśli jest on kierowany do hydrokrakingu. Wysokość liczby Conradsona i/lub zawartość metali ma kluczowe znaczenie dla hydrokrakingu i zależy w znacznym stopniu od działania i sprawności sekcji oleju płuczącego w jednostce destylacji próżniowej oraz odsalacza w jednostce destylacji ropy.



Rys. 2.29: Uproszczonego schematu procesu w jednostce destylacji próżniowej

2.20 Oczyszczanie produktów

Oczyszczanie stosowane w rafinerii ma na celu spełnienie określonych wymogów specyfikacji produktów. W niniejszej sekcji opisano dwa rodzaje procesów:

- Pierwsza grupa procesów obejmuje techniki ekstrakcji lub usuwania, w których dany składnik jest usuwany z oczyszczanego strumienia. W tej kategorii można wymienić ekstrakcję sitem molekularnym w celu usunięcia dwutlenku węgla, wody, siarkowodoru albo merkaptanów (Sekcja 4.23.5.3), skrubing aminowy w celu usunięcia siarkowodoru (Sekcja 4.23.5.1) oraz płukanie sodą kaustyczną celem usunięcia kwasów lub merkaptanów.
- Druga grupa składa się z systemów, w których substancje chemiczne nie są usuwane z oczyszczanego strumienia, np. poprzez odparafinowanie katalityczne.

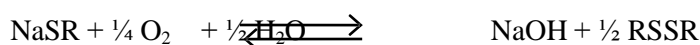
Procesy ekstrakcji

Cel i zasady

W rafinowaniu ropy naftowej wykorzystuje się obróbkę chemiczną do usunięcia lub zmiany niepożądanych właściwości związanych z zanieczyszczeniami związkami siarki, azotu lub tlenu w produktach naftowych. Część tych systemów (np.: utlenianie merkaptanów) została zaprojektowana w celu redukcji zawartości merkaptanów (organicznych związków siarki) w strumieniach węglowodorów na potrzeby poprawy zapachu i zmniejszenia korozyjności produktu. Oczyszczanie, w zależności od produktu, przeprowadza się w drodze ekstrakcji albo utleniania (zwanego również słodzeniem). Proces ekstrakcji usuwa merkaptany poprzez ekstrakcję kaustyczną, co skutkuje niższą zawartością siarki. W niskich temperaturach zachodzi następująca reakcja:



Utlenianie merkaptanów - słodzenie jest kolejnym typem procesu utleniania, w których merkaptany w produktach węglowodorowych przetwarzane są na posiadające lepszy zapach i mniej korozyjne dwusiarczki pozostające w produkcie. Reakcja przedstawia się następująco:



W efekcie, podczas słodzenia nie zachodzi redukcja całkowitej zawartości siarki, w związku z czym stosuje się ją tylko do tych strumieni o jej niskiej zawartości.

Materiał wsadowy i produkty

Proces utleniania-ekstrakcji merkaptanów oznacza usuwanie merkaptanów z LPG, ciężkiej benzyny i benzyny oraz nafty. Utlenianie lub „słodzenie” jest stosowane do frakcji benzyny i destylatów. Należy podkreślić, że merkaptany są również usuwane poprzez uwodornianie (Sekcja 2.13).

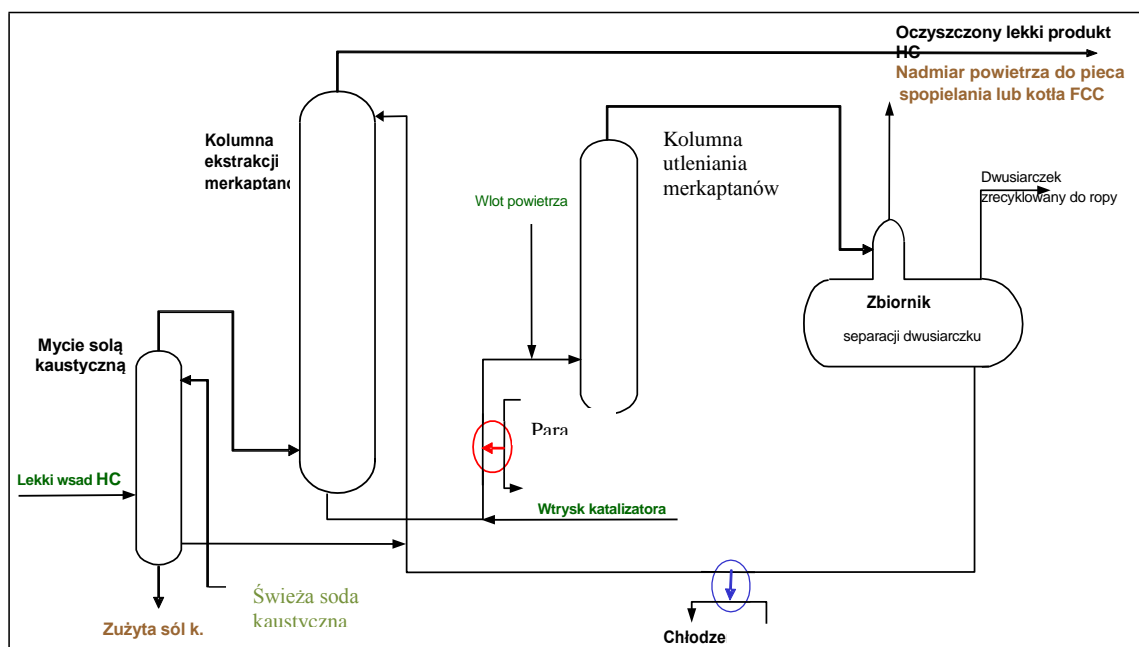
Opis procesu

Merkaptany są usuwane ze strumieni węglowodorów lekkich poprzez płukanie stężonymi zasadami w kolumnie ekstrakcyjnej w podwyższonym ciśnieniu (5 barg). W przypadku obecności kwasów lub siarkowodoru konieczne jest wstępne płukanie sodą kaustyczną. Oczyszczone i bezzapachowe węglowodory opuszczają reaktor jako strumień z jego górnej części.

Faza wodna z dna jest podgrzewana do 50°C, mieszana z powietrzem i wprowadzana do reaktora utleniającego. Rozpuszczony NaSR jest konwertowany na dwusiarczki (nierozpuszczalne w roztworze wodnym sody kaustycznej) pod ciśnieniem 4,5 barg. Duża szybkość reakcji utrzymywana jest za pomocą nadwyżki powietrza i dodatku katalizatora. W ten sposób roztwór zasadowy jest regenerowany. Ciecz z reaktora jest kierowana do zbiornika, w którym rozdzielane jest zużyte powietrze, frakcja dwusiarczków nierozpuszczalna w roztworze sody kaustycznej oraz roztwór sody kaustycznej. Zużyte powietrze kierowane jest do pieca do spopielenia albo pieca procesowego, dwusiarczki kierowane z

powrotem do surowca, a zregenerowana soda kaustyczna do kolumny ekstrakcyjnej. Rys. 2.30 przedstawia uproszczony schemat procesu ekstrakcji.

Kolejny proces utleniania jest również procesem utleniania merkaptanów wykorzystującym nieruchome złożo katalizatora. Powietrze i minimalna ilość sody kaustycznej („mini-alky”) są wprowadzane do strumienia węglowodorów. Soda kaustyczna nie ulega regeneracji. W momencie przechodzenia węglowodorów przez dno z katalizatorem utleniającym merkaptany, merkaptany siarkowe utleniane są do dwusiarczków.



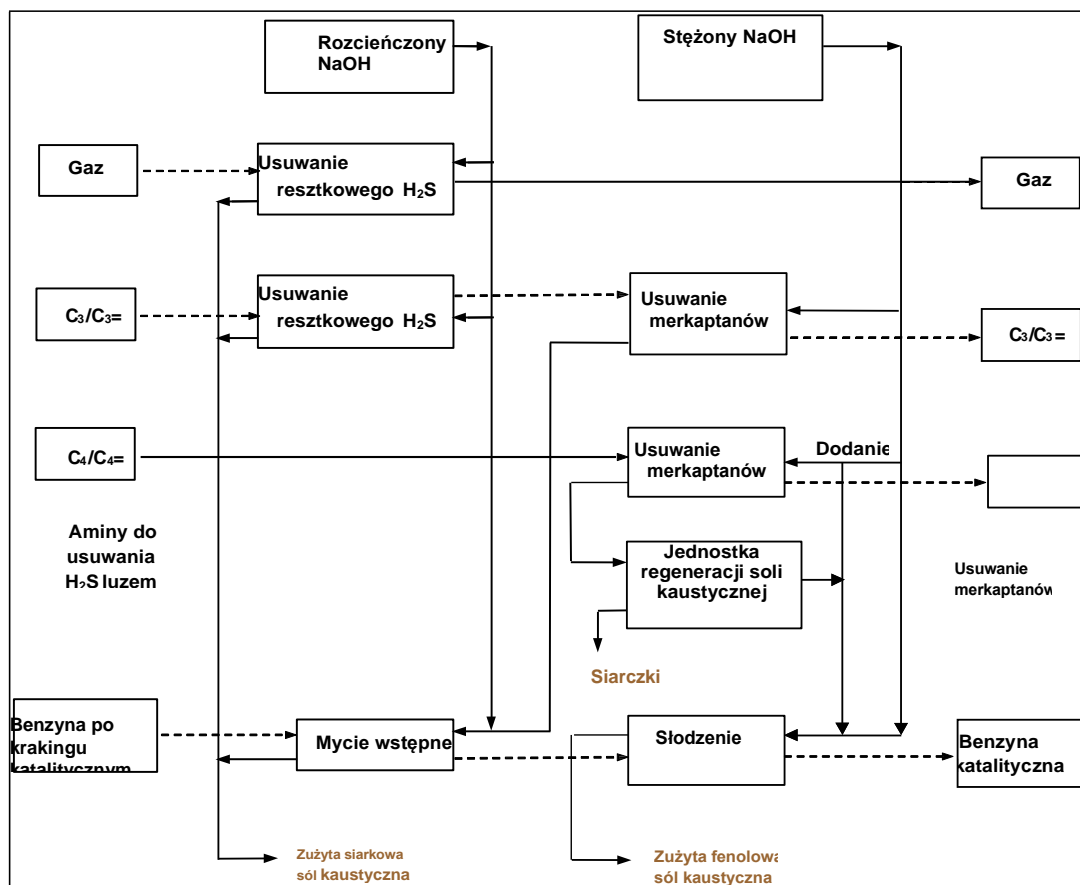
Rys. 2.30: Uproszczony schemat procesu ekstrakcji i utleniania merkaptanów

Obydwa procesy można zintegrować w kaustycznym systemie kaskadowym w celu osiągnięcia żądanej poprawy jakości produktu przy minimalnym uzupełnianiu sody kaustycznej i kosztach jej usuwania.

Rys. 2.31 przedstawia uproszczony schemat procesu utleniania i ekstrakcji merkaptanów.

Odparafinowanie katalityczne

Kolejnym spotykanym w rafineriach procesem jest selektywny hydrokraking (*hydrorafinacja*), w którym używa się jednego lub dwóch katalizatorów zeolitowych celem selektywnego krakowania wosków parafinowych (n-parafin i parafin im bliskich). Technika ta może być wykorzystywana do usuwania wosków z destylatów pośrednich dodawanych do produktów przeznaczonych do ekstremalnych warunków zimowych. Wariantem tego procesu jest używanie katalizatora izoodparafinowania, izomeryzującego wosk n-parafinowy do pożądaných cząsteczek izoparafin smarowych, produkując przy okazji niskiej jakości paliwo transportowe ze średnich destylatów. Budowa i działanie tej jednostki jest podobne do zwykłej jednostki uwodorniania (Seksja 2.13).



Rys. 2.31: Uproszczony schemat systemu kaskadowego z solą kaustyczną (utlenianie, ekstrakcja i słodzenie merkaptanów)

2.21 Magazynowanie i transport materiałów rafineryjnych

Magazynowanie (składowanie) i transport materiałów rafineryjnych nie zostały szczegółowo opisane w niniejszym dokumencie, ponieważ procesy te są objęte zakresem horyzontalnego dokumentu referencyjnego BAT dotyczącego magazynowania [5, COM 2006], do którego zostaną poczynione stosowne odniesienia. Sekcja ta obejmuje czynności związane z mieszaniem wsadu i produktów, przesyłem rurociągami, a także innymi technikami związanymi z transportem materiałów. Przechowywanie produktów, takich jak oleje bazowe, asfalty i koks benzynowy, zostały opisane w odpowiednich sekcjach.

Cel i zasady

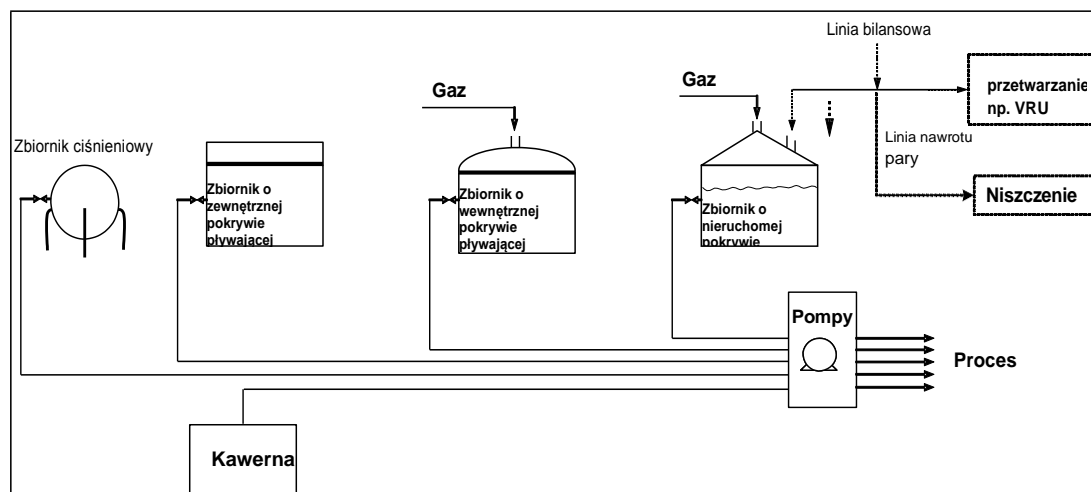
Ropa naftowa, półprodukty naftowe i produkty końcowe są transportowane do i z rafinerii terminalami morskimi, rurociągami lub pojazdami kołowymi i szynowymi. Pomiędzy transferami produkty przechowywane są w zbiornikach. Zbiorniki lub kawerny magazynowe stosuje się w całym procesie rafineryjnym do przechowywania ropy naftowej, innych surowców i półproduktów z procesów. Gotowe produkty naftowe są również składowane w zbiornikach magazynowych przed transportem poza obszar rafinerii. Zbiorniki potrzebne są też do łączenia ciągłych procesów rafineryjnych z nieciągłymi. W związku z tym magazyny stanowią bardzo ważną część rafinerii. W rafineriach wykorzystuje się również systemy blendingu (mieszania) służące przygotowywania strumieni surowców do poszczególnych jednostek rafineryjnych i do wytwarzania produktów końcowych przeznaczonych na sprzedaż.

Mieszanie surowców może być stosowane do przygotowania optymalnego strumienia wsadu dla jednostki rafineryjnej, zapewniając tym samym optymalną pracę tej jednostki. Na przykład, w jednostce destylacji atmosferycznej przetwarza się mieszaninę czterech różnych rodzajów ropy o niskiej zawartości siarki. Mieszanka surowca jest dobierana tak, aby strumień przechodzący przez jednostkę destylacji i dalsze jednostki został zoptymalizowany/zmaksymalizowany w celu zwiększenia ogólnego zysku. Alternatywnie zdarza się również, że surowce o różnej jakości przetwarzane są oddzielnie przez krótki okres (kilka dni) w operacjach „*blocked-out*”.

Mieszanie produktów ma na celu produkcję optymalnej mieszanki końcowych produktów rafineryjnych. Większość strumieni produktów wytwarzanych w różnych jednostkach rafineryjnych, zwykle traktowanych jako strumienie półproduktów, można zmieszać w więcej niż jednym strumieniu produktu końcowego. Przykładowo, kerosen (po uwodornieniu) jest zwykle dodawany do oleju napędowego, lekkiego oleju opałowego, a nawet ciężkiego oleju opałowego, a reszta do paliwa lotniczego. Ilość kerosenu wprowadzanego do różnych produktów jest dobierana tak, aby spełnić wymagania i specyfikacje produktu celem maksymalizacji ogólnego zysku. Tworzenie mieszanki polega na mieszanii produktów w różnych proporcjach, tak aby spełnić parametry uwzględniające ciśnienie par, ciężar właściwy, zawartość siarki, lepkość, liczbę oktanową, indeks cetanowy, temperaturę wrzenia i krzepnięcia i aby nadać produktowi odpowiedni zapach (LPG).

Opis procesu

Systemy magazynowania ropy naftowej mogą być zlokalizowane w osobnym terminalu ropy albo w kompleksie rafineryjnym. Ponad 50% powierzchni rafinerii jest wykorzystywane na potrzeby instalacji transportujących ropę. Zbiorniki magazynowe można podzielić na 4 główne rodzaje: zbiorniki ciśnieniowe, zbiorniki z dachem stałym, zbiorniki z dachem stałym i wewnętrznym dachem pływającym i zbiorniki z dachem pływającym.



Rys. 2.32: Przykłady wybranych rodzajów zbiorników magazynowych

Zbiorniki ciśnieniowe są zwykle używane do przechowywania gazów o wysokich ciśnieniach ($>91\text{kPa}$), zwykle LPG. W przypadku cieczy o bardzo niskim ciśnieniu pary, mogą one być zbiornikami otwartymi. Można je także projektować na potrzeby cieczy lotnych o różnych kategoriach odkładania się ciśnienia, od 20 mbarg (podciśnienie) do 60 mbarg (nadciśnienie). W takich sytuacjach należy podjąć środki zapobiegające powstawaniu atmosfer palnych, takich jak inercja i utrata pary (np. dach pływający i odzysk pary). Zbiorniki ciśnieniowe posiadają ciśnieniowo/próżniowe zawory bezpieczeństwa zapobiegające wybuchom i implozjom. Zbiorniki z dachem pływającym są budowane tak, aby dach pływał na powierzchni cieczy i poruszał się wraz z jej poziomem, co zapobiega parowaniu. Zbiorniki z zewnętrznym dachem pływającym są zwykle większe i częściej używane do magazynowania ropy naftowej i produktów.

Naziemne zbiorniki magazynowe są stosowane w rafineriach do przechowywania surowca (ropy naftowej) albo produktów końcowych wytworzonych w procesach rafineryjnych (benzyna, oleje napędowe, paliwowe, itp.). Podziemne zbiorniki magazynowe używane są w rafineriach znacznie rzadziej (jeśli w ogóle) – przede wszystkim do przechowywania paliwa dla miejscowych kotłowni i pojazdów, albo do wychwytywania cieczy w niskopoziomowych punktach drenażu. Przechowywanie ropy naftowej i produktów w kawernach stosowane jest w niektórych krajach europejskich.

Blending (mieszanie) może następować w linii lub w grupach zbiorników. System mieszania in-line składa się z przewodu rurowego, w którym poszczególne strumienie są mieszane przy kontrolowanym przepływie. Szybkość mieszania jest zwykle kontrolowana i optymalizowana przez komputer. Jeśli określono ilość produktu danej jakości, komputer za pomocą modeli liniowych optymalizuje operacje mieszania, wybierając składniki do wyprodukowania wymaganej ilości określonej mieszanki najniższym kosztem. Aby upewnić się, że mieszane strumienie spełniają zadane parametry, wprowadzane są analizatory strumieni in-line dla punktu zapłonu, RVP, punktu wrzenia, ciężaru właściwego, liczb RON i MON, siarki, lepkości, punktu mętnienia i innych parametrów, dostarczające komputerowi informacji zwrotnych. Komputer optymalizuje prędkość mieszania tam, gdzie jest to potrzebne.

Mieszanie seryjne polega na mieszanii strumieni wsadu w zbiorniku mieszania, skąd mieszanka przechodzi do odpowiednich jednostek procesowych. To samo ma zastosowanie do strumieni produktów pośrednich, które są najpierw wysyłane do zbiorników na produkty pośrednie, mieszane seriami i przesyłane do zbiorników produktów końcowych.

Dodatki i substancje zapachowe

Substancje zapachowe przechowywane są w stanie ciekłym, zwykle w zbiornikach z dachem stałym. Substancja zapachowa nie jest dodawana do strumienia gazowego przed skropleniem, ale z reguły dodawana jest do LPG podczas załadunku do zbiorników dostawczych i to pomimo dodawania substancji zapasowych do samych zbiorników. W LPG mogą znajdować się merkaptany reszkowe. Szybkość pompowania dodatków jest ściśle kontrolowana. W przypadku ciekłego propanu dodanie metanolu z substancją zapachową zapobiega oblodzeniu parowników propanu hydratami.

Instalacje zapachowe projektuje się w celu minimalizacji wycieków, np. poprzez obecność minimalnej liczby pomp/zaworów/filtrów/przyłączy zbiorników, itp. i stosowanie w miarę możliwości złącz spawanych, a nie kołnierzowych, a także ochronę instalacji przed uszkodzeniami. Wszystkie element należy projektować wg wysokich norm szczelności. Preferowane są takie rozwiązania, jak automatyczne złączki samuszczelniające do linii załadunku.

Rury, zawory i systemy zewnętrzne, takie jak jednostki odzysku par, mogą znajdować się w całej rafinerii. Gazy, ciecze a nawet substancje stałe są przemieszczane z jednostki do jednostki przy pomocy rur. Rury procesowe znajdują zwykle nad ziemią, ale wykorzystuje się także rury podziemne. [147, Irish EPA 1992]

2.22 Kraking lekki oraz inne procesy konwersji termicznej

2.22.1 Kraking lekki

Cel i zasady

Kraking lekki jest powszechnie stosowanym niekatalitycznym procesem termicznym, konwertującym pozostałości atmosferyczne lub próżniowe na gaz, benzynę ciężką, destylaty i smoły. Wykorzystuje ciepło i ciśnienie do rozbijania dużych cząsteczek węglowodorów, na mniejsze i lżejsze.

Bezpośrednie mieszanie pozostałości próżniowych z ciężkim olejem paliwowym wymaga zmieszania znacznych ilości surowca (zwykle wysokowartościowego oleju gazowego) z pozostałościami, w celu spełnienia wymogów specyfikacji w zakresie lepkości ciężkiego oleju paliwowego. Dzięki krakingowi termicznemu pozostałości próżniowych we względnie umiarkowanych warunkach, ok. 10 – 15 % wsadu jest krakowane na lżejsze frakcje przy jednoczesnej redukcji pozostałości próżniowych. Z tego powodu, jednostka krakingu termicznego jest zwykle zwana jednostką krakingu lekkiego oleju gazowego.

Materiał wsadowy i produkty

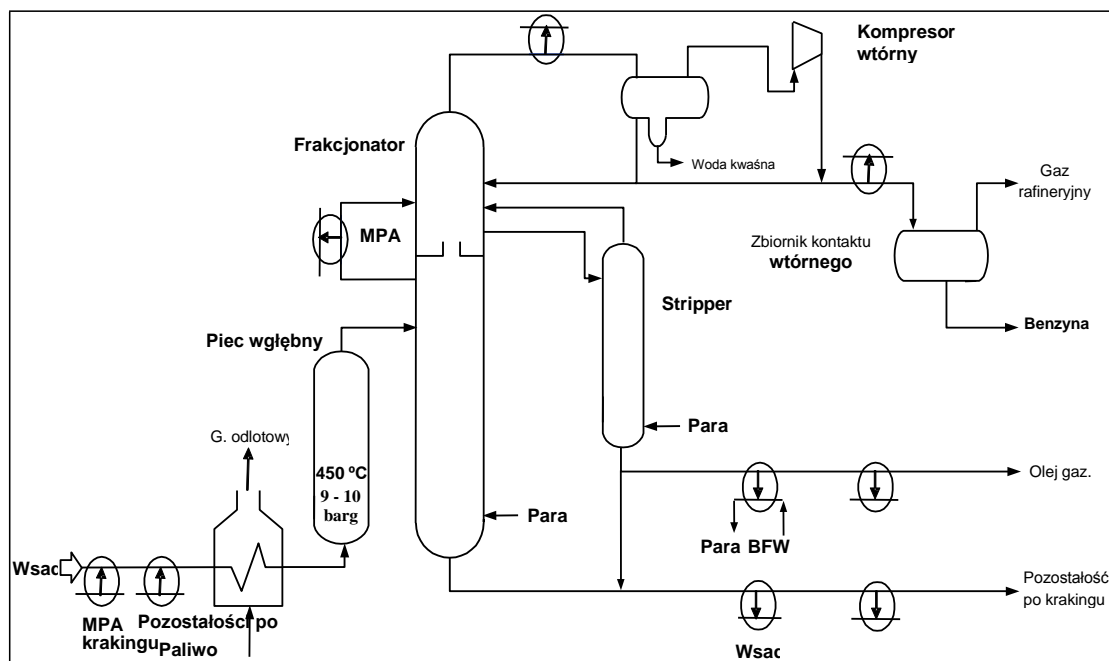
Materiałem wsadowym są zwykle pozostałości próżniowe z jednostki destylacji ropy, jednostki wysokociśnieniowej i ciężkie oleje gazowe lub próżniowe oleje gazowe albo ich mieszkanki. W tym procesie konwertowana jest jedynie część wsadu, a duże ilości pozostałości pozostają nieprzekonwertowane. Ponieważ w procesie krakingu termicznego nie jest wykorzystywany katalizator, jakość wsadu (w kategoriach zawartości metali i siarki) nie jest najważniejsza. W procesie powstaje znaczna ilość gazu. Wszystkie produkty destylacji wymagają dalszej obróbki i rafinacji przed skierowaniem do składowania.

Opis procesu

Kraking termiczny jest jednym z najstarszych procesów konwersji rafinujących ciężkie frakcje olejowe. Obecnie jest stosowany głównie do rafinacji pozostałości próżniowych. Rys. 2.33 przedstawia uproszczony schemat jednostki krakingu lekkiego. Najważniejszym czynnikiem w kontroli intensywności krakingu jest stabilność i lepkość pozostałości po krakingu lekkim wprowadzanych do puli oleju paliwowego. Ogólnie rzecz ujmując, wzrost temperatury lub czasu pozostawiania skutkuje intensyfikacją procesu, w efekcie której powstaje większa ilość gazu i benzyny i jednocześnie skrakowanych pozostałości (oleju paliwowego) o niższej lepkości. Nadmierny kraking prowadzi do destabilizacji oleju paliwowego oraz powstawania osadów podczas magazynowania. W krakingu termicznym konwertowane jest ok. 20% wsadu. Jednostki krakingu termicznego rafinujące pozostałości próżniowe charakteryzują się znacznie wyższym stopniem konwersji (35 – 45 %) oraz mniejszą lepkością pozostałości atmosferycznych.

Wsad jest podgrzewany do temperatury ponad 500 °C, a następnie wprowadzany do komory reakcyjnej pod ciśnieniem ok. 9.65 barg. Po przejściu przez reaktor, strumień jest mieszany ze schłodzonym strumieniem recyklowanym, zatrzymującym reakcje krakingu. Następnie produkt jest kierowany do komory separatora, w której redukowane jest ciśnienie, a lżejsze produkty są odparowywane i odciągane. Lżejsze produkty przechodzą do kolumny frakcjonującej i są separowane na różne frakcje. Frakcja dolna składa się z pozostałości ciężkich, których część jest zawracana do schłodzenia strumienia wychodzącego z komory reakcyjnej; pozostała część jest zwykle mieszana z paliwem resztkowym.

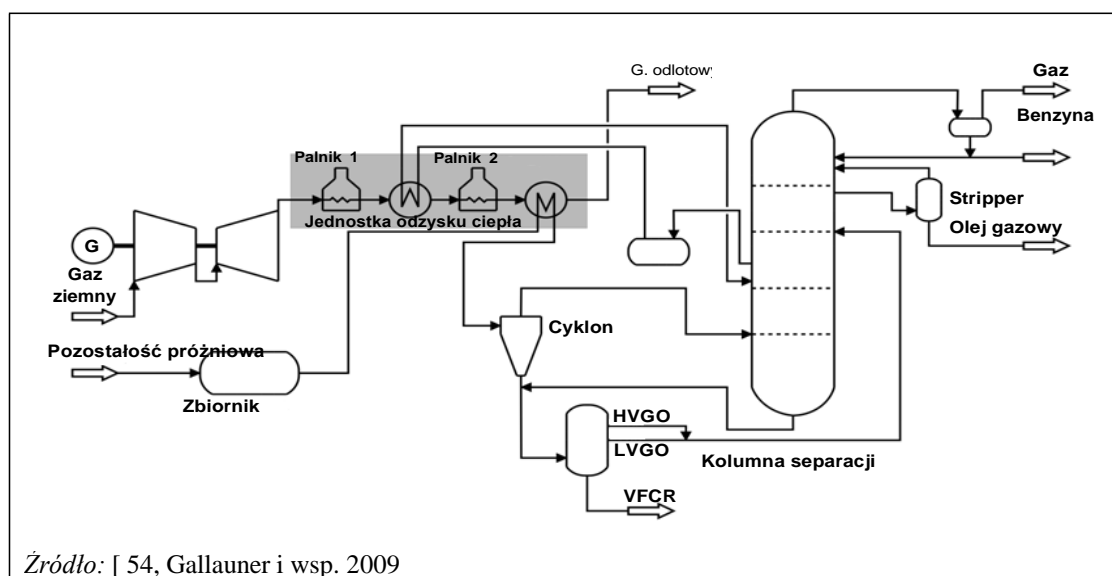
Istnieją dwa rodzaje krakingu lekkiego: kraking z wężownicą radiacyjną lub piecem oraz kraking z piecem wglębnym. W pierwszym z procesów wykorzystuje się wyższe temperatury pieca (470 – 500 °C) i czasy reakcji od 1 do 3 minut, natomiast w procesie z piecem wglębnym stosuje się niższe temperatury pieca (430 – 440 °C) i dłuższe czasy reakcji. Wydajność i właściwości są podobne. Dla krakingu lekkiego z piecem czas eksploatacji wynosi od 3 do 6 miesięcy, natomiast dla krakingu lekkiego z piecem wglębnym od 6 do 18 miesięcy.



Rys. 2.33: Uproszczony schemat jednostki krakingu lekkiego

2.2.2.2 Jednostka termicznego oleju gazowego

Jednostka termicznego oleju gazowego (TGU) umożliwia konwersję pozostałości próżniowych z destylacji za pomocą dwustopniowego krakingu termicznego i separacji destylacyjnej na olej gazowy i benzynę. Jak przedstawiono na Rys. 2.34, produkty po pierwszym krakingu termicznym są separowane w cyklonie. Faza gazowa jest wprowadzana do separatora głównej kolumny destylacyjnej i separowana zgodnie z zadanymi interwałami wrzenia. Ciężki olej gazowy (HVGO) i próżniowy olej gazowy (LVGO) są obrabiane w jednostce wtórnego krakingu termicznego i zwracane do kolumny.



Źródło: [54, Gallauer i wsp. 2009

Rys. 2.34: Uproszczony schemat procesu w jednostce termicznego oleju gazowego

Powstała próżniowa pozostałość po krakingu i separacji (VFCR) charakteryzuje się wysoką zawartością siarki i może być wykorzystywana wyłącznie jako paliwo w rafineriach, jeżeli elektrownia rafinerii posiada efektywny i odpowiednio duży system oczyszczania gazów odlotowych.

2.23 Nowe techniki wysokowydajnej konwersji

Rafinacja pozostałości ma istotne znaczenie dla rafinerii z uwagi na stale zmniejszające się zapotrzebowanie na olej paliwowy o wysokiej zawartości siarki (HSFO) oraz wysoki popyt na duże ilości destylatów pośrednich o wysokiej jakości. Ponadto, różnice cenowe pomiędzy ropami lekkimi/słodkimi i ciężkimi/kwaśnymi powoduje, że operatorzy przetwarzają duże ilości ropy ciężkiej.

Rafinerie i spółki inżynieryjne dążą do minimalizacji produkcji oleju paliwowego przy minimalnych kosztach inwestycyjnych i operacyjnych. Opcje technologiczne dostępne dla rafinacji pozostałości zależą od skomplikowania przetwarzania wsadu, tego, czy jest to pozostałość atmosferyczna (AR) czy próżniowa (VR), od zawartości metali oraz zadanego poziomu konwersji.

Jak do tej pory nie dokonano przełomu technologicznego. Stosuje się tylko drobne usprawnienia istniejących technologii. Efekt końcowy zależy od stopnia integracji z instalacjami.

W poniższych tabelach podsumowano procesy usprawniające konwersję oraz/lub waloryzację.

Tabela 2.12: Techniki konwersji wg wsadu i podejścia inżynierii chemicznej

Wsad	Eliminacja węgla	Dodanie H ₂	Częściowe utlenianie
pozostałości GO	FCC	Kraking H ₂	Gazyfikacja
pozostałości próżniowe	Koksowanie Kraking lekki SDA RFCC	ARDS/VRDS H-Oil HCK HDHplus	
<i>Źródło: przegląd EIPPCB</i>			

Tabela 2.13: Przykłady najnowszych usprawnień w technikach konwersji

Sekcja BREF	Nazwa techn	Opis technicznv	Korzyści	Wady
3	Odasfaltowanie rozpuszczalników	Separacja wg masy cząsteczkowej	Oddziela pozostałości od odasfaltowanego oleju	Intensywna obróbka poprocesowa
5	Rafinacja FCC	Lepsze katalizatory umożliwiają obróbkę cięższego/innego wsadu		
	FCC pozostałości /głęboki CC	Proces fluidalny, regenerator dwuetapowy	Efektywny kosztowo	
7	Koksowanie opóźnione	Recykling niskociśnieniowy, niski stopień koksowania	Wysoka elastyczność i konwersja na produkty lekkie	Wysokie zużycie wody; trudniejsza sprzedaż koksu po dobrej cenie + wysokie koszty kapitałowe
10	IGCC/gazyfikacja		Waloryzacja odpadów do gazu syntetycznego	
10	Kocioł z obrotowym złożem fluidalnym (CFB)	Waloryzacja koksu przy niskiej emisji	Możliwa kogeneracja	Obróbka substancji stałych
13	DS pozostałości atmosferycznych	Optymalna kombinacja katalizatorów		Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne
13	DS pozostałości próżniowych	Wyższe ppH ₂		Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne
13	Osad HC	Katalizator fazy rozproszonej + wyższa temperatura	Konwersja selektywna, minimum	
13	Pozostałości HC/HC ze złożem pseudowrzecowym	Złoże stałe +katalizatory HT	Redukcja metali, siarki CCR, produkcja dużej ilości destylatów	
22	Kraking lekki	Szybko uzyskiwane ciepło w piecu, kraking w określonym czasie pozostawiania w strefie wgłębnej	Mniejsza lepkość, niższe koszty kapitału	Intensywna obróbka poprocesowa, niska konwersja na produkty lekkie
22	GO termiczny / głębk. konwersja term.	Niższe temperatury, instalacja mieszania zwrotnego	Kraking selektywny, niższe koszty inwestyc.	

2.24 Techniki eliminacji i waloryzacji odpadów zewnętrznych wykorzystywanych jako surowiec wtórny

Rafinerie odgrywają coraz większą rolę w recyklingu oleju odpadowego, nie tylko w zakresie gospodarowania własnymi pozostałościami, ale też waloryzacji odpadów zewnętrznych.

W rafineriach unijnych, niektóre odpady są częściowo stosowane jako wsad, w tym do:

- Ponownej rafinacji oleju odpadowego

Zużyty olej jest gromadzony, a następnie jego część jest odsyłana do rafinerii. W roku 2006 takie działania recyklingowe w UE stanowiły jedynie 0,1% wsadu z tendencją wzrostową.

Największą grupą użytkowników końcowych recyklujących olej są warsztaty samochodowe, duży konsumenci przemysłowi smarów (np. huty, kopalnie, elektrownie i sieci energetyczne) oraz duże floty samochodowe. Tabela 2.14 przedstawia rząd wielkości z podziałem na kraje.

- Recyklingu gumy odpadowej do asfaltu

Ilość zużytych opon w UE jest bardzo duża. W niektórych procesach opony takie są przetwarzane na proszek, a następnie mieszane z asfaltem.

- Hydrogenacji oleju odpadowego w rafineriach

W celu uzyskania szczegółowego opisu, patrz Rozdział 6 (hydro)izomeryzacja. Istnieją przykłady recyklingu oleju zwierzęcego i roślinnego (odpadowego) z wykorzystaniem jednostek odsiarczania, np. Cepsa (Hiszpania) uruchomiła go w roku 2011 z planem produkcji 100 000 m³/rocznie. Olej jest poddawany hydrogenacji i mieszany z olejem napędowym.

Tabela 2.14: Ponowna rafinacja oleju odpadowego w Europie

Państwo Członkowskie	Olej odpadowy zgromadzony w 2006 r. (t)	Destylacja oleju odpadowego (t)			
		Rafinacja (olej bazowy)	Spalanie (zamiast węgla)	Spalanie (zamiast ciężkiego oleju paliwowego (*)	Inne/nieznane
Austria	39 596	12 396	24 700	2 500	
Belgia	60 000	15 000	500	25 000	19 500
Bułgaria	17 000			1 200	15 800
Cypr	4 300			4 300	
Czechy	32 867	986	4 800	27 081	
Dania	20 000	15 500	2 000	2 500	
Estonia	5 400		11 250	2 700	
Finlandia	22 500		39 130	11 250	
Francja	224 759	99 403	70 000	61 439	24 787
Niemcy	525 000	135 000		295 000	25 000
Grecja	36 000	36 000			
Węgry	27 823		6 000	7 823	14 000
Irlandia	20 000				20 000
Włochy	216 300	172 600		34 600	9 100
Łotwa	11 000		5 500	5 500	
Litwa	14 000		7 000	7 000	
Luksemburg	5 364	5 364		0	
Malta	1 200				1 200
Holandia	50 000	18 000		32 000	
Polska	76 500	63 500	3 000	10 000	
Portugalia	28 700	6 800	3 550	13 550	4 800
Rumunia	27 663		9 500	16 147	2 016
Słowenia	3 967			3 499	468
Słowacja	15 000		6 000	9 000	
Hiszpania	216 045	140 084		74 362	1 599
Szwecja	45 000	8 000	37 000		
Zj. Królestwo	350 000			270 000	80 000
Razem:	2 095 984	728 633	232 630	916 451	218 270
Odsetek (%)	100 %	35 %	11 %	44 %	10 %

(*) w tym spalanie bezpośrednie i obróbka prosta
Źródło: GEIR 2008 cytowane przez Oköpol – 2008

2.25 Techniki redukcji emisji

W rafineriach stosuje się wiele technik nieprodukcyjnych. Dla niniejszego dokumentu mają szczególne zastosowanie te techniki, które są stosowane do kontroli i redukcji emisji do powietrza, wód i gleb. Opisy wielu z nich można znaleźć w dokumencie referencyjnym BAT CWW [6, COM 2003] NR REF. 8787. Techniki te nie zostały opisane w tym rozdziale, ponieważ mogą one być brane pod uwagę przy określaniu BAT i zostały szczegółowo opisane i przeanalizowane w Rozdziale 4 (patrz Sekcje 4.23 i 4.24).

Nawet w przypadku możliwości wdrożenia pewnych technik lub środków zapobiegawczych, zanieczyszczenia w rodzaju NO_x , pyłów zawieszonych, H_2S , SO_2 , innych związków siarki i VOC są zwykle redukowane technikami końca rury. Jednym z największych systemów w rafinerii jest system redukcji wytwarzanego na miejscu H_2S . Systemy te zwykle zawierają system skrubingu aminowego i jednostkę odzysku siarki, konwertującą H_2S na siarkę, tj. produkt uboczny z rafinerii.

Pochodnie to kolejna technika stosowana w rafineriach z powodów BHP. Techniki redukcji zapachów i hałasu również mają zastosowanie dla rafinerii. Informacje szczegółowe dotyczące pochodni znajdują się w dokumencie referencyjnym BAT CWW [6, COM 2003].

Większość rafinerii oczyszcza ścieki na miejscu w obiektowych oczyszczalniach końca rury przed zrzutem. Część rafinerii korzysta jednak z oczyszczalni zewnętrznych, Oba rozwiązania redukują ilość zanieczyszczeń zrzucanych do środowiska.

Rafinerie wytwarzają też odpady stałe. Niektóre z nich są recyklowane w rafinerii, inne (np. katalizatory) recyklowane przez specjalistyczne firmy, a inne utylizowane. Dla rafinerii mają także zastosowanie techniki zapobiegania zanieczyszczeniom gleb.

3 BIEŻĄCE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA

W niniejszym rozdziale zawarto dane i informacje dotyczące obecnych poziomów emisji i zużycia w istniejących instalacjach w okresie opracowywania dokumentu (2009 – 2013). Ponieważ rozdział ten opisuje wiele rodzajów i wielkości rafinerii, przedstawione dane są bardzo kompleksowe. Celem rozdziału jest przedstawienie poziomów emisji i zużycia w rafinerii jako całości i dla każdego procesu. Cytowane dane umożliwią, w większości przypadków, oszacowanie stężeń i ładunku emisji, co z kolei pozwoli organom właściwym wydającym pozwolenie na weryfikację informacji zawartych we wniosku o wydanie pozwolenia.

Sekcja 3.1 przedstawia zarys głównych emisji i zużycia w rafineriach europejskich w ujęciu całościowym. W rozdziale nie przedstawiono danych zagregowanych z innych sekcji; najczęściej agregacja taka jest niemożliwa z powodu odmiennych integracji procesów w rafineriach.

Sekcje 3.2 - 3.22 przedstawiają emisje i zużycie z różnych procesów/działań ujętych w niniejszym dokumencie. Sekcje 3.23 - 3.25 opisują emisje generowane przez techniki stosowane do redukcji emisji, w tym emisje z jednostek odzysku siarki. Rozdział kończy się sekcją dotyczącą monitoringu, opisującą systemy monitoringu wykorzystywane w rafineriach, a także dyskusję na temat ich zastosowania.

3.1 Bieżące poziomy emisji i zużycia w rafineriach w ujęciu całościowym

Rafinerie to obiekty przemysłowe gospodarujące dużymi ilościami surowców i produktów, a także konsumenci znacznych ilości energii i wody. Emisje do powietrza i wód, w tym także potencjalnie zanieczyszczające gleby, są generowane na każdym etapie – od magazynowania po proces rafinacji.

W niniejszym rozdziale opisano trzy elementy środowiska oraz uwalniane do nich zanieczyszczenia, a także przedstawiono podsumowanie emisji ze wszystkich procesów rafinacyjnych. Główne problemy środowiskowe wymieniono w Rozdziale 1 (Seksja 1.4), ale bez danych liczbowych. W tym rozdziale emisje z rafinerii zostały określone również ilościowo.

Mimo że głównym materiałem wsadowym rafinerii jest ropa naftowa, wykorzystują one i generują dużą ilość substancji chemicznych, z których niektóre są usuwane w postaci zrzutów emisji do powietrza, ścieków lub odpadów stałych. Wytwarzane zanieczyszczenia obejmują głównie amoniak (NH_3), dwutlenek węgla (CO_2), tlenek węgla (CO), siarkowodór (H_2S), metale, tlenki azotu (NO_x), pyły zawieszane, zużyte kwasy (np. HF , H_2SO_4), tlenki siarki (SO_x), lotne związki organiczne (VOC) oraz inne związki organiczne.

Rys. 3.1 przedstawia uproszczony przykład substancji zużywanych i emitowanych przez rafinerie. Rysunek ten koncentruje się na głównych zanieczyszczeniach, z których ponad 90 związków zostało zidentyfikowanych jako związki o wysokim stopniu prawdopodobieństwa w procesach i czynnościach rafinacyjnych [161, USAEPA 1995]. Większość z nich stanowią zanieczyszczenia emitowane do powietrza. Niskie wartości przedziałów na rysunku odpowiadają rafineriom posiadającym techniki redukcji oraz o wysokiej efektywności środowiskowej i wdrożonych dobrych praktykach środowiskowych, natomiast wysokie wartości odnoszą się do rafinerii bez technik redukcji.

Tabela 3.1 przedstawia emisje do środowiska z procesów rafinacyjnych i podsumowanie oddziaływania różnych działań rafinacyjnych na różne komponenty środowiska.

Tabela 3.1: Oddziaływanie procesów rafineryjnych na środowisko

Proces/jedn. funkcjonalna	Komponent środowiska						
	Powietrze	Odpady ciepłota	Odpady	Substancje i energia	Ciepło odpadowe	Hałas	Bezpieczeństwo
Podstawowe procesy							
Dostawa	—	—	—	—	—	0	X
Załadunek	X	—	—	—	—	X	X
Magazynowanie	X	0	X	0	0	—	X
Procesy w kotłach	X	—	0	X	X	X	X
Procesy separacji							
Jednostka destylacji atmosferycznej ropy	X	X	0	X	X	0	X
Jedn. destylacji próżniowej	X	X	0	X	X	0	X
Jedn. separacji gazu	X	0	0	0	0	0	X
Procesy konwersji							
Kraking termiczny, lekki							
Koksowanie opóźnione	X	X	X	X	X	X	X
Kraking katalityczny	X	X	X	X	X	0	X
Hydrokraking	X	X	X	X	X	0	X
Deasfaltowanie	X	X	X	X	X	0	X
Reforming	X	X	X	X	X	0	X
Izomeryzacja	X	X	X	X	X	0	X
Produkcja MTBE	X	X	X	X	0	0	X
Alkilacja	X	0	X	X	0	0	X
Procesy rafinacji							
Hydroodsiarczanie							
Słodzenie	X	X	X	X	0	0	X
Flukowanie gazu	X	0	X	X	0	0	X
Produkcja olejów smarnych	X	X	X	X	0	0	X
Ekstrakcja							
- rozpuszczalnikami							
- sitami molekularnymi	X	—	X	X	0	—	X
Inne procesy							
- instalacje siarkowe							
Pochodnie	X	X	0	0	0	X	X
Kolumny chłodzenia	X	X	0	0	0	0	0
Oczyszczanie ścieków	X	X	X	X	0	—	0
Jednostki mieszania	X	X	0	0	0	—	X
Oczyszczanie gazów odlotowych (odzysk gazów odlotowych)	X	X	X	0	0	0	X

Uwaga: X: znaczne

0: niewielkie

—: bardzo małe lub brak

Źródło: [222, UBA 2000

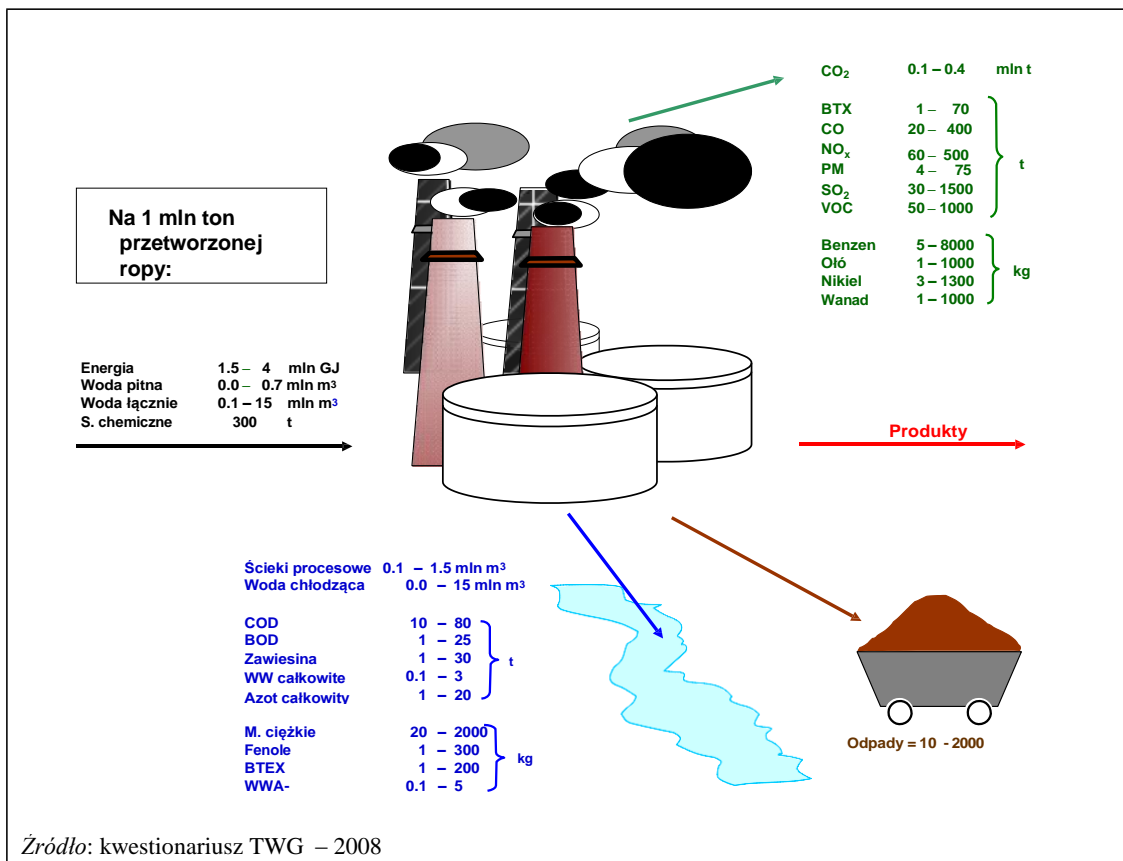
3.1.1 Bieżące poziomy zużycia w rafineriach

3.1.1.1 Energia

Informacje ogólne

Rafinacja ropy naftowej należy do jednej z najbardziej energochłonnych branż. W państwach takich, jak Stany Zjednoczone, rafinacja odpowiada za 28% zużycia energii w branży.

Energia jest potrzebna w systemach spalania i jednostkach procesowych. Najwyższe zużycie energii w postaci paliw zewnętrznych lub wewnętrznych jest odnotowywane w jednostkach spalania i sięga aż do 200 MW wsadu. Niektóre rafinerie wykorzystują jednostek kogeneracyjnych (CHP) do zwiększenia produkcji pary i energii elektrycznej. Niektóre jednostki są zarządzane przez strony trzecie i eksportują część energii. Rafinerie, oprócz środków własnych, mogą też korzystać ze źródeł komercyjnych. Energia jest dostarczana w procesach krakingu katalitycznego ze spalania koksu dostarczanego wewnątrz w celu odzysku ciepła. Eliminacja siarki z produktów jest energochłonnym, wymagającym produkcji wodoru.



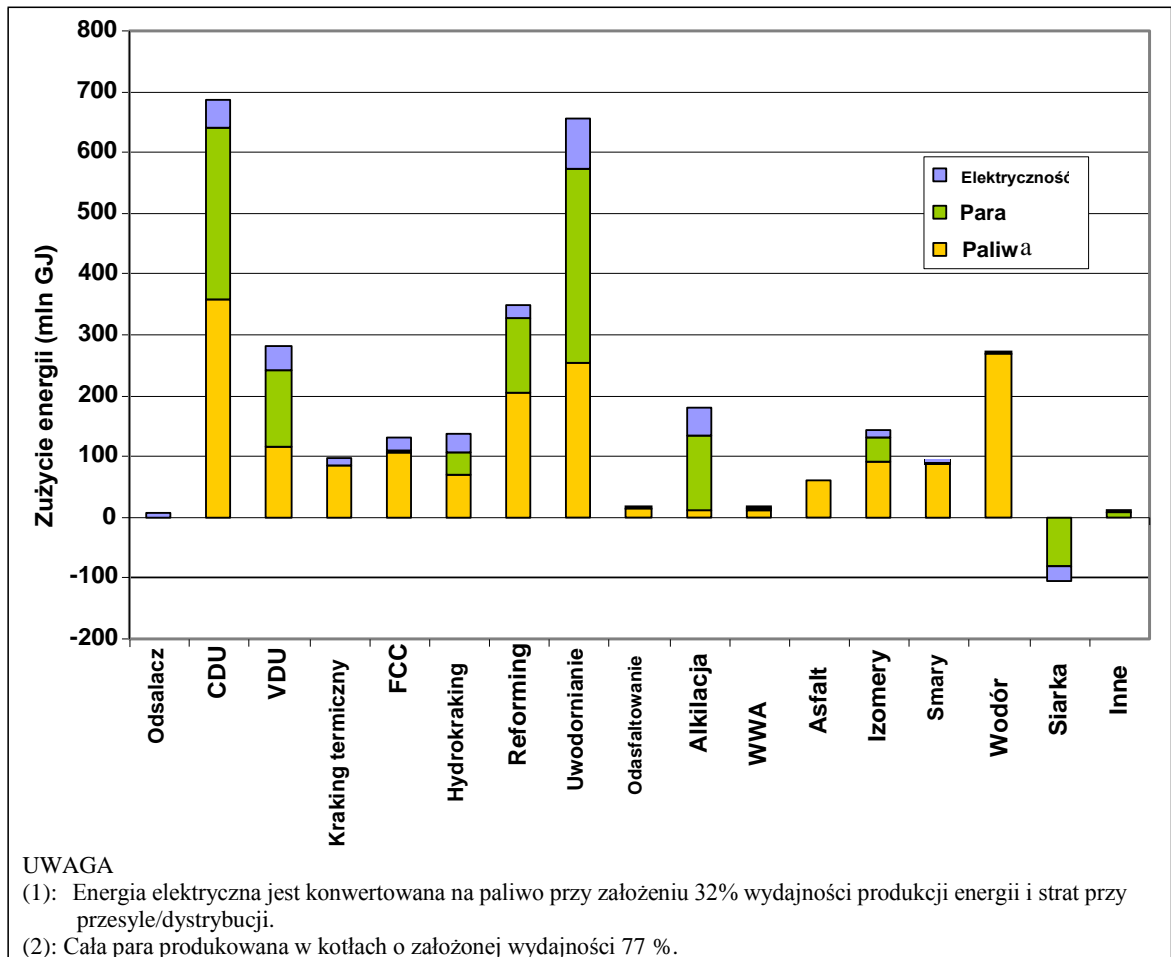
Rys. 3.1: Przykład emisji i zużycia w rafineriach europejskich

Rzeczywiste poziomy zużycia z wybranych europejskich rafinerii w ostatnich latach przedstawiono w Tabeli 3.2. Sięgają one od 1,5 GJ/t do 4,0 GJ/t ropy, średnio 2,75 GJ/t. Ok. 3 – 9 % wsadu jest spalane w rafinerii. Jak wynika z Rys. 3.3, całkowita emisja CO₂ jest raczej w niewielkim stopniu związana z rodzajem zużycia.

Wzrost oddziaływania procesów odsiarczania

Procesy o największej przepustowości są również najbardziej energochłonne: destylacja atmosferyczna i w mniejszym zakresie destylacja próżniowa odpowiadają łącznie za 35 – 40 % całkowitego zużycia energii do procesów rafineryjnych. Jak jednak widać z Rys. 3.2, zużycie energii jest wyraźnie powiązane z siarką odzyskaną ze wsadu rafineryjnego, co z kolei łączy się z faktem, że, średnio, 20 – 25% energii jest zużywane na uwodornienie.

Rys. 3.2 przedstawia podział zużycia energii wg głównych procesów w rafineriach amerykańskich, obliczonego jako średnia ze 146 rafinerii działających w roku 2001 [68, Worrell i wsp. 2005]. Wszystkie dane na rysunku zostały wyrażone jako energia pierwotna (patrz przypisy).



Rys. 3.2: Zakładane zużycie energii pierwotnej dystrybuowanej w procesach rafineryjnych w USA

Wpływ złożoności obiektu

Ciekawym aspektem przedstawionym na Rys. 3.3 jest to, że mimo dużego zróżnicowania wartości można zaobserwować ogólny trend – im większa złożoność obiektów, tym wyższe poziomy zużycia energii.

Wykorzystanie gazu ziemnego

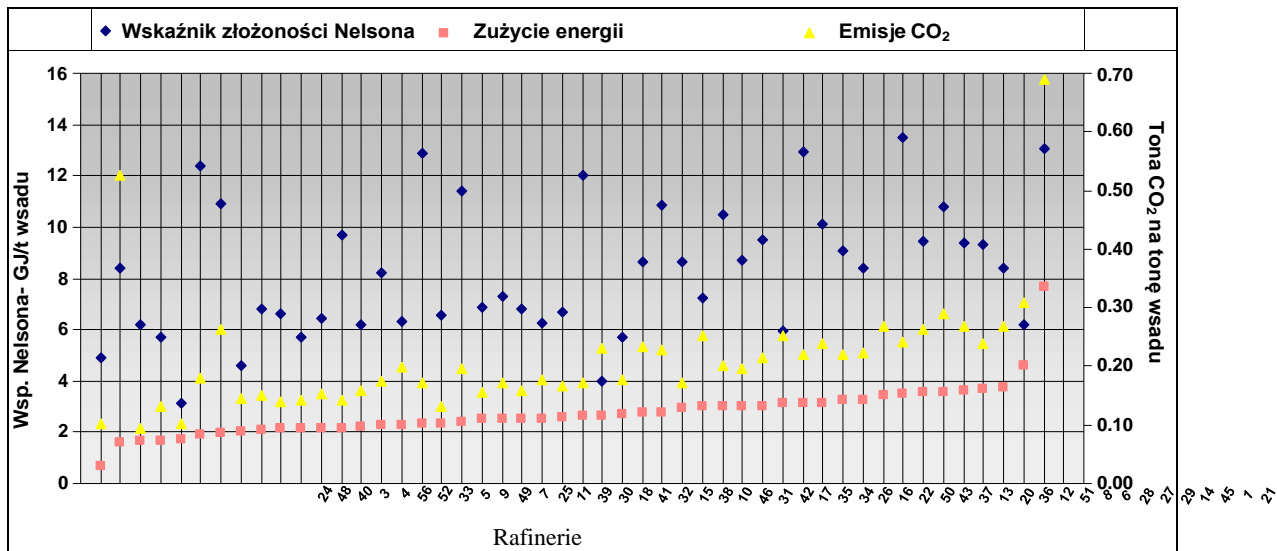
Coraz większa ilość energii pochodzi z dostaw paliwa zewnętrznego, przeważnie gazu ziemnego stosowanego w 31-48 rafinerii (64,5 % próby). Gaz ziemny stanowi średnio 17%, a najwięcej do 82% ogólnego zużycia energii na obiekcie. Jak pokazano na Rys. 3.4, nie istnieje wyraźna korelacja pomiędzy całkowitą ilością paliw gazowych (RFG + ewentualne zewnętrzne źródła gazu ziemnego) oraz zużyciem energii na obiekcie. Jednakże, rafinerie, w których gaz ziemny jest najintensywniej stosowanym surowcem wykorzystują zwykle CHP do generacji pary; nie jest zatem zaskakujące, że największe zużycie gazu ziemnego ściśle łączy się z największymi poziomami zużycia energii.

Tabela 3.2: Zużycie energii w poszczególnych obiektach oraz dane powiązane dla wybranych rafinerii unijnych

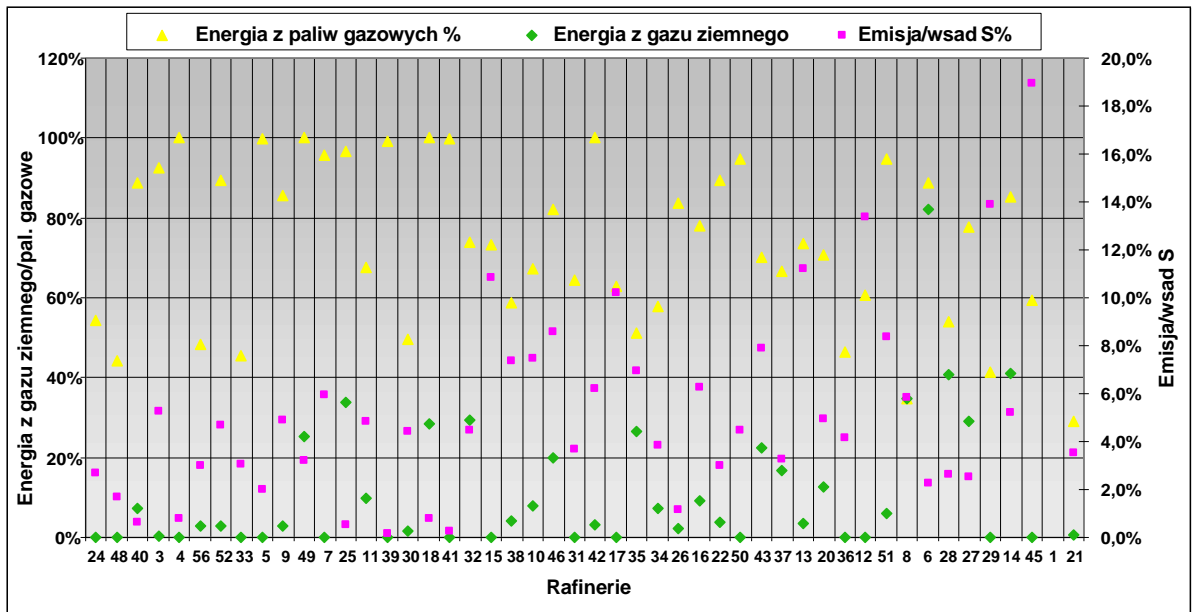
Nr kwestionariusza N°	Wskaźnik Nelsona	Całkowity zużycie energii rafinowana w wsadzie kt	Zużyta energia cieplna netto 10 ⁶ GJ	Zużycie energii GJ/t	Emisja CO ₂ t/t	Gaz ziemny/energia łącznie %	Razem paliwa gazowe/energia %	Emisja S/ wsad S (%)
1	6,2	9096	42,04	4,6	0,31	7 % (*)	52 % (*)	n/d
2	11,2	606	n/d	n/d	0,28	1 %	6 %	3,8 %
3	5,7	3483	5,85	1,7	0,13	0 %	92 %	5,3 %
4	3,1	4900	8,37	1,7	0,10	0 %	100 %	0,8 %
5	6,8	2772	5,75	2,1	0,15	0 %	100 %	2,0 %
6	13,5	12400	43,26	3,5	0,24	82 %	89 %	2,2 %
7	6,4	3268	7,05	2,2	0,15	0 %	96 %	5,9 %
8		953	3,25	3,4	0,27	35 %	35 %	5,9 %
9	6,6	5727	12,11	2,1	0,14	3 %	86 %	4,9 %
10	6,8	8852	22,13	2,5	0,16	8 %	67 %	7,5 %
11	6,2	9350	20,41	2,2	0,16	10 %	68 %	4,9 %
12	9,0	6412	20,77	3,2	0,22	0 %	61 %	13,4 %
13	6,0	5303	16,45	3,1	0,25	3 %	74 %	11,2 %
14	9,3	16552	60,95	3,7	0,24	41 %	85 %	5,2 %
15	6,9	4858	12,09	2,5	0,15	0 %	73 %	10,8 %
16	8,7	7153	21,01	2,9	0,17	9 %	78 %	6,2 %
17	4,0	728	1,94	2,7	0,23	0 %	63 %	10,2 %
18	12,9	8272	19,05	2,3	0,17	28 %	100 %	0,8 %
19	5,1	3359	n/d	n/d	0,11	n/d	n/d	n/d
20	12,9	9243	28,92	3,1	0,22	13 %	71 %	4,9 %
21	13,1	5627	43,05	7,7	0,69	1 %	29 %	3,5 %
22	7,2	8635	25,71	3,0	0,25	4 %	89 %	3,0 %
23	8,4	n/d	n/d	n/d	n/d	0 %	92 %	n/d
24	4,9	8653	5,84	0,7	0,10	0 %	54 %	2,7 %
25	9,7	3613	7,84	2,2	0,14	34 %	97 %	0,5 %
26	10,8	10193	28,10	2,8	0,23	2 %	84 %	1,1 %
27	10,8	19151	68,50	3,6	0,29	29 %	78 %	2,5 %
28	9,4	14251	50,25	3,5	0,26	41 %	54 %	2,6 %
29	9,4	3817	13,80	3,6	0,27	0 %	41 %	13,9 %
30	6,3	10490	24,07	2,3	0,20	2 %	50 %	4,4 %
31	6,7	12087	31,34	2,6	0,17	0 %	64 %	3,7 %
32	11,4	5886	14,23	2,4	0,20	29 %	74 %	4,5 %
33	4,6	4610	9,43	2,0	0,14	0 %	46 %	3,0 %
34	8,6	10462	28,81	2,8	0,23	7 %	58 %	3,8 %
35	5,7	3624	9,74	2,7	0,18	27 %	51 %	7,0 %
36	10,1	5622	17,63	3,1	0,24	0 %	46 %	4,1 %
37	9,5	7293	22,02	3,0	0,22	17 %	67 %	3,3 %
38	7,3	8183	20,44	2,5	0,17	4 %	59 %	7,4 %
39	8,2	10098	22,98	2,3	0,18	0 %	99 %	0,2 %
40	6,2	5668	9,45	1,7	0,10	7 %	89 %	0,6 %
41	6,5	3942	9,10	2,3	0,13	0 %	100 %	0,3 %
42	12,0	10916	28,64	2,6	0,17	3 %	100 %	6,2 %
43	8,7	15474	46,57	3,0	0,20	22 %	70 %	7,9 %
44	1,6	4410	n/d	n/d	0,59	0 %	1 %	5,2 %
45	8,4	10050	37,80	3,8	0,27	0 %	59 %	18,9 %
46	6,2	9712	24,42	2,5	0,18	20 %	82 %	8,6 %
47	11,6	11871	25,19	n/d	0,20	0 %	76 %	11,6 %
48	8,4	6900	10,85	1,6	0,53	0 %	44 %	1,7 %
49	5,7	15000	32,00	2,1	0,14	25 %	100 %	3,2 %
50	10,5	4620	13,88	3,0	0,20	0 %	95 %	4,5 %
51	8,4	4400	14,40	3,3	0,22	6 %	95 %	8,4 %
52	10,9	4990	9,77	2,0	0,26	3 %	89 %	4,7 %
53	3,8	n/d	6,20	n/d	n/d	0 %	91 %	n/d
54	5,4	10794	n/d	n/d	0,15	n/d	n/d	n/d
55	5,1	940	n/d	n/d	n/d	0 %	25 %	0,7 %
56	12,4	6276	11,81	1,9	0,18	3 %	48 %	3,0 %
Wartość	56	55	54	50	48	53	53	51

	Całkowity zrafinowany wsad	Zużyta energia cieplna	Zużycie energii	Emisja CO ₂	Gaz ziemny/energia razem	Razem paliwa gazowe/energia	Emisja S /wsad S (%)
	kt	10 ⁶ GJ	GJ/t	t/t	%	%	%
Minimum	606	2	0,67	0,10	0,0 %	0,9 %	0,2 %
Maksimum	19151	69	7,65	0,69	82,3 %	100 %	18,9 %
Średnia	7436	22	2,75	0,22	9,8 %	70,5 %	5,1 %
Suma	401544	1075					
5. percentyl			1,67	0,106	0,0 %	27,4 %	0,6 %
95. percentyl			3,73	0,395	37,1 %	100 %	12,5 %

n/d: dane niedostępne dla TWG
 Źródło: dane TWG zebrane na rok 2008 za wyjątkiem (*) 2009



Rys. 3.3: Zużycie energii w porównaniu do emisji CO₂ i złożoności rafinerii dla próby rafinerii unijnych



Rys. 3.4: Stosowanie paliw gazowych i emisja z wsadu siarki dla próby rafinerii unijnych w porządku rosnącym wg zużycia energii

3.1.1.2 Woda

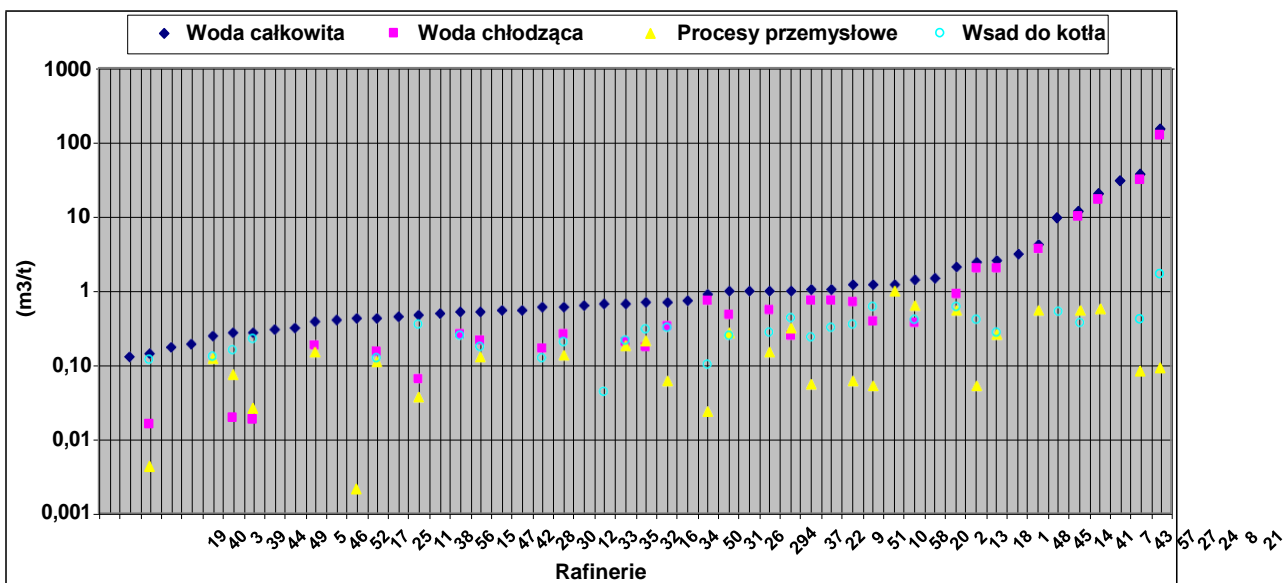
Woda i para są stosowane głównie:

- w różnych procesach rafineryjnych, w procesie destylacji lub krakingu węglowodorów, w systemach górnego strumienia oraz do płukania, skrubingu, chłodzenia lub strippingu (pary). Najwięcej wody pochłania odsalanie, będące głównym producentem ścieków w rafineriach olejowych (za wyjątkiem rafinerii olejów bazowych);
- do drenów w zbiornikach i pochodniach;
- do czyszczenia;
- do produkcji pary jako materiału wsadowego do kotłów i CHP;
- do systemów chłodzenia.

Z jakościowego punktu widzenia, pierwsze trzy kategorie zastosowań wytwarzają największą część ładunku organicznego wymagającego redukcji w WWTP, z uwagi na ciągły kontakt wody z węglowodorami i wynika z tego zanieczyszczenie takiej wody. Taki rodzaj wody określa się zwykle mianem wody procesowej. Z drugiej strony, z ilościowego punktu widzenia, ilość zużywanej wody zależy przede wszystkim od rodzaju rafinerii, a zwłaszcza od systemów chłodzenia – otwartych, z obiegiem otwartym lub jednokrotnego przepływu.

Rzeczywiste zużycie wody w próbie rafinerii europejskich przedstawiono w Tabeli 3.3. Większość z nich (90 % danych – od 5. do 95. percentyla) waha się w przedziale od 0,2 m³/t do 25 m³/t zrafinowanego wsadu. Największa część (średnio ponad 50%) jest używane do chłodzenia. Jak pokazano na Rys. 3.5, najwyższe zużycie (powyżej 1 m³/t) na poziomie obiektu jest zawsze determinowane najwyższym wykorzystaniem chłodzenia. Takie przypadki mają miejsce na obiektach o największym udziale systemów jednokrotnego przepływu.

Woda pitna z sieci komunalnych reprezentuje średnio ok. 3 % ogólnego zużycia wody w rafineriach, z zastrzeżeniem znacznych różnic. Niektóre obiekty nie zużywają wody pitnej, natomiast w innych jest ona jedynym źródłem, w tym do celów sanitarnych.



Rys. 3.5: Zużycie wody dla wybranych rafinerii europejskich

Tabela 3.3: Dane dotyczące zużycia wody dla wybranych rafinerii europejskich

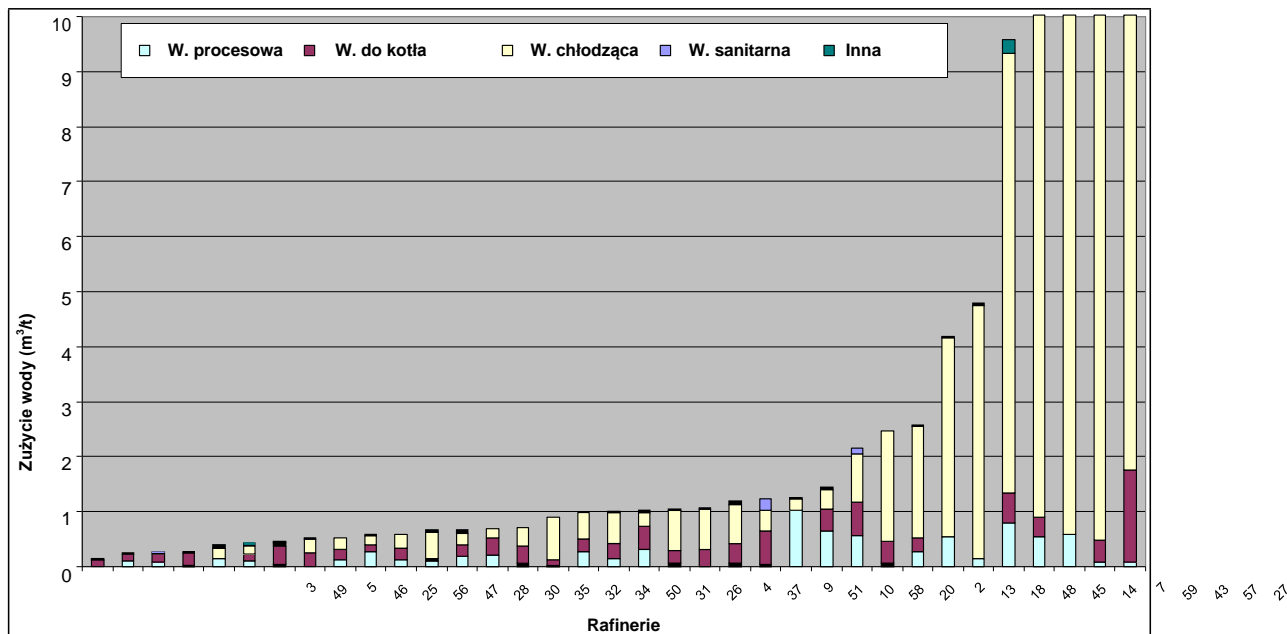
Nr rafinerii		Całkowite zużycie wody	Zużycie wody w rafinerii	Woda do celów przemysłowych			Woda jako wsad do kotła			Woda do systemów chłodzenia			Udział zużycia wody świeżej		
				Mm ³ /r	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r
1	6,2	13,50	1,48	nd.			nd.			nd.			nd.		
2	11,2	0,74	1,22	31 000	4,2 %	0,05	360 000	49 %	0,59	235 000	32 %	0,39	41 750	5,6 %	0,07
3	5,7	0,50	0,14	15 000	3,0 %	0,004	412 000	83 %	0,12	55 000	11 %	0,02	495 500	100 %	0,14
4	3,1	4,42	0,90	117 000	2,6 %	0,02	500 000	11 %	0,10	3 780 000	86 %	0,77	25 000	0,6 %	0,01
5	6,8	0,74	0,27	204 000	27,5 %	0,07	432 000	58 %	0,16	54 000	7 %	0,02	743 000	100 %	0,27
7	6,4	13,65	4,18	1 802 816	13,2 %	0,55	nd.			11 808 517	86 %	3,61	41 200	0,3 %	0,01
8	nd.	35,81	37,56	79 504	0,2 %	0,08	383 091	1 %	0,40	34 845 753	97 %	36,55	463 677	1,3 %	0,49
9	6,6	5,79	1,01	873 560	15,1 %	0,15	1 581 120	27 %	0,28	3 162 240	55 %	0,55	0	0,0 %	0,00
10	6,8	9,20	1,04	477 856	5,2 %	0,05	2 030 890	22 %	0,23	6 649 878	72 %	0,75	40 308	0,4 %	0,00
11	6,2	3,77	0,40	nd.			nd.			nd.			3 766 686	100 %	0,40
12	9,0	3,46	0,54	nd.			nd.			nd.			70 208	2,0 %	0,01
13	6,0	6,58	1,24	5 384 185	81,8 %	1,02	nd.			nd.			50 904	0,8 %	0,01
14	9,3	42,47	2,57	4 351 435	10,2 %	0,26	4 457 867	10 %	0,27	33 576 647	79 %	2,03	81 020	0,2 %	0,00
15	6,9	2,16	0,44	nd.			nd.			nd.			274 169	12,7 %	0,06
16	8,7	4,66	0,65	nd.			nd.			nd.			55 787	1,2 %	0,01
17	4,0	0,23	0,31	nd.			nd.			nd.			226 180	100 %	0,31
18	12,9	11,90	1,44	5 306 385	44,6 %	0,64	3 297 800	28 %	0,40	3 038 516	26 %	0,37	255 746	2,1 %	0,03
20	12,9	11,02	1,19	574 218	5,2 %	0,06	3 232 352	29 %	0,35	6 552 703	59 %	0,71	0	0,0 %	0,00
21	13,1	842,09	149,65	497 281	0,1 %	0,09	9 447 040	1 %	1,68	831 672 535	99 %	147,80	474 469	0,1 %	0,08
22	7,2	8,62	1,00	nd.			nd.			nd.			0	0,0 %	0,00
23	8,4	17,97	nd.	nd.			nd.			nd.			12 881	0,1 %	nd.
24	4,9	266,18	30,76	nd.			nd.			nd.			435 714	0,2 %	0,05
25	9,7	1,40	0,39	547 000	39,0 %	0,15	nd.			653 000	47 %	0,18	547 000	39,0 %	0,15
26	10,8	7,19	0,71	623 664	8,7 %	0,06	3 162 240	44 %	0,31	3 408 192	47 %	0,33	7 194 096	100 %	0,71
27	10,8	388,84	20,30	11 028 626	2,8 %	0,58	nd.			377 541 509	97 %	19,71	11 294 307	2,9 %	0,59
28	9,4	7,38	0,52	nd.			3 510 671	48 %	0,25	3 722 846	50 %	0,26	0	0,0 %	0,00
29	9,4	2,89	0,76	nd.			nd.			nd.			67 035	2,3 %	0,02
30	6,3	5,54	0,53	1 358 440	24,5 %	0,13	1 824 770	33 %	0,17	2 274 000	41 %	0,22	82 580	1,5 %	0,01
31	6,7	8,35	0,69	2 595 498	31,1 %	0,21	3 604 606	43 %	0,30	2 144 738	26 %	0,18	281 000	3,4 %	0,02
32	11,4	3,51	0,60	799 098	22,8 %	0,14	1 158 205	33 %	0,20	1 509 710	43 %	0,26	0	0,0 %	0,00
33	4,6	2,56	0,55	nd.			nd.			nd.			1 465 000	57,3 %	0,32
34	8,6	6,90	0,66	nd.			441 049	6 %	0,04	nd.			6 902 700	100 %	0,66
35	5,7	2,15	0,59	nd.			451 435	21 %	0,12	600 219	28 %	0,17	551 648	25,6 %	0,15

Rozdział 3

Nr rafinerii	Wsp. Nelsona	Całkowite zużycie wody	Zużycie wody w rafinerii	Woda do procesów przemysłowych			Woda jako wsad do kotła			Woda do systemów chłodzenia			Udział zużycia wody świeżej		
				M ³ /r	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r	%	m ³ /t	m ³ /r
37	9,5	7,14	0,98	1952263	27,3 %	0,27	1760370	25 %	0,24	3415251	48 %	0,47	4799449	67,2 %	0,66
38	7,3	3,46	0,42	17000	0,5 %	0,002	nd.			nd.			142000	4,1 %	0,02
39	8,2	1,75	0,17	nd.			nd.			nd.			0	0,0 %	0,00
40	6,2	0,72	0,13	nd.			nd.			nd.			721000	100 %	0,13
41	6,5	12,41	3,15	nd.			nd.			nd.			1171395	9,4 %	0,30
42	12,0	5,41	0,50	nd.			nd.			nd.			125681	2,3 %	0,01
43	8,7	148,39	9,59	nd.			8201500	6 %	0,53	nd.			450000	0,3 %	0,03
44	1,6	0,85	0,19	nd.			nd.			nd.			14100	1,6 %	0,00
45	8,4	24,87	2,47	530000	2,1 %	0,05	4016000	16 %	0,40	20260000	81 %	2,02	35000	0,1 %	0,00
46	6,2	2,69	0,28	252957	9,4 %	0,03	2200270	82 %	0,23	175800	7 %	0,02	59697	2,2 %	0,01
47	11,6	5,52	0,46	431427	7,8 %	0,04	4076298	74 %	0,34	748275	14 %	0,06	262800	4,8 %	0,02
48	8,4	14,85	2,15	3861846	26,0 %	0,56	4214512	28 %	0,61	6140076	41 %	0,89	8713325	58,7 %	1,26
49	5,7	3,70	0,25	1795317	48,5 %	0,12	1909028	52 %	0,13	nd.			3704345	100 %	0,25
50	10,5	3,10	0,67	859919	27,7 %	0,19	984095	32 %	0,21	934425	30 %	0,20	0	0,0 %	0,00
51	8,4	4,50	1,02	1402658	31,2 %	0,32	1837388	41 %	0,42	1074965	24 %	0,24	2337675	52,0 %	0,53
52	10,9	1,48	0,30	nd.			nd.			nd.			34124	2,3 %	0,01
53	3,8	0,96	nd.	557000	58,2 %	nd.	400000	42 %	nd.	nd.			450000	47,0 %	nd.
56	12,4	2,70	0,43	680236	25,2 %	0,11	768017	28 %	0,12	928026	34 %	0,15	0	0,0 %	0,00
57	8,2	68,84	11,91	3109536	4,5 %	0,54	2073024	3 %	0,36	63572370	92 %	11,00	84802	0,1 %	0,01
58	10,2	12,15	1,06	nd.			3613982	30 %	0,32	8284316	68 %	0,72	248923	2,0 %	0,02
Wartości:	57	53	51	31	31	30	31	31	30	30	30	30	52	52	50
Minimum:		0,23	0,13	15000	0,06 %	0,002	360000	1 %	0,04	54000	7 %	0,02	0	0,0 %	0,00
Maksimum:		842	149,65	11028626	81,8 %	1,02	9447040	83 %	1,68	831672535	99 %	147,80	11294307	100 %	1,26
Średnia:		39	5,89	1681185	19,7 %	0,22	2462633	32 %	0,33	47760617	51 %	7,69	1140267	23,3 %	0,16
5. percentyl		0,73	0,18	24000	0,36 %	0,013	391546	2 %	0,110	109360	9 %	0,019	0	0,0 %	0,000
95. percentyl		196	25,53	5345285	53,3 %	0,612	6329684	78 %	0,603	236255396	97 %	28,97	7033828	100 %	0,659

nd.: dane niedostępne dla TWG
Źródło: [kwestionariusze TWG]

Rys. 3.6 przedstawia szczegółowo, w skali liniowej zamiast logarytmicznej użytej Rys. 3.5, podział głównych rodzajów zużycia wody na próbie rafinerii europejskich, w których informacje te były w pełni dostępne. Okazuje się, że zużycie wody jako wsad do kotła we wszystkich obiektach jest raczej stałe, niezależnie od całkowitego wzrostu zużycia. Ponadto, rysunek wyraźnie pokazuje korzystny wpływ systemu chłodzenia w pętli zamkniętej na ogólne zużycie wody w poszczególnych rafineriach.



Rys. 3.6: Zużycie wody dla próby rafinerii europejskich

3.1.2 Emisje do powietrza

Głównymi źródłami emisji do powietrza z rafinerii są CO_2 , SO_x , NO_x , VOC oraz pyły zawieszane (pyły, sadze i metale ciężkie (głównie V i Ni)). Do emisji do powietrza przyczyniają się też hałas, zapachy, H_2S , NH_3 , CO, CS_2 , benzen, toluen, dioksyny, HF i HCL. Pojawiają się głównie jako emisja z kominów lub kotłów i pieców procesowych, regeneratorów (FCC), urządzeń takich jak zawory i uszczelki pompowe, oraz z mniejszym zakresem z pochodni i kominów pieców spopielenia. W niektórych dokumentach ustalane są współczynniki emisji do obliczeń emisji do powietrza z rafinerii [181, USAEPA 1996], [172, MRI 1997]. Rozporządzenie E-PRTR [74, EEA 2010] nakłada na rafinerie wymóg inwentaryzacji i sprawozdawania rocznych emisji substancji (znaczących ilości) od roku 2007.

3.1.2.1 Emisje dwutlenku węgla

Prawie cały węgiel obecny w ropie z odwiertu zostanie przekształcony na CO_2 . Niewielka ilość (<3 – 10 %) CO_2 zostanie przekonwertowana w rafinerii podczas przetwarzania ropy na produkty zbywalne. Pozostałość będzie skonwertowana na CO_2 po sprzedaży zrafinowanych produktów naftowych i ich zużyciu w różnych sektorach przemysłu i przez konsumentów prywatnych.

W roku 2007, rafinerie ropy naftowej w krajach UE-27 (z wyłączeniem Rumunii i Bułgarii) wyemitowały ok. 135 Mt CO_2 . W roku 1990, liczba ta wynosiła 115 Mt CO_2 . 15 % wzrost emisji CO_2 w latach 1990 - 2007 wynika głównie ze wzrostu średniej złożoności obiektu, dywersyfikacji procesów rafineryjnych i znacznego zwiększenia wydajności uwodorniania umożliwiającego wyższe odsiarczanie i konwersję produktów.

Udział emisji CO₂ z rafinacji ropy naftowej w całkowitej emisji gazów cieplarnianych wynosił, w rok 2007, 3% w krajach UE-15. Na poziomie Państwa Członkowskiego wynosił on od ok. 05% (Irlandia) do 5% (Holandia).

Rzeczywista emisja z próby rafinerii europejskich dla ostatnich lat została przedstawiona w Tabeli 3.2 w Sekcji 3.1.1.1. Największa część (90 % z 5. – 95. percentyla) waha się od 0,11 do 0,39 t/t przetworzonego wsadu, ze średnią 0,22 t/t. Jak pokazano na Rys. 3.3, najwyższe wartości kojarzone są często z najbardziej złożonymi obiektami.

Na poziomie rafinerii, emisje CO₂ wynoszą od 0,168 do 5,547 mln t/r. Najniższe i najwyższe wartości emisji pochodzą z 2 rafinerii o praktycznie takich samych parametrach emisji CO₂ (0,28 – 0,29 t/t), co jest zbliżone do średniej europejskiej.

Głównymi źródłami emisji CO₂ są piece procesowe i kotły, turbiny gazowe, regeneratory FCC, systemy pochodni i piece spopielania.

3.1.2.2 Emisje tlenków azotu

Termin NO_x, odnosi się zwyczajowo do NO (tlenku azotu) i NO₂ (dwutlenku azotu). N₂O można znaleźć w gazach odlotowych z instalacji FCC oraz SCR. W większości procesów spalania NO stanowi ponad 90% całkowitej ilości NO_x. Ponieważ jest on szybko utleniany w atmosferze do NO₂, emisje NO wyraża się jako NO₂.

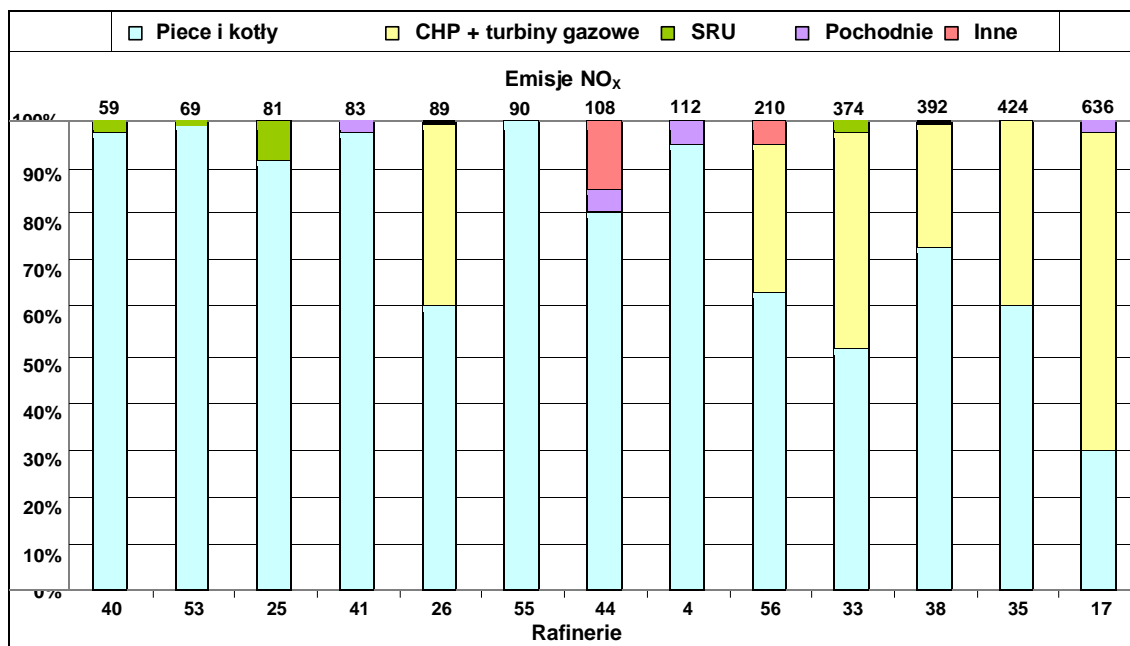
Procesy i jednostki generujące emisje

W oparciu o informacje zebrane przez TWG, na Rys. 3.7 i Rys. 3.8 przedstawiono dane dotyczące emisji NO_x dla rafinerii oraz główne jednostki i procesy przyczyniające się do emisji NO_x dla próby rafinerii europejskich. Głównymi źródłami emisji NO_x są procesy spalania, tj. piece i kotły, CHP i turbiny gazowe, regeneratory FCC oraz w mniejszym stopniu piece spopielania gazów odpadowych oraz systemy pochodni. Udział tych jednostek w ogólnej wielkości emisji jest zmienny, co również pokazują ww. rysunki

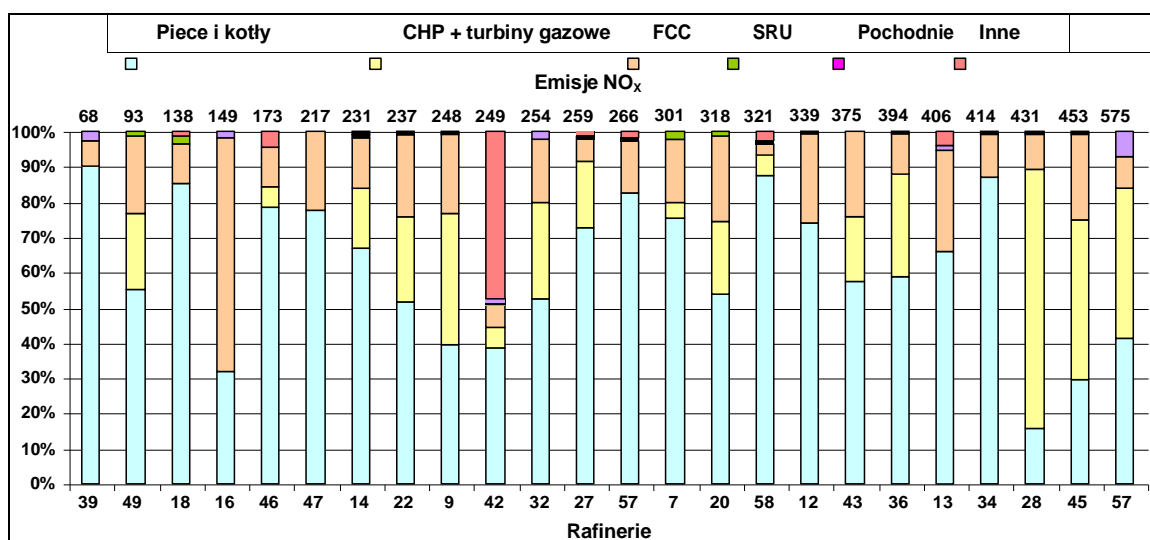
W przypadku rafinerii nieposiadającej jednostki FCC, głównym źródłem NO_x są piece i kotły, odpowiedzialne za ok. 60 – 90 % emisji, co przedstawiono na Rys. 3.7. Turbiny gazowe i CHP, jeżeli istnieją, odpowiadają za znaczącą część (30 – 50 %) emisji NO_x i są związane z najwyższymi poziomami emisji w obiekcie. SRU i systemy pochodni nie generują zwykle więcej niż 5 – 10 % emisji.

Jeżeli rafineria posiada jednostkę FCC, głównym źródłem NO_x są piece i kotły generujące 50 – 80 % emisji, natomiast sama jednostka FCC odpowiada za 15 – 25 % emisji. Jak pokazano na Rys. 3.8, większość pozostałych emisji jest generowana przez CHP i turbiny gazowe, które, jak stwierdzono powyżej, są odpowiedzialne za najwyższe zareportowane emisje.

Emisje z instalacji koksowania generują aż do 40 % NO_x, w tym przypadku zaliczonych do kategorii „Inne”.



Rys. 3.7: Udział głównych procesów generujących NO_x dla 12 rafinerii europejskich bez jednostki FCC przedstawiony jako funkcja emisji (g/t wsadu)



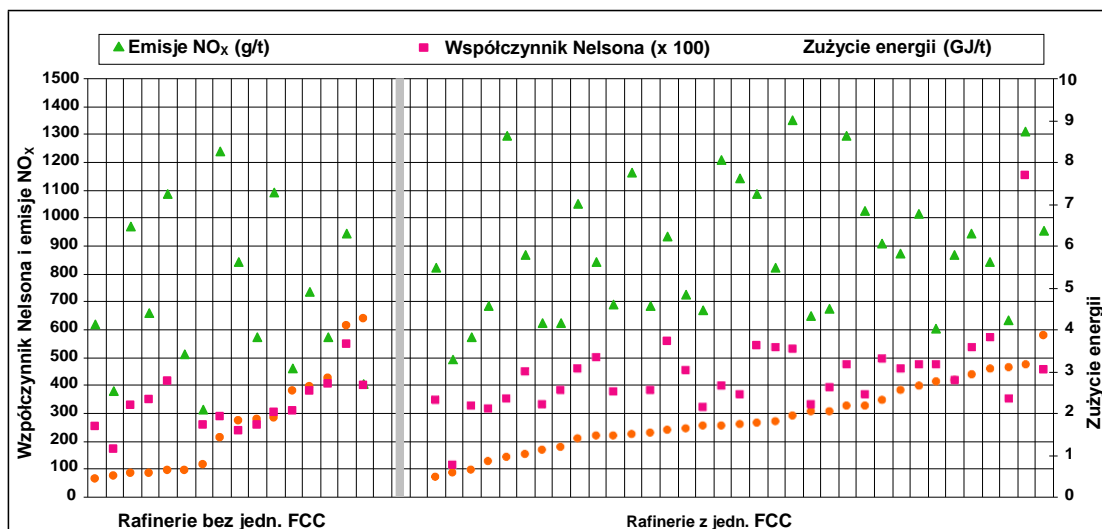
Rys. 3.8: Udział głównych procesów generujących NO_x dla 24 rafinerii europejskich bez jednostki FCC przedstawiony jako funkcja emisji (g/t wsadu)

Wpływ konfiguracji rafinerii na emisje NO_x

Przedział emisji NO_x zaraportowanych z próby rafinerii przedstawiony na Rys. 3.9 dla lat 2007 – 2008 wynosi ok. 100 – 6 000 t/r. Przedział emisji NO_x waha się od 68 do 575 ton NO_x na mln ton przetworzonej ropy, przy czym większość rafinerii (80% danych od 10. do 90. percentyla) emituje NO_x w przedziale 100 – 450 g/t. Średnie emisje uzyskane w danej podgrupie rafinerii bez jednostki FCC wynoszą 258 g/t przetworzonej ropy. Ta średnia zwiększa się do 269 g/t przetworzonej ropy (+4 %) dla podgrupy z jednostką FCC. W związku z powyższym, konfiguracja FCC nie powinna być postrzegana jako znacznie zwiększająca emisję NO_x na poziomie rafinerii.

Rys. 3.9 przedstawia rozkład współczynnika Nelsona oraz zużycie energii dla ww. dwóch podgrup rafinerii europejskich, uporządkowanych rosnąco wg emisji NO_x. Nie zaobserwowano korelacji pod kątem współczynnika Nelsona. Emisje NO_x w rafineriach bez jednostki FCC i

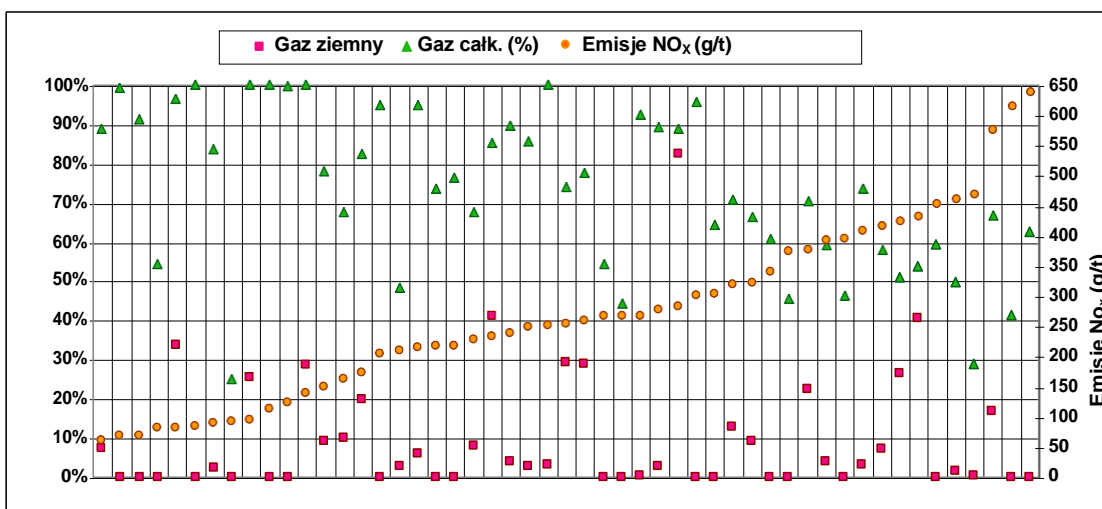
z jednostką FCC wykazują mniej więcej ten sam przedział rzędu 60 – 600 g/t przetworzonego wsadu. Dla obu kategorii rafinerii, najwyższe emisje NO_x wiążą się wyraźnie z najwyższym zużyciem energii.



Rys. 3.9: Wpływ konfiguracji, złożoności i zużycia energii w rafineriach na emisje NO_x

Wpływ mieszanki paliwa rafineryjnego na emisje NO_x

Emisje NO_x z rafinerii zależą od rodzaju paliwa (zawartość azotu lub wodoru w paliwie), projektu instalacji spalania, systemu kontroli NO_x oraz warunków eksploatacji. W szczególnym przypadku obecności regeneratora gazów odlotowych FCC, emisje NO_x nie należą, ogólnie rzecz biorąc, do NO_x wytwarzanych z azotu zawartego w powietrzu w spalaniu w wysokiej temperaturze, ale wiążą się bezpośrednio z zawartością azotu we wsadzie. W związku z powyższym, można spodziewać się dużych różnic w poziomie emisji NO_x pomiędzy rafineriami a nawet poszczególnymi instalacjami spalania w tej samej rafinerii w różnych okresach czasu. Pomimo to, można zaobserwować ogólną tendencję wykazującą dość czytelny związek pomiędzy emisjami NO_x a zastosowaniem paliw gazowych do systemu energetycznego; jak pokazano na Rys. 3.10, najwyższe wartości emisji NO_x zarejestrowanych na próbie 51 rafinerii europejskich są związane z najniższym odsetkiem energii pochodzącej z paliw gazowych w mieszance paliw stosowanych w tych obiektach (niezależnie od ewentualnych dostaw gazu ziemnego ze źródeł zewnętrznych wliczanych do tych paliw gazowych).



Rys. 3.10: Wpływ paliw gazowych stosowanych do produkcji energii na emisje NO_x z rafinerii

Tabela 3.4: Emisje NO_x i główne źródła emisji wg danych dla 58 rafinerii europejskich

Kwestionariusz	Wsp. Nelsona	FCC? (tak=1)	Rok	Callk, NO _x		Piec + kotły		CHP + samodzielne turbiny gazowe		FCC		SRU		Pochodnie		Inne	
				t/r	g/t	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%
40	6,2	0	2008	337	59	328	97 %	-	-	-	-	7,7	2,3 %	0,8	0,2 %	0	-
53	3,8	0	2008	380	69 ⁽¹⁾	375	99 %	-	-	-	-	3	0,8 %	2	0,5 %	0	-
25	9,7	0	2007	294	81	270	92 %	-	-	-	-	24,2	8,2 %	nd.	-	0	-
41	6,5	0	2008	329	83	323	98 %	-	-	-	-	2	0,6 %	4	1,2 %	0	-
26	10,8	0	2008	910	89	536	59 %	366	40 %	-	-	1,66	0,2 %	5,75	0,6 %	0	-
55	5,1	0	2008	85	90	85	100 %	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
44	1,6	0	2007	476	108	389	82 %	-	-	-	-	0	-	18	3,8 %	69	14,5 %
4	3,1	0	2008	548	112	523	95 %	-	-	-	-	0	-	25	4,6 %	0	-
56	12,4	0	2008	1 317	210	824	63 %	431	33 %	-	-	0	-	nd.	-	61	4,6 %
19	5,1	0	2008	773	230	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
48	8,4	0	2007	1 842	267	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
3	5,7	0	2006	931	267	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
2	11,2	0	2007	165	272	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
52	10,9	0	2008	1 384	277	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
33	4,6	0	2008	1 725	374	887	51 %	814	47 %	-	-	24	1,4 %	nd.	-	0	-
38	7,3	0	2008	3 208	392	2 316	72 %	870	27 %	-	-	0	-	22	0,7 %	0	-
35	5,7	0	2008	1 535	424	927	60 %	609	40 %	-	-	0	-	nd.	-	0	-
8	nd.	0	2008	477	500	476	100 %	-	-	-	-	-	-	nd.	-	0	-
29	9,4	0	2007	2 337	612	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
17	4,0	0	2008	463	636	136	29 %	318	69 %	-	-	-	-	9	1,9 %	0	-
23	8,4	0	2007	1 030	(2)	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
39	8,2	1	2008	687	68	620	90 %	-	-	48	7 %	0	-	19	2,8 %	0	-
24	4,9	1	2007	694	80	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
49	5,7	1	2008	1 400	93	760	54 %	300	21 %	300	21 %	20	1,4 %	nd.	-	0	-
5	6,8	1	2008	343	124	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
1	6,2	1	2008	1 203	132	nd.	-	564	47 %	53	4 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-
18	12,9	1	2007	1 144	138	959	84 %	-	-	127	11 %	20,7	1,8 %	nd.	-	17,65	1,5 %
16	8,7	1	2008	1 064	149	340	32 %	-	-	702	66 %	0	-	21,28	2,0 %	0	-
11	6,2	1	2008	1 512	162	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
46	6,2	1	2008	1 685	173	1 322	78 %	101	6 %	187	11 %	-	-	nd.	-	75	4,5 %
54	5,4	1	2007	1 930	179	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
50	10,5	1	2008	944	204	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
51	8,4	1	2007	939	213	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
15	6,9	1	2007	1 049	216	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
47	11,6	1	2008	2 577	217	2 002	78 %	-	-	575	22 %	-	-	nd.	-	0	-
10	6,8	1	2007	2 002	226	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
14	9,3	1	2008	3 831	231	2 554	67 %	661	17 %	540	14 %	34	0,9 %	42	1,1 %	0	-
22	7,2	1	2007	2 047	237	1 052	51 %	498	24 %	481	23 %	17,4	0,8 %	nd.	-	0	-
9	6,6	1	2008	1 418	248	557	39 %	532	38 %	324	23 %	0	0,0 %	4,9	0,3 %	0	-
42	12,0	1	2008	2 723	249	1 056	39 %	154	6 %	178	7 %	21	0,8 %	21	0,8 %	1 293	47,5 %
32	11,4	1	2008	1 494	254	783	52 %	410	27 %	265	18 %	-	0,0 %	36	2,4 %	0	-
27	10,8	1	2006	4 959	259	3 608	73 %	920	19 %	357	7 %	14	0,3 %	16	0,3 %	44	0,9 %
57	8,2	1	2008	1 535	266	1 261	82 %	-	-	229	15 %	13	0,8 %	0,8	0,1 %	28	1,8 %
6	13,5	1	2008	3 508	283	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
7	6,4	1	2008	984	301	742	75 %	43	4 %	177	18 %	22	2,2 %	nd.	-	0	-
31	6,7	1	2008	3 654	302	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-
20	12,9	1	2007	2 942	318	1 589	54 %	607	21 %	706	24 %	40	1,4 %	nd.	-	0	-
58	10,2	1	2008	3 667	321	3 201	87 %	218	6 %	122	3 %	-	-	29	0,8 %	98	2,7 %

Kwestionariusz	Wsp. Nelsona FCC: tak=L	Rok	Calc. NO _x	Emisje NO _x		Piec i kotły		CHP + samodzielne turbiny		FCC		SRU		Pochodne		Inne	
				t/r	/t	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%
12	9,0	1	2008	21 75	339	1 08	74 %	-	-	561	26 %	-	-	nd.	-	5,89	0,3 %
43	8,7	1	2008	58 03	375	3 39	58 %	1 068	18 %	1 396	24 %	0	0,0 %	nd.	-	0	-
36	10,1	1	2008	22 13	394	1 04	59 %	644	29 %	252	11 %	0	0,0 %	14	0,6 %	0	-
13	6,0	1	2008	21 55	406	1 19	66 %	-	-	618	29 %	NA	-	27,6	1,3 %	89	4,1 %
34	8,6	1	2007	43 33	414	3 85	87 %	-	-	542	13 %	NA	-	22,27	0,5 %	0	-
28	9,4	1	2008	61 47	431	8	16 %	4 523	74 %	626	10 %	30	0,5 %	-	-	0	-
45	8,4	1	2008	45 50	453	1 40	29 %	2 080	46 %	1 125	25 %	10	0,2 %	4	0,1 %	0	-
30	6,3	1	2007	48 26	460	nd.		nd.	-	nd.	-	NA	-	nd.	-	nd.	-
21	13,1	1	2007	26 34	468	nd.		nd.	-	nd.	-	NA	-	nd.	-	nd.	-
37	9,5	1	2008	41 97	575	1 28	41 %	1 792	43 %	381	9 %	1,2	0,03 %	294,2	7,0 %	0	-
Wartości	58	58	58	57	38	34	24	24	25	25	21	21	2	2	22	10	0
Suma (kt):	-	-	11,5	-	46 292	-	18 523	-	10 873	-	306	-	639	-	1 781		
Minimum:	-	-	85	59	85	16 %	0	0 %	48	3 %	0	0 %	0,8	0,1 %	6	0,3 %	
5. percentyl:	-	-	369	78	250	29 %	52	5 %	67	5 %	0	0,0 %	0,9	0,2 %	11	0,5 %	
50. percentyl:	-	-	1 923	249	943	69 %	548	27 %	357	15 %	14	0,8 %	19	0,8 %	65	3,4 %	
95. percentyl:	-	-	4 238	515	3 379	99 %	2 037	65 %	1 041	28 %	34	2,3 %	42	4,5 %	755	3,9 %	
Maksimum:	-	-	6 147	636	3 785	100 %	4 523	74 %	1 396	66 %	40	8 %	294	7 %	1 293	4,7 %	
(1) Na podstawie 90 % wydajności produkcyjnej. (2) Dane o rocznym wsadzie poddanych rafinacji niedostępne dla TWG (3) nd. Dane niedostępne TWG. (-) Nie dotyczy, Źródło: kwestionariusze TWG																	

3.1.2.3 Emisje pyłów zawieszonych

Problem z emisjami pyłów zawieszonych (w tym metali ciężkich) wiąże się z ich wpływem na zdrowie. Głównymi źródłami emisji są piece/kotły procesowe (głównie te zasilane (ciekłymi) ciężkimi olejami paliwowymi), regeneratory krakingu katalitycznego, instalacje koksowania, piece spielania, instalacje odkoksowywania i odsadzania pieców i pochodni. Jak pokazano poniżej, przedział emisji z większości rafinerii europejskich (5.- 95. percentyl dla próby 43 rafinerii) wynosi od 20 do 700 ton pyłów zawieszonych na mln ton przetworzonej ropy naftowej. Niższy wskaźnik emisji można uzyskać w rafineriach spalających duże ilości gazu lub stosując instalacje odpylające (np. ESP).

Tabela 3.5: Przedziały emisji PM, PM₁₀ i PM_{2,5} dla 43 rafinerii europejskich

Rodzaj pyłów	Jedn.	ładunek		Nr
		5. – 95. percentyl	50. percentyl	
PM (calc.)	g/t	4 – 75	181	43
PM ₁₀	g/t	0,1 – 45	15	25
PM _{2,5}	g/t	0,01 – 12	4	4

Ważnymi metalami ciężkimi w ropie są arsen, rtęć, nikiel i wanad. Dwa ostatnie są wzbogacane w pozostałościach w procesie destylacji (patrz Tabela 3.55 w Sekcji 3.10.2) i usuwane z pyłami zawieszonymi przez ESP lub przez filtry po spalaniu w piecach lub po regeneracji katalizatora

przez wypalanie. Dane dotyczące emisji metali z próby rafinerii europejskich zebrano w Tabeli 3.12.

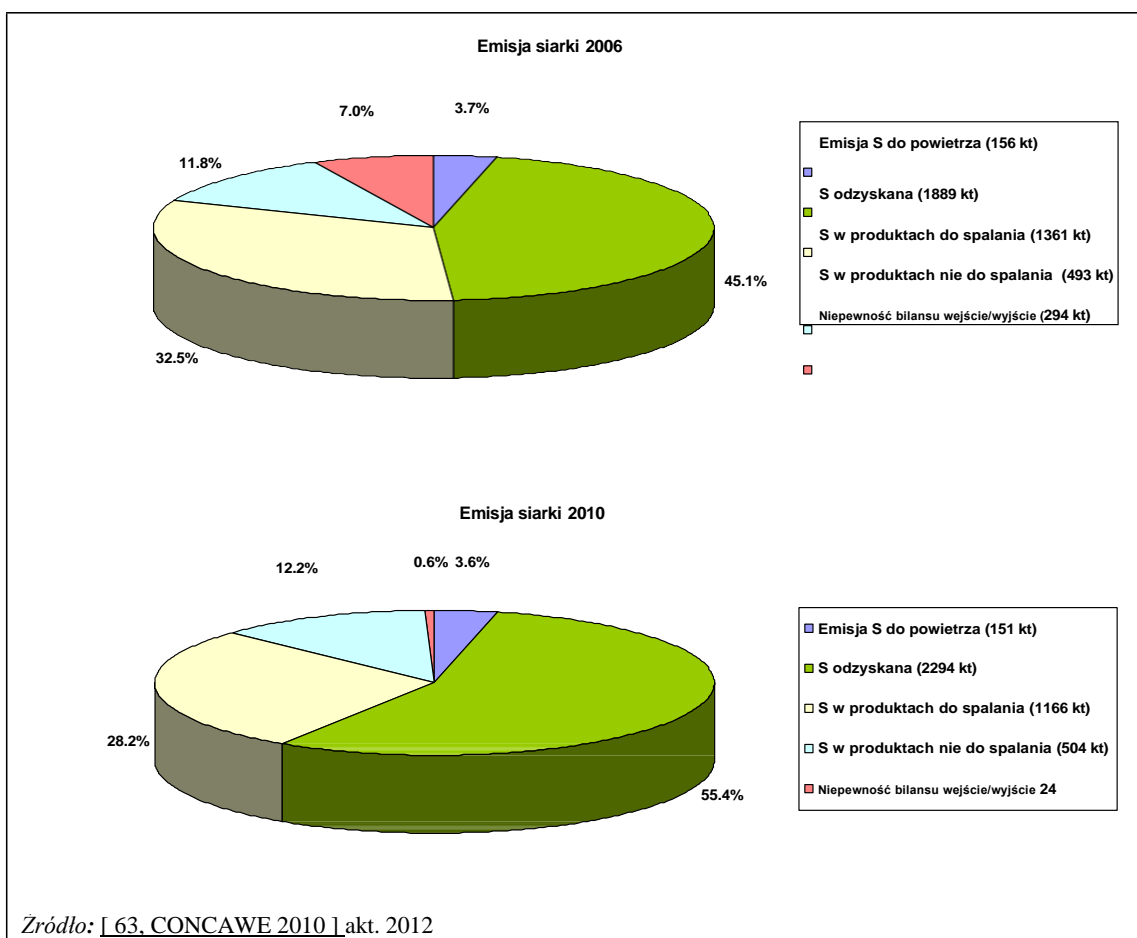
3.1.2.4 Emisje tlenków siarki

Emisje siarki do atmosfery były przez długi czas olbrzymim problemem dla rafinerii. Każda ropa naftowa zawiera związki siarki, skutkiem czego, podczas spalania nieodsiarczonych lub częściowo odsiarczonych paliw rafineryjnych dochodzi do emisji SO_2 i SO_3 . Istnieje bezpośredni związek pomiędzy zawartością siarki w paliwie, a ilością emitowanych SO_x (na przykład, paliwo zawierające 1% siarki generuje gaz odlotowy zawierający ok. 1 700 mg/Nm³ SO_x). Siarka, niepoddana ekstrakcji z produktów rafineryjnych, pozostaje w produktach i zostanie spalona do SO_x przez użytkowników końcowych. Rafineria, jako konsument paliwa na potrzeby energetyczne, także emituje SO_x . Gaz ziemny, jako coraz częściej wykorzystywane źródło energii w rafineriach, zawiera jedynie śladowe ilości związków siarki.

Bilans siarki na wejściu/wyjściu

Emisja siarki może się znacznie różnić w zależności od trybu eksploatacji jednostki FCC, kotła i pieca, SRU i instalacji uwodorniania oraz ogólnego udziału produktów nieprzeznaczonych do spalania.

Wg badań CONCAWE z roku 2006 opartego o dane z 67 europejskich rafinerii (odpowiedzialnych za rafinację 68% ropy i wsadu pośredniego w krajach OECD), do powietrza wyemitowano 156 kt siarki (tj. 312 kt SO_2 po utlenieniu) z 4 183 kt całkowitej siarki wsadowej, co stanowi 3,73 % siarki wyemitowanej i 45,1 % siarki odzyskanej, co pokazano na Rys. 3.11. Podobne badanie oparte na danych z roku 2010 od 61 rafinerii wykazało wzrost odsetka odzyskanej siarki do 55,4 %



Rys. 3.11: Średnia emisja siarki z próby rafinerii europejskich

Ponadto, w oparciu o informacje zebrane przez TWG, w Tabeli 3.6 przedstawiono dane z poszczególnych rafinerii dotyczących siarki na wejściu, emisji oraz paliw stosowanych w 49 rafineriach europejskich. W ramach próby, średni odsetek wyemitowanej siarki do powietrza wynosi 4,4 % a średni odsetek siarki odzyskanej w jednostce SRU to 44,7 % siarki wsadowej (patrz Sekcja 3.23.2 dotycząca emisji z SRU). Te dwie wartości są bardzo zbliżone do współczynników przedstawionych na Rys. 3.11. Oznacza to, że ta próba europejska jest reprezentatywna dla ogólnej sytuacji w Europie, co wykazano w badaniu CONCAWE.

Tabela 3.6: Bilans siarki i emisja do powietrza dla próby 49 rafinerii europejskich

Ankieta (1)	Emisja SO ₂ (g/t przetworzonej ropy) (2)	Siarka w ropie (%)	Siarka w produktach postr. (%)	Siarka wsadowa (t) (3)	Siarka w paliwach zewn. (t)	Całkowita siarka na wejściu (t)	Siarka w RFG (ppm)	Siarka w paliwie ciekłym (%)	RFG/całk. paliwo spalane. (%)	Gaz ziemny/całk. paliwo spalane (%)	Gaz całk./całk. paliwo spalane (%)	Emisja S do pow./wsad (%)
41	12	0,22	-	8672	0	8672	15	0,68	100	0	100	0,3
40	29	0,24	nd.	12984	0	12984	19	0,40	82	7	89	0,6
39	34	1,10	nd.	106458	0	106458	24	0,002	99	0	99	0,2
4	79	0,50	-	24500	0	24500	100	-	100	0	100	0,8
18	161	1,22	0,05	86856	0	86857	647	0,09	72	28	100	0,8
25	225	2,16	0,50	75685	0	75685	3200	1,87	63	34	97	0,5
24	254	0,62	0,13	40517	0	40517	288	0,81	54	0	54	2,7
44	259	0,25	-	11025	0	11025	6	0,49	1	0	1	5,2
55	266	2,00	-	18800	0	18800	nd.	0,35	25	0	25	0,7
3	268	0,25	0,30	8816	0	8816	168	0,40	92	0	92	5,3
26	304	1,30	-	132506	3522	136027	516	-	81	2	84	1,1
49	322	0,50	-	75000	0	75000	950	-	75	25	100	3,2
6	428	1,00	0,80	118020	19	118039	20	0,80	6	82	89	2,2
48	435	1,30	-	89700	0	89700	20	nd.	44	0	44	1,7
52	441	0,50	0,20	23480	0	23480	400	0,10	86	3	89	4,7
42	466	0,40	0,30	41086	0	41086	87	-	97	3	100	6,2
51	502	0,30	-	13200	0	13200	20	nd.	89	6	95	8,4
5	514	1,30	-	36036	0	36036	500	1,00	100	0	100	2,0
33	518	0,85	-	39185	0	39185	1300	0,67	46	0	46	3,0
22	540	0,90	-	77715	0	77715	100	1,60	85	4	89	3,0
50	639	0,70	1,20	32940	0	32940	500	0,96	95	0	95	4,5
15	667	0,30	0,50	14946	0	14946	500	0,37	73	0	73	10,8
28	678	1,30	nd.	184874	1	184874	10	1,08	13	41	54	2,6
7	724	0,61	-	19935	0	19935	5	0,63	96	0	96	5,9
9	741	0,74	1,50	43262	0	43262	44	1,60	83	3	86	4,9
11	777	0,80	-	74800	0	74800	100	1,12	58	10	68	4,9
47	789	0,32	0,45	40390	0	40390	47	0,8	76	0	76	11,6
27	870	1,68	2,50	331841	0	331841	652	1,28	49	29	78	2,5
32	908	1,10	0,60	59569	0	59569	1177	1,80	45	29	74	4,5
46	960	0,46	2,00	54408	0	54408	49	0,96	62	20	82	8,6
14	966	0,86	2,00	153941	0	153941	800	1,28	44	41	85	5,2
31	980	1,36	0,50	161135	0	161135	800	0,86	64	0	64	3,7
16	999	0,80	-	57226	0	57226	2000	1,00	69	9	78	6,2
13	1037	0,47	0,03	24497	0	24497	393	0,69	70	3	74	11,2
20	1045	1,00	1,70	97730	0	97730	10	0,87	58	13	71	4,9
30	1062	1,15	1,50	125595	0	125595	0	1,50	48	2	50	4,4
45	1117	0,30	0,10	29650	0	29650	350	1,2	59	0	59	18,9
2	1119	1,40	-	8484	327	8811	1000	1,00	5	1	6	3,8
43	1162	0,74	0,05	113959	0	113959	2123	1,79	48	22	70	7,9
10	1183	0,80	0,70	69905	0	69905	nd.	1,90	60	8	67	7,5
36	1210	1,65	0,50	82303	0	82303	0,76	1,0	46	0	46	4,1
37	1242	1,91	-	139304	0	139304	49	1,46	50	17	67	3,3
12	1271	0,30	1,85	30474	0	30474	50	1,30	61	0	61	13,4
17	1370	0,67	-	4878	0	4878	16300	1,12	63	0	63	10,2
35	1443	1,04	nd.	37551	0	37551	0	1,71	25	27	51	7,0
34	1530	1,99	-	208188	0	208188	50	1,95	51	7	58	3,8
38	1589	1,09	nd.	88233	0	88233	4900	1,40	55	4	59	7,4
21	2417	3,10	2,30	157588	34220	191807	380	1,26	29	1	29	3,5
29	2564	1,05	nd.	35244	0	35244	0	2,28	41	0	41	13,9

Ankieta (°)	Emisja SO ₂ (g/t przetworzonej ropy) (°)	Siarka w ropie (%)	Siarka w produktach pośr. (%)	Siarka wsadowa (t) (°)	Siarka w naliwach zewn.	Całkowita siarka na wejściu (t)	Siarka w RFG (ppm)	Siarka w paliwie ciekłym (%)	RFG/calk, paliwo spalane. (%)	Gaz ziemny/calk, paliwo spalane (%)	Gaz calk, calk, paliwo spalane (%)	Emisja S do pow./wsad (%)
Wartości	49	49	26	49	49	49	47	43	49	49	49	49
Średnia	798	0,95	0,86	71900		72 677	865	1,06	61	9,8	71	5,2
5. percentyl	52	0,25	0,035	8 729	0	8 813	0,228	0,125	9	0,0	27	0,5
50. percentyl	741	0,85	0,5	54 408	0	54 408	100	1	61	3,0	74	4,4
95. percentyl	1 565	2	2	175 378	204	189 034	2 877	2	100	38,2	100	12,7

(1) Rafinerie bez destylacji atmosferycznej wyłączono.
(2) Wsad obliczany jako suma ropy naftowej i ewentualnych produktów pośrednich, bez wazenia.
(3) Jeżeli niedostępne (3 obiekty), zawartość siarki w produktach pośrednich przyjęto na poziomie równym do poziomu w ropie naftowej obiekty.
(4) nd. Dane niedostępne dla TWG.
(-) Nie dotyczy.
Źródło: [kwestionariusze danych TWG]

Procesy i jednostki będące głównymi źródłami emisji

Głównymi źródłami emisji SO₂ są piece/kotły procesowe, instalacje odzysku siarki, regeneratory FCC, pochodnie, instalacje strippingu ścieków i konwencjonalne piece spopielenia gazu odlotowego, odkokowanie i kalcynacja koksu. Badanie CONCAWE 2006 przywołane już w niniejszej sekcji przedstawia średnią emisję SO_x z 67 przeanalizowanych rafinerii, co przedstawiono w Tabeli 3.7.

Tabela 3.7: Rozkład SO₂ wg jednostek będących głównymi źródłami emisji jako średnia z próby 67 rafinerii europejskich

SO ₂ emitowany przez:	Odsetek siarki pobranej przez rafinerię	Przybliżony odsetek emisji SO ₂ z rafinerii
Paliwo spalane w piecach/kotłach	1,8 %	48 %
Jednostki FCC	0,4 %	11 %
Jednostki odzysku siarki	0,6 %	16 %
Pochodnie	0,7 %	20 %
Inne	0,2 %	5 %
Razem:	3,7 %	100 %

W celu uzyskania danych szczegółowych, patrz podsumowanie danych zebranych w kwestionariuszach TWG dla 57 rafinerii europejskich w Tabeli 3.8. Pierwsza część tabeli dotyczy grupy obiektów bez jednostki FCC, a rafinerie z jednostką FCC przedstawiono w drugiej części tabeli (kolejna strona). Dane pokazują rozkład emisji SO₂ wg jednostek lub procesów będących głównymi źródłami emisji.

Tabela 3.8: Emisje SO₂ i jednostki będące głównymi źródłami emisji dla próby 57 rafinerii europejskich

Nr obiektu	Wsp. Nelskona	FCC? (tak=1)	Rok	Calc. SO ₂		Emisja S /wsad S		Piecze + kotły		CHP + samodzielne turbiny gazowe		FCC		SRU		Pocho		Inne	
				t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%
41	6,5	0	2008	49	0,3 %	5	10 %	nd.	-	-	-	36	73 %	8	16 %	0	0 %		
25	9,7	0	2007	812	0,5 %	568	70 %	-	-	-	-	244	30 %	0	0 %	0	0 %		
40	6,2	0	2008	162	0,6 %	158	98 %	0	0 %	-	-	4	2 %	0,02	0 %	0	0 %		
55	5,1	0	2008	250	0,7 %	111	44 %	nd.	-	-	-	142	57 %	nd.	-	0	0 %		
4	3,1	0	2008	386	0,8 %	76	20 %	0	0 %	-	-	0	0 %	310,2	80 %	0	0 %		
26	10,8	0	2008	3 101	1,1 %	2 639	85 %	289	9,3 %	-	-	5	0,2 %	169	5 %	0	0 %		
48	8,4	0	2007	3 000	1,7 %	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
56	12,4	0	2008	5 022	3,0 %	3 603	72 %	1 351	27 %	-	-	nd.	-	nd.	-	68	1 %		
33	4,6	0	2008	2 386	3,0 %	1 746	73 %	188	8 %	-	-	452	19 %	nd.	-	0	0 %		
2	11,2	0	2007	678	3,8 %	nd.	-	-	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
52	10,9	0	2008	2 199	4,7 %	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
44	1,6	0	2007	1 144	5,2 %	429	37 %	0	0 %	-	-	nd.	-	4,6	0 %	711	62 %		
3	5,7	0	2006	932	5,3 %	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
35	5,7	0	2008	5 228	7,0 %	3 980	76 %	2	0,04 %	-	-	278	5 %	870	17 %	98	2 %		
38	7,3	0	2008	13 002	7,4 %	9 737	75 %	80	0,62 %	-	-	2 006	15 %	1 179	9 %	0	0 %		
17	4,0	0	2008	997	10,2 %	866	87 %	49	4,9 %	-	-	0	0 %	82	8 %	0	0 %		
29	9,4	0	2007	9 789	13,9 %	9 637	98 %	nd.	-	-	-	0	0 %	0	0 %	0	0 %		
19	5,1	0	2008	981	nd.	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
23	8,4	0	2007	4 818	nd.	nd.	-	nd.	-	-	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
53	3,8	0	2008	675	nd.	50	7 %	0	0 %	-	-	575	85 %	50	7 %	0	0 %		
39	8,2	1	2008	346	0,2 %	38	11 %	0	0 %	68	20 %	102	29 %	138	40 %	0	0 %		
18	12,9	1	2007	1 331	0,8 %	304	23 %	0	0 %	42	3 %	941	71 %	0	0 %	39	3 %		
5	6,8	1	2008	1 424	2,0 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
6	13,5	1	2008	5 302	2,2 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
27	10,8	1	2006	16 653	2,5 %	8 337	50 %	32	0,19 %	2 630	16 %	312	2 %	4 955	30 %	388	2 %		
28	9,4	1	2008	9 668	2,6 %	152	2 %	8 424	87 %	251	3 %	841	9 %	0	0 %	0	0 %		
24	4,9	1	2007	2 195	2,7 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
22	7,2	1	2007	4 665	3,0 %	1 621	35 %	131	2,8 %	1 110	24 %	1 802	39 %	nd.	-	0	0 %		
49	5,7	1	2008	4 823	3,2 %	nd.	-	nd.	-	3 200	66 %	200	4 %	nd.	-	nd.	-		
37	9,5	1	2008	9 055	3,3 %	4 706	52 %	0	0 %	303	3 %	3 430	38 %	616	7 %	0	0 %		
21	13,1	1	2007	13 602	3,5 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
31	6,7	1	2008	11 847	3,7 %	5 098	43 %	143	1,2 %	896	8 %	5 710	48 %	nd.	-	0	0 %		
34	8,6	1	2007	16 008	3,8 %	11 587	72 %	0	0 %	2 137	13 %	2 283	14 %	0,2	0 %	0	0 %		
36	10,1	1	2008	6 801	4,1 %	3 470	51 %	241	3,5 %	941	14 %	2 018	30 %	nd.	-	131	2 %		
30	6,3	1	2007	11 138	4,4 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
50	10,5	1	2008	2 951	4,5 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
32	11,4	1	2008	5 347	4,5 %	4 193	78 %	3	0,06 %	708	13 %	340	6 %	103	2 %	0	0 %		
57	8,2	1	2008	8 402	4,6 %	2 781	33 %	0	0 %	2 243	27 %	2 142	25 %	244	3 %	993	12 %		
11	6,2	1	2008	7 263	4,9 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
9	6,6	1	2008	4 245	4,9 %	1 560	37 %	0	0 %	986	23 %	1 688	40 %	11	0 %	0	0 %		
20	12,9	1	2007	9 658	4,9 %	3 537	37 %	0	0 %	4 911	51 %	976	10 %	231	2 %	0	0 %		
14	9,3	1	2008	15 991	5,2 %	9 475	59 %	0	0 %	2 121	13 %	2 604	16 %	1 791	11 %	0	0 %		
7	6,4	1	2008	2 365	5,9 %	733	31 %	0	0 %	658	28 %	943	40 %	31	1 %	0	0 %		
42	12,0	1	2008	5 089	6,2 %	113	2 %	2	0,04 %	970	19 %	1 535	30 %	449	9 %	2 020	40 %		
16	8,7	1	2008	7 148	6,2 %	2 525	35 %	0	0 %	864	12 %	1 771	25 %	336	5 %	1 652	23 %		
10	6,8	1	2007	10 469	7,5 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
43	8,7	1	2008	17 979	7,9 %	9 218	51 %	194	1,1 %	3 779	21 %	4 632	26 %	156	1 %	0	0 %		
51	8,4	1	2007	2 210	8,4 %	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
46	6,2	1	2008	9 326	8,6 %	1 784	19 %	0	0 %	1 929	21 %	1 331	14 %	1 475	16 %	2 807	30 %		

Nr obiektu	Wsp. Nelsona	FCC? (tak=1)	Rok	Calc. SO ₂		Emisja S /wsad S (%)		Piecze + kotły		CHP + Samodzielne turbiny gazowe		FCC		SRU		Pochodnie		Inne	
				t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%	t/r	%
15	6.9	1	2007	3 239	10,8 %	1 328	41 %	0	0 %	543	17 %	582,9	18 %	32,4	1 %	753	23 %		
13	6.0	1	2008	5 499	11,2 %	1 591	29 %	0	0 %	602	11 %	1 527	28 %	167	3 %	1 611	29 %		
47	11.6	1	2008	9 365	11,6 %	3 061	33 %	0	0 %	1 712	18 %	1 096	12 %	20	0 %	3 477	37 %		
12	9.0	1	2008	8 151	13,4 %	5 903	72 %	0	0 %	1 652	20 %	421	5 %	166	2 %	9	0 %		
45	8.4	1	2008	11 230	18,9 %	6 874	61 %	0	0 %	3 595	32 %	760	7 %	0	0 %	0	0 %		
54	5.4	1	2007	729	nd.	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
1	6.2	1	2009	539	nd.	23	-	454	-	62	-	nd.	-	nd.	-	nd.	-		
58	10.2	1	2008	13 127	nd.	11 264	88 %	0,8	0,01 %	262		724	6 %	877	7 %	0	0 %		
Wartości:				57	-	57	51	39	39	35	35	27	25	38	38	33	33	39	39
Minimum:				-	-	49	0,2 %	5	2 %	0	0 %	42	3 %	0	0 %	0	0 %	0	0 %
5. percentyl:				-	-	327	0,6 %	49	7 %	0	0 %	64	3 %	0	0 %	0	0 %	0	0 %
Średnia:				-	-	4 832	5,1 %	4 050	49 %	318	4 %	1 451	20 %	1 170	23 %	438	9 %	378	7 %
95. percentyl:				-	-	15 994	12,5 %	9 890	89 %	608	15 %	3 724	47 %	3 610	71 %	1 601	34 %	2 099	37 %
Maksimum:				-	-	17 979	18,9 %	11 587	98 %	8 424	87 %	4 911	66 %	5 710	85 %	4 955	80 %	3 477	62 %
nd.: Dane niedostępne dla TWG.																			
(-) nie dotyczy.																			
Źródło: [kwestionariusz danych TWGI																			

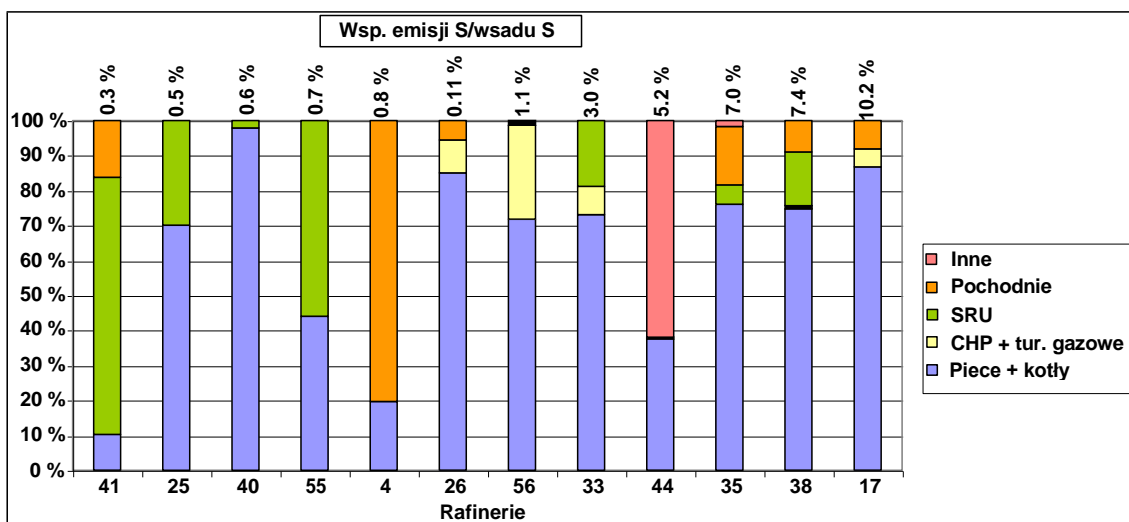
Jak przedstawiono na Rys. 3.12 i Rys. 3.13, nie wykryto żadnej graficznej korelacji dla pierwszej grupy obiektów (bez jednostki FCC), ani też dla drugiej grupy (z jednostką FCC) pomiędzy współczynnikiem siarki wyemitowanej/wsadem obliczonym dla rafinerii a wagą jednostek lub procesów będących głównymi źródłami emisji. W obu przypadkach głównymi źródłami emisji są piece i kotły, co potwierdza trend zobrazowany w Tabeli 3.7., w tym dodatkowo, jeżeli uwzględni się emisje z całego systemu energetycznego, w tym z potencjalnych jednostek CHP i samodzielnych turbin gazowych.

Dla wybranych rafinerii z jednostką FCC zaobserwowano, że instalacja ta generuje stabilną ilość emisji, najczęściej w granicach 15 – 30 % całkowitej emisji SO₂ z obiektu. Należy podkreślić istotną rolę odgrywaną przez źródła zakwalifikowane do kategorii “Inne”. Nawet jeśli ich średnia waga w ogólnej emisji z rafinerii europejskich jest niska (ok. 5 % wg Tabeli 3.7), reprezentują one najczęściej dużą część emisji SO₂ na poziomie rafinerii. Źródłami emisji są:

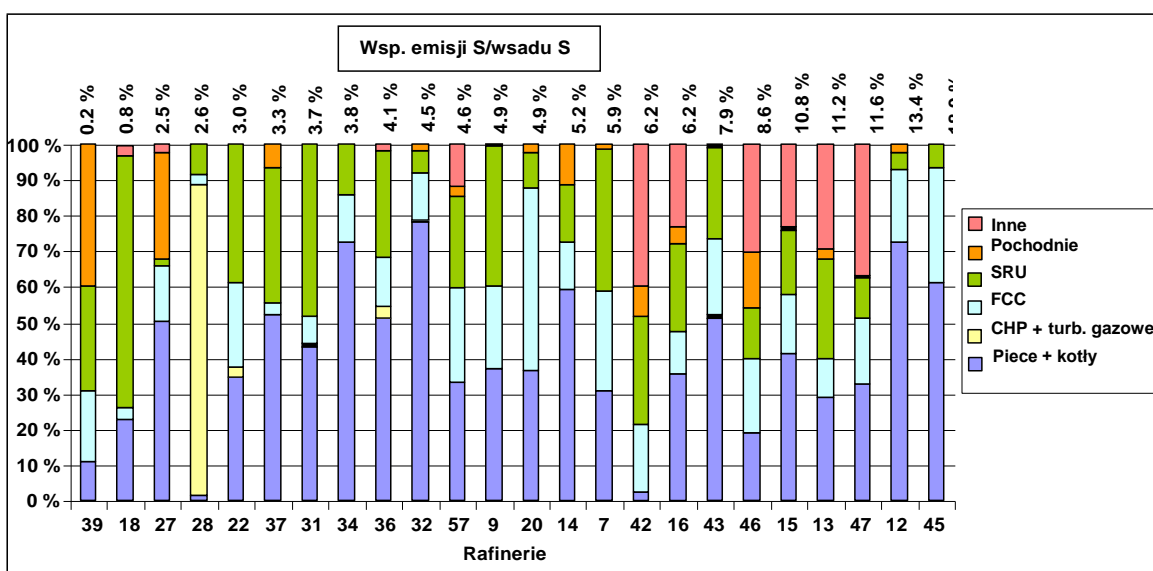
- spopielenie ze strippingu ścieków oraz niekondensowalnych gazów odlotowych, jeżeli nie są one recyklowane w systemie oczyszczania RFG;
- instalacje koksowania, jeśli obecne, a zwłaszcza kalcynacja koksu zielonego;
- pochodnie, których udział może być bardzo znaczący, zwłaszcza w przypadku rafinerii o warunkach eksploatacji innych niż normalne, np. w razie trudności technicznych lub rozruchu/wyłaczeń.

Wpływ zawartości siarki w ropie naftowej oraz ogólna konfiguracja rafinacyjna

Przegląd rozkładu emisji siarki w rafineriach europejskich w czasie przedstawiono w Tabeli 3.9. Tabela przedstawia również średni odsetek odzysku siarki w rafineriach Europy zachodniej, który wzrósł od ok. 10 % pod koniec lat siedemdziesiątych do ponad 45% obecnie. W tabeli pokazano również redukcje zawartości siarki w produktach ropopochodnych przeznaczonych do spalania (tzw. S w paliwach) sprzedawanych klientom. Można zauważyć, że redukcje te towarzyszą bezpośredniemu obniżeniu bezpośrednich emisji siarki w rafineriach od roku 1995.



Rys. 3.12: Waga procesów będących głównymi źródłami emisji SO₂ dla 12 rafinerii europejskich bez jednostki FCC jako funkcja współczynnika emisji S/wsadu S.



Rys. 3.13: Waga procesów będących głównymi źródłami emisji SO₂ dla 24 rafinerii europejskich z jednostką FCC jako funkcja współczynnika emisji S/wsadu S.

Tabela 3.9: Tendencje rozkładu siarki w rafineriach Europy Zachodniej (dane w kt/r)

Rok	1979	1982	1985	1989	1992	1995	1998	2002	2006
Wsad ropy ⁽¹⁾	680000	494000	479000	527000	624000	637000	635000	684000	696000
S w ropie % ⁽²⁾	1,45	1,28	0,98	1,10	1,06	1,03	0,97	0,91	0,91
S w ropi ⁽¹⁾	9860	6323	4694	5797	6615	6561	6159	6224	6334
S odzyskana % ⁽²⁾	10,4	17,5	23,2	30,5	26,9	36,1	39,4	47,6	45,0
S emitowana do powietrza %	9,0	12,2	11,2	9,1	7,9	8,6	7,2	5,5	3,7
S w paliwach % ⁽²⁾	90,7	75,7	73,3	58,3	50,9	40,0	37	29,8	32,5

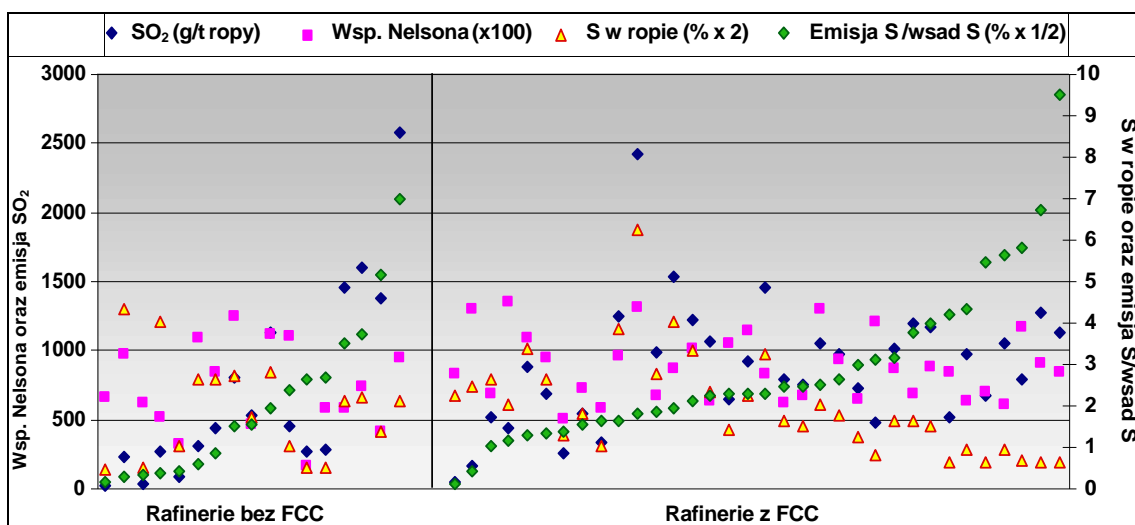
(1) Dla wszystkich państw europejskich OECD.

(2) Z próby rafinerii w rocznym badaniu CONCAWE.

Źródło: [152, CONCAWE 1998] [63, CONCAWE 2010]

Rys. 3.14 przedstawia, dla 51 rafinerii europejskich, interakcje pomiędzy różnymi parametrami dotyczącymi jakości ropy (% siarki), złożoności obiektu (pomierzonym za pomocą współczynnika Nelsona) oraz wielkości zaraportowanej emisji do ilości przetworzonego wsadu (SO₂ g/t) oraz

całkowitego wsadu siarki (wsp. % S wyemitowanej /wsadu). Dostępne dane przedstawiono dla dwóch grup obiektów wg obecności jednostki FCC (34 rafinerie) lub jej braku (17 rafinerii).



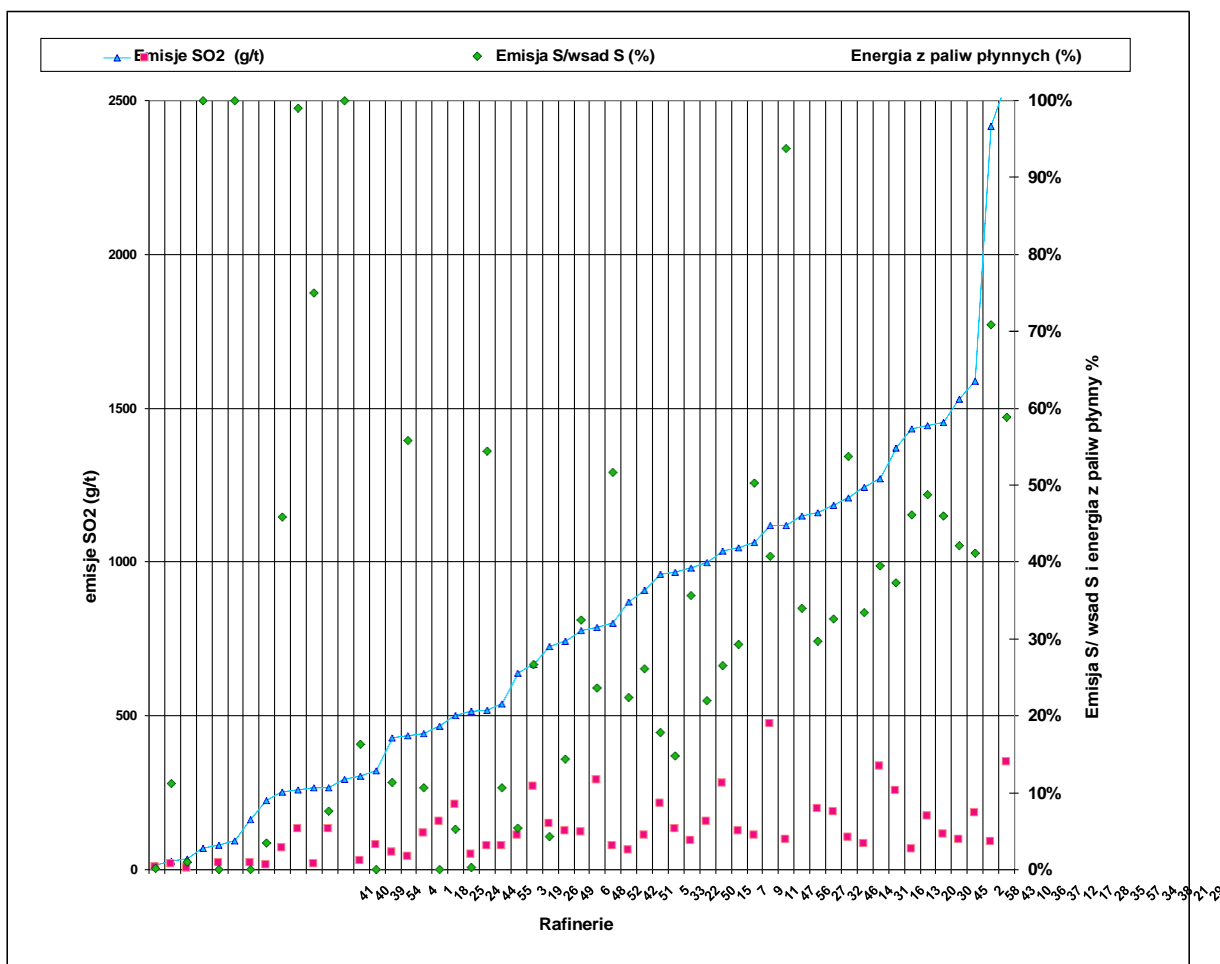
Rys. 3.14: Wpływ konfiguracji, złożoności i jakości ropy na emisje SO₂

Z powyższego rysunku można wyciągnąć kilka wniosków.

- Najwyższe emisje SO₂ nie zawsze są generowane przez najbardziej złożone rafinerie.
- Jak wspomniano na początku niniejszej sekcji, jednostki FCC generują ok. 11 % emisji SO₂ z rafinerii w Europie i stanowią średnio 20 % (do 66 %) emisji indywidualnych z rafinerii. Jednakże, jak pokazano na Rys. 3.14, rafinerie z jednostką FCC nie emitują więcej SO₂ niż rafinerie bez jednostki FCC.
- Kolejną istotną zmienną, kojarzoną zwykle z wyjaśnieniem charakteru emisji SO₂ z rafinerii, jest zawartość siarki w przetwarzanej ropie naftowej. Ponownie, z danych przedstawionych na Rys. 3.14 wynika, że, w ramach próby, rafinerie o podobnej zawartości siarki w przetwarzanej ropie naftowej mogą wykazywać wysokie różnice w indywidualnych emisjach. Wiele rafinerii o bardzo wysokich emisjach to te, które przetwarzają ropę o najwyższej jakości.

Wpływ mieszanki paliw rafineryjnych

Kolejnym parametrem, który może wywierać potencjalnie silny wpływ na emisje SO₂ z rafinerii jest współczynnik paliw gazowych (w tym ewentualne dostawy gazu ziemnego ze źródeł zewnętrznych) oraz reszkowych paliw płynnych dostarczanych do systemu energetycznego rafinerii. Jak wynika z Rys. 3.15, istnieje wyraźna korelacja pomiędzy wielkością emisji SO₂ i udziałem reszkowych olejów paliwowych w mieszance paliwowej, nawet jeżeli niektóre obiekty o bardzo wysokim udziale paliw płynnych charakteryzują się wysoką efektywnością w redukcji emisji SO₂.



Rys. 3.15: Wpływ paliw gazowych stosowanych w systemie energetycznym na emisje SO₂ w rafinerii

3.1.2.5 Emisje lotnych związków organicznych

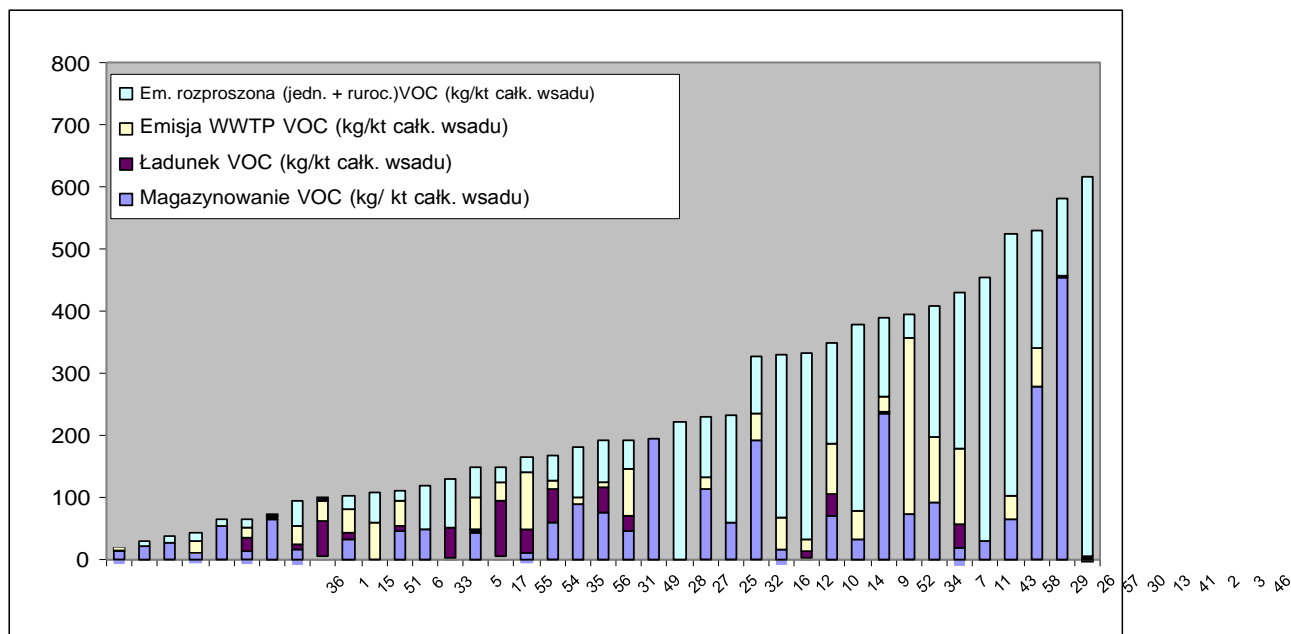
Lotne związki organiczne (VOC) to ogólny termin stosowany do wszystkich związków zawierających węgiel organiczny, parujących w temperaturze otoczenia i przyczyniający się do powstawania odorów, „smogu letniego” oraz, przy odpowiednim nasłonecznieniu, ozonu troposferycznego. Straty VOC można obliczyć różnymi metodami w oparciu o współczynniki emisji lub poprzez pomiar bezpośredni. Informacje szczegółowe na ten temat znajdują się w Sekcji 3.26.1.3 dotyczącej monitoringu VOC.

Głównymi źródłami VOC z rafinerii są emisje niezorganizowane z systemów rurowych, kanalizacji, zbiorników z dachem stałym (odpowietrzanie zbiornika), systemy załadunku i rozładunku oraz innych systemów magazynowania, obróbki i wydmuchu. Źródła emisji niezorganizowanych VOC, takie jak (pojedyncze) uszczelnienia pomp, kompresory, zawory i kołnierze oraz wycieki z rurociągów i urządzeń mogą stanowić znaczną część całkowitych emisji VOC. Większość rafinerii europejskich (od 5. do 95. percentyla w oparciu o 53 obiekty – dane zebrane przez TWG) emitują od 150 do 6500 ton VOC rocznie; powiązany przedział emisji indywidualnych wynosi od 50 do 1 000 ton VOC na mln ton całkowitego przetworzonego wsadu. Prawie wszystkie wyniki uzyskano za pomocą szacunkowych współczynników emisji. Wszystkie dostępne dane przedstawiono w Tabeli 3.10. Informacje szczegółowe na temat monitoringu emisji rozproszonych VOC, patrz Sekcja 3.26.1.3.

Tabela 3.10: Dane dotyczące VOC emitowanych przez próbę 53 rafinerii europejskich

Nr raf.	Wsp. Nelsona	Całk. VOC		NMVOC		Rozprosz. VOC		Benzen	
		t/r	g/t	t/r	g/t	t/r	g/t	kg/r	g/t
44	1,6	1 621	368	nd.	nd.	1 563	354	48 642	11.03
4	3,1	6 882	1 404	4 792	978	nd.	nd.	nd.	NA
17	4,0	282	387	nd.	nd.	nd.	nd.	3 585	4.92
33	4,6	nd.	nd.	1 170	254	nd.	nd.	nd.	NA
24	4,9	nd.	nd.	nd.	nd.	3 825	442	nd.	NA
19	5,1	2 825	841	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	NA
55	5,1	nd.	nd.	435	463	435	463	nd.	NA
54	5,4	nd.	nd.	6 161	571	nd.	nd.	nd.	NA
35	5,7	2 388	659	2 012	555	nd.	nd.	416	0.11
49	5,7	956	64	913	61	758	51	6 742	0.45
3	5,7	1 231	353	1 192	342	nd.	nd.	nd.	NA
13	6,0	nd.	nd.	1 176	222	nd.	nd.	31 710	5.98
40	6,2	nd.	nd.	3 000	529	3 000	529	34 000	6.00
1	6,2	nd.	nd.	503	55	nd.	nd.	nd.	NA
11	6,2	nd.	nd.	1 390	149	233	25	11 697	1.25
46	6,2	nd.	nd.	nd.	nd.	1 021	105	nd.	NA
30	6,3	nd.	nd.	2 103	200	2 040	194	41 130	3.92
7	6,4	513	157	nd.	nd.	nd.	nd.	12 983	3.97
41	6,5	1 071	272	nd.	nd.	905	230	14 000	3.55
9	6,6	1 077	188	795	139	94	16	14 649	2.56
31	6,7	nd.	nd.	806	67	nd.	nd.	6 490	0.54
5	6,8	nd.	nd.	nd.	nd.	923	nd.	nd.	NA
10	6,8	997	113	967	109	897	101	16 177	1.83
15	6,9	558	115	nd.	nd.	nd.	nd.	6 000	1.24
22	7,2	nd.	nd.	3 095	358	3 022	350	33 346	3.86
39	8,2	nd.	nd.	3 910	387	3 910	387	38 000	3.76
57	8,2	1 175	203	1 123	194	1 019	176	nd.	NA
45	8,4	4 300	428	4 270	425	4 100	408	40 000	3.98
23	8,4	nd.	nd.	2 900	nd.	nd.	nd.	24 008	NA
48	8,4	32 000	4 638	1 000	145	nd.	nd.	17 835	2.58
51	8,4	666	151	646	147	nd.	nd.	2 034	0.46
34	8,6	1 750	167	1 537	147	nd.	nd.	nd.	NA
16	8,7	nd.	nd.	768	107	nd.	nd.	nd.	NA
43	8,7	2 056	133	2 006	130	nd.	nd.	35 000	2.26
12	9,0	nd.	nd.	677	106	nd.	nd.	13 889	2.17
14	9,3	nd.	nd.	2 252	136	2 355	142	25 251	1.53
29	9,4	nd.	nd.	780	204	738	193	17 000	4.45
28	9,4	1 110	78	nd.	nd.	774	54	1 003	0.07
37	9,5	5 651	775	4 862	667	4 490	616	1 660	0.23
25	9,7	236	65	nd.	nd.	236	65	nd.	NA
36	10,1	152	27	151	27	nd.	nd.	nd.	NA
58	10,2	2 227	195	nd.	nd.	2 086	183	nd.	NA
50	10,5	2 552	552	2 376	514	2 271	492	4 216	0.91
27	10,8	3 070	160	2 757	144	207	11	10 000	0.52
26	10,8	2 103	206	2 082	204	1 958	192	43 752	4.29
52	10,9	807	162	783	157	nd.	nd.	9 600	1.92
2	11,2	151	249	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	NA
32	11,4	742	126	709	120	67	11	5 300	0.90
47	11,6	4 949	417	nd.	nd.	nd.	nd.	64 320	5.42
42	12,0	6 044	554	5 971	547	5 850	536	302 000	27.67
56	12,4	nd.	nd.	123	20	nd.	nd.	nd.	NA
20	12,9	nd.	nd.	3 655	395	nd.	nd.	32 894	3.56
21	13,1	3 326	591	nd.	nd.	3 288	584	nd.	NA
Wartości		32	32	38	37	28	27	34	33
5. percentyl		198	65	392	50	134	13	1 430	0,2
50. percentyl		1 426	205	1 291	194	1 292	193	15 413	2,6
95. percentyl		6 421	1 095	5 029	590	4 353	570	54 129	8,0

Rys. 3.16 opracowano w oparciu o dane z 39 rafinerii w próbie, dla których dostępne są informacje dotyczące pełnego rozkładu VOC (całkowite VOC lub NMVOC) z podziałem na procesy.



Rys. 3.16: Przedział i rozkład emisji VOC dla 39 rafinerii europejskich

Jak wynika z Rys. 3.16, największe emisje VOC na poziomie rafinerii to głównie emisje rozproszone (wycieki z jednostek i rurociągów) oraz emisje z magazynowania. Z najniższych emisji największe znaczenie ma oczyszczanie ścieków.

Niektóre przypadkowe wycieki mogą występować stale, np. przeciekające uszczelki pomp, zawory lub wycieki z rurociągów. Inne, jednorazowe, mogą wystąpić na skutek awarii urządzeń, przepełnienia zbiorników, pojazdów drogowych lub wagonów. Jak pokazano na Rys. 3.16 opracowanego na podstawie danych TWG z roku 2008, emisje rozproszone ze sprzętu procesowego to największe źródło emisji VOC emitowanych do powietrza w rafineriach, odpowiedzialnych za 50% emisji całkowitych. Emisje rozproszone obejmują emisję z takich urządzeń, jak zawory, uszczelki pomp i kompresorów, kołnierze, wentylatory i ujścia otwarte. Zawory odpowiadają za ok. 50 – 60 % emisji rozproszonych. Ponadto, istotna część emisji rozproszonych pochodzi z niewielu źródeł (np. mniej niż 1% zaworów w instalacji gazowej/pary może odpowiadać za ponad 70% emisji rozproszonych z rafinerii). Niektóre zawory są bardziej podatne na przecieki, np.:

- Często eksploatowane zawory, w tym kontrolne, mogą szybciej się zużywać i umożliwić emisję. Nowe, niskoemisyjne zawory kontrolne zapewniają jednak wystarczającą ochronę przed emisjami rozproszonymi.
- Zawory trzpieniowe (zawory nożowe, kuliste) wykazują wyższą tendencję do wycieków niż zawory zapadkowe, takie jak kulowe i czopowe.

Czynnikami mającymi wpływ na uwalnianie węglowodorów są projekt sprzętu, jakość systemu uszczelniającego, program konserwacji oraz właściwości substancji przesyłanych liniami. Niskiej jakości projekty (o dużych przedziałach tolerancji) oraz systemy uszczelniania (tj. zawory podatne na przepływy) i ograniczona konserwacja prowadzą do wyższych emisji. Emisje można oszacować za pomocą współczynników określonych w Tabeli 3.11.

Przykładowo, współczynniki emisji można oszacować za pomocą metody stratyfikowanej US EPA przedstawionej w Tabeli 3.15, z uwzględnieniem odchyłek od pomiarów krótkoterminowych.

Inne metody zastosowano do obliczenia emisji rozproszonych z rafinerii – metodę adsorpcji oraz metodę DIAL (patrz Sekcja 3.26).

Tabela 3.11: Współczynniki emisji zgodnie ze metodą stratyfikowaną US EPA oceny emisji rozproszonych

Źródło emisji	Współczynnik emisji w (g/(źródło)) dla pomierzonych wartości w ppm v/v w trzech przedziałach		
	0 – 1 000	1 001 – 10 000	>10 000
Przedział emisji (ppm v/v)			
Zawory ujęcia gazu i pary	0,14	1,65	45,1
Zawory cieczy o $V_p > 0,3$ kPa (ciecze lekkie)	0,28	9,63	85,2
Zawory cieczy o $V_p < 0,3$ kPa (ciecze ciężkie)	0,23	0,23	0,23
Pompy cieczy lekkich	1,98	33,5	437
Pompy cieczy ciężkich	3,80	92,6	389
Kompresory	11,32	264	1 608
Zawory bezpieczeństwa gazów	11,4	279	1 691
Kołnierze	0,02	8,75	37,5
Zawory otwarte	0,13	8,76	12,0
Źródło: [160, Janson 1999] [77, REF TWG 2010]			

3.1.2.6 Pozostałe emisje do powietrza

Pozostałe zanieczyszczenia obejmują tlenek węgla (piece procesowe/kotły, turbiny gazowe, regeneratory FCC, systemy pochodni, piece spielania, wentylacja chłodząca) i metan (magazynowanie i transport (załadunek), wentylacja chłodząca i wycieki). Hałas, H_2S , NH_3 , CS_2 , dioksyny i HF są również uwzględniane w określaniu emisji do powietrza z rafinerii.

Rtęć i związki arsenu są związkami lotnymi emitowanymi w pewnym zakresie z gazem czystym. Część tych związków reaguje z surowcami lub osadami na katalizatorach w reaktorach instalacji konwersji. Nakłada to konieczność stosowania powłok ochronnych do wychwytywania trucizn.

Pochodnie, kompresory, pompy, turbiny i chłodnice powietrza wymagają szczególnej uwagi jako źródła hałasu.

Zapachy w rafinerii pochodzą zwykle ze związków siarki, takich jak H_2S , merkaptany, ale także węglowodory (np. WWA). Głównym źródłem zapachów w rafineriach jest składowanie (np. ropy kwaśnej), produkcja asfaltów, odsalanie wody, ścieki, nieprzykryte flotatory, jednostki separacji ropy/wody/substancji stałych, oczyszczania biologicznego i pochodnie.

Tabela 3.12 przedstawia dane ilustrujące pracę rafinerii europejskich, pochodzące z kwestionariuszy dla 61 obiektów i dostarczonych przez TWG odpowiedzialną za ocenę bieżącego dokumentu.

Tabela 3.12: Przedziały emisji do powietrza różnych substancji emitowanych przez rafinerie europejskie

Substancja	Ładunek (g/t wsadu)		Wartości
	5. – 95. percentyl	50. percentyl	
Tlenek węgla	10 – 415	53	43
Amoniak	0,1 – 22	1,1	17
Siarkowodór	0,15 – 1,1	0,3	4
Kwas fluorowodorowy ⁽¹⁾	0,01 – 1,6	0,1	6
Benzen	0,18 – 8	2,5	33
BTEX	1 – 70	17	7
PAH-16	0,001 – 0,4	0,005	17
PCDD/F	nd.	nd.	
As	<0,001 – 0,014	0,002	28
Cd	<0,001 – 0,034	0,002	25
Cr	<0,001 – 0,18	0,007	29
Cu	<0,001 – 0,07	0,009	24
Hg	<0,0001 – 0,038	0,001	23
Mn ⁽¹⁾	0,002 – 0,007	0,004	3
Ni	0,002 – 1,3	0,16	37
Pb	0,001 – 0,1	0,009	27
Se ⁽¹⁾	0,002 – 0,007	0,004	3
V	0,001 – 1,1	0,15	23
Zn	0,001 – 0,62	0,04	33
Metale ⁽²⁾	0,01 – 3,4	0,38	⁽²⁾

(1) Dla tych parametrów podane są wyłącznie wartości minimalne, maksymalne i średnie z uwagi na ograniczoną ilość dostępnych wartości.
(2) Suma danych procentylnych dla poszczególnych metali: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn.

3.1.2.7 Określenie pełnej lub częściowej emisji do powietrza z rafinerii za pomocą „bańki”

Podejście „bańki” do oceny i monitoringu emisji do powietrza z rafinerii

W kontekście niniejszego dokumentu referencyjnego BAT oraz do celów określenia pełnej lub częściowej emisji z rafinerii, obliczenia z użyciem „bańki” należy zawsze opierać o stężenie i zakładane przedziały emisji ze wszystkich instalacji, do których stosowane są BAT. Metoda powinna uwzględniać następujące elementy (niezależnie od kolejności):

1. Szczegółowa identyfikacja i mapowanie geograficzne wszystkich uwzględnianych źródeł;
2. Określenie udziału wolumetrycznego gazów odlotowych z uwzględnianych źródeł;
3. Określenie udziału masowego z uwzględnianych źródeł;
4. Określenie schematu monitoringu w metodzie „bańki”.

Wyliczenia szczegółowe i informacje dodatkowe dotyczące każdego z ww. etapów przedstawiono w Załączniku 8.6. Dane szczegółowe dotyczące podejścia znajdują się w Sekcji 4.15.5.

W podejściu opartym o dostępne dane pochodzące z kwestionariuszy TWG, całkowita wartość emisji jednej substancji uwalnianej ze wszystkich źródeł na obiekcie może być wyrażona jako pojedyncza wartość.

Rzeczywiste emisje NO_x z rafinerii europejskich: przykłady z użyciem „bańki”

Dane dotyczące NO_x z rafinerii zgromadzone przez TWG zostały przedstawione w Tabeli 3.13. Dane zostały przetworzone w celu obliczenia średniego rocznego stężenia równoważnego NO_x w sumie gazów odlotowych emitowanych z czterech rodzajów instalacji. Obliczenia te oparto o rzeczywiste wielkości emisji zaraportowane na rok 2007 lub 2008. Dla obiektów przedstawiono dwa przykłady emisji wyrażone za pomocą „bańki”, odnoszące się do Rys. 3.17 i Rys. 3.18.

W pierwszym przypadku, jak pokazano na Rys. 3.17, odnoszącym się do kolumny (e) w Tabeli 3.13, zastosowano wszystkie źródła emisji, w tym:

- piece i kotły
- jednostki CHP i turbiny gazowe
- jednostki FCC
- instalacje odzysku siarki.

Dla próby 25 obiektów, w tym 7 bez instalacji FCC i 18 z instalacją FCC, dostępne były dane dotyczące skład masowego i wolumetrycznego dla wszystkich czterech kategorii źródeł; Rys. 3.17 przedstawia przedział uzyskanych stężeń równoważnych. Jednostka, dla której dostępna była najmniejsza ilość danych, w szczególności w odniesieniu do udziału wolumetrycznego, to SRU. Jest to główna przyczyna ograniczonych danych źródłowych pochodzących z próby.

W drugim przypadku, zilustrowanym na Rys. 3.18, nie uwzględniono niewielkiego udziału NO_x z instalacji odzysku siarki. Uwzględniono następujące źródła:

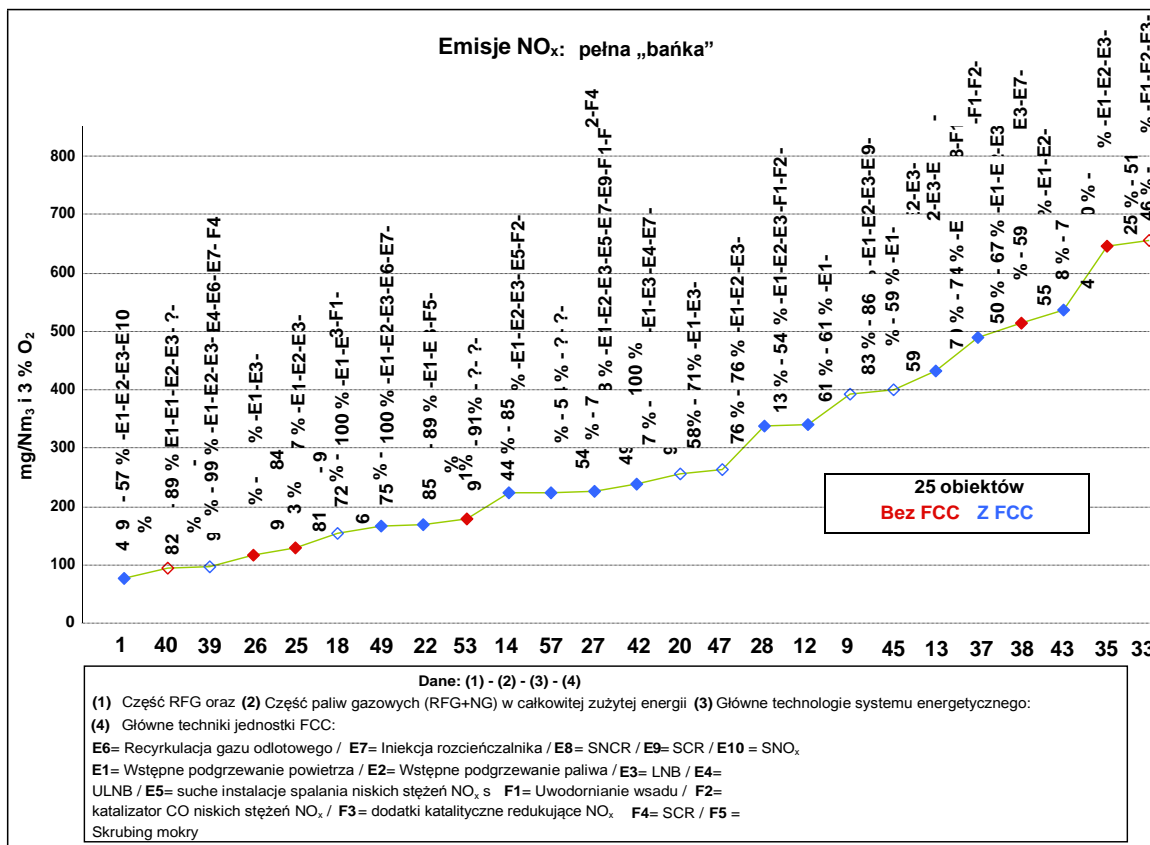
- piece i kotły
- jednostki CHP i turbiny gazowe
- jednostki FCC.

Dla próby 30 obiektów, w tym 10 bez instalacji FCC i 20 z instalacją FCC, dostępne były dane dotyczące skład masowego i wolumetrycznego dla wszystkich trzech kategorii źródeł. Wyniki uzyskane dla całej grupy rafinerii były bardzo zbliżone do tych otrzymanych w pierwszym przypadku.

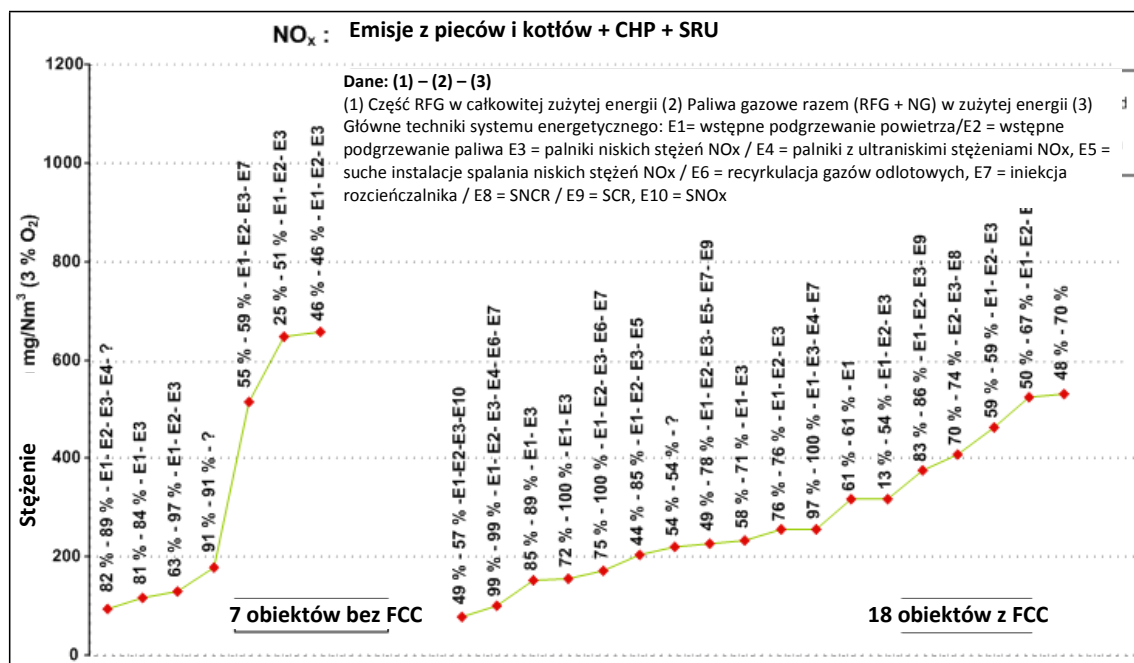
W obu przypadkach, co przedstawiono na Rys. 3.17 i Rys. 3.18, pokazano informacje zbiorcze dla każdej rafinerii dotyczące RFG oraz potencjalnego dodatkowego źródła gazu ziemnego w mieszance energetycznej, a także główne techniki redukcji NO_x zastosowane w jednostce FCC oraz systemie energetycznym.

Tabela 3.13: Stężenia równoważne emisji NO_x dla próby rafinerii europejskich

Kwestionariusz	Konfiguracja z FCC?	Emisja NO _x	Piecze + kotły		CHP + turbiny gazowe		FCC		SRU		CP (a) uzyskane metodą banki	CP+CHP (b) uzyskane metodą banki	CP+CHP+SRU (c) uzyskane metodą	FCC (d) uzyskane metodą banki	Wszystkie dane uzysk. metodą banki (e)
			t/r	GNm ³ /r	t/r	GNm ³ /r	t/r	GNm ³ /r	t/r	GNm ³ /r	mg/Nm ³ w 3 % O ₂				
40	0	59	328	3,48	0	0,00	-	-	7,7	0,09	94	94	94	-	94
53	0	69	375	2,09	0	0,00	-	-	3	0,02	179	179	179	-	179
25	0	81	270	2,16	0	0,00	-	-	24,2	0,10	125	125	130	-	130
26	0	89	536	6,15	366	1,51	-	-	1,66	0,06	87	118	117	-	117
44	0	108	389	0,88	0	0,00	-	-	ND.	ND.	442	442	ND.	-	NA
56	0	210	824	2,64	431	0,98	-	-	ND.	ND.	312	347	ND.	-	NA
33	0	374	887	1,73	814	0,86	-	-	24	0,03	512	655	656	-	656
38	0	392	2316	4,73	870	1,32	-	-	ND.	0,16	490	527	513	-	513
35	0	424	927	1,75	609	0,27	-	-	0,00	0,35	529	757	645	-	645
8	0	500	476	2,20	0	0,00	-	-	ND.	ND.	216	216	ND.	-	NA
39	1	68	620	6,03	0	0,00	48	0,73	0	0,19	103	103	100	66	96
1(f)	1	92	221	3,03	454	5,61	88	0,76	ND.	ND.	73	78	78	116	78
49	1	93	760	5,60	300	0,60	300	2,00	20	0,08	136	171	172	150	167
18	1	138	959	6,20	0	0,00	127	0,84	20,7	0,11	155	155	155	151	155
46	1	173	1322	4,00	101	0,66	187	1,70	ND.	ND.	331	305	ND.	110	NA
47	1	217	2002	7,81	0	0,00	575	1,98	0	0,02	256	256	256	290	263
14	1	231	2554	10,12	661	5,55	540	0,94	34	0,37	252	205	203	574	223
22	1	237	1052	4,25	498	5,95	481	1,74	17,4	0,14	247	152	151	276	169
9	1	248	557	2,26	532	0,60	324	0,70	0	0,03	246	380	376	467	394
42	1	249	1056	4,74	154	0,56	178	1,13	21	0,06	223	255	256	158	238
32	1	254	783	3,13	410	1,15	265	0,71	ND.	ND.	250	279	ND.	373	NA
27	1	259	3608	11,91	920	7,58	357	1,43	14	0,65	303	232	226	250	227
57	1	266	1261	5,61	0	0,00	229	0,90	13	0,17	225	225	220	254	225
7	1	301	742	1,54	43	ND.	177	0,38	22	0,05	482	ND.	ND.	466	NA
20	1	318	1589	6,40	607	3,10	706	1,90	40	0,10	248	231	233	372	256
12	1	339	1608	5,03	0	0,00	561	1,31	0	0,05	320	320	317	428	339
43	1	375	3339	7,20	1068	1,00	1396	2,51	0	0,10	464	537	531	556	537
36	1	394	1304	8,24	644	2,62	252	1,40	0	ND.	158	179	ND.	180	NA
13	1	406	1419	3,39	0	0,00	618	1,24	0	0,08	418	418	408	497	431
28	1	431	968	5,45	4523	11,58	626	0,85	30	0,34	177	322	318	735	337
45	1	453	1340	3,68	2080	3,71	1125	3,95	10	0,05	364	463	461	285	400
37	1	575	1728	4,85	1792	1,79	381	1,25	1,2	0,08	356	530	524	305	489
Wartości		32	32	32	32	31	22	22	25	26	32	31	25	22	25
Średnia		263	1191	5	559	1,84	434	1,38	12	0	274	299	293	321	294
Minimum		59	221	0,88	0	0,00	48	0,38	0	0,00	73	78	78	66	78
5. percentyl		69	302	1,65	0	0,00	127	0,70	0	0,02	91	99	95	110	94
50. percentyl		252	964	4,49	366	0,63	357	1,25	10	0,09	249	255	233	288	238
95. percentyl		474	2907	9,09	1922	6,77	1125	2,51	33	0,37	499	596	622	574	624
Maksimum		575	3608	11,91	4523	11,58	1396	3,95	40	0,65	529	757	656	735	656
<i>(a) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze i kotły.</i>															
<i>(b) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze, kotły, jednostki CHP i samodzielne turbiny gazowe, jeśli obecne.</i>															
<i>(c) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze, kotły, jednostki CHP i samodzielne turbiny gazowe, jeśli obecne oraz SRU.</i>															
<i>(d) Stężenie równoważne dla samych jednostek FCC.</i>															
<i>(e) Stężenie równoważne dla sumy (c) oraz gazów odlotowych wyemitowanych z jednostek FCC, jeśli obecne.</i>															
<i>(f) Uwaga.: Dane z obiektu 1 dostępne dla emisji z 2009 r. – gaz odlotowy z SRU obrabiany w SNO_x w instalacji CHP.</i>															
Uwaga: Nd. – Dane niedostępne dla TWG.															
Źródło: [kwestionariusze danych TWG]															



Rys. 3.17: Stężenie równoważne emisji NO_x z całego systemu energetycznego, jednostek FCC i SRU 25 rafinerii europejskich



Rys. 3.18: Stężenie równoważne emisji NO_x z całego systemu energetycznego oraz jednostek FCC 30 rafinerii europejskich

Rzeczywiste stężenia SO₂ emitowane z rafinerii europejskich: przykład oparty o podejście „bańki”

Podobnie jak w przypadku emisji NO_x, dane dotyczące SO₂ dla poszczególnych rafinerii zebrane przez TWG zostały przedstawione w Tabeli 3.14. Dane te zostały przetworzone w celu obliczenia średniego rocznego stężenia równoważnego SO₂ w sumie gazów odlotowych

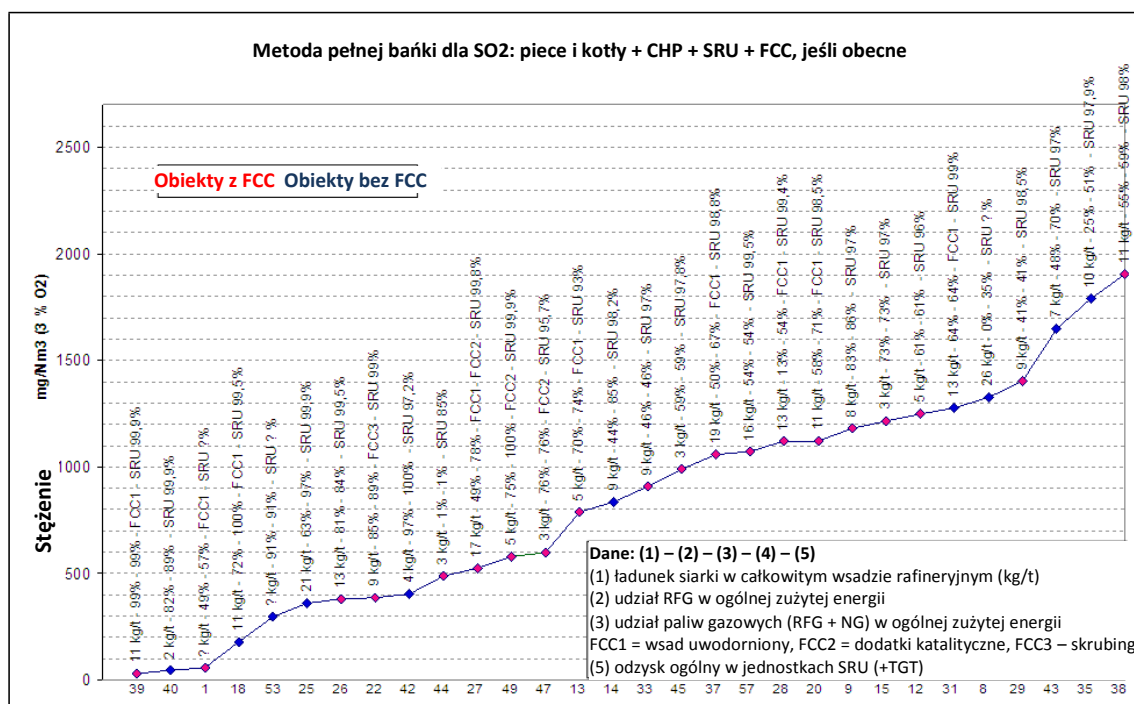
emitowanych przez 4 kategorie jednostek. Obliczenia oparto o rzeczywiste poziomy emisji zaraportowane na rok 2007 lub 2008.

Przykład poziomów emisji obliczonych metodą „bańki” przedstawiono na Rys. 3.19, odnoszącym się do kolumny (e) w Tabeli 3.14, w której zastosowano wszystkie źródła emisji, w tym:

- piece i kotły
- jednostki CHP i turbiny gazowe
- jednostki FCC
- instalacje odzysku siarki.

Dla próby 29 obiektów, w tym 10 bez instalacji FCC i 19 z instalacją FCC, dostępne były dane dotyczące skład masowego i wolumetrycznego dla wszystkich czterech kategorii źródeł; Rys. 3.19 przedstawia przedział uzyskanych stężeń równoważnych. Jednostka, dla której dostępna była najmniejsza ilość danych, w szczególności w odniesieniu do udziału wolumetrycznego, to SRU. Jest to główna przyczyna ograniczonych danych źródłowych pochodzących z próby.

Na Rys. 3.19 pokazano informacje zbiorcze dla każdej rafinerii dotyczące RFG oraz potencjalnego dodatkowego źródła gazu ziemnego w mieszance energetycznej, a także główne techniki redukcji NO_x zastosowane w jednostce FCC oraz systemie energetycznym.



Rys. 3.19: Stężenie równoważne emisji SO₂ z całego systemu energetycznego oraz jednostek FCC i SRU 30 rafinerii europejskich

Tabela 3.14: Stężenia równoważne emisji SO₂ dla próby rafinerii europejskich

Kwestionariusz	Konfiguracja z FCC?	Piecze i kotły		CHP i turbiny gazowe		FCC		SRU		CP (a) uzyskane metodą baniki	CP+CHP (b) uzysk. metodą baniki	CP+CHP+SRU(c) uzysk. met. u. m. baniki	CP+CHP+SRU+ FCC, jeśli obecne (d)	CP+CHP u. m. baniki wzbogacone SRU (e)	CP+CHP+FCC u. m. baniki, wzbogacone SRU
		tak=1	SO ₂ (t)	GNm ³ /r	SO ₂ (t)	GNm ³ /r	SO ₂ (t)	GNm ³ /r	SO ₂ (t)						
53	0	50	2,09	0	0,00	-	-	575	0,02	24	24	296	296	299	299
40	0	158	3,48	0	0,00	-	-	4	0,09	46	46	45	45	47	47
25	0	568	2,16	0	0,00	-	-	244	0,10	263	263	360	360	376	376
26	0	2 639	6,15	289	1,51	-	-	5	0,06	429	382	380	380	383	383
44	0	429	0,88	0	0,00	-	-	nd.	nd.	487	487	487	487	487	487
33	0	1 746	1,73	188	0,86	-	-	452	0,03	1 007	745	908	908	919	919
8	0	2 918	2,20	0	0,00	-	-	nd.	nd.	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326
56	0	3 603	2,64	1 351	0,98	-	-	nd.	nd.	1 365	1 369	nd.	nd.	nd.	NA
29	0	9 637	6,86	nd.	nd.	-	-	0	0,003	1 405	1 405	1 404	1 404	1 405	1 405
38	0	9 737	4,73	80	1,32	-	-	2 006	0,16	2 059	1 623	1 905	1 905	1 954	1 954
35	0	3 980	1,75	2	0,27	-	-	278	0,35	2 269	1 963	1 790	1 790	2 100	2 100
39	1	38	6,03	0	0,00	68	0,73	102	0,19	6	6	23	30	23	31
1	1	23	3,03	454	5,61	62	0,76	nd.	nd.	8	55	55	57	55	57
42	1	113	4,74	154	0,56	970	1,13	1 535	0,06	24	22	308	404	311	407
28	1	258	5,45	18 044	11,58	640	0,85	1 498	0,34	47	1 075	1 140	1 122	1 163	1 143
18	1	304	6,20	0	0,00	42	0,84	941	0,11	49	49	197	180	201	183
49	1	1 400	5,60	nd.	0,60	3 200	2,00	200	0,08	250	226	255	580	258	585
45	1	1 110	3,68	5 800	3,71	3 600	3,95	760	0,05	302	935	1 031	989	1 038	994
22	1	1 621	4,25	131	5,95	1 110	1,74	1 802	0,14	381	172	344	386	348	391
47	1	3 061	7,81	0	0,00	1 712	1,98	1 096	0,02	392	392	531	598	532	599
36	1	3 470	8,24	241	2,62	941	1,40	2 018	nd.	421	342	nd.	nd.	528	544
46	1	1 784	4,00	0	0,66	1 929	1,70	1 331	nd.	446	383	nd.	nd.	668	793
13	1	1 591	3,39	0	0,00	602	1,24	1 527	0,08	469	469	897	788	919	802
7	1	733	1,54	0	nd.	658	0,38	943	0,05	476	nd.	nd.	nd.	nd.	NA
57	1	2 781	5,61	0	0,00	2 243	0,90	2 142	0,17	496	496	852	1 072	878	1 100
20	1	3 537	6,40	2	3,10	4 911	1,90	976	0,10	553	553	694	1 122	705	1 135
9	1	1 560	2,26	0	0,06	986	0,70	1 688	0,03	689	545	1 124	1 181	1 136	1 191
27	1	8 337	11,91	32	7,58	2 630	1,43	312	0,65	700	429	431	524	445	541
31	1	5 098	6,07	143	1,87	896	1,09	5 710	0,23	839	659	1 338	1 278	1 378	1 311
14	1	9 475	10,12	0	5,55	2 121	0,94	2 604	0,37	936	605	753	836	771	855
37	1	4 706	4,85	0	1,79	303	1,25	3 430	0,08	970	708	1 210	1 058	1 225	1 069
12	1	5 903	5,03	0	0,00	1 652	1,31	421	0,05	1 174	1 174	1 245	1 248	1 257	1 258
43	1	9 218	7,20	194	1,00	3 779	2,51	4 632	0,10	1 280	1 148	1 692	1 649	1 713	1 664
32	1	4 193	3,13	3	1,15	708	0,71	340	nd.	1 340	980	nd.	nd.	1 060	1 051
15	1	1 328	0,75	0	0,00	543	1,21	583	0,06	1 760	1 760	2 351	1 215	2 533	1 251
Wartości		35	35	32	32	24	24	33	30	35	34	30	20 ⁽¹⁾	33	23 ⁽¹⁾
Średnia		3 060	4,63	842	1,81	1 513	1,36	1 217	0,13	705	671	846	816 ⁽¹⁾	862	824 ⁽¹⁾
Wart. min.		23	0,75	0	0,00	42	0,38	0	0,00	6	6	23	30 ⁽¹⁾	23	31 ⁽¹⁾
5. percentyl		46	1,34	0	0,00	63	0,70	0	0,00	19	23	50	56 ⁽¹⁾	52	70 ⁽¹⁾
50. percentyl		1 784	4,73	0	0,76	978	1,23	941	0,08	487	521	802	913 ⁽¹⁾	771	855 ⁽¹⁾
95 percentyl		9 524	8,80	3 553	6,68	3 752	2,43	3 911	0,36	1 850	1 671	1 853	1 296 ⁽¹⁾	2 013	1 306 ⁽¹⁾
Wart. maks.		9 737	11,91	18 044	11,58	4 911	3,95	5 710	0,65	2 269	1 963	2 351	1 649 ⁽¹⁾	2 533	1 664 ⁽¹⁾
(a) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze i kotły.															
(b) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze, kotły, jednostki CHP i samodzielne turbiny gazowe, jeśli obecne.															
(c) Stężenie równoważne obliczone dla gazów odlotowych wyemitowanych przez wszystkie piecze, kotły, jednostki CHP i samodzielne turbiny gazowe, jeśli obecne oraz SRU.															
(d) Stężenie równoważne dla sumy © oraz gazów odlotowych emitowanych przez jednostki FCC, jeśli obecne.															
(e) Stężenie równoważne obliczone dla (c) i (d), ale bez udziału wolumetrycznego z SRU.															
(f) Uwaga: Dane z obiektu 1 dostępne dla emisji z 2009 r. – gaz odlotowy z SRU obrabiany w SNO _x w instalacji CHP.															
Uwaga: Nd. – Dane niedostępne dla TWG.															
Źródło: [kwestionariusze danych TWG].															

Gazy odlotowe emitowane przez SRU charakteryzują się zwykle wysokim stężeniem i stanowią, an poziomie obiektu, niewielki udział wolumetryczny, rzadko mierzony, a często szacowany, ze znacznym progiem niepewności. Alternatywnie – co odpowiada Kolumnie (f) w Tabeli 3.14 – ten niewielki udział wolumetryczny można pominąć. Stężenie równoważne byłoby zatem obliczane z wykorzystaniem udziałów masowych z czterech ww. kategorii źródeł i dzielone na udziały wolumetryczne pochodzące z:

- pieców i kotłów
- jednostek CHP i turbin gazowych
- jednostek FCC.

W tej opcji, dostępne dane niezbędne do obliczeń pochodzą z szerszej próby 32 obiektów, z których 10 to obiekty bez jednostek FCC, a 22 to rafinerie z jednostkami FCC. Stężenia równoważne uzyskane dla całej grupy rafinerii są, średnio, nieco wyższe od tych otrzymanych w pierwszym przypadku, z uwagi na sztuczne “wzbogacenie” związane z obniżeniem ogólnej objętości gazów odlotowych.

3.1.3 Emisje do wód

Ścieki składają się z wody chłodzącej, procesowej, ścieków sanitarnych i wód deszczowych. Ilość wytworzonych ścieków i ich charakterystyka zależy od konfiguracji procesu. Różnice wynikają z czasu, rodzaju rafinerii, złożoności rafinerii, różnorodności wsadu, integracji z instalacjami petrochemicznymi, technikami, itp.

Ścieki są najczęściej oczyszczane w oczyszczalniach na miejscu, a czasem w zewnętrznych oczyszczalniach ścieków (WWTP – OŚ). W zależności od pochodzenia ścieków, mogą one zawierać takie zanieczyszczenia, jak węglowodory, substancje nieorganiczne, metale i sole o potencjalnym negatywnym wpływie na środowisko. Prawie wszystkie procesy rafineryjne posiadają instalację wtrysku pary ułatwiającą procesy destylacji lub separacji. Prowadzi to do produkcji wody kwaśnej (zawierającej amoniak, siarkowodor i węglowodory). Woda kwaśna wymaga strippingu przed dalszym oczyszczeniem lub ponownym użyciem jako woda do splukiwania. Jeżeli na etapie wstępnego oczyszczania wytwarzane są gazy odlotowe, należy je odpowiednio przekierować i oczyścić przed ponownym użyciem (patrz Sekcja 4.24.2).

W zależności od przeważających warunków klimatycznych i lokalizacyjnych, wody deszczowe mogą stanowić istotne źródło ścieków w rafineriach. Wymagają one oczyszczenia po kontakcie z powierzchniami zanieczyszczonymi ropą („spływ wody powierzchniowej”).

Wpływ wód deszczowych na ilość i jakość ścieków oraz problemy ze zrzutem ścieków do wód słodkich lub słonych należy poddać starannym analizom. Ponadto, uwagi i kontroli jakości przed podjęciem decyzji o oczyszczaniu, zrzucie bezpośrednim oraz/lub potencjalnym ponownym wykorzystaniu wymagają ścieki sanitarne i wody pożarowe.

Parametry jakościowe ścieków analizowane pod kątem rafinacji obejmują pH, zawiesinę ogólną (TSS), całkowity węgiel organiczny (TOC) lub COD, azot całkowity oraz jego formy (azot organiczny R-NH₂, amoniak NH₄⁺, zredukowany lub NTK Kjeldahla, azotyn NO₂, azotan NO₃), fosfor całkowity, BOD, całkowitą zawartość węglowodorów w benzynie (TPH), związki aromatyczne (BTEX), fenole, WWA, metale i temperaturę. W oparciu o dane (patrz Sekcja 3.1.1.2), na tonę wsadu zużywa się średnio 5 – 6 m³ ścieków (woda procesowa, chłodząca i sanitarna). Wartość ta zależy w dużej mierze od rodzaju systemu chłodzenia w rafinerii, a także stopnia odzysku wody. Woda z procesów stanowi ok. 0,1 – 1,6 m³/t wsadu (patrz Sekcja 3.24).

Zrzut ww. substancji zależy od „procesowych” środków zapobiegawczych (znajomości strumieni, redukcji u źródła, dobrego utrzymania, ponownego wykorzystania) oraz obecności i norm technicznych instalacji oczyszczania ścieków. Standardowe parametry ścieków/substancji zanieczyszczających w procesach rafineryjnych, przed oczyszczaniem, przedstawiono w Tabeli 3.15.

Tabela 3.15: Reprezentatywne stężenia substancji zanieczyszczających w ściekach rafineryjnych przed oczyszczaniem

Źródło	Ropa	H ₂ S (RSH)	NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Fenole	BOD COD TOC	CN ⁻ (CNS ⁻)	TSS
jedn. destylacji	XX	XX	XX	X	XX	-	XX
uwodornianie	XX	XX(X)	XX(X)	-	X(X)	-	-
kraking lekki kraking	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
katalityczny	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
hydrokraking	XX	XXX	XXX	-	X	-	-
olej smarny	XX	X	X	-	XX	-	-
zużyta soda kaustyczna	XX	XX	-	XXX	XXX	X	X
woda balastowa	X	-	-	X	X	X	X
wody deszczowe	-(X)	-	-	-	X	-	-
sanitarne/komunalne	-	-	X	-	X	-	XX
<i>Klucz:</i> X = <50 mg/l XX = 50 – 500 mg/l XXX = >500 mg/l							
<i>Źródło:</i> [166, CONCAWE 1999]							

Tabela 3.16 podsumowuje średni roczny przedział ilości ścieków z rafinerii europejskich. Większość danych zebrano w latach 2009 – 2010 Techniczna Grupa Robocza na potrzeby oceny niniejszego dokumentu dla próby 44 obiektów, z których wszystkie posiadały dedykowaną oczyszczalnię ścieków (WWTP – OŚ). Dane odzwierciedlają roczny okres emisji ciągłej w latach 2006 – 2008.

Szczegóły dotyczące różnych etapów oczyszczania w rafineriach przedstawiono w Sekcji 4.24.

Bardziej szczegółowe dane dotyczące głównych parametrów stosowanych do charakterystyki związków organicznych i azotu przedstawiono w Tabeli 3.17 i Tabeli 3.18. Rzeczywisty zakres i forma rozkładu średnich rocznych stężeń oraz ich ewentualne korelacje z powiązаныmi emisjami przedstawiono na Rys. 3.20 - TOC, COD, BOD₅, TSS i Azotu Całkowitego (TN). Te szczegółowe pozycje liczbowe dotyczą wyłącznie danych odnoszących się do rafinerii, w których ścieki są oczyszczane w pojedynczej, dedykowanej oczyszczalni.

Ilość zrucanej ropy wyraża się zwykle w gramach Całkowitej Zawartości Węglowodorów (THC) na tonę wsadu. Wg CONCAWE, prawie 90% rafinerii europejskich spełnia normy Komisji z Oslo/Komisji Paryskiej 3 gram THC/t wsadu rafineryjnego już od wczesnych lat dziewięćdziesiątych.

Tabela 3.16: Standardowy roczny średni skład i ładunek ścieków rafineryjnych

Parametr	Skład po wstępnym oczyszczeniu w API, CPI i SWS		Roczny skład ścieków kierowanych do OŚ		Ładunek (g/t wsadu)		Nr (2)	
	Średnia	Maks.	Min. – Maks.					
pH (jedn. pH)	7	10	6 – 9					
Temperatura (°C)	25	45	10 – 35					
			5. – 95. percentyl	50. percentyl	5. 95 - percentyl	50. percentyl		
Stężenie w mg/l	TOC	100	250	4 – 50	14	1 – 15	5,5	22
	COD	300 – 500	1 000	19 – 125	66	9 – 85	27,2	38
	BOD ₅	80 – 150	300	2 – 30	10	0,5 – 25	4,4	31
	HOI (3)	40 – 50	100	0,05 – 6,3	1,5	0,1 – 3	0,4	15
	HOI (4)	nd.	nd.	0,3 – 5	1,2	0,03 - 10	0,6	11
	TSS	20 – 60	200	4 – 35	15	1 – 30	6,3	37
	AOX (1)	nd.	nd.	0 – 6	0,2	0 – 0,5	0,06	14
	Azot amoniakalny	12 – 15	30	0,3 – 15	2,7	0,1 – 10	1,2	19
	Azot azotynowy	nd.	nd.	0,03 – 1,5	0,2	0,05 – 0,7	0,1	13
	Azot azotanowy	nd.	nd.	0,4 – 12	1,7	0,2 – 3	1,4	15
	Azot Kjeldahla	25	50	2 – 20	5,4	1 – 6	2,3	13
	Azot całkowity	25	50	3 – 22	8	1 – 20	4	38
	Fosforany	5	20	0,1 – 1,5	0,3	0,05 - 1	0,13	7
	Fosfor całkowity	nd.	nd.	0,05 – 4	0,6	0,05 – 2	0,3	26
	Związki anionowe	nd.	nd.	0,2 – 0,3	0,25	0,1 – 0,2	0,15	2
	Cyjanek (1)	0 – 3	5	0,003 – 0,1	0,015	0,001 – 0,03	0,004	16
	Siarczany	5	10	0,005 – 0,2	0,05	0,002 – 0,25	0,025	16
	Fenole	12	25	0,01 – 0,4	0,1	0,001 – 0,3	0,02	29
	MTBE (1)	0 – 3	15	0,003 – 0,1	0,02	0,001 – 0,03	0,005	3
	Fluor (1)	0 – 30	60	0,2 – 3	0,8	0,3 – 2	0,6	7
	Benzen	nd.	10	<0,001 – 0,1	0,001	<0,001 – 0,05	0,002	10
	Toluen	nd.	nd.	<0,001 – 0,6	0,003	<0,001 – 0,1	0,004	10
	Etylobenzen	nd.	nd.	<0,001 – 0,005	0,001	<0,001 – 0,007	0,004	9
	Ksyleny	nd.	nd.	<0,001 – 0,2	0,001	<0,001 – 0,15	0,004	7
	BTEX	5	10	<0,001 – 1	0,005	<0,001 – 0,2	0,01	10
	PAH-16	0,1	0,5	<0,000 1 – 0,01	0,000 7	<0,000 1 – 0,005	0,000 3	11
	Arsen-As	nd.	nd.	<0,001 – 0,02	0,003	<0,001 – 0,02	0,000 7	21
	Bor-B	nd.	nd.	0,2 – 0,6	0,4	nd.	nd.	4
	Kadm-Cd	nd.	nd.	<0,001 – 0,05	0,001	<0,000 1 – 0,005	0,001	18
	Chrom-Cr	nd.	100	<0,001 – 0,05	0,003	<0,000 1 – 0,005	0,001	23
	Chrom VI	nd.	nd.	<0,001 – 0,02	0,002	<0,000 1 – 0,002	0,001	7
	Kobalt-Co	nd.	nd.	<0,001 – 0,003	0,001	nd.	nd.	3
	Miedź-Cu	nd.	nd.	0,01 – 0,1	0,05	<0,001 – 0,03	0,002	27
	Żelazo - Fe	nd.	nd.	0,15 – 3	0,4	0,01 – 0,6	0,15	14
Rtęć-Hg	nd.	nd.	<0,000 1 – 0,003	0,000 2	<0,000 1 – 0,002	0,000 1	21	
Mangan-Mn	nd.	nd.	0,02 – 0,5	0,08	0,001 – 1,8	0,04	9	
Molibden-Mo	nd.	nd.	0,004 – 0,02	0,01	nd.	nd.	4	
Nikiel-N	nd.	nd.	0,002 – 0,1	0,01	<0,001 – 0,03	0,006	22	
Ołów-Pb	nd.	10	<0,000 1 – 0,01	0,001	<0,000 1 – 0,02	0,005	25	
Selen-Se	nd.	nd.	0,003 – 0,08	0,04	nd.	nd.	5	
Cyna-Sn	nd.	nd.	<0,001 – 0,02	0,01	<0,000 5 – 0,005	0,004	6	
Wanad-V	nd.	nd.	0,005 – 0,1	0,02	<0,001 – 0,01	0,003	10	
Cynk-Zn	nd.	nd.	0,005 – 0,12	0,03	<0,001 – 0,1	0,015	29	
Metale ciężki (6)	1	2	0,05 – 1,0	0,2	0,02 – 2	0,1	-	

(1) W zależności od tego, czy odpowiednie jednostki są lub nie są częścią rafinerii.

(2) Liczba dostępnych wartości stężeń rocznych dla rafinerii dostarczonych do TWG.

(3) Indeks oleju mineralnego mierzony zgodnie z EN 9377-1.

(4) Indeks oleju mineralnego mierzony zgodnie z EN 9377-2:2000 (GC-FID).

(5) Suma danych procentylnych dla następujących metali: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn.

(6) (-) nie dotyczy.

Źródło: [kwestionariusz danych TWG]

Tabela 3.17: Emisje głównych zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny w próbce z 48 rafinerii europejskich

Rafineria	Calk. wsad po rafinacji	Dedykowana OŚ	TOC			BOD ₅			COD			TSS		
			kt	tak=1	mg/l	g/t	kg/r	mg/l	g/t	kg/r	mg/l	g/t	kg/r	surow
38	8 183	0	50.0	5.4	44 000	60	6.5	53 000	170	18.3	150 000		49.0	43 000
1	9 096	0	10	7.4	67 000	5	3.9	35 510	28	20.3	184 920			
6	12 400	0								21.5	266 897			
26	10 193	0				14	7.8	79 967	115	54.3	553 019	71	62.8	350 232
58	11 430	0					6.9	78 937		61.3	700 976			157 515
30	10 490	0				102	16.9	176 843	374	61.7	647 501		72.8	125 970
27	19 151	0				15			115			200	25.0	
31	12 087	0	29.2	10.6	128 406							127	76.9	377 678
48	6 900	0		94.6	652 522									
51	4 400	0		138.4	608 808									
35	3 624	1	20.4	1.3	4 630	8	0.5	1 774	74	4.6	16 771		14.2	3 211
56	6 276	1	20.6	2.4	14 919	4	0.4	2 818	55	6.3	39 701	56	8.6	6 235
11	9 350	1				13	2.2	20 983		9.1	84 684		7.3	11 571
39	10 098	1	9.0	2.5	25 600	3	0.9	9 000	33	9.3	94 000	9	9.0	25 600
40	5 668	1	11.7	3.0	16 900	8	2.1	11 700	42	10.6	60 000	24	4.2	6 000
41	3 942	1					4.3	16 900		11.4	44 900			10 800
4	4 900	1				2	0.7	3 524	37	11.5	56 397		6.5	9 770
19	3 359	1				31	4.4	14 782	82	11.9	39 936			
17	728	1				24	3.0	2 184	112	13.9	10 115		29.7	2 679
47	11 871	1	4.0	1.0	11 857				65	14.8	175 364	72	17.0	45 043
15	4 858	1	18.0	4.1	19 959	10	2.2	10 881	88	16.5	80 365	25	20.0	20 395
42	10 916	1	22.0	5.6	61 139				66	17.1	186 463	36	10.0	29 352
59	3 513	1				9.27	1.5	5 331	95.88	18.6	65 333		22.6	13 007
12	6 412	1	12.8	5.5	35 100	5	2.1	13 329	44	18.8	120 274		7.9	21 569
50	4 620	1	12.5	5.4	25 162	27	11.6	53 508	45	19.7	91 085		17.2	34 557
52	4 990	1	18.1	7.6	38 000				53	22.4	112 000		4.8	10 000
34	10 462	1	1.3	0.5	5 293					23.3	243 508			
28	14 251	1							55	26.2	372 765	100	6.4	43 509
9	5 727	1				2	3.2	18 300	21	26.7	152 838		8.5	61 319
16	7 153	1	15.2	5.6	40 020	8	2.9	21 031	73	27.6	197 587		12.0	32 967
46	9 712	1	12.0	3.7	36 397				98	29.5	286 809		13.0	37 792
36	5 622	1				13	6.8	38 002	59	31.4	176 436		13.5	40 716
7	3 268	1				4	17.9	58 390	8	31.4	102 758		6.3	86 301
10	8 852	1				24	5.5	48 444	136	31.7	280 318	80	32.0	67 095
22	8 635	1	10.0	8.2	70 985	18	14.2	122 237	41	33.0	284 850		19.9	138 938
32	5 886	1	46.8	14.9	87 834				111	35.4	208 325	178	22.4	42 040
25	3 613	1							48	35.9	129 597		21.8	59 375
57	5 778	1				8	5.6	32 318	53	36.3	209 729		23.5	92 272
37	7 293	1							109	38.9	283 706			
5	2 772	1				6	3.5	9 800	90	49.8	138 000		14.8	22 700
49	15 000	1				32	10.7	160 810	149	49.9	748 772		19.0	95 481
13	5 303	1				13	8.3	43 989	76	50.1	265 582		16.3	57 490
18	8 272	1				13	15.3	126 700	47	55.7	460 640			
14	16 552	1				14	9.1	151 450	95	56.2	930 051		10.7	104 707
29	3 817	1	10.7	6.9	26 213	20	13.0	49 733	121	77.3	295 211		22.2	54 387
8	953	1				25	37.7	35 939	80	110.7	105 561		14.0	18 637
33	4 610	1	65.5	18.6	85 800									
53		1	16.0		21 000	10		12 000	40		48 000		15.0	36 000
54	10 794	1	20.3	7.7	82 706								47.0	199 780
60		1	8.2		18 253	2.53		5 256	40.23		83 353		10.3	21 425
61		1	15.0		157 701	15		162 733	97		1 028		23.3	246
Wartości	48	51	24	23	26	34	32	35	41	42	45	12	39.0	41
5. percentyl ⁽¹⁾			3,9	0,9	11 528,8	2,4	0,8	3 100	29,4	9,2	35 263	15	5,7	5 004
50. percentyl ⁽¹⁾			13,9	5,5	30 656,5	11,3	4,3	20 983	65,0	26,7	133 799	56	14,0	34 557
95. percentyl ⁽¹⁾			47,7	15,7	91 327,4	29,7	17,2	157 066	125,2	62,5	503 860	147	30,6	114 976

⁽¹⁾ Wyłącznie dla rafinerii z dedykowaną OŚ.

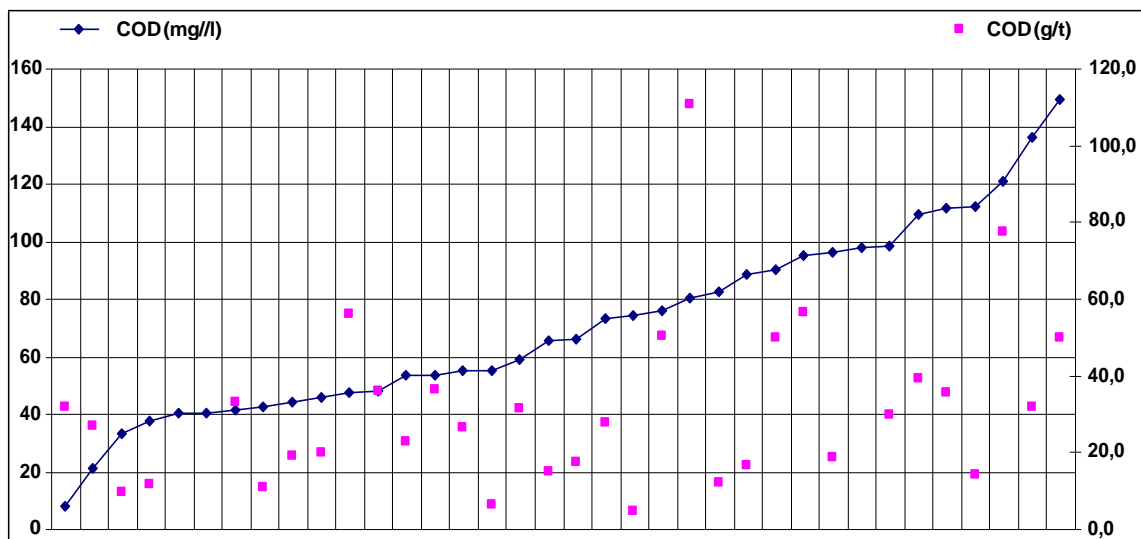
Źródło: [kwestionariusze danych TWG]

Tabela 3.18: Emisje związków azotu z próby 51 rafinerii europejskich

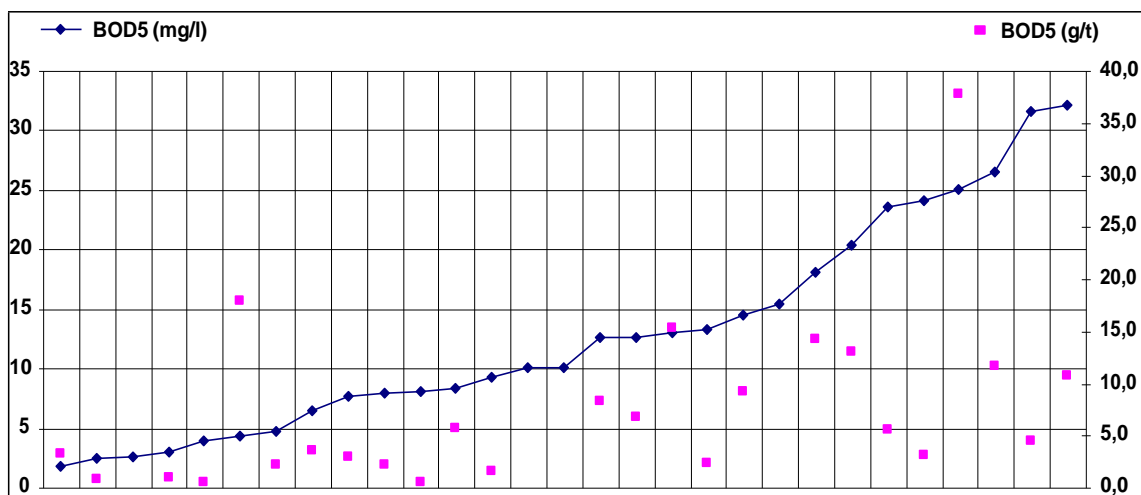
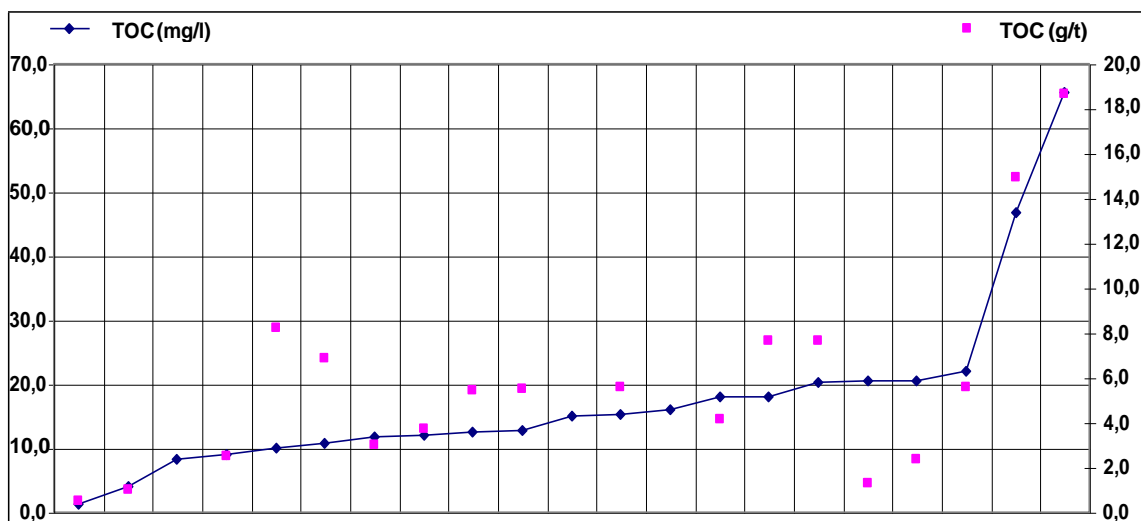
Rafineria	OŚ	Wład calc.	Amoniak (NH ₄ - N)			Azotyny (NO ₂ - N)			Azotany (NO ₃ - N)			Azot Kjeldahl a			Azot całkowity (jako N)						
			(¹)	kt	(²)	mg/l	g/t	kg/r	mg/l	g/t	kg/r	mg/l	g/t	kg/r	mg/l	g/t	kg/r	(²)	mg/l	g/t	kg/r
1	0	9096		0,9														10,70			
6	0	12400																	6,51	80721	
26	0	10193								12,52	127 639	9,80	4,63	47 170	27			17,15	174 808		
27	0	19151					0,60			1,60				11,00				13,00			
30	0	10490																71,00	11,71	122 856	
31	0	12087		7,3	2,64	31950												16,80	4,67	56400	
38	0	8 183		12,0	1,34	11000				16,00	1,71	14000						24,00	2,58	21 100	
48	0	6900																	54,93	378 998	
51	0	4400																	21,02	92483	
58	0	11430																	17,62	201 442	
4	1	4900			0,34	1 655													1,23	6 030	
5	1	2772																		1,84	5 100
7	1	3268															21	4,50	18,67	61 017	
8	1	953					0,20	0,34	320	1,40	1,95	1 858	3,40	4,56	4 343			4,90	6,84	6 521	
9	1	5727																3,57	4,58	26248	
10	1	8852												30,00	6,99	61 877					
11	1	9350													0,98	9 158					
12	1	6412												5,40	2,28	14 590					
13	1	5303																23,18	15,62	82 859	
14	1	16552																8,10	4,80	79 500	
15	1	4 858	11	6,19			0,60			7,00				13,00			21	17,00	4,11	19960	
16	1	7 153					0,58	0,73	1 597	3,77	6,31	10 192						11,20	4,08	29215	
17	1	728																	4,02	2 930	
18	1	8 272	7	0,9	1,10	9096	0,09	0,11	910	0,60	0,71	5 846						1,42	1,64	13 563	
19	1	3 359		14,8	2,28	7 669															
22	1	8 635		1,7	1,37	11 838	0,05	0,04	349	2,40	1,91	16 536						5,40	4,35	37 601	
25	1	3 613		4,2	2,75	9 945	0,08	0,06	220	0,34	0,24	854									
28	1	14 251	4	0,	0,41	5 805				0,80	0,38	5 438					9	2,20	1,09	15 541	
29	1	3 817					0,00			1,70				4,30				6,60	3,27	12 494	
32	1	5 886		16,8	5,36	31 530												18,90	6,03	35 472	
33	1	4 610																	49,24	227 000	
34	1	10 462			1,66	17 371					2,60	27 239	5,20								
35	1	3 624		2,7	0,17	615													2,39	8 660	
36	1	5 622	15	2,7																	
37	1	7 293																9,80	3,50	25 508	
39	1	10 098	5	0,5	0,14	1 400											8	1,60	0,45	4 500	
40	1	5 668		2,5	0,58	3 300												4,00	1,01	5 700	
41	1	3 942			0,46	1 800			400		1,24	4 900							2,82	11 100	
42	1	10 916	23	0,4	0,10	1 037											43	19,50	5,04	55 000	
46	1	9 712		4,2	1,25	12 108															
47	1	11 871																19	5,00	0,98	11 596
49	1	15 000					0,12	0,07	1 060	0,49	0,16	2 467	16,70	5,59	83 823			18,32	5,47	82 064	
50	1	4 620					2,24	3,13	4 402	5,95	11,80	12 261	5,21	2,25	10 385			13,42	5,51	25 452	
52	1	4 990	32	2,7														6,00	2,00	10 000	
53	1		2	0,04		50											40	15,00		18 000	
54	1	10 794		7,5	2,87	30 991												9,10	3,51	37 851	
56	1	6 276																4,00	0,45	2 837	
57	1	5 778			5,59	32 318													5,88	33 955	
59	1	3 513		4,58	0,75	2 635	0,51	0,08	291,7	20,51	3,36	11 789	8,12	1,33	4 666			27,96	4,80	16 856	
60	1			1,45		2 995	0,12		238,5	5,44		11 275	2,98		6 171			8,13		16 944	
61	1			8,95		94 475	0,88		9 277	1,00		10 508	13,04		624,5			13,87		146 349	
Nr	51	48	8	22	19	22	13	8	11	15	13	15	13	8	10	8	31	38	41		
Średnia (³)		7 579	12	4,71	1,64	14 617	0,47	0,23	1 733	4,60	2,37	17 520	9,86	3,57	24 281	23,5	12,84	8,19	56 152		
5. perc. (³)		2 499	2	0,36	0,13	587	0,03	0,05	229	0,43	0,20	1 456	3,19	1,08	2 112	8,24	1,75	0,69	3 872		
50. perc. (³)		5 753	9	2,70	1,10	6 737	0,16	0,10	400	1,70	1,42	10 192	5,40	2,28	9 158	21,2	8,12	4,05	18 000		
95. perc. (³)		14 363	29	15,00	5,40	35 426	1,49	0,74	6 840	12,40	3,00	20 817	20,35	6,57	75 045	42,1	22,26	17,30	108 255		

(¹): 0 = łączny, 1 = dedykowany (²): stężenie pośrednie (in mg/l) po API, CPI i SWS. (³): wyłącznie dla dedykowanych OŚ.

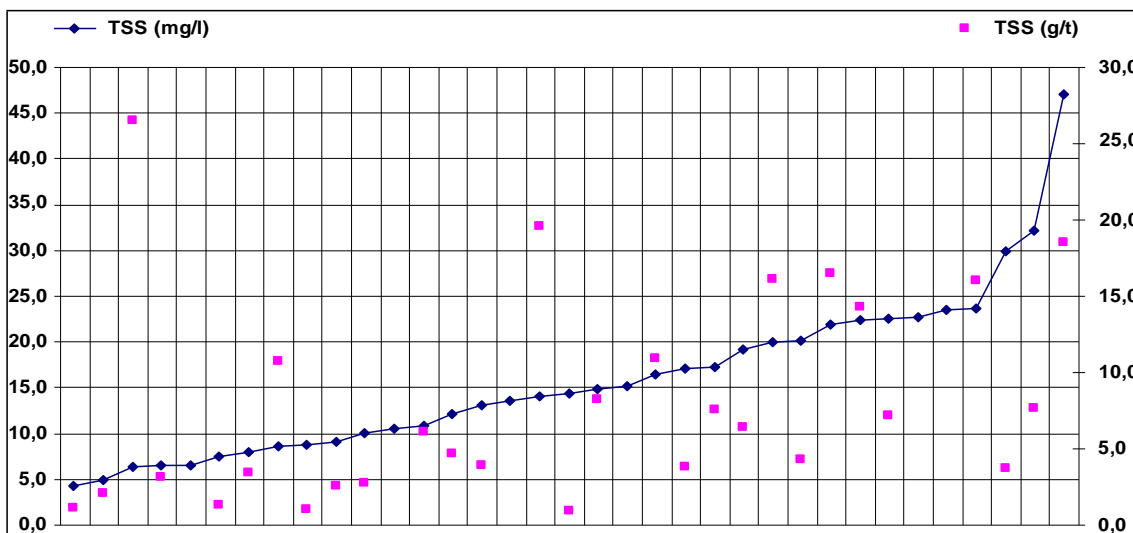
Źródło: [kwestionariusze danych TWG]



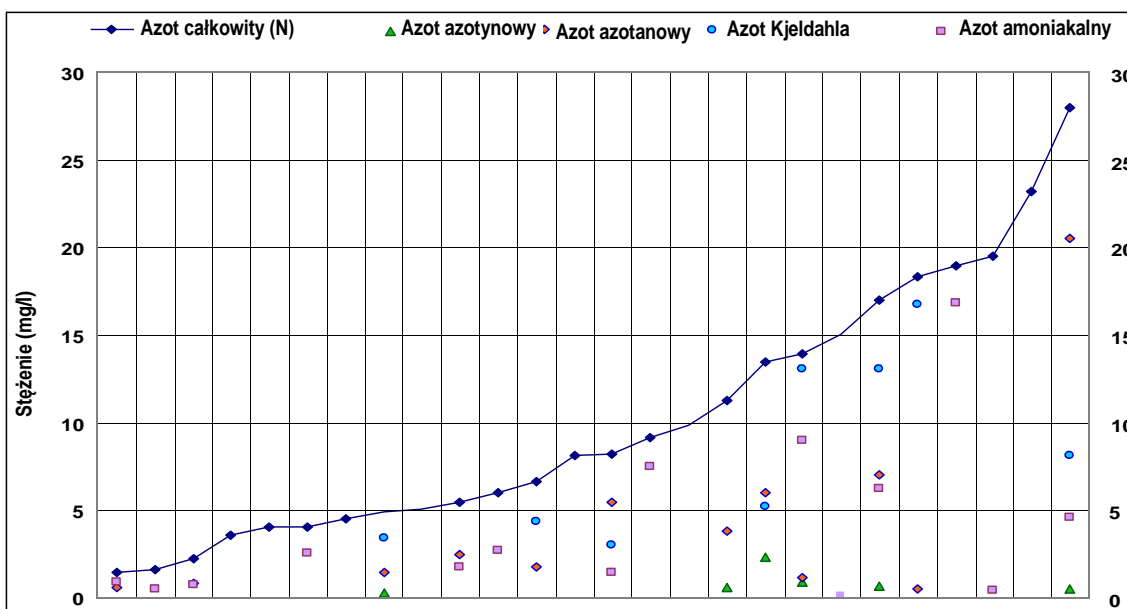
Rys. 3.20: Rozkład emisji COD dla próby 36 rafinerii europejskich

Rys. 3.21: Rozkład emisji BOD₅ dla próby 29 rafinerii europejskich

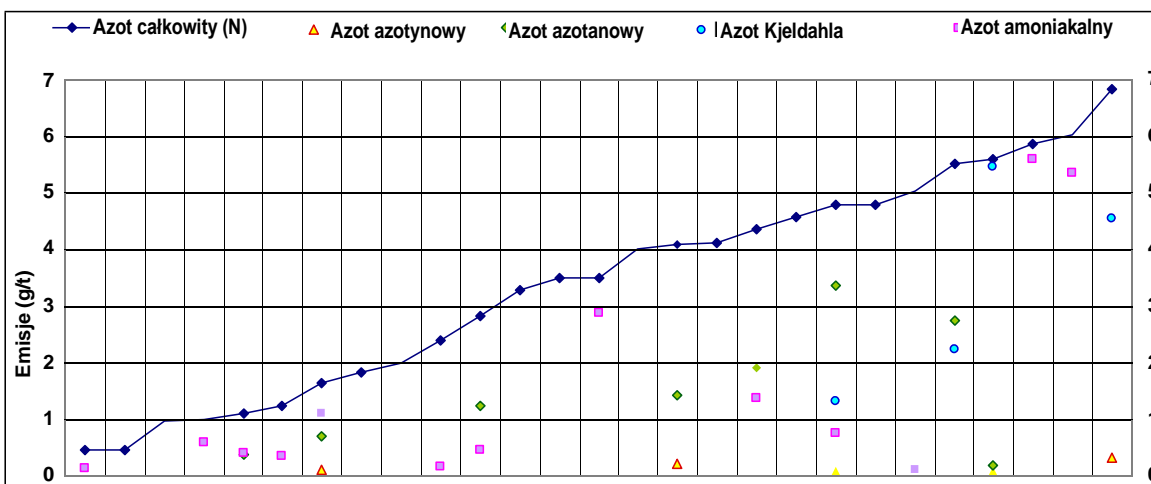
Rys. 3.22: Rozkład emisji TOC dla próby 21 rafinerii europejskich



Rys. 3.23: Rozkład emisji zawiesiny ogólnej (TSS) dla próby 34 rafinerii europejskich



Rys. 3.24: Rozkład średnich rocznych stężeń zrzutu związków azotu dla próby 26 rafinerii europejskich



Rys. 3.25: Rozkład emisji związków azotu dla próby 27 rafinerii europejskich rafinerii

3.2 Alkilacja

Niniejsza sekcja zawiera dane dotyczące zużycia i emisji wytworzonej w procesach alkilacji.

Zużycie

Tabela 3.19 przedstawia wykaz zużycia mediów i substancji chemicznej w dwóch obecnie stosowanych w procesach alkilacji technikach, a także w nowym procesie z udziałem kwasu stałego.

Tabela 3.19: Szacowane zużycie mediów i substancji chemicznych w różnych technikach alkilacji

Wartości na tonę wytwarzanego alkilatu	Kwas siarkowy	Kwas fluorowodorowy	Kwas stały
Media			
Energia elektryczna (kWh)	80 – 130	20 – 65	134
Paliwo (MJ)	Nie wymagany	1 000 – 3 000	Nie wymagany
Para (kg)	815 – 1 200	100 – 1 000	1 028
Woda chłodząca (m ³) ($\Delta T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$)	40 – 83	62	0,78
Woda przemysłowa (m ³)	0,08		Nie wymagany
Substancje chemiczne			
Świeży kwas (kg)	78 – 180	1,15	0,14
Soda kaustyczna (jako 100 % NaOH)	0,41	0,57	Nie wymagany
Wapno	nd.	nd.	Nie wymagany
Uwaga: zużycie AlCl ₃ i bezwodnego CaCl ₂ zależy od warunków eksploatacji (zawartość wody w reakcjach wsadowych i pobocznych)			
Źródła: [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Emisje

Emisje powstałe w procesach alkilacji przedstawiono w Tabeli 3.20 - Tabeli 3.22 [161, USAEPA 1995], po ocenie przez TWG.

Tabela 3.20: Emisje do powietrza powstałe w procesach alkilacji

Subst. zanieczyszczająca	Kwas siarkowy	Kwas fluorowodorowy	Kwas stały
CO ₂ , SO ₂ , NO _x oraz inne zanieczyszczenia z pieców (*)	Brak pieca	Z pieców kolumnowych	Brak pieca
Węglowodory	Mogą być uwalniane z zaworów ciśnieniowych, przy magazynowaniu, obróbce, wyciekach i z emisji rozproszonych Mogą być uwalniane podczas zrzutu wody lub ścieków		Brak zrzutu odpadów Brak zrzutu odpadów
Halogeny	nd.	Związki fluoru mogą uwalniać się z zaworów ciśnieniowych, gazu odlotowego i wycieków.	Brak halogenów
Zapachy	nd.	Oleje rozpuszczalne w kwasach mogą uwalniać się do zbiorników procesowych przy pracach konserwacyjnych, w szczególności usuwaniu kamienia z rur przewodzących fluorowodór. Może to powodować powstawanie zapachów.	Brak zapachów
(*) Emisje z procesów spalania przedstawiono łącznie w Sekcji 3.10.3.1. Źródło: [161, USAEPA 1995]			

Tabela 3.21: Ścieki wytwarzane w procesach alkilacji

Parametr wody	Kwas siarkowy	Kwas fluorowodorowy	Kwas stały
Ścieki	Ścieki wytworzone w procesie alkilacji mogą mieć niskie pH, jeżeli sekcja neutralizacji pracuje w warunkach innych od standardowych, w obecności zawiesiny, nierozpuszczonych frakcji stałych, COD, H ₂ S i zużytego kwasu.		Brak odpadów ciekłych.
Węglowodory	nd.	HC z separatora (zbiorniki wyrównawcze, akumulator, inst. susząca) oraz ścieków kwasowych zawierających rozpuszczone lub zawieszono chlorki lub fluorki z osadnika lub zbiorników procesowych.	
Kwas	Kwas siarkowy	Ścieki ze skrubera HF rzędu 2 – 8 m ³ /h o min./maks. składzie 1 000 – 10 000 ppm F; po oczyszczaniu wapnem: 10 – 40 ppm F.	

Tabela 3.22: Odpady stałe wytwarzane przez techniki alkilacji

Odpad stały	Kwas siarkowy	Kwas fluorowodorowy	Kwas stały
Szlam	nd.	7 – 70 kg szlamu na kg zużytego HF (zawartość suchych substancji stałych 3 – 30%)	Brak szlamu.
Węglowodory	Szlam powstały w procesie neutralizacji zawiera węglowodory. Rozpuszczone produkty polimeryzacji są usuwane z kwasu jako ciemny olej ciężki.	HC z zużytych sit molekularnych, wypełnień węglowych i oleju rozpuszczalnego w kwasach. Szlam powstały w procesie neutralizacji zawiera węglowodory. Rozpuszczone produkty polimeryzacji są usuwane z kwasu jako ciemny olej ciężki.	Brak oleju rozpuszczalnego w kwasach. Brak soli
Produkty obróbki kwasów/katalizatorów w szlamie	Szlam powstały w procesie neutralizacji zawiera kwas siarkowy.	Fluorki i chlorki nieorganiczne (Na/KF) oraz chlorki z oczyszczania. Szlam powstały w procesie neutralizacji zawiera CaF ₂ .	Zużyty katalizator odsyłany do dostawcy w celu odzysku Pt.
Halogenki	nd.	Skład szlamu: 10 – 40 ppm F po oczyszczaniu wapnem.	Brak halogenków

Źródło: [161, USAEPA 1995]

3.3 Produkcja olejów bazowych

W niniejszej sekcji przedstawiono wartości zużycia i emisji w zidentyfikowanych procesach produkcji olejów bazowych. Zawiera ona również dodatkowe informacje o charakterze substancji wykorzystywanych do produkcji olejów bazowych, co pozwala na przybliżenie podprocesów o większym znaczeniu dla środowiska.

Charakter stosowanych substancji

Wg raportów, nierafinowane i średnio rafinowane destylowane oleje bazowe zawierają najwięcej składników niepożądanych i charakteryzują się najwyższym zróżnicowaniem cząsteczek węglowodorów; mają też najwyższy potencjał karcinogeny i mutageny. Intensywnie i głęboko rafinowane destylowane oleje bazowe są wytwarzane przez usunięcie lub transformację składników niepożądanych z nierafinowanych i średnio rafinowanych olejów. Intensywnie i głęboko rafinowane destylowane oleje bazowe charakteryzują się niższym przedziałem cząsteczek węglowodorów i są niskotoksyczne dla ssaków.

3.3.1 Odasfaltowanie

Zużycie

Konwencjonalna instalacja bazowych olejów smarowych z udziałem rozpuszczalników jest wysoce energochłonna. Główną przyczyną energochłonności jest duża ilość ciepła wymaganego do odparowania rozpuszczalników i ich oddzielenia od rafinatu i ekstraktu. Straty rozpuszczalników mieszczą się w rzędzie wielkości 1%, i to pomimo ekstensywnego odzysku. W metodzie kolumny, na dno kolumny podaje się od 4 do 8 objętości propanu na każdą jednostkę wsadu z góry kolumny. Wg raportów, przy określonych rodzajach wsadu i produktów (np. CCR), niezbędny jest wyższy udział propanu, w proporcji aż 9 lub 11:1.

Poniższe dane przedstawiają wymogi dotyczące zużycia mediów w jednostkach odasfaltowania rozpuszczalnikiem (SDA).

Tabela 3.23: Dane dotyczące zużycia mediów w jednostkach odasfaltowania

Media	Dane dla 1000 ton wsadu
Paliwo	136 – 150 MWh
Energia	12,2 – 21 MW
Para	166 – 900 t
Woda chłodząca	brak (maksymalne chłodzenie powietrzem)
Źródła: [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]	

Tabela 3.24: Dane dotyczące emisji z jednostek odasfaltowania

Emisje		
Powietrze	Ścieki	Odpady stałe
Emisje do powietrza z rozproszonej emisji rozpuszczalników i gazów odlotowych. Gazy kominowe z grzejników.	W procesie odzysku rozpuszczalników powstaje zanieczyszczona rozpuszczalnikami woda, wysyłana zwykle do oczyszczalni. Składniki olejów	Brak lub niewielka ilość odpadów stałych.

3.3.2 Ekstrakcja węglowodorów aromatycznych

Zużycie

Dane w Tabeli 3.25 i Tabeli 3.26 przedstawiają przykładowe wymogi dotyczące zużycia mediów oraz dane emisyjne z jednostek ekstrakcji węglowodorów aromatycznych.

Tabela 3.25: Dane dotyczące zużycia w jednostkach ekstrakcji WWA

Przykładowe zużycie mediów na m ³ wsadu		
Paliwo	862 – 1 300	MJ
Energia elektryczna	5	kWh
Para	8	m ³
Chłodzenie wodą ($\Delta T=14\text{ }^{\circ}\text{C}$)	12.5	m ³
Źródło: [183, HP 1998] ocenione przez TWG		

Tabela 3.26: Dane dotyczące emisji z jednostek ekstrakcji WWA

Emisje		
Powietrze	Ścieki	Odpady stałe
Emisje rozproszone rozpuszczalnikowych VOC z furfuralu i NMP przechowywanego w zbiornikach. Gaz odlotowy z przegrzewaczy.	Całkowita ilość wody procesowej wynosi 2 – 4 m ³ na tonę produktu, zawiera ok. 15 – 25 ppm furfuralu, 10 – 15 ppm NMP. Strumień wody z frakcjonatora zawiera pewne ilości oleju i rozpuszczalników.	Brak lub niewielka ilość odpadów stałych.
Źródło: [168, VROM 1999]		

3.3.3 Jednostka uwodornienia wysokociśnieniowego

Dane w Tabeli 3.27 przedstawiają przykładowe wymogi dotyczące zużycia mediów w jednostce uwodornienia wysokociśnieniowego.

Tabela 3.27: Standardowe zużycie mediów w jednostce uwodorniania wysokociśnieniowego

Media, standardowe zużycie na kt wsadu		
Paliwo	11,5	t
Energia elektryczna	26	kWh
Zużycie pary netto ⁽¹⁾	200	t
Chłodzenie wodą ($\Delta T=14\text{ }^{\circ}\text{C}$)	110	m ³
⁽¹⁾ 50 % odzysk w postaci kondensatu		

3.3.4 Odparafinowanie rozpuszczalnikowe

Zużycie

Wymogi dotyczące zużycia mediów w tym procesie wraz z ekstrakcją WWA przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 3.28: Standardowe łączne zużycie mediów w odparafinowaniu rozpuszczalnikowym i ekstrakcji WWA

Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1 000 – 1 300	60 – 160	300 – 800	10 – 20
Źródło: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Tabela 3.29: Dane dotyczące emisji z jednostek odparafinowania rozpuszczalnikowego

Emisje		
Powietrze	Ścieki	Odpady stałe
VOC mogą powstać z ekstrakcji par rozpuszczalników z filtrów parafinowych oraz emisji rozproszonych. Emisje rozproszone rozpuszczalnikowych VOC z MEK/toluenu przechowywanych w zbiornikach. Gaz odlotowy z grzejników.	W procesie odzysku rozpuszczalników powstaje zanieczyszczona rozpuszczalnikami woda, wysyłana zwykle do oczyszczalni. Potencjalne zanieczyszczenia to węglowodory, związki siarki i zw. organiczne z wycieków i przecieków, a także zw. organiczne z wód procesowych z odzysku rozpuszczalników. Ścieki zawierają 1 – 3 ppm MEK/toluenu.	Brak lub mała ilość odpadów stałych.

3.3.5 Hydrorafinacja

Zużycie

Dane dla mediów wymaganych do jednostek hydrorafinacji przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 3.30: Standardowe zużycie mediów w jednostkach hydrorafinacji

Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10 °C)
300 – 550	25 – 40	100 – 150	5 – 15
Źródło: [168, VROM 1999]			

Tabela 3.31: Dane dotyczące emisji z jednostek hydrorafinacji

Emisje		
Powietrze	Ścieki	Odpady stałe
Zawory ciśnieniowe hydrorafinatora, systemy odzysku rozpuszczalników i systemy mrozzące. Wycieki z kołnierzy, dławic i uszczelek pomp, kompresorów i zaworów.	Wycieki z kołnierzy, dławic i uszczelek pomp, kompresorów i zaworów.	nd.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [168, VROM 1999], [183, HP 1998], [204, Canales 2000], [272, US EPA 2003], [274, IARC 1983].

3.4 Produkcja asfaltu

Zużycie

Oksydacja asfaltu jest procesem o niskiej energochłonności. Dmuchawa powietrza, pompa tłocząca oraz system kondensacji wymagają zasilania prądem elektrycznym. Ilość energii zużywana w tym procesie wynosi 15 – 35 kWh/t, a pary 100 – 200 kg/t. W odniesieniu do zużycia wody chłodzącej przyjęto, że jako kondensator służyć będzie instalacja chłodzenia powietrzem. W przypadku zastosowania bezpośredniego splukiwania wodą zamiast skrubingu, wtedy ilość zużywanej wody wzrasta.

Emisje

Dostępne informacje przedstawiono w Tabeli 3.32.

Tabela 3.32: Dane dotyczące emisji w jednostkach produkcji asfaltu

Powietrze	<p>Gaz odlotowy z grzejników.</p> <p>Gaz odlotowy z górnych pieców spalania oparów. Pary z produkcji asfaltów składają się głównie z węglowodorów lekkich, N₂, O₂, CO₂ i SO₂, i są spalane w wysokich temperaturach (~800 °C) w celu całkowitej eliminacji takich składników, jak H₂S, CO, aldehydy złożone, kwasy organiczne, WWA i fenole o nieprzyjemnym zapachu. Przepływ z górnej instalacji oksydacyjnej wynosi ok. 0,07 – 0,30 Nm³ powietrza/kg wsadu.</p>
Ścieki procesowe	<p>Główne problemy z produkcją asfaltów dotyczą emisji siarkowodoru z destylowanych pozostałości i kwaśnych kondensatów oraz gazu wytwarzanego w procesie oksydacji.</p> <p>Emisja węglowodorów i związków siarki może pochodzić z wycieków (główne z systemów górnych) oraz zaworów ciśnieniowych, w postaci kropelek cieczy zawierających aerozole z wentylacji lub załadunku zbiorników.</p> <p>Woda kwaśna jest wytwarzana w strumieniu górnym odpadów z instalacji oksydacyjnej. Przepływ wynosi do 5 m³/t wsadu. Zawiera H₂S, olej, związki aromatyczne, WWA, kwas siarkowy, produkty utleniania emitujące zapachy (ketony, aldehydy, kwasy tłuszczowe) i zawiesinę.</p> <p>Pozostałe potencjalne źródła emisji do wód to węglowodory i związki siarki z wycieków i przecieków.</p>
Odpady stałe	<p>Emulsje z olejów słopowych tworzą się w instalacji olejów słopowych jednostki oksydacyjnej. Składają się z emulsji olejów lekkich, wody i zawiesiny.</p>

3.5 Kraking katalityczny

3.5.1 Zużycie

Tabela poniżej przedstawia zużycie energii i materiałów procesowych w instalacjach krakingu katalitycznego.

Tabela 3.33: Standardowe zużycie mediów w instalacjach krakingu katalitycznego

Medium	FCC	RCC
Paliwo (MJ/t)	120 – 2 000	120 – 2 000
Energia elektryczna (kWh/t)	8 – 50	2 – 60
Para zużyta (kg/t)	30 – 90	50 – 300
Para wytworzona (kg/t)	40 – 60	100 – 170
Woda chłodząca (m ³ /t, $\Delta T=17$ °C)	5 – 20	10 – 20
Uzupełnienie katalizatora (kg/t)	0,4 – 2,5	2 – 4
<i>Źródła: [204, Canales 2000], [183, HP 1998], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997], [207, TWG 2001]</i>		

Praktycznie całe ciepło dla jednostki FCC lub RCC jest wytwarzane w regeneratorze.

Katalizatory zużyte i uwolnione do powietrza jako emisje zależą od rodzaju przetwarzanego produktu i mogą być substratami krzemu i tlenku glinu zawierającymi metale rzadkie oraz/lub szlachetne, lub częściej rzadkie zeolity na matrycach z tlenku glinu i gliny.

3.5.2 Emisje

3.5.2.1 Emisje do powietrza

Jednym ze źródeł powodujących potencjalnie znaczące emisje do powietrza w rafineriach jest jednostka krakingu katalitycznego. Emisje do powietrza powstają głównie w regeneratorze i stanowią zwykle CO, CO₂, NO_x, zawiesinę (przeważnie frakcję drobną z katalizatora, w tym składowe metale ciężkie) oraz SO₂. Emisje z jednostek krakingu katalitycznego są zmienne, odzwierciedlają zróżnicowanie wsadu (zawartość azotu, siarki i metali) oraz warunki eksploatacji regeneratora i kotła na ciepło odpadowe.

Emisje z jednostki FCC mogą zwiększyć się w czasie wraz z pogorszeniem się jakości katalizatora w regeneratorze w wyniku zużycia. Przykładowo, w jednostce mogą pojawić się uszkodzenia mechaniczne lub zużycie/erozja sprzętu od koniec okresu eksploatacji, co może istotnie zwiększyć emisję ogólną CO, NO_x, SO_x i PM.

Jak pokazano w Sekcji 3.1.2, emisje z jednostki FCC mogą stanowić 10 – 30 % całkowitej emisji SO₂ w rafinerii (patrz Rys. 3.13), 15 – 25 % emisji NO_x (patrz Tabela 3.4) oraz 30 – 40 % emisji pyłów zawieszonych. Dane te ulegają czasem większemu zróżnicowaniu. [163, FWE 1999]. Poniższa tabela przedstawia zestawienie współczynników emisji i emisji z jednostek FCC.

Tabela 3.34: Dane dotyczące emisji i współczynniki emisji w jednostkach krakingu katalitycznego (z i bez technik redukcji)

Emisje	PM	SO _x (as SO ₂)	CO	HC	NO _x (jako)	Aldehydy	NH ₃
Współczynniki emisji (kg/m ³ świeżego wsadu)	0,009 – 0,976	0,19 – 1,50	0,08 – 39,2	0,630	0,107 – 0,416	0,054	0,155
Dane z emisji (mg/Nm ³ przy 3 % O ₂)	15 – 1 600	320 – 2 500	135 – 66 000	nd.	180 – 700	nd.	nd.
Uwaga: Wartości dla ciągłego trybu eksploatacji. Wartości emisji jako średnie półgodzinne. Niższe wartości dotyczą instalacji krakingu katalitycznego z technikami redukcji.							
Źródła: [172, MRI 1997], [221, Italy 2000], [204, Canales 2000], [167, VDI 2000], [194, Winter 2000], [208, Confuorto 2000] Updated TWG 2010							

W UE coraz częściej obserwuje się trend do przetwarzania większej ilości pozostałości wsadu w jednostkach FCC w odpowiedzi na wzrost zapotrzebowania na paliwa dla transportu drogowego oraz spadające zapotrzebowanie na paliwa resztkowe. Wsad resztkowy to wyższa zawartość prekursorów koksu, siarki, azotu, niklu i wanadu, a także związków aromatycznych. Wyższy ładunek siarki przekłada się proporcjonalnie na zawartość siarki w koksie, a tym samym na emisje SO₂, jeżeli w wyniku zmiany nie wprowadzono technik redukcji. Wyższy ładunek azotu prowadzi potencjalnie do większej produkcji prekursorowych związków NO_x - NH₃ i HCN, które mogą, ale nie muszą prowadzić do wzrostu emisji NO_x w zależności od eksploatacji regeneratora jednostki FCC.

Potencjalne skutki wysokiej zawartości metali obejmują:

- znaczny wzrost zużycia katalizatora i potencjalnie wyższe straty PM w regeneratorze z powodu większego zużycia katalizatora;
- tworzenie FeS (z wyższej zawartości Fe we wsadzie) z katalizatora e-cat, utlenianego następnie do SO₂ i SO₃ w regeneratorze, co zwiększa z kolei zawartość SO_x w gazie odlotowym;
- wzrost emisji NO_x z powodu dodatku antymonów stosowanych do pasywacji niklu w celu zmniejszenia produkcji wodoru.

Instalacje RCC wykorzystują jako wsad przede wszystkim pozostałości atmosferyczne, co przekłada się na wyższą liczbę Conradsona, zawartość siarki i azotu. RCC są potencjalnie znacznie większym źródłem SO_x, NO_x, PM i zanieczyszczonych katalizatorów niż jednostki FCC. W efekcie stosowania takiego wsadu w jednostkach RCC, wytwarzają one więcej koksu, co wymaga większej ilości ciepła do usunięcia go z regeneratorów.

Ponieważ jednostki krakingu katalitycznego są istotnym emitentem zanieczyszczeń w rafinerii, wymagają one bardziej szczegółowej analizy wg rodzaju substancji zanieczyszczających.

Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla jest wytwarzany w instalacji regeneracji katalizatora, a jego ładunek zależy od wielkości.

Tabela 3.35: Przedział i przykłady emisji CO₂ z jednostki krakingu katalitycznego

Przepustowość (kt/r)	% S we wsadzie	Przepływ gazu odl. (Nm ³ /h przy 3 % O ₂)	Ładunek emisji CO ₂ (t/r)	Emisja CO ₂ (kg/t)
1 314	<0.5	110 000	272 243	207
2 350	0.35	200 000	498 006	212
Przedział emisji			130 000 – 600 000	160 – 220(*)
(*) Wysoka liczba Conradsona prowadzi do wzrostu emisji CO ₂ .				
Źródła: [194, Winter 2000], [172, MRI 1997] ocenione przez TWG				

Tlenek węgla

Względnie wysokie stężenia tlenku węgla (CO) można uzyskać podczas regeneracji katalizatora. CO jest zwykle konwertowany na dwutlenek węgla w regeneratorze (tryb pełnego spalania) lub kierowany do kotła CO (tryb częściowego spalania).

W trybie pełnego spalania, niepełne spalanie może prowadzić do uwalniania CO. Tlenek węgla z jednostek działających w trybie pełnego spalania jest wytwarzany w ilościach od 50 do 1 200 mg/Nm³ (w zależności od temperatury, promotora CO i wielkości jednostki).

W trybie częściowego spalania, w zależności od warunków eksploatacji regeneratora, poziom CO w gazach wylotowych z regeneratora zasilających kocioł CO waha się od 5% do 10%, a emisję CO w gazie z kotła CO można utrzymać na poziomie poniżej 100 mg/Nm³, w zależności od rodzaju stosowanego kotła CO [156, MCG 1991].

Tabela 3.36: Przykłady emisji CO z instalacji krakingu katalitycznego

Przepustowość (kt/r)	% S we wsadzie	Przepływ gazu odl. (Nm ³ /h przy 3 % O ₂)	Stężenie CO (mg/Nm ³)	Ładunek emisji CO (t/r)	Emisja CO (kg/t)
1 314	0,5	110000	215 – 814	558	0,43
2 350	0,5	200000	125	194	0,08

Uwaga: Dane dla średnich rocznych, 3 % O₂, w warunkach suchych.
Źródło: [194, Winter 2000]

Kotły CO są zwykle stosowane wyłącznie z jednostkami FCC działającymi w trybie częściowego spalania, przy stężeniach CO w gazie odlotowym od 5 do 10%. Nie są stosowane do dalszej redukcji emisji CO z jednostek działających w trybie pełnego spalania.

Tlenki azotu

Duży przedział (poziomów) emisji NO_x z regeneratorów jednostek krakingu katalitycznego (gazy) odzwierciedla wpływ różnych warunków spalania na regeneratory FCC lub kotły CO FCC, różnice w wydajności jednostek oraz zawartość azotu w koksie (wsadzie). Zależą one głównie od rodzaju ropy oraz konfiguracji procesu. Emisje NO_x powstają na różne sposoby w dwóch odmiennych trybach spalania.

W trybie pełnego spalania, kluczowymi parametrami mającymi potencjalny wpływ na emisje NO_x z jednostki FCC są:

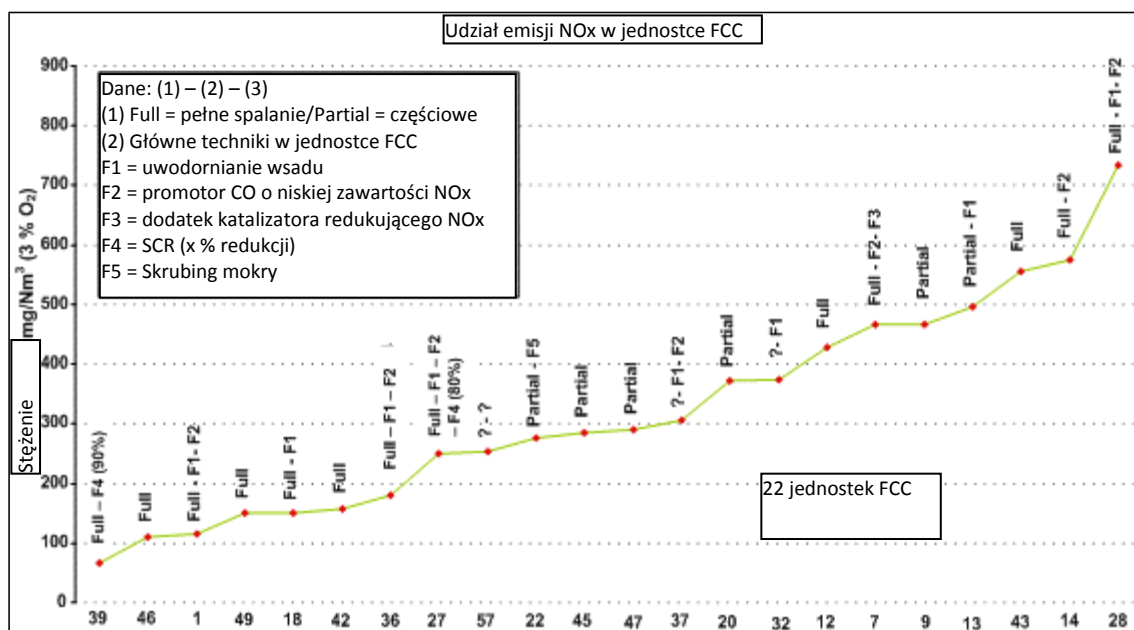
- zmienna temperatura złoża katalizatora w regeneratorze oraz profile tlenowe i dystrybucji;
- stosowanie promotora spalania CO zawierającego platynę (przyczynia się do wzrostu NO_x);
- dodawanie antymonu, często stosowanego do wsadów o wysokiej zawartości metali.

W trybie częściowego spalania, kluczowymi parametrami mającymi potencjalny wpływ na emisje NO_x z jednostki FCC są (Źródło: [24, Bruhin i wsp. 2003]):

- Tworzenie się związków prekursorowych NO_x (HCN i NH₃) z azotu zawartego w koksie, zależnie od zawartości CO. Warunki eksploatacji, w których wytwarzany jest nadmiar CO, zwykle stymulują tworzenie się takich związków, wchodzących w reakcje i produkujących NO_x i N₂ w kotle CO na dole regeneratora.
- Ilość NO_x termicznych wytworzonych w kotle CO oraz NO_x paliwowych zależy od zawartości azotu w paliwie uzupełniającym, ilości i rodzaju paliwa, projektu palnika oraz warunków eksploatacji w kotle CO.

Końcowe emisje NO_x w kominie dla regeneratora z częściowym spalaniem mogą być podobne lub nawet wyższe od równoważnego regeneratora z pełnym spalaniem. Poziom emisji jest zwykle wyższy niż w przypadku jednostki pełnego spalania z niewielką ilością nadmiarowego O₂ (<2 %). Rys. 3.26 przedstawia średnie roczne stężenia NO_x w latach 2007 – 2008 dla próby

21 europejskich jednostek FCC. Przedstawiono także, w miarę dostępności, informacje zbiorcze na temat technik redukcji NO_x wdrożonych w tych rafineriach (wartości wyrażono w mg/Nm³, w warunkach suchych przy 3 % O₂). Niższe wartości emisji obserwuje się przy największej liczbie dodatków redukujących NO_x lub przy wdrożeniu dedykowanych technik końca rury.



Rys. 3.26: Średnie roczne stężenia NO_x dla próby 21 europejskich jednostek FCC.

Dodatkowe dane otrzymane z roku 2009 dla jednostki FCC z trybem pełnego spalania z uwodornionym wsadem (F1) wykazują roczną średnią rzędu 116 mg/Nm³ (Źródło: TWG Austria: deklaracja emisji na rok 2009).

Wg raportu CONCAWE 4/09, z danych przesłanych przez 9 jednostek FCC, 8 wykazało poziom emisji NO_x poniżej 500 mg/Nm³, a jedna poniżej 800 mg/Nm³. W tym ostatnim przypadku, jednostka wykorzystywała paliwo uzupełniające i spalała pozostałości ciężkie w kotle CO.

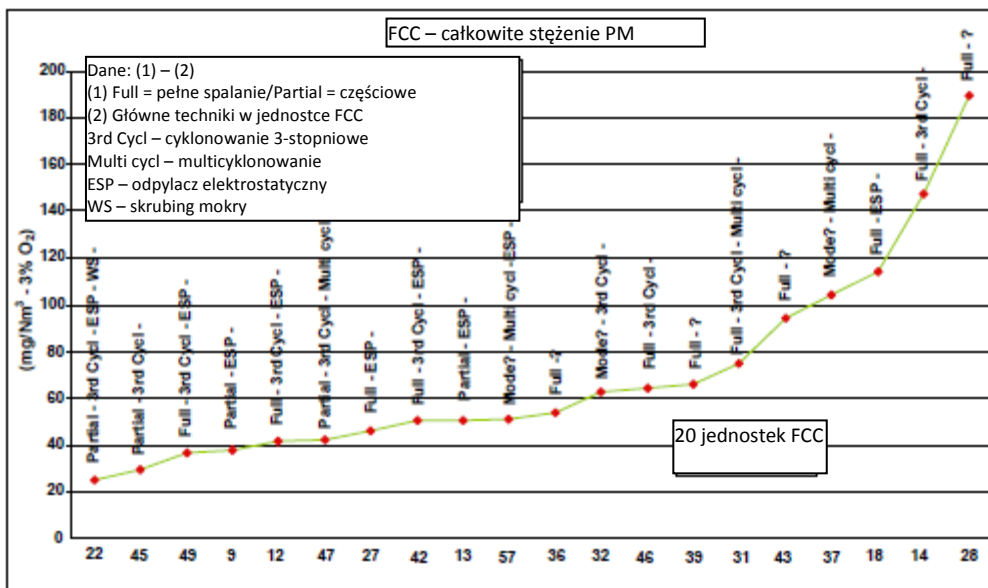
Pyły zawieszone

Zwykle największym emitentem pyłów zawieszonych jest jednostka FCC, mimo że znaczny udział ma też instalacja kalcynatora w jednostce koksowania. Pyły zawieszone powstają z drobnej frakcji katalizatora w gazach odlotowych z regeneracji katalizatora w wyniku stałego ruchu samego katalizatora. W przypadku braku wilgotności lub kondensacji kwasu siarkowego, przyczyną powstawania pyłów w gazach odlotowych jest obecność drobnych cząsteczek katalizatora. W praktyce, na emisję pyłów zawieszonych duży wpływ mogą mieć warunki eksploatacji. Tabela 3.37 pokazuje 3 przykłady emisji pyłów zawieszonych z jednostek krakingu katalizacyjnego. Niższe wartości dotyczą jednostek FCC z technikami redukcji.

Tabela 3.37: Przykłady emisji pyłów zawieszonych z jednostek krakingu katalizacyjnego

Przepustowość (kt/r)	% S we wsadzie	Przepływ gazu odl. (Nm ³ /h przy 3 % O ₂)	Stężenie CO (mg/Nm ³)	Ładunek emisji CO (t/r)	Emisja CO (kg/t)
1 314	110 000	0,5	17	11,6	0,009
2 350	200 000	0,5	50	44,5	0,033
1 750	nd.	nd.	47	33,8	0,019
Przedziały i średnie z 20 europejskich jednostek FCC			[25 – 189] Śr.: 69	[13 – 340] Śr.: 88	[0,015 – 0,100] Śr.: 0,040
Źródła: [194, Winter 2000], [172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [77, REF TWG 2010]					

Rys. 3.27 przedstawia średnie roczne stężenia PM w latach 2007 – 2008 z próby 20 europejskich jednostek FCC. Przedstawiono także, w miarę dostępności, informacje zbiorcze na temat technik redukcji PM wdrożonych w tych rafineriach (wartości wyrażono w mg/Nm^3 , w warunkach suchych przy 3 % O_2). Niższe wartości emisji nie zawsze zależą od trybu spalania, ale często łączą się z zastosowaniem najbardziej zaawansowanych technik ESP lub filtrowania.



Rys. 3.27: Średnie roczne stężenia pyłów zawieszonych (PM) z próby 20 europejskich jednostek FCC

Dodatkowe dane otrzymane z roku 2009 dla jednostki FCC z trybem pełnego spalania z uwodornionym wsadem (F1) wykazują roczną średnią rzędu $25 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (Źródło: TWG Austria: Deklaracja emisji na rok 2009).

Tabela 3.38: Przykład składu pyłów zawieszonych powstałych w jednostkach krakingu katalitycznego po uwodornieniu wsadu

Parametr	Wartość rzeczywista	Rozmiar
Zawiesina ogółem	23	mg/Nm^3
Przepływ masowy	2,0	kg/h
Całkowita zawartość metali	<0,1	%
Nikiel	0,05 0,012	% Ni/PM mg/Nm^3
Wanad	0,02 0,005	% V/PM mg/Nm^3
Platyna	<0,004 <0,001	% Pt/PM mg/Nm^3

Źródło: [194, Winter 2000]

Pyły zawieszone emitowane z regeneratora jednostki krakingu katalitycznego składają się przede wszystkim z cząsteczek katalizatora o wielkości maks. $10 \mu\text{m}$. Rozkład wielkości cząstek wskazuje na to, że, wagowo, prawie w 90% są to cząstki mniejsze niż $10 \mu\text{m}$. Większość pyłów składa się z krzemu/tlenku glinu, niklu i wanadu (i innych metali) obecnych we wsadzie. Osadzony na katalizatorze koks (w tym metale) stanowi ok. 4 – 5% w/w. Metale są wzbogacane pozostałościami ciężkimi podczas destylacji, co tłumaczy ich obecność we wsadzie do FCC.

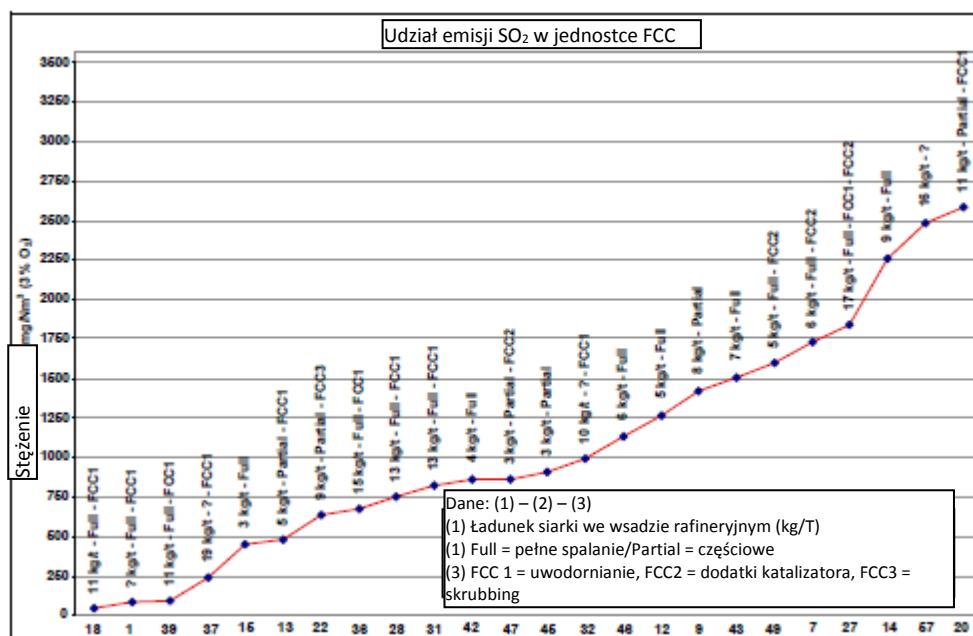
Jeżeli jako wsad do jednostki FCC są stosowane uwodornione pozostałości ciężkie, stężenie metali ciężkich będzie niższe.

Tlenki siarki

Siarka we wsadzie do instalacji krakingu katalitycznego pochodzi z następujących strumieni ciekłych: H_2S w produktach gazowych oraz emisji SO_2 z regeneratora, o przybliżonej proporcji 50/45/5. W przypadku jednostek RCC, emisje SO_2 z regeneratora mogą stanowić 20 – 30 % siarki we wsadzie. Ilość dwutlenku siarki w gazach odlotowych z instalacji krakingu katalitycznego zależy od zawartości siarki we wsadzie oraz technologii stosowanej do kontroli emisji. Aerozole SO_3 także przyczyniają się do ilości gazów kominowych z instalacji krakingu katalitycznego.

Rys. 3.28 przedstawia średnie stężenia roczne SO_2 otrzymane w latach 2007 – 2008 dla próby 24 europejskich jednostek FCC. Przedstawiono także, w miarę dostępności, informacje zbiorcze na temat technik redukcji SO_2 wdrożonych w tych rafineriach (wartości wyrażono w mg/Nm^3 , w warunkach suchych przy 3 % O_2).

Niższe wartości emisji nie zawsze zależą od zawartości siarki we wsadzie do rafinerii, ani od trybu spalania w jednostce FCC, ale często łączą się z najwyższymi wskaźnikami uwodornienia bezpośredniego wsadu w tych jednostkach oraz zastosowaniem najbardziej zaawansowanych technik końca rury.



Rys. 3.28: Średnie roczne stężenia SO_2 z próby europejskich jednostek FCC.

Dodatkowe dane uzyskane z jednostki pełnego spalania FCC z uwodornionym wsadem (F1) wykazały roczną średnią rzędu $82 mg/Nm^3$ (Źródło: TWG Austria: Deklaracja emisji na rok 2009).

Inne związki

Siarkowodór, merkaptany i amoniak mogą powstać z wód kwaśnych pochodzących z kondensatorów refluksowych. Węglowodory (zwykle 80% alkanów i 15% olefin) mogą uwalniać się z zaworów ciśnieniowych, podczas magazynowania i obróbki, wycieków i zrzutów wody. Pomierzone wartości emisji dioksyn i WWA w dwóch europejskich jednostkach FCC zostały przedstawione poniżej.

Tabela 3.39: Przykładowe pomiary emisji innych związków z dwóch instalacji krakingu katalitycznego w roku 2008

Instalacja	Technika redukcji	Warunki eksploatacji	Pył całkowity mg/Nm ³	Dioksyny ng TEQ/Nm ³	WWA (16 EPA) µg/Nm ³	Warunki przepływu/pomiaru gazu odlotowego
#1	ESP, SCR i katalizator redukujący SO _x	Tryb pełnego spalania bez kotła CO	14 – 23	0,002	0,46 – 0,6	230 000 Nm ³ /h 2,6 – 2,7 % O ₂
#2	ESP	Tryb pełnego spalania bez kotła CO	41 – 46	0,002 – 0,03	0,41 – 0,73	220 000 Nm ³ /h 1,4 – 1,7 % O ₂

Średnia wartość trzech pomiarów punktowych w standardowych warunkach eksploatacji. Źródło: [77, REF TWG 2010]

3.5.2.2 Emisje ze ścieków

Standardowy przepływ ścieków powstających w procesie krakingu katalitycznego wynosi ok. 60 – 90 litrów ścieków na tonę oczyszczanego wsadu. Powstałe ścieki pochodzą zwykle z systemów odprowadzania wody kwaśnej i wycieków z frakcjonatora zawierającego węglowodory: obserwowana jest wysoka zawartość oleju, COD, zawiesiny, związków siarki (H₂S), fenoli, cyjanków i amoniaku. Poniższa tabela przedstawia przykład ładunków i składu ścieków powstałych w instalacjach krakingu katalitycznego.

Tabela 3.40: Emisje ze ścieków powstałych w instalacjach krakingu katalitycznego

Źródło ścieków	Parametr	Wartość	Jedn.
Para do płukania i regeneracji katalizatorów	Zanieczyszczenia metalami z oleju	nd.	ppm
Kolumna refluksyjna frakcjonatora	% wsadu	7 – 10	% v/v
	Przepływ	20 – 40	m ³ /h
	H ₂ S	10 – 200	ppm
	HCN	>1	ppm
	COD	500 – 2000	ppm
	N-Kj	15 – 50	ppm
	Fenole	5 – 30	ppm
Wymywanie węglowodorów solą kaustyczną	Olej	50 – 100	ppm
	Przepływ	128	
	Fenolowa soda kaustyczna	nd.	m ³ /h
	Kwasy kresylowe	nd.	

3.5.2.3 Odpady stałe

Potencjalne uwolnienia do gruntu z katalizatorów w postaci frakcji drobnej z urządzeń pochłaniających pyły zawieszony oraz ze zrzutów katalizatora. Pozostałości stałe są wzbogacane olejem ciężkim i sklarowanym (destylat z jednostki FCC). Wskaźnik dodania katalizatora zależy od poziomu metali we wsadzie. Dodatkowe wartości to typowe dane przedstawiające zawartość metali w przedziale 10 – 20 ppm Ni+V+Na.

Tabela 3.41: Odpady stałe powstałe w procesie krakingu katalitycznego

	Źródło	Przepływ	Skład min./maks.
Wymiana starego katalizatora podczas konserwacji	Regenerator	50 t/4 lata	Zużyty katalizator: szary, stały proszek, składający się z Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , węgla, materiału refrakcyjnego i metali
Fracja drobna kat.	Cyklon regeneratora/ESP		Pył z wysokim udziałem V, Ni, Sb
Szlam ze zbiornika		W zależności od systemu filtracji szlamu	10 – 30 % oleju, w zależności od oczyszczania, WWA

3.6 Reforming katalityczny

Zużycie

Tabela 3.42 przedstawia zestawienie mediów i katalizatorów zużywanych w procesie reformingu katalitycznego.

Tabela 3.42: Przykładowe wymogi dotyczące mediów w reformingu katalitycznym

Media	Reforming	Proces semi-regeneratywny	Proces regeneracji ciągłej
Energia elektryczna, kWh	-	246 ^(*)	6142 ^(*)
Zużycie energii (kWh/t)	25 – 50	55	-
Paliwo spalane, GJ	-	185 ^(*)	232 ^(*)
Zużycie paliwa (MJ/t)	1400 – 2900	71.5 t/kt	-
Woda chłodząca, (m ³ /t, ΔT=10 °C)	1 – 3	0.12 – 3	5.5
Para wysokoprężna, kg/t	50 – 90	64 – 90	97
Woda do kotła, kg/t		170	22
Zawracanie kondensatu, t/h		88	113
Wartość (t/kt)		20	-
Katalizator (zaw. Pt) t/(Mt/t)	1.35		

(*) Wartości dla wydajności 2 351 t/d. Poszczególne wartości zależne od wydajności.
 Uwaga: pierwsza kolumna przedstawia przedziały dla wszystkich instalacji reformingu.
 Źródła: [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]

Emisje

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza z reformingu katalitycznego pochodzą z gazu z grzejników procesowych, emisji rozproszonych (węglowodorów z zaworów ciśnieniowych i wycieków) oraz regeneracji. Uwalnianie węglowodorów i pyłów może nastąpić w przypadku wydmuchiwania podczas wymiany katalizatora oraz podczas czyszczenia.

W procesie reformingu jedynie bardzo niewielka ilość wsadu w postaci benzyny ciężkiej jest konwertowana na koks wymagający regeneracji. W procesie regeneracji katalizatora w jednostce CCR, frakcja drobna katalizatora jest zrzucana, a koks (0,05 – 0,5 kg koksu/t wsadu) jest spalany z gorącym azotem rozcieńczonym w powietrzu. Śladowe ilości promotora (prekursora chloru), zwykle w postaci organicznej postaci chloru (np. tri lub perchloroetylen) są dodawane w celu utrzymania aktywności katalizatora. Wilgoć jest usuwana, a zregenerowany katalizator zawracany do jednostki reformingu.

Gaz odlotowy z regeneracji katalizatora różni się w zależności od stosowanej technologii oraz odprowadzania gazu odlotowego. Strumień gazu odlotowego z jednostki CCR jest strumieniem ciągłym, natomiast emisje z regeneracji w procesach reformingu cyklicznego lub semi-regeneratywnego mają charakter nieciągły. Gaz odlotowy z regeneracji może zawierać powietrze zawierające rozcieńczony tlen, parę, CO₂, śladowe ilości HCl, Cl₂, CO (<10 mg/Nm³ [167, VDI 2000]), SO₂, węglowodory oraz niewielką ilość dioksyn i furanów. W zależności od technologii i projektu systemu, gaz odlotowy z regeneracji może być przepuszczany przez złożo absorpcyjne, skrubler z sodą kaustyczną lub też przez system splukiwania. Emisje do powietrza składników śladowych przyjmują różną wartość w zależności od konfiguracji jednostki.

Ponadto, regenerację katalizatora można wykonać w pętli mokrego lub suchego spalania. Zastosowanie regeneratora po pętli spalania mokrego prowadzi do wysokiej zawartości wody w gazach regeneracyjnych. Ponadto, gaz w pętli jest gorący. Proces spalania suchego różni się tym, że gaz regeneracyjny jest splukiwany, a wilgoć usuwana w celu uzyskania gazu suchego. Różnice w technologii prowadzą do różnych emisji substancji zanieczyszczających (np. dioksyn i furanów).

Tabela 3.43: Dane dotyczące emisji dioksyn z jednostek reformingu katalitycznego

Źródła	Techniki redukcji	Warunki eksploatacji	Stężenie ng TEQ/Nm ³	Emisja dioksyn ng TEQ/t
Badanie US EPA				0.196 ng/t (semi-regeneratywne) 1 172 ng/t (CCR)
Pomiar w 4 rafineriach w Belgii			<0,1– 0,13 3,3 – 6,7 <0,01 <0,01	
Pomiar w 2 rafineriach w Szwecji	a. CCR z pętlą recyklingu gazu z regeneracji b. Nieciągły ze skrubieniem mokrym	99 % redukcji	a. nd. b. nd.	a. Ładunek całkowity: 0,045 g TEQ/t b. nd.
nd.: dane niedostępne dla TWG Źródło: [77, REF TWG 2010]				

Różnice w konfiguracji jednostki i obiegu gazu odlotowego z regeneracji nie zawsze były uwzględniane. W niektórych projektach, gaz z regeneratora można oczyszczać w wodzie lub skruberze z sodą kaustyczną, usuwając pyły, związki chloru i SO₂ przed uwolnieniem do powietrza. Magazynowanie i obróbka chlorków organicznych stosowanych w procesie regeneracji również może prowadzić do emisji. Związki chlorków organicznych wykorzystywanych w regeneracji katalizatorów są termicznie i katalitycznie konwertowane na HCl lub Cl₂ w procesie regeneracji.

Ścieki

W jednostce reformingu, której projekt powoduje produkcję ścieków (ze skruberów wodnych lub z sodą kaustyczną), ilość wytworzonych ścieków wynosi ok. 1 – 3 l/t wsadu. Ścieki zawierają oleje, zawiesinę, COD i niewielką ilość H₂S (siarczany), chlorki, amoniak i merkaptany. Związki te można także znaleźć w kolumnie stabilizującej wykorzystywanej do usuwania frakcji lekkich ze ścieków z reaktora. Przy wyciekach mogą pojawić się węglowodory. Badania wskazują, że w przypadku zrzutu wody, nieoczyszczone ścieki i zużyte środki kaustyczne z jednostek reformingu mogą zawierać PCDD/PCDF w stężeniach rzędu 0,1 pg I-TEQ_{DF}/l do 57,2 ng I-TEQ_{DF}/l. [227, USAEPA 2000].

Wytwarzanie odpadów stałych

Większość instalacji reformingu nie wytwarza ciągłego strumienia odpadów stałych. Jednostki CCR generują niewielką ilość frakcji drobnej katalizatora, gromadzonej i przesyłanej do odzysku platyny. Frakcje drobne katalizatora z jednostek CCR stanowią zwykle poniżej 1 t/r dla instalacji reformingu przetwarzającej 1,7 mln t/r. Okres eksploatacji katalizatora wynosi zwykle 10 lat. Inne potencjalne nieciągłe strumienie odpadów stałych obejmują zużyte adsorbenty tlenu glinu stosowane do wychwytywania chlorków oraz zużyte adsorbenty sit molekularnych. Odpady stałe mogą także powstawać podczas konserwacji sprzętu.

3.7 Procesy koksowania

Zużycie

Koksowanie opóźnione

Tabela 3.44 przedstawia zużycie energii i materiałów procesowych w procesie koksowania opóźnionego. Ilość wymaganej wody uzupełniającej do procesu koksowania zależy od strat z tytułu parowania oraz uzupełnienia jednostki odsalającej. W tym celu można użyć oczyszczonych ścieków. Woda stosowana do eliminacji koksu ze zbiorników zawiera (nie)nasycone węglowodory oraz cząsteczki koksu.

Tabela 3.44: Wymogi dotyczące zużycia mediów w procesie koksowania opóźnionego

Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t) ⁽¹⁾	Wytworzona para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=17 °C)
800 – 1200	20 – 30	50 – 60	50 – 125	6 – 10
Uwaga: Energia elektryczna, w tym napęd pompy hydraulicznej do eliminacji koksu. (¹) Uwzględniając, że jednostka (w tym jednostka sężania gazu) trzykrotnie zwiększy zużycie pary.				

Flexicoking

Tabela 3.45 przedstawia zużycie materiałów procesowych i energii w procesie flexicokingu..

Tabela 3.45: Wymogi dotyczące zużycia mediów w procesie flexicokingu.

Energia elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t) ⁽¹⁾	Wytworzona para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=17 °C)
60 – 140	300 – 500 (MP)	500 – 600 (HP)	20 – 40

Kalcynator

Zużycie energii w kalcynatorze i dane dotyczące produkcji podano na tonę kalcynowanego koksu w Tabeli 3.46.

Tabela 3.46: Standardowe wymogi dotyczące zużycia mediów w jednostce kalcynacji (zaktualizowane przez TWG w 2010)

E. elektryczna (kWh/t)	RFG (kg/t)	Wytworzona para	Zużyta para (kg/t)
13,2	0,03	2,2 t/h (115 barg)	2,4

Emisje

Emisje o największym znaczeniu (w tym dla BHP) powstają przy obróbce drobnych frakcji koksu.

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza z koksowania obejmują emisje gazów odlotowych z grzejnika i emisje rozproszone. Ponadto, przy usuwaniu koksu ze zbiornika (koksowanie opóźnione) powoduje emisję pyłów zawieszonych oraz węglowodorów do powietrza. Główne zanieczyszczenia i ich źródła zostały opisane poniżej.

- Siarkowodór i związki siarki w postaci merkaptanów mogą uwalniać się z wody kwaśnej w kondensatorach refluksowych.
- Węglowodory mogą uwalniać się z zaworów ciśnieniowych zbiorników refluksowych, kolumny chłodzącej, magazynowania i obróbki, wycieków oraz zrzutu odpadów i ścieków.

- Pyły zawieszane mogą uwalniać się z systemu oczyszczania gazów piecowych, w procesie obróbki i magazynowania koksu, przy załadunku oraz w procesie kalcynacji. Ciśnienie zwrotne zrzutu gazu z pieca jest kluczowe dla utrzymania płomienia w piecu. Oznacza to, że warunki eksploatacji cyklonu zależą od samego pieca, a nie od optymalnych warunków usuwania pyłów. Całkowita emisja pyłów zawieszonych wynosi 10 – 460 mg/Nm³ [156, MCG 1991], [195, Krause 2000]. Magazynowanie, kruszenie oraz obróbka koksu zielonego odbywa się w warunkach mokrych, bez uwalniania do powietrza. Standardowe profile rozkładu wielkości pyłów zawieszonych w gazach odlotowych z kalcynatora po przejściu przez cyklon przedstawiono w Tabeli 3.47.

Tabela 3.47: Standardowe profile rozkładu wielkości dla PM emitowanych z systemów cyklonu kalcynatora

99 % w/w poniżej	100 mikronów
98 % w/w poniżej	45 mikronów
90 % w/w poniżej	8 mikronów
60 % w/w poniżej	5 mikronów
20 % w/w poniżej	2,5 mikronów
10 % w/w poniżej	1,5 mikronów

Ścieki

Ścieki powstają w procesie usuwania koksu, wody służącej do jego obróbki, z wody kwaśnej z frakcjonatora górnego, chłodzenia oraz wtrysku pary. Ścieki takie wymagają oczyszczenia. Ilość ścieków powstałych w procesie koksovania wynosi ok. 140 l/t wsadu. Zawierają one H₂S, NH₃, zawieszinę (drobne frakcje koksu o wysokiej zawartości metali), COD, wysokie pH, pyły zawieszane, węglowodory, związki siarki, cyjanki i fenole. Szczegółowa analiza zanieczyszczeń takich ścieków jest niedostępna, ponieważ są one przesyłane bezpośrednio do głównego systemu oczyszczania ścieków w rafinerii do utylizacji.

Odpady stałe

Odpady stałe produkowane w procesie koksovania to pył koksovany (cząsteczki węgla i węglowodory) oraz gorący szlam olejowy zawierający węglowodory. Tabela 3.48 przedstawia standardową analizę szlamu.

Tabela 3.48: Standardowa charakterystyka chemiczna szlamu wytworzonego w instalacji koksovania

Substancja	Stężenie (ppm)	Substancja	Stężenie (ppm)
Subs. stałe	91,4 %	Selen	53
Olej	8,6 %	Antymon	40
Węgiel	28,5 %	Azotany	35,8
Wodór	3,5 %	Naftalen	32,4
Azot	0,3 %	Wanad	32
Żelazo	80537	Fenany	20,1
Siarka	27462	Fenole	11,2
Wapń	8166	Arsen	10,5
Aluminium	3098	Toluen	7,8
Magnez	2237	Fluor	6,7
Siarczany	613,0	Pireny	6
Sód	459	Benzo(A)pireny	5,6
Ołów	272,9	Benzen	2,2
Nikiel	230,4	Etylobenzen	2,2
Chrom	166,7	Rtęć	1,0
Ksylen	145,4	Cyjank	1,0
Siarczki	115,0		

Uwaga: przedstawione wartości liczbowe podawane w stanie bezwodnym.
Źródło: [156, MCG 1991]

3.8 Systemy chłodzenia

Informacje zawarte w niniejszej sekcji należy analizować łącznie z dokumentem referencyjnym BAT ICS [69, COM 2001] tj. dokumentem referencyjnym dotyczącym przemysłowych systemów chłodzenia, zwłaszcza częścią dotyczącą zużycia dodatków.

Zapotrzebowanie na chłodzenie w rafinerii zależy od stosowanych procesów oraz stopnia ich integracji, przy czym, w przypadku wykorzystywania systemów chłodzenia wody, zależy ono także od stopnia zużycia wody. W rafinerii ważne jest maksymalizowanie integracji ciepła na poziomie zakładu i procesu/działania, co pozwala na minimalizację chłodzenia. Dlatego też zapotrzebowanie na energię w procesie chłodzenia będzie zależęć od wykorzystywanego systemu chłodzenia oraz zastosowanej strategii chłodzenia.

Tabela 3.49 przedstawia typowy podział zapotrzebowania na chłodzenie w rafinerii (rafineria z jednostką hydrokrakingu o przepustowości 7 Mt/r).

Tabela 3.50 przedstawia zestawienie wydajności chłodzenia wg przedziału temperatur w rafinerii (rafineria z jednostką hydrokrakingu o przepustowości 7 Mt/r).

Tabela 3.49: Zapotrzebowanie na chłodzenie w rafinerii

Zastosowanie	Wydajność chłodzenia	
	MW	%
Procesy	400	94
Pompy, kompresory	10	2
Systemy próżniowe	15	4
Razem	425	100
Źródło: [169, Bloemkolk i wsp. 1996]		

Tabela 3.50: Standardowe chłodzenie wg przedziału temperatur

Temperatura końcowa (T) cieczy procesowych (°C)	Chłodzenie	
	MW	%
T>43	380	95
43>T>38	15	4
38>T>30	0	0
30>T	5	1
Razem	400	100
Źródło: [169, Bloemkolk i wsp. 1996]		

Zużycie

Energia elektryczna jest używana przez pompy w systemie chłodzenia wodą oraz wentylatory w systemie chłodzenia powietrzem. System chłodzenia wodą wykorzystuje wodę i wymaga użycia substancji chemicznych przeciwdziałających korozji i rozwojowi bakterii. Bardziej szczegółowe informacje i roczne dane dotyczące zużycia znajdują się w dokumencie referencyjnym BAT ICS. Systemy recyrkulacji i jednokrotnego przepływu wymagają dodatków przeciwosadowych i przeciwnakorozyjnych. Ponieważ systemy jednokrotnego przepływu stosują wodę powierzchniową (słodką lub słoną), ryzyko powstania osadów jest wyższe niż w systemach recyrkulacyjnych. Dlatego też w tych systemach stosuje się więcej dodatków (np. chlorowanych środków biobójczych). Z drugiej strony, w systemach recyrkulacyjnych częściej stosowane są środki antykorozyjne, rzadko spotykane w systemach jednokrotnego przepływu.

Zużycie wody w systemach chłodzenia jest niższe w przypadku recyrkulacji w porównaniu z systemem jednokrotnego przepływu (do 3%). W pierwszym przypadku, pewna ilość wody ucieka z systemu przez parowanie, w postaci mgiełki lub zrzutu do systemu oczyszczania ścieków. Powoduje to konieczność uzupełnienia ok. 5% wody w obiegu, co odpowiada użyciu

0,23 m³ wody chłodzącej na tonę przetwarzanej ropy. Porównując jednak oba systemy należy uwzględnić jakość używanej wody (często systemy jednokrotnego przepływu są zasilane wodą o niższej jakości, morską lub odsalaną).

Emisje

Systemy chłodzące oddziałują na środowisko głównie poprzez ciepło zwiększające temperaturę cieczy chłodzącej. W chłodzeniu wody rafinerijnej wzrost temperatury (ΔT) wynosi ok. 10 – 15 °C.

Zużycie wody (wspomniane powyżej), zużycie energii (pompy, wentylatory) oraz zanieczyszczenia wody to główne problemy środowiskowe związane z systemami chłodzenia. Inne rodzaje oddziaływania obejmują hałas (chłodnie kominowe, pompy, wentylatory: 97 – 105 dB(A) u źródła) oraz tworzenie się smug (chłodnie kominowe).

Główne substancje zanieczyszczające w systemach chłodzenia wodą to dodatki przeciwosadowe zawierające cynk, molibden, itp. Należy zwrócić szczególną uwagę na stosowanie środków dyspergujących w systemach zamkniętych, zwłaszcza gdy strumień jest kierowany do jednostki oczyszczania z oddzielaniem oleju, gdzie może oddziaływać na proces separacji. Zastosowanie systemu jednokrotnego przepływu z niskim wskaźnikiem wycieków i znaczną objętością wody oznacza, że zrzut wody chłodzącej zawiera pomiędzy 0,1 mg/l a 1 mg/l ropy. Mogą wystąpić emisje węglowodorów do powietrza z chłodni kominowych (wyciek i stripping). Wielkość emisji może wynosić od 0,5 do 85 g węglowodorów na m³ wody chłodzącej w obiegu w chłodni kominowej [169, Bloemkolk i wsp. 1996]. Chłodzenie przez płukanie (stosowane wyłącznie w koksowaniu opóźnionym w rafineriach) powoduje wysokie emisje oparów, znaczne straty energii, znaczne zużycie wody oraz silne zanieczyszczenie wód.

Tabela 3.51: Oddziaływanie na środowisko różnych systemów chłodzenia w typowej rafinerii

Emisja lub skutek	Przepływ jednokrotny	P. jednokrotny (pętla zamknięta)	Chłodnia kominowa	Chłodnia kominowa (pętla zamknięta)	Chłodnie ce pow.	Chł. powietrzem (pętla zamknięta)
Woda						
Ciepło term. (MW)	300	300	Nieistotne	Nieistotne		
Węglowodory (kg/h)	2.6 – 26					
Uzdatnianie chemiczne ⁽¹⁾ (kg/h)	2.6	2.6	3 – 25	3 – 25		
Zrzut wody (m ³ /h)	26000	26000	156	156		
Powietrze						
Smuga widoczna			+ ⁽³⁾	+ ⁽³⁾		
Para wodna (kg/h)			468000	468000		
Węglowodory (kg/h)			13	(+) ⁽⁵⁾		
Zużycie energii ⁽⁴⁾ (kW)	3500	5500	5600	7000	2000	8700
Zużycie wody świeżej (m ³ /h)		Obieg zamknięty	624	624		
Inne uciążliwości						
Hałas ⁽²⁾	+	+	+	+	+	+
Inne	Obecność ryb w wodzie	Ryzyko ryb w wodzie	Ryzyko obecności Legionelli w emisji do powietrza			
(1) Podchloryn w systemie jednokrotnego przepływu; środki antykorozyjne, podchloryn i przeciw osadzaniu się kamienia w chłodni kominowej w wodzie uzupełniającej. (2) Patrz tekst. (3) Eliminacja smugi możliwa po kosztach dodatkowych. (4) Bez strat energii w procesie. Możliwy skutek: wyciek z chłodnic powietrznych nie został szczegółowo opisany. Brak wody sugeruje, że korozja nie jest czynnikiem istotnym w porównaniu z systemami chłodzonymi wodą. W celu przeprowadzenia dokładnej oceny niezbędne są dalsze badania. + Obecność skutku.						
Źródło: [169, Bloemkolk i wsp. 1996]. Oceniono przez TWG w 2010 r.						

3.9 Odsalanie

Ilość zanieczyszczeń nieorganicznych w ropie naftowej zależy w dużym stopniu od jej pochodzenia oraz postępowania z nią podczas transportu od wieży wiertniczej do rafinerii.

Zużycie

Ropa zużywana do odsalania ropy jest często nieoczyszczonej lub częściowo oczyszczonej wodą z innych procesów rafineryjnych. Tabela 3.52 przedstawia typowe warunki eksploatacji i zużycie wody w odsalaczach, w zależności od rodzaju stosowanej ropy naftowej.

Tabela 3.52: Standardowe warunki operacyjne w procesie odsalania

Gęstość ropy (kg/m ³ w 15 °C)	Płukanie (% v/v)	Temp. (°C)
<825	3 – 4	115 – 125
825 – 875	4 – 7	125 – 140
>875	7 – 10	140 – 150

W przypadku odsalania pozostałości próżniowych lub atmosferycznych, najczęściej stosuje się 10% w/w wody na wsad. Po wymieszaniu wody i fazy olejowej, wodę należy oddzielić od wsadu olejowego w zbiorniku separacyjnym. W tym celu dodaje się środki chemiczne – demulsyfikatory (5 – 10 ppm) pozwalające oddzielić emulsję i, dodatkowo, w zbiorniku osadowym stosuje się pole elektryczne o wysokim potencjale pozwalające na koalescencję polarnych kropeł wody słonej. Zużycie energii elektrycznej w procesach odsalania wynosi zwykle od 0,075 kWh do 0,15 kWh na tonę ropy naftowej.

Emisje

Emisje do powietrza

W procesach odsalania nie powstają znaczne emisje. Pojawiają się emisje do powietrza z procesów grzewczych, a także emisje rozproszone (węglowodorów).

Odpady stałe

Ilość szlamu z instalacji odsalania zależy od zawartości substancji stałych w ropie, efektywności separacji oraz trybu i częstotliwości usuwania szlamu. Standardowo, czyszczenie odsalacza przeprowadza się dwa razy w roku, uzyskując od 60 do 1 500 t/r szlamu olejowego, w zależności od przepustowości oraz efektywności procesu wychwytywania substancji stałych. Szlam może zawierać rdzę żelazną, gliny, piaski, wodę (5 – 10 % w/w), olej emulsyfikowany oraz parafiny (20 – 50 % w/w) i metale.

Ścieki

Odsalacze wykorzystują duże ilości ścieków procesowych (30 – 100 l/t odsalanego wsadu). W procesie odsalania powstaje szlam olejowy oraz strumień słonych ścieków o wysokiej temperaturze (prawdopodobnie najsilniej zanieczyszczone ścieki w rafinerii), zwykle przekazywanych do zakładowej oczyszczalni ścieków. Ścieki powodują powstanie dużej ilości zanieczyszczeń wymagających oczyszczenia przed uwolnieniem. Tabela 3.53 przedstawia zakładane ilości zanieczyszczeń występujących w ściekach z odsalaczy.

Tabela 3.53: Skład ścieków wytworzonych w procesie odsalania

Zanieczyszczenia wód	Standardowe stężenie (mg/l)
Temperatura (°C)	115 – 150
Zawiesina	50 – 100
Olej/emulsje olejowe	wysokie
Rozpuszczone węglowodory	50 – 300
Fenole	5 – 30
Benzen	30 – 100
BOD	wysokie
COD	500 – 2000
Amoniak	50 – 100
Związki azotu (N-Kj)	15 – 20
Siarczany (jako H ₂ S)	10
Źródło: [183, HP 1998], [159, WB 1998]	

3.10 System energetyczny

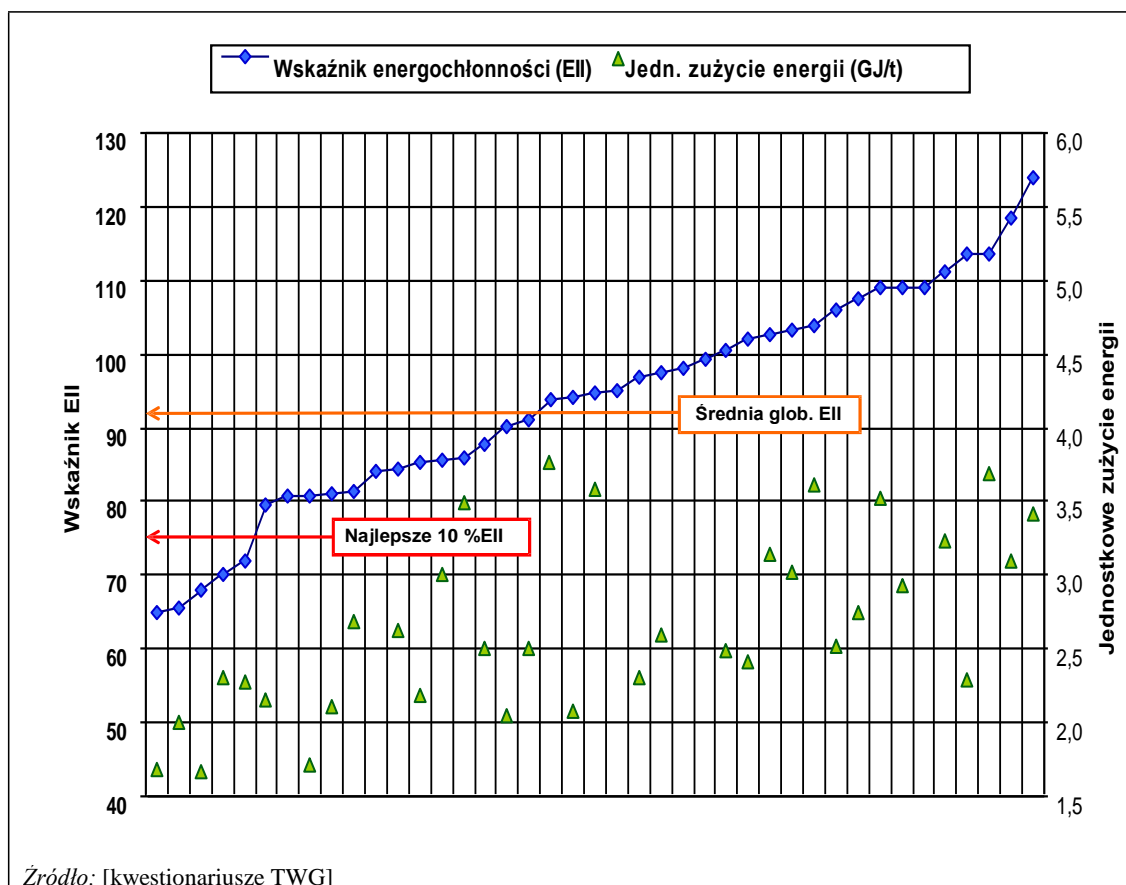
System energetyczny stanowi ważny, jeżeli nie najważniejszy system z perspektywy środowiskowej. Energia (ciepło i energia elektryczna) niezbędna do konwersji surowców na produkty jest dostarczana ze spalania frakcji węglowodorów powodujących emisje do powietrza. Jak wspomniano w Sekcji 2.10, niniejsza sekcja zawiera dane dotyczące emisji wytwarzanych przez system energetyczny jako całość. Skutkiem tego, emisje wytworzone przez piece lub kotły w określonych procesach zostały włączone do systemu energetycznego i nie są uwzględniane w innych sekcjach.

3.10.1 Zarządzanie energią

Efektywność energetyczna w rafineriach

Obecnie w rafineriach stosuje się 3 metodologie opisane pokrótce poniżej.

- Pierwszą jest *jednostkowe zużycie energii (SEC)*. Jest to najprostszy indeks. Jest wyliczany jako współczynnik energii zużytej przez rafinerię i tonażu przetworzonego wsadu. Wg danych zebranych przez TWG z próby 50 rafinerii europejskich, jednostkowe zużycie energii w rafineriach europejskich (od 5. do 95. percentylu) waha się od 1,6 do 3,7 GJ na tonę wsadu (ropy naftowej i produktów pośrednich). Z uwagi na prostotę indeksu, współczynnik ten nie uwzględnia złożoności rafinerii (bardziej złożone rafinerie zużywają więcej energii).
- Drugą metodologią jest *metoda produktów*. [230, G. J. M. Phylipsen, K. Blok, et al.1998]. Metoda ta obejmuje produkty i wewnętrzne produkty energetyczne wytworzone w rafinerii, dając w efekcie wskaźnik zużycia energii na tonę wytworzonego produktu energetycznego. Pomnożenie poziomów zużycia energii przez ilość wytworzoną w rafinerii i dodanie wszystkich tych sum daje w wyniku wskaźnik zużycia energii w rafinerii. Niektóre obliczenia oparte o dane z roku 2008 wskazują, że najbardziej korzystne dane zużycia energii mieszczą się w przedziale pomiędzy 2,4 i 2,9 GJ/t, natomiast wartości rzeczywiste od 1 do 4,8 GJ/t. Oznacza to, że niektóre rafinerie europejskie funkcjonują lepiej, niż wskazywałyby na to wskaźniki.
- Trzecią metodologią jest *Wskaźnik energochłonności (Energy Intensity Index (EII))*. Jest to środek stosowany do porównywania zużycia energii w rafineriach. Standardowe zużycie energii jest oparte o zużycie w ponad 500 rafineriach na całym świecie. Od momentu rozpoczęcia stosowania tej analizy porównawczej (własność Solomon Associates) w latach osiemdziesiątych, wskaźnik EII o wartości 100 odnosi się do bieżącej średniej obliczanej dla wszystkich uczestniczących rafinerii amerykańskich. Średni wskaźnik EII uzyskany w badaniu globalnym (badanie Solomon, 1994) wynosił 92, w przedziale od 62 do 165 [160, Janson 1999]. Większa efektywność energetyczna rafinerii przekłada się na niższe wartości EII. Dlatego też niektóre rafinerie są prawie trzykrotnie bardziej efektywne niż inne. W roku 2005, pierwsze 10% najkorzystniejszych wskaźników EII z całego świata wynosiło 75 lub poniżej. Wskaźnik ten odzwierciedla rodzaje procesów oraz przepustowość każdego procesu w rafinerii. Dane te nie są dostępne dla wszystkich rafinerii i zwykle uznaje się je za poufne. Jak pokazano na Rys. 3.29, wartości EII zostały przedstawione przez 41 europejskich rafinerii (2006, 2007 lub 2008) w kwestionariuszach. Wartości te przedstawiono wraz ze zużyciem energii obliczonym dla każdego obiektu. Obserwuje się naturalne korelacje. W próbie danych z Europy, wartości EII wahają się od 65 do 124. Średnia 93 jest bardzo zbliżona do średniej globalnej, a 5 zakładów znajduje się w najlepszych 10% w kategoriach efektywności.



Źródło: [kwestionariusze TWG]

Rys. 3.29: Wskaźnik energochłonności i jednostkowe zużycie energii dla 41 rafinerii europejskich

3.10.2 Pojemność energetyczna a zużycie energii

Pojemność systemu energetycznego rafinerii

Pojemność poszczególnych instalacji spalania w rafinerii waha się od 10 do 200 MW; całkowita zainstalowana pojemność cieplna waha się od kilkuset do ponad 1 500 MW w największych rafineriach. Energia zużywana w jednostkach spalania w rafineriach mieści się w przedziale od 200 TJ do ponad 17 000 TJ rocznie. Ogólnie, rafinerie głęboko konwersyjne zużywają ponad trzy razy więcej energii (10% ropy) w porównaniu do prostych rafinerii typu „hydroskimming” (3 %) [159, WB 1998].

Instalacje gazyfikacji

Jednostka IGCC wytwarza 130 t/h syngazu, złożonego głównie z CO i H₂ w proporcji 1:1 (kaloryczność 9 600 – 10 000 kcal/kg) poczynając od 58 t/h wsadu (kaloryczność pozostałości ciężkich waha się od 8 800 do 9 200 kcal/kg, zawartość siarki: 3,5 – 7 % i zawartość metali: 300 – 800 ppm). Ścieki stałe w postaci przefiltrowanego koksu (ok. 160 – 400 kg/h suchej masy) są zrzucane i przesyłane do zakładów zewnętrznych w celu odzyskania metali. Dwie jednostki Clausa odzyskują 4t/h siarki pierwiastkowej z H₂S odzyskanego w sekcji usuwania gazów kwaśnych. Sekcja oczyszczania gazu odlotowego umożliwiająca odzysk siarki rzędu 99,9% znajduje się za jednostkami Clausa [221, Italy 2000].

Paliwa rafineryjne

Współczynnik bazowy paliwa rafineryjnego gazowego do ciekłego jest funkcją obejmującą szereg czynników, w tym wielkość, stopień złożoności, efektywność odzysku LPG oraz zakres przetwarzania RFG na inne produkty (np. olefiny) lub eksportu do sąsiednich zakładów chemicznych (bezpośrednio lub jako energię z wspólnych instalacji). Waha się od 80/20 lub 70/30 (gaz/ciecz) w samodzielnych rafineriach o umiarkowanej złożoności do 40/60 w bardzo złożonych obiektach zawierających również instalacje chemiczne. Proporcje te mogą rosnąć przy zastosowaniu oszczędzania energii oraz wystarczającej do zasilania rafinerii ilości gazu.

Tabela 3.54 przedstawia wartości kaloryczne oraz zawartość siarki różnych paliw.

Tabela 3.54: Właściwości paliw stosowanych w rafinerii

Rodzaj paliwa	Kaloryczność (MJ/kg)	Zawartość siarki
Rafineryjne paliwo gazowe (RFG)	29 – 49	20 – 4 000 mg H ₂ S/Nm ³
Gaz wodorowy	55 – 70 (LHV)	20 – 1 200 mg H ₂ S/Nm ³
Koks katalityczny z FCC	38 – 40	0,11 – 0,3 % S
Ciekłe paliwo rafineryjne	40	<0,1 – 4 % S
Źródło: [zaktualizowano przez TWG 2010 r.]		

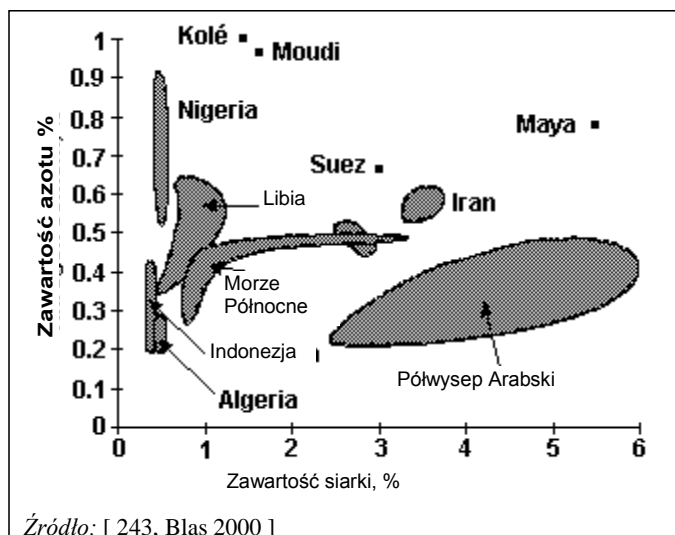
Istnieją różnice w charakterystyce ciekłych paliw rafineryjnych stosowanych w rafineriach europejskich. Dane z raportu CONCAWE wykazują, że w roku 2006 ok. 50% spalanego oleju posiadało zawartość siarki ~1 % lub mniej, a jedynie 10% rafinerii stosowało oleju o zawartości siarki pow. 2% (2006 r.), w porównaniu z 20 % w roku 2002 i 35 % w roku 1998. Średnia zawartość siarki wynosiła 1,7% w roku 1998, 1,34% w 2002 i 1,33% w 2006 [63, CONCAWE 2010].

Tabela 3.55 przedstawia charakterystykę chemiczną trzech różnych paliw ciekłych.

Tabela 3.55: Właściwości chemiczne różnych ciężkich olejów ciekłych

Właściwość	Wysoka zaw. S	Średnia zaw. S.	Niska zaw. S
Siarka % w/w	2,2	0,96	0,50
Węgiel % w/w	86,25	87,11	87,94
Wodór % w/w	11,03	10,23	11,85
Azot % w/w	0,41	0,26	0,16
Popiół % w/w	0,08	0,04	0,02
Wanad (ppm)	350	155	70
Nikiel (ppm)	41	20	10
Sód (ppm)	25	10	<5
Żelazo (ppm)	13	9	<5
Źródło: [243, Blas 2000]			

Zawartość azotu i siarki to dwa najważniejsze parametry chemiczne, odpowiedzialne m.in. za emisje NO_x i SO_x. Zawartość popiołu w połączeniu z wysoką zawartością siarki może mieć bezpośredni wpływ na emisję pyłów zawieszonych. Rys. 3.30 przedstawia rozkład zawartości azotu i siarki w różnych rodzajach pozostałości próżniowych wg pochodzenia geograficznego.



Rys. 3.30: Zawartość siarki i azotu w HFO (pozostałościach próżniowych) wg pochodzenia geograficznego

Wytwarzanie pary

Wytwarzanie pary wymaga dostarczenia energii rzędu 2 700 – 3 200 MJ na tonę wytworzonej pary. Kondycjonujące środki chemiczne są podawane do BFW w niskich stężeniach, przede wszystkim: środki zapobiegające odkładaniu się kamienia, antykorozyjne i odpinające. System wytwarzania pary 100 t/h wymaga ok. 1,5 – 3t/r środków antykorozyjnych i 2 – 4 t/r środków odpinających. Kondycjonujące środki chemiczne obejmują:

- Środki antykorozyjne (głównie środki redukujące tlen resztkowy i związki alkaliczne). Związki siarkawe (<60 bar), oksymy, aminy hydroksylowe i hydrazyna (coraz rzadziej stosowana a powodów bezpieczeństwa) itp. są stosowane jako środki redukujące tlen resztkowy w wodzie odtlenionej zasilającej kocioł. Powszechnie stosowane związki alkaliczne to fosforany sodu (środki wiążące twardość), soda kaustyczna, amoniak i aminy neutralizujące.
- Środki zapobiegające powstawaniu kamienia, takie jak poliakrylany i fosfoniany są środkami wiążącymi twardość resztkową i rozpraszającymi.
- Środki odpinające, dozowane pośrednio, zapobiegają powstawaniu piany w przypadku gdy kondensat zawiera olej lub substancje organiczne.

3.10.3 Emisje

3.10.3.1 Emisje do powietrza

Informacje ogólne

Ponieważ emisje do wody są minimalne i powodują powstanie niewielkiej ilości odpadów stałych, głównym źródłem emisji pozostają emisje do powietrza – z systemu energetycznego i rafinerii jako całości. Suma gazów odlotowych wytworzonych we wszystkich procesach spalania związanych z systemem energetycznym (tj. elektrownią centralną, piecami procesowymi, kotłami i ew. turbinami gazowymi) w rafinerii waha się od 1 do 20 GNm³/r (0,1 do ponad 2 mln Nm³/h przy 3 % O₂), co odpowiada 0,2 - 2 mln Nm³/t przetworzonego wsadu.

Główne emisje do powietrza z procesów spalania to gazy odlotowe zawierające tlenki siarki, azotu, węgla (tlenek i dwutlenek węgla) oraz – co jest szczególnie ważne przy spalaniu ciekłego paliwa rafineryjnego lub koksu – pyły zawieszone, w tym PM₁₀ i metale (np. V, Ni). Przy prawidłowej eksploatacji i spalaniu czystszych paliw, takich jak RFG, olej paliwowy niskosiarkowy lub gaz ziemny, emisje są względnie niskie. W przypadku spalania częściowego lub zasilania grzejników smołą paliw rafineryjnych lub pozostałościami, emisje mogą być wyższe. Spalanie częściowe może prowadzić do uwalniania tlenu węgla, dymu, oraz jeżeli

stosowane są ciężkie oleje paliwowe – pyłów zawieszonych. W wyniku powyższego, instalacje spalania to główne źródła emisji do powietrza z rafinerii. Poziom emitowanych substancji zanieczyszczających będzie zależeć od jakości spalanych paliw, które mogą znacznie się różnić. W procesach spalania mogą pojawić się także czynniki wpływające na poziom emisji. Przykładowo, warunki spalania korzystne dla niskiej emisji pyłów zawieszonych przy spalaniu paliw ciekłych, np. dodatkowe powietrze, wysoka temperatura, dobre proporcje powietrza/paliwa oraz atomizacja paliwa, są niekorzystne dla niskiej emisji tlenków azotu.

RFG - prawidłowo oczyszczony – jest paliwem wytwarzającym niewielką ilość zanieczyszczeń. Ciekłe paliwa rafineryjne generują więcej emisji do powietrza niż gazowe. Grzejniki i kotły gazowe produkują niewielką ilość pyłów i mniej SO₂, ponieważ RFG są zwykle oczyszczane w skrubkach aminowych. Emisje NO_x są także niższe niż w przypadku kotłów i grzejników zasilanych paliwami ciekłymi.

Przykładowo, Tabela 3.56, Tabela 3.57 i Tabela 3.58 pokazują emisje do powietrza ze spalania gazowych i ciekłych paliw rafineryjnych w 2 elektrowniach w rafineriach europejskich.

Tabela 3.56: Emisje do powietrza z kotłów i pieców zasilanych rafineryjnym gazem paliwowym

Zużycie paliwa (GWh/r)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	CO ₂	CO	NO _x	Pyły zawieszane	SO ₂
561,4	41 000	mg/m ³		<80	<100	1	1 – 20
		t/r	108 917	23,6	75,7	0,6	74
		kg/t wsa	2 657	0,58	1,85	0,014	1,81

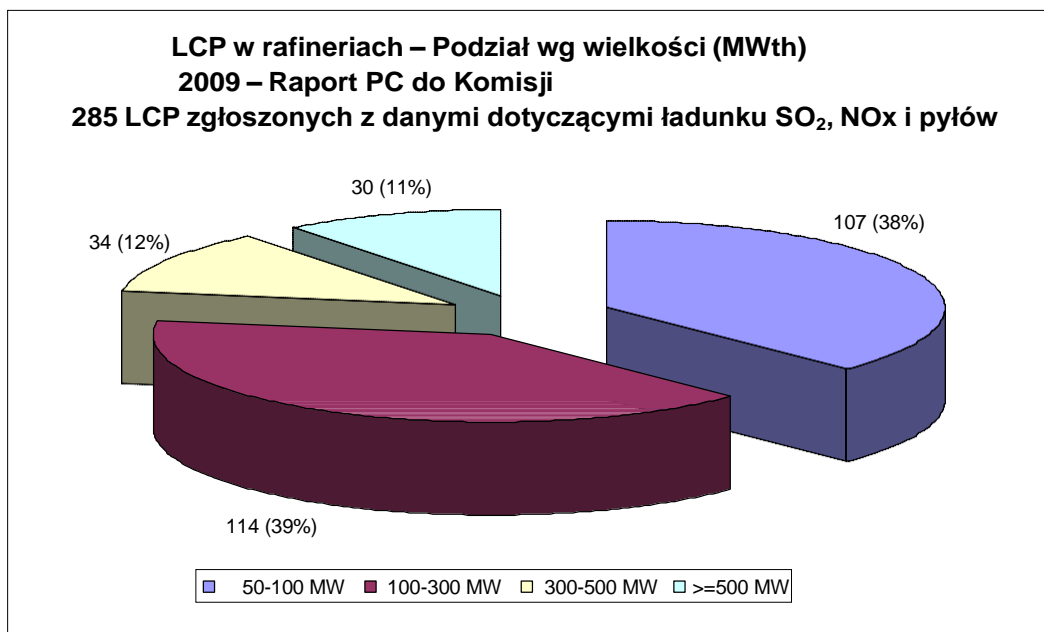
Uwaga: Dane w tabeli odnoszą się do średniej dziennej, 3 % O₂, sucha masa.
Źródło: [191, UBA Austria 1998] zaktualizowano przez TWG w 2010

Tabela 3.57: Emisje do powietrza z elektrowni zasilanej ciężkim olejem paliwowym

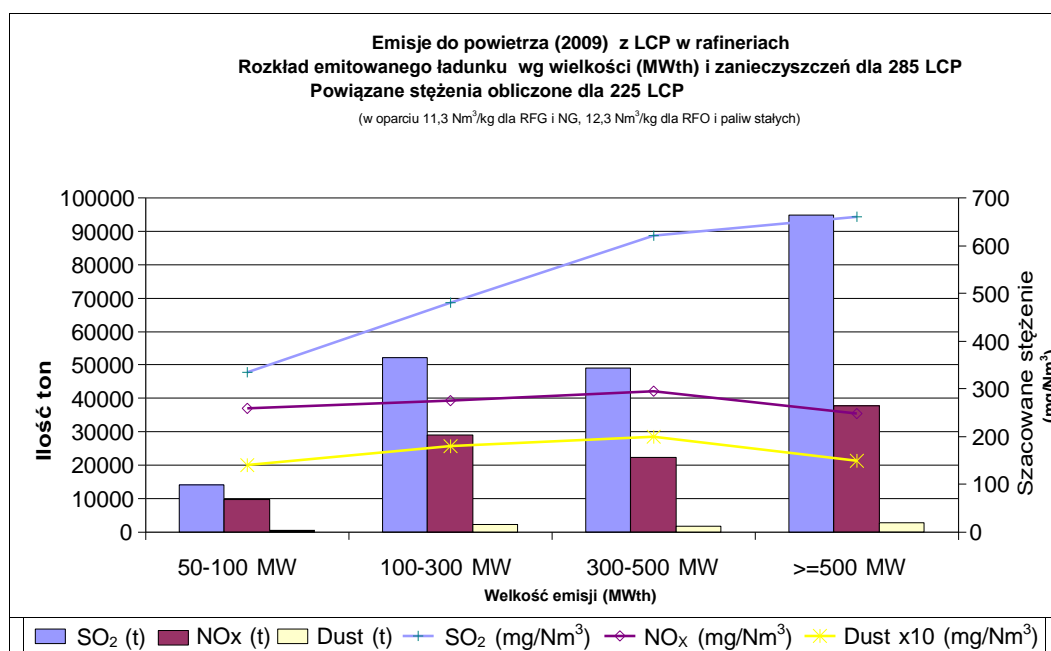
Zużycie paliwa (GWh/r)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	CO ₂	CO	NO _x	Pyły zawieszane	SO ₂
4 821.5	NA	mg/m ³	-	18 – 79	60 – 98	2 – 3	55 – 159 ⁽¹⁾

Uwaga: Dane w tabeli odnoszą się do średniej dziennej, 3 % O₂, sucha masa.
Współspalanie skrakowanych pozostałości próżniowe z jednostki termicznego gazu olejowego.
(¹) Gaz odlotowy jest oczyszczany w jednostce SNO_x. RFG i gaz ziemny współspalane z ciężkim olejem paliwowym.
Źródło: [191, UBA Austria 1998] zaktualizowano przez TWG w 2010

Rys. 3.31 i Rys. 3.32 przedstawiają dane dotyczące emisji z roku 2009 dla SO₂, NO_x oraz pyłów z dużych obiektów energetycznego spalania w rafineriach, których dane zostały przesłane przez Państwa Członkowskie do Komisji.



Rys. 3.31: Duże obiekty energetycznego spalania (LCP) w rafineriach w roku 2009 zaraportowanych przez Państwa Członkowskie do Komisji



Rys. 3.32 Emisje do powietrza z LCP w rafineriach: ładunki i stężenia powiązane

Tabela 3.58: Emisje do powietrza z CAŁEJ elektrowni w rafinerii spalającej rafineryjne pozostałości ciekłe

Parametry emisji	Gaz surowy	Gaz czysty
Wielkość, em. mokre (m ³ /h, 7 % O ₂)	171 690	188 249
Temperatura gazu (°C)	180 – 200	do 72
Pył zawieszony (mg/m ³ , 3 % O ₂)	220	<10
NO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	800	<150
SO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	6 500	
SO ₃ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	650	<10
SO _x jako SO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)		<400
Uwaga: Obejmuje proces FGD. Ciekłe paliwo rafineryjne zawiera 7% siarki. Źródło: [191, UBA Austria 1998]		

Dwutlenek węgla

Procesy spalania paliw kopalnych wytwarzają CO₂ w wyniku spalania węglowodorów. Ilość CO₂ wyemitowanego do atmosfery przez rafinerie europejskie waha się od 0,15 do 5,5 mln rocznie (przedział zależy od rodzaju rafinerii i integracji energetycznej). Jednostkowe emisje CO₂ (liczone od 5. do 95. percentyla z próby 58 rafinerii europejskich) mieszczą się w przedziale od 0,1 do 0,4 t CO₂ na tonę przetworzonego wsadu. Emisje CO₂ z elektrowni w rafineriach to ok. 42% CO₂ wyemitowanego przez elektrownię. Stosowanie paliw ciekłych przekłada się na niższą efektywność cieplną i wyższą emisję CO₂ niż przy użyciu paliw gazowych.

Tabela 3.59 przedstawia źródła (rodzaje paliw) emisji CO₂ w przemyśle rafineryjnym. Tabela zawiera również obliczone współczynniki emisji dla CO₂ dla różnych paliw rafineryjnych.

Tabela 3.59: Współczynniki emisji CO₂ dla różnych rodzajów paliw

Rodzaj paliwa	Typowy skład (% w/w)	kg CO ₂ /kg paliwa	kg CO ₂ /GJ
Rafineryjny gaz paliwowy (RFG)	30 H ₂ /35 C ₁ /35 C ₂ % v/v	2,83	43
Gaz ziemny (NG)	100 % metanu	2,75	56
Gaz skroplony (LPG)	50 C ₃ /50 C ₄	3,02	64
Destylowany olej paliwowy	60 P/10 O/30 A	3,22	74
Paliwo resztkowe	50 P/50 A	3,26	79
Koks	90 C/10 popiołu	3,30	117
Uwaga: skróty: węgiel, wodór, parafiny, olefiny, związki aromatyczne Źródła: [166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000]			

Tlenek węgla

Jednym z produktów procesów częściowego spalania jest tlenek węgla. Emisje CO, kształtujące się w przedziale od 20 do 42 mg/Nm³ przy 3 % O₂, zależą od rodzaju stosowanego paliwa i kompletności procesu spalania. Wartości emisji dla CO wynoszą 0,58 CO/t RFG i 0,24 CO /t paliwa ciekłego.

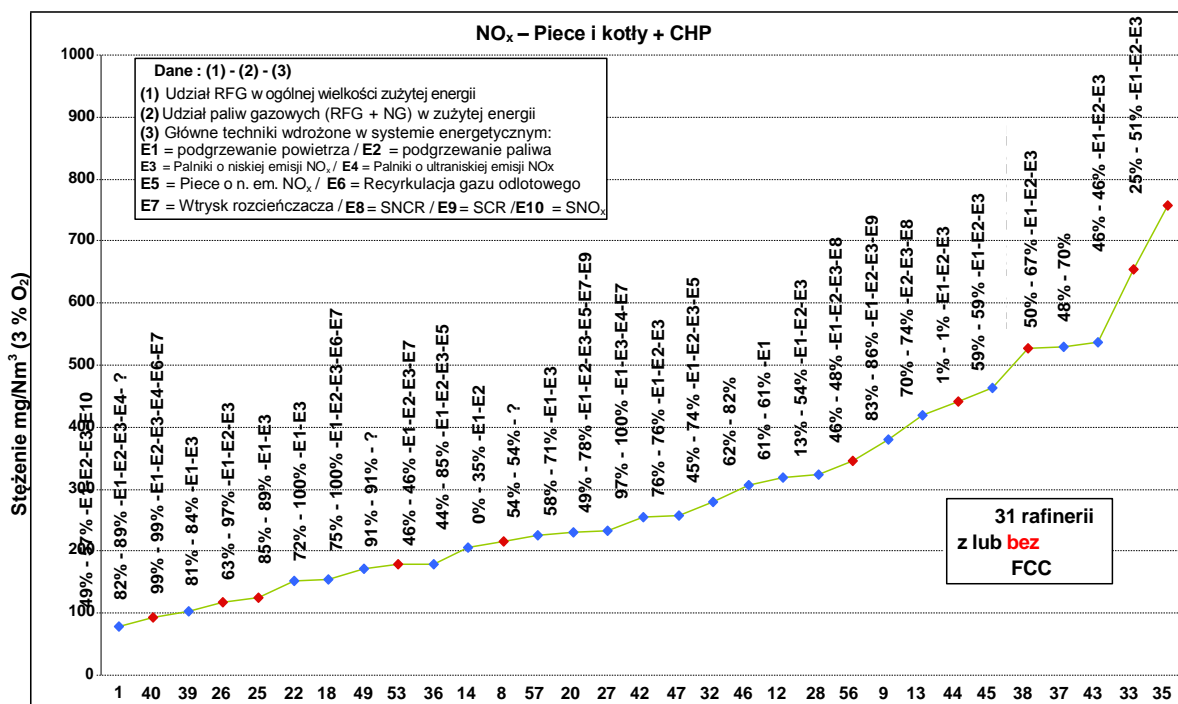
Tlenki azotu

Emisje NO_x z systemu energetycznego rafinerii zależą od rodzaju paliwa, zawartości azotu lub wodoru w paliwie, projektu jednostki spalania oraz warunków eksploatacji. Tworzenie się i uwalnianie NO_x z procesów spalania jest efektem utleniania azotu obecnego w paliwie oraz/lub powietrzu. W związku z tym, można spodziewać się dużych różnic w poziomie emisji NO_x w poszczególnych rafineriach, a nawet jednostkach spalania w tej samej rafinerii w różnym czasie. Różnice temperatury, czasu rezydencji i stężenia tlenu skutkują zróżnicowaniem poziomów

NO_x wytwarzanych w procesach cieplnych. Wpływ temperatury jest najważniejszy – emisje NO_x wzrastają wykładniczo wraz z temperaturą.

Paliwa gazowe uwalniają zwykle mniej NO_x na jednostkę energii w porównaniu do paliw ciekłych, zwłaszcza ciekłych paliw rafineryjnych. Spalanie oleju prowadzi zwykle do wyższych emisji NO_x z kilku przyczyn: NO_x w paliwie związanych z zawartością azotu (0,03 – 1 %), sposobu eksploatacji jednostki polegającym na zrównoważeniu emisji NO_x i pyłów zawieszonych oraz często spotykanego wymogu projektowego polegającego na opalaniu z dodatkiem gazu. Ostatni punkt ma zastosowanie wyłącznie do emisji bez technik redukcji, ponieważ włączenie środków wtórnych prowadzi do redukcji emisji zarówno NO_x jak i pyłów zawieszonych. W roku 1996, w jednej z rafinerii ustalono, że spalanie oleju paliwowego prowadzi do wytworzenia trzykrotnie większej ilości NO_x niż w przypadku spalania paliw gazowych. Współczynniki NO_x (NO_x wytworzone na tonę spalanej paliwa), stosowane przez niektóre rafinerie do raportowania emisji NO_x, wskazują, że emisje NO_x z opalania olejem są 2-3-krotnie wyższe, niż z opalania gazem.

Na Rys. 3.33 przedstawiono stężenia równoważne NO_x (wyrażone jako średnie roczne w mg/Nm³ masy suchej przy 3 % O₂) we wszystkich gazów odlotowych emitowanych przez system energetyczny wybranych rafinerii europejskich. Dla każdego obiektu przedstawiono informacje zwrotne dotyczące obecności technik powodujących emisję NO_x w różnych częściach systemu energetycznego oraz udziału całkowitych paliw gazowych (RFG + ewentualne zewnętrzne źródła gazu ziemnego) w mieszance energetycznej. Emisja z większości rafinerii waha się od 100 – 500 mg/Nm³. Jak oczekiwano, zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy najwyższymi udziałami paliwa gazowego w bilansie energetycznym oraz najniższymi stężeniami równoważnymi NO_x z rafinerii.



Rys. 3.33: Rozkład średnich rocznych stężeń równoważnych NO_x z systemu energetycznego dla próby rafinerii europejskich

Dodatkowe dane z roku 2009 pokazują, dla systemu energetycznego, średnią roczną emisję NO_x rzędu 71 mg/Nm³ (Źródło: Kwestionariusz 1 zaktualizowany o deklarację emisji na rok 2009).

Grzejniki, kotły i turbiny gazowe pracujące na mieszance gazów rafineryjnych emitują mniej NO_x niż jednostki FCC. Jednostkowe emisje NO_x związane ze zużyciem energii wahają się od 15 do 200 mg/MJ dla pieców zasilanych w 100% paliwem gazowym. Emisje NO_x związane z przepustowością wahają się od 84 do 700 t NO_x na mln ton przetworzonej ropy. Ładunek NO_x mieści się w przedziale od 20 do ponad 2000 ton rocznie.

Pyły zawieszane

W normalnych warunkach eksploatacji, cząstki stałe w gazach odlotowych z pieców lub kotłów składają się głównie z cząsteczek koksu z cenosferami, w zależności od warunków opalania. Emisja pyłów zawieszonych z instalacji opalanych olejem może znacznie się różnić z uwagi na następujące (mniej lub bardziej niezależne) parametry, w tym: rodzaj paliwa, projekt pieca spalania, stężenie tlenu na wyjściu z instalacji grzejnej, temperatury gazu odlotowego na wyjściu z komory grzejnej oraz czasu rezydencji skroplonego paliwa. Wielkość cząsteczek pyłu zawieszanego (PM) z pieców i kotłów w instalacji HFO jest rzędu 1 μm . PM w gazach odlotowych mogą przyjąć dowolną z czterech postaci:

- sadzy o wielkości cząsteczek poniżej 1 μm (postać widzialna dymu z kominów wynika z obecności wszystkich cząsteczek, ale przeważnie tych o wielkości od 0,5 do 5 μm);
- cenosfer: z odpadów fazy ciekłej powstałych podczas spalania olejów ciężkich we względnie niskiej temperaturze (<700 °C), wielkość większa lub równa od pierwotnych kropelek oleju;
- cząsteczek koksu, powstałych z krakingu fazy ciekłej w procesie spalania w wysokich temperaturach (>700 °C), wielkość cząsteczek od 1 do 10 μm ;
- cząsteczek drobnych (<0,01 μm): znikomy wkład w emisję całkowitą.

PM w gazach odlotowych z pieców i kotłów zasilanych ciężkim olejem paliwowym to mieszanina związków metali i sadzy/koksu. Metale (głównie V i Ni) to naturalny (integralny) składnik ropy. Sadza i koks powstają na skutek niedoskonałości procesu spalania. Zanieczyszczenia w rodzaju piasku, rdzy i innych metali oraz obecność cząsteczek koksu w samym paliwie również może przyczynić się do powstania PM. Zawartość metali w ciężkich olejach paliwowych (patrz Sekcja 2.10), którą można obliczyć z zawartości metali w ropie, z której powstaje HFO, stanowi podstawę do obliczenia minimalnej zawartości popiołu w HFO i podstawę do określenia ilości PM w gazach odlotowych. Zawartość popiołu jest wyższa niż zawartość metali (ponieważ związki metali znajdują się w popiołach) i waha się od 500 do 1 500 ppm (0,05 – 0,15 % w/w). W praktyce, zawartość PM jest 2-4-krotnie wyższa, ponieważ niespalone paliwo (sadza) przylega do PM metalicznych i ponieważ do PM zalicza się także aerozole SO_3 .

Obecność nieredukowanych PM (150 – 500 mg/Nm^3) jest typowa dla palników (z atomizacją parową i niską emisją NO_x), zakładając, że podjęto wszystkie środki na rzecz efektywnego spalania (optymalna zawartość tlenu i najniższa praktyczna objętość NO_x w gazie odlotowym), i jest bezpośrednio związana z zawartością popiołów w paliwie. W przypadku starszych pieców, poziom gazów odlotowych ze spalanych ciekłych paliw rafineryjnych może wynosić od 500 do 1 000 mg/Nm^3 . Dla kotłów wartością są niższe. W nowych, optymalnych palnikach z atomizacją pary wartości te spadają poniżej 200 mg/Nm^3 . Typowy przedział dla ciekłych paliw rafineryjnych (zawartość popiołu) i palników (z niską emisją NO_x i atomizacją parową) to 150 – 500 mg/Nm^3 . Tabela 3.60 przedstawia przedział emisji PM w rafineriach europejskich.

Tabela 3.60: Przedziały emisji PM dla istniejących instalacji

	Rafineryjny gaz paliwowy	Ciekły gaz paliwowy
Piece procesowe	0.4 – 2.4	5 – 1000
Kotły	<5	5 – 500
CHP	-	2 – 3 ⁽¹⁾

Uwaga: wszystkie dane w mg/Nm^3 przy 3 % O_2 (średnia miesięczna).
⁽¹⁾ Gaz odlotowy oczyszczany w instalacji SNO_x RFG i gaz ziemny współspalane z ciężkim olejem paliwowym.
Źródła: [151, Sema, Sofres 1991] [191, UBA Austria 1998] zaktualizowane przez TWG NL 2010

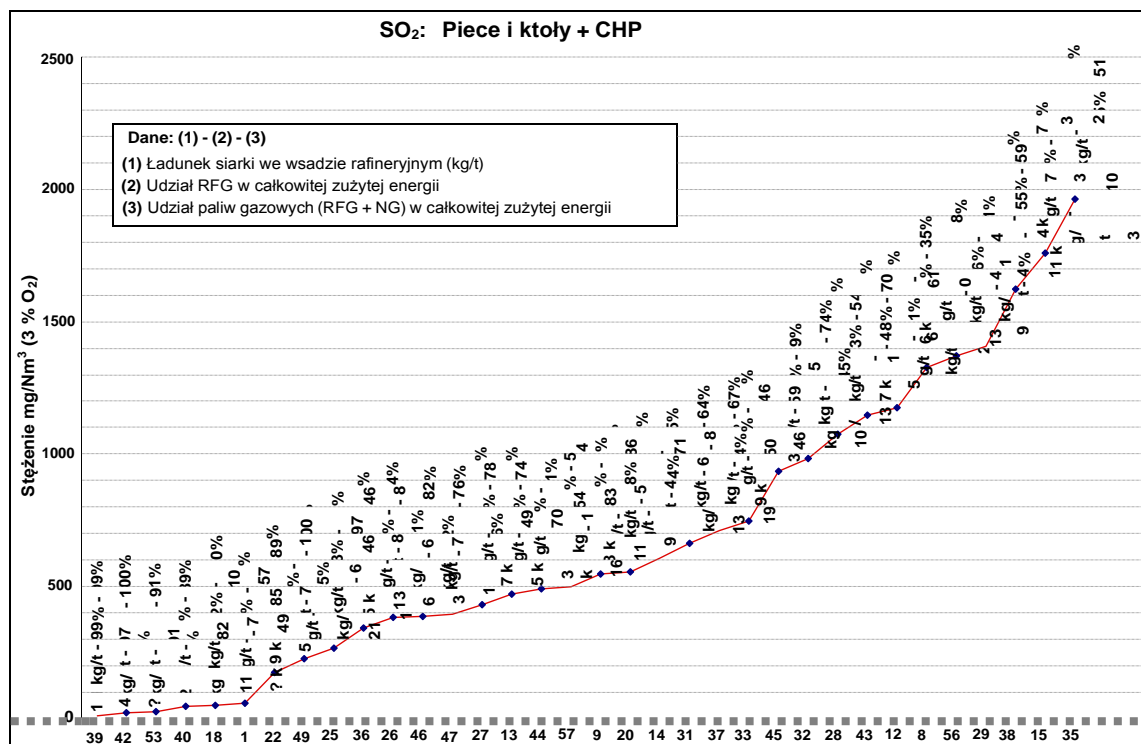
Zdmuchiwanie sadzy jest działaniem realizowanym w stałych odstępach czasu i mającym na celu usunięcie z pieca sadzy gromadzącej się na osprzęcie i uniemożliwiającej poprawne funkcjonowanie. Podczas tego działania, zawartość PM w gazach odlotowych może sięgnąć

2 000 mg/Nm³. Do redukcji emisji PM można w tym przypadku zastosować techniki redukcji dla normalnych warunków eksploatacji

Tlenki siarki

Emisja dwutlenku siarki jest bezpośrednio związana z zawartością siarki w RFG i olejach paliwowych. Pozostałości ciężkiego oleju napędowego zawierają zwykle znaczne ilości siarki i azotu, zależące zwykle od źródła i pochodzenia ropy. Dane z badania siarki CONCAWE 2006 r. [63, CONCAWE 2010] pokazują, że średnia zawartość SO₂ w gazie odlotowym z systemów energetycznych rafinerii (spalanie oleju/gazu) została w latach 1998 - 2006 prawie dwukrotnie zmniejszona. Średnie stężenie ważone wynosi 594 mg/Nm³.

Rys. 3.34 przedstawia stężenia ważone SO₂ (wyrażone jako średnie roczne w mg/Nm³ suchej masy przy 3 % O₂) wszystkich gazów odlotowych emitowanych z systemów energetycznych wybranych rafinerii europejskich. Dla każdej instalacji przedstawiono informacje zbiorcze o czynnikach wpływających na emisję SO₂ z instalacji spalania w rafineriach; zawartości siarki we wsadzie oraz całkowitego udziału paliw gazowych (RFG + ewentualny gaz ziemny dostarczany z zewnątrz) w mieszance energetycznej. W większości rafinerii, emisja waha się od 50 do 1 500 mg/Nm³. Zgodnie z oczekiwaniami, zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy najwyższym udziałem paliw gazowych w bilansie energetycznym i najniższymi zaraportowanymi stężeniami równoważnymi SO₂.



Rys. 3.34: Rozkład średnich rocznych stężeń równoważnych SO₂ z systemu energetycznego dla próby rafinerii europejskich

W zgazowywaniu koksu z udziałem powietrza, zawartość siarki będzie wynosić ok. In 4 000 mg/Nm³ na jednostkę % siarki we wsadzie.

3.10.3.2 Ścieki

Para stosowana do strippingu, procesów próżniowych, atomizacji i podgrzewania jest zwykle tracona w ściekach i w emisji do atmosfery. Ścieki z procesów energetycznych pochodzą zwykle z systemu zasilania kotła wodą (BFW) (tj. instalacji wody zdemineralizowanej i

oczyszczania kondensatu). Główne strumienie ścieków to zrzuty z kotła (1 – 2 % z pobranej BFW) oraz woda spłukująca z instalacji regeneracyjnej BFW (2 – 6 % powstałej BFW). Głównymi źródłami zanieczyszczeń oraz składnikami pierwszego strumienia są COD: 100 mg/l; N-Kj: 0 – 30 mg/l; oraz PO₄: 0 – 10 mg/l. Strumień z instalacji regeneracji BFW łączy się z NaOH/HCl w celu neutralizacji pH. Oczyszczanie biologiczne nie jest wymagane.

3.10.3.3 Powstałe odpady stałe

Zrzuty do gruntu mogą wynikać z gromadzenia ciężkich zawiesin i pyłów oraz pozostałości powstałych podczas procesów oczyszczania. W odpadach stałych obecnych jest 0,5 – 1 % w/w Ni i 2 – 3 % w/w V w piecach 1 – 3 % Ni/V w kotłach. Ilości te zależą od projektu pieca i jakości paliw ciekłych, ale w kotłach waha się od 0 do 10 t/r. Kolejnym odpadem jest osad denny ze zbiornika ciekłego paliwa rafineryjnego. Osad może powstawać także w wyniku czyszczenia wymienników. Ilość osadu zależy od jakości ciekłych paliw rafineryjnych oraz obecności mieszadeł w zbiornikach paliwowych. W zależności od trybu drenażu, olej stanowi od 20 do 80% odpadów.

3.11 Eteryfikacja

Zużycie

Reakcja eteryfikacji jest reakcją egzotermiczną, tak więc dla otrzymania optymalnej wydajności konwersji niezbędne jest chłodzenie. Wartości dotyczące zużycia przedstawione w Tabeli 3.61 zostały określone na tonę MTBE przetworzonego w jednostce utleniania.

Tabela 3.61: Zapotrzebowanie na media w procesach eteryfikacji

E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$)
12 – 20	1 000 – 2 000	2 – 8

Emisje

Emisje do powietrza

Potencjalna emisja węglowodorów do powietrza pochodzi z zaworów ciśnieniowych zbiorników, kolumny instalacji depentanizacji oraz kolumny destylacji instalacji refluxu, instalacji odzysku metanolu, upustów pary instalacji usuwania tlenu resztkowego i katalizatorów w reaktorze.

Ścieki

Potencjalne emisje węglowodorów, metanolu i eterów do wody pochodzą z wycieku wody z instalacji odzysku metanolu. Przepływ wody wynosi ok. 1 – 2 m³/t. Woda zawiera COD w ilości 50 – 200 mg/l oraz N-Kj w ilości 5 – 20 mg/l. Pozostałe składniki ścieków to metanol (etanol), etery i kwas mrówkowy (octowy).

Powstałe odpady stałe

Odpady stałe obejmują zużyte katalizatory/żywice bez możliwości regeneracji. Co dwa lata, katalizatory i żywice należy wymieniać i przesyłać do instalacji pochodni przed recykliem. Katalizatory są recyklowane w celu odzyskania platyny. Próby recyklingu żywic nie powiodły się.

3.12 Procesy separacji gazów

Zużycie

Zapotrzebowanie na energię elektryczną w procesach separacji gazów waha się od 15 do 20 kWh na tonę przetworzonego wsadu. Procesy te zużywają też od 300 do 400 kg pary na tonę wsadu i od 1 do 2 m³/t wody chłodzącej ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$).

Emisje

Emisje do powietrza

Potencjalne emisje do powietrza obejmują węglowodory z zaworów ciśnieniowych zbiorników, gaz odlotowy z sit molekularnych z instalacji regeneracji, RFG C₁/C₂, wycieki z systemu chłodzenia, magazynowania i obróbki. Rtęć, jeśli obecna we wsadzie, będzie koncentrować się w sekcjach górnych, zwłaszcza instalacjach chłodzenia, najczęściej LPG, pozostałości i benzyny ciężkiej. Obróbka parą zanieczyszczonych urządzeń może powodować emisję rtęci do powietrza. Rtęć emitowana jest także podczas otwierania urządzeń na potrzeby kontroli i konserwacji.

Jednym z ostatnich etapów produkcji LPG jest dodawanie substancji zapachowych. Są to zwykle lotne związki siarki organicznej, tj. merkaptany i siarczki. Potencjalne emisje do powietrza obejmują wycieki substancji zapachowych i opary wydostające się podczas napełniania zbiorników lub na skutek rozszerzalności termicznej gazu osłonowego. Emisje obejmują również wydostające się pozostałości w postaci pary z procesu spalania lub instalacji pochodni (jeżeli techniki te są stosowane), oraz niewielkie emisje dwutlenku siarki ze spalania substancji zapachowych.

Ścieki

Potencjalne emisje do wód obejmują wycieki węglowodorów, H₂S, NH₃ i amin.

Powstałe odpady stałe

Potencjalne emisje do gruntu obejmują węglowodory ze zużytych sit molekularnych oraz z procesu dodawania substancji zapachowych. Dodatkowo uwzględnia się odpady stałe w postaci materiałów stosowanych do absorbowania wycieków substancji zapachowych.

3.13 Procesy zużywające wodór

Zużycie

W tej sekcji uwzględniono 2 grupy procesów: hydrokraking i uwodornienie. Oba procesy są katalityczne i zużywają wodór. Tabela 3.62 przedstawia przybliżone zużycie wodoru w uwodornianiu i hydrokrakingu różnego rodzaju wsadu.

Tabela 3.62: Dane dotyczące zużycia wodoru

Proces (zużycie chemiczne)	% S w/w w ropie	% S w/w we wsadzie	Nm ³ of H ₂ na tonę wsadu
Głęboka konwersja pozostałości atmos.	1 – 2	2 – 3,5	260 – 500
Hydrokraking próżniowego oleju gaz.	0,5 – 0,8	2 – 3	260 – 400
Hydrogenacja oleju	0,3	3	370
Obróbka wodorem			
Benzyna ciężka z inst. FCC/koksowania	0,05 – 0,01	1	110
Kerosen	0,1 – 0,02	0,1	11
Surowa benzyna ciężka	0,01	0,05	4
Hydroodsiarczenie			
Olej gazowy z inst. FCC/koksowania	0,1	1	130
Olej gazowy o wys. zaw. S do 0,05 % S	0,05	0,35	200
Olej gazowy o wys. zaw. S do 0,2 % S	0,04	0,3	44
Olej gazowy o nis. zaw. S do 0,05 % S	0,04	0,15	17
Olej gazowy o nis. zaw. S do 0,2 % S	0,03	0,1	13
Hydrokonwersja		Zaw. metali <500 ppm	
<i>Źródło:</i> [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999]			

3.13.1 Uwodornianie

Zużycie w jednostkach uwodorniania

Zużycie H₂ i zapotrzebowanie na energię rosną w następującej kolejności: uwodornianie benzyny ciężkiej (0,05 % H₂), destylatu (0,3 % H₂) i uwodornianie pozostałości (1,8 % H₂). Tabela 3.63 przedstawia zapotrzebowanie na media dla różnych procesów uwodorniania.

Tabela 3.63: Zapotrzebowanie na media dla różnych procesów uwodorniania

	Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10°C)	Woda splukująca (kg/t)	H ₂ (kg/t)
Przetworzona benzyna ciężka	200 – 350	5 – 10	10 – 60	2 – 3	40 – 50	1 – 15
Przetworzony destylat	300 – 500	10 – 20	60 – 150	2 – 3	30 – 40	1 – 15
Przetworzone pozostałości	300 – 800	10 – 30	60 – 150	2 – 3	30 – 40	10 – 100
<i>Źródła:</i> [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]						

Tabela 3.64: Katalizatory stosowane w uwodornianiu

Proces	Skład	Długość cyklu/średnie zużycie (t/Mt wsadu)
Hydroodsiarczanie	CoO/MoO ₃ /Al ₂ O ₃	1 rok/46
Denitryfikacja	katalizator Ni/Mo	2 – 6 lata/46
Demetalizacja	nd.	<1 rok/nd.
Nasycenie olefin i związków aromatycznych	katalizator Ni/Mo	1 rok/nd.
Hydrogenacja dienów lekkich	nd.	2 lata/nd.

Emisje z jednostek uwodorniania

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza z uwodorniania powstają z gazów odlotowych z grzejnika procesowego (patrz Sekcja 3.10), upustów, emisji rozproszonych i regeneracji katalizatorów (CO₂, CO, NO_x, SO_x). Strumień gazów odlotowych może być bogaty w siarkowodór oraz lekki gaz paliwowy. Gaz paliwowy i siarkowodór są zwykle przesyłane do jednostki oczyszczania gazu kwaśnego i odzysku siarki. Węglowodory i związki siarki mogą być emitowane z zaworów ciśnieniowych; wycieków z kołnierzy, uszczelek i zatyczek pomp, kompresorów i zaworów, w szczególności w liniach gazu i wody kwaśnej; z upustów podczas regeneracji i wymiany katalizatorów lub podczas czyszczenia. Tabela 3.65 przedstawia 2 przykłady emisji z procesów uwodorniania. Emisje do powietrza obejmują emisje ze spalania paliw stosowanych w tych procesach.

Tabela 3.65: Przykłady emisji do powietrza z jednostek uwodorniania

Instalacja OMV Schwechat(*) (2007)	Zużycie paliwa (GWh/yr)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	PM
Inst. uwodorniania benzyny ciężkiej		1 160 000	mg/m ³	700 (¹)	74	10		20
	205.9	Benz. ciężka	t/r	142	15	2	40 152	4,1
			kg/t wsadu	0,13	0,013	0,002	36	0,004
Destylat pośredni		1 780 000	mg/m ³	59	242	5		1
	135.8	Kerosen. GO	t/r	8,1	33	0,7	26 341	0,1
			kg/t wsadu	0,005	0,019	0	15	0
Destylat próżniowy		1 820 000	mg/m ³	700 (1)	442	10		20
	72.4	VGO	t/r	51,6	32,6	0,7	19 466	1,5
			kg/t wsadu	0,028	0,018	0	10,7	0,001

(¹) Gaz surowy oczyszczany w jednostce odsiarczania gazu odlotowego (Wellman-Lord).
Dane dla średniej rocznej, 3 % O₂, warunki suche.
(*) Od roku 2010, rafineria Schwechat (AT) wykorzystuje tylko gaz (za wyjątkiem jedn. SNO_x) o następujących średnich emisjach dziennych: SO₂: 1 – 20 mg/Nm³, NO_x: <100 mg/Nm³, CO: <80 mg/Nm³, PM: 1 mg/Nm³.
Źródło: [194, Winter 2000] zaktualizowane przez TWG-AT 2010 r.

TOTAL Mitteldeutsc hland	Zużycie paliwa (GWh/yr)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	PM
Inst. uwodorniania benzyny		1 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	205,9	Benz. ciężka	t/r	7,1	20,3	20,3	39 937	1
			kg/t wsadu	0,005	0,014	0,014	27	0,001
Destylat pośredni		3 000 000	mg/m ³	35	100	100		5
	205,9	GO	t/r	7,1	20,3	20,3	39937	1
			kg/t wsadu	0,002	0,007	0,007	13	0
Destylat próżniowy		2 600 000	mg/m ³	35	100	100		5
	578,2	VGO	t/r	18,6	53,2	53,2	164 776	2,7
			kg/t wsadu	0,007	0,02	0,02	63	0,001

Uwaga: Podano wyłącznie wartości graniczne emisji. Ładunki i emisje jednostkowe zostały obliczone.
Dane dla średnich rocznych, 3 % O₂, warunki suche.

Ścieki

W procesach uwodorniania i obróbki wodorem powstają ścieki o przepływie 30 – 55 l/t. Ścieki zawierają H₂S, NH₃, fenole, węglowodory, zawiesinę, BOD i COD. Charakteryzują się wysokim pH i są przesyłane do oczyszczania / strippingu wody kwaśnej. Potencjalne emisje do wód obejmują HC oraz związki siarki z wycieków, w szczególności z linii wody kwaśnej. W uwodornianiu destylatu w chłodniejszych częściach jednostki tworzą się osady stałe, takie jak (NH₄)₂SO₄ i NH₄Cl, które wymagają usunięcia za pomocą spłukiwania wodą.

Odpady stałe powstałe podczas uwodorniania

W procesach powstaje zużyta frakcja drobna katalizatora (krzemian aluminium i metale: Co/Mo i Ni/Mo: 50 – 200 t/r dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r). Jednostki procesowe korzystające z drogich katalizatorów są objęte umowami z dostawcami na odbiór zużytych katalizatorów do regeneracji oraz/lub recyklingu. Praktykę tą zastosowano również dla innych rodzajów katalizatorów. Wzrostowi procesów katalitycznych towarzyszy wzrost regeneracji i recyklingu, w szczególności katalizatorów Ni/Mo i Co/Mo z procesu uwodorniania. Czasem do wychwyty wody stosowane są sita molekularne (np. z procesu hydroodsiarczania destylatu).

3.13.2 Hydrokraking

Zużycie w jednostkach hydrokrakingu

Hydrokraking jest procesem egzotermicznym. Ciepło wytworzone w reaktorach jest częściowo odzyskiwane w wymienniku ciepła produktowego/wsadowego. Sekcja frakcjonowania wymaga znacznej ilości ciepła. Katalizatorami stosowanymi w tym procesie są zwykle tlenki kobaltu, molibdenu, niklu lub wolframu impregnowane na tlenku glinu. Obecne są także fluorowany tlenek glinu, glina aktywna, glinokrzemian lub zeolity. Średnie zużycie katalizatorów wynosi 57,4 t/Mt wsadu. Podczas procesu powstaje niewielka ilość materiału koksopodobnego, akumulowana na katalizatorze. Powoduje to dezaktywację katalizatora i konieczność regeneracji zewnętrznej w przedziale od roku do raz na cztery lata poprzez wypalenie koksu. Wodę usuwa się przepuszczając wsad przez żel krzemionkowy lub sito molekularne. Wymogi dotyczące zużycia materiałów w procesie hydrokrakingu przedstawiono w Tabeli 3.66.

Tabela 3.66: Zużycie mediów w jednostkach hydrokrakingu

	Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10°C)
Hydrokraking	400 – 1200	20 – 150	30 – 300	10 – 300
Hydrokonwersja	600 – 1000	50 – 110	200 – 300	2 – 10

Źródła: [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]

Emisja z jednostek hydrokrakingu

Emisje do powietrza

Gaz odpadowy z grzejnika zawiera CO, SO_x, NO_x, węglowodory i pyły zawieszone, powodujące powstawanie dymu, zawiesin ciężkich i pyłów w gazach odlotowych (patrz Sekcja 2.10), emisji rozproszonych (węglowodory) i emisje z procesu regeneracji katalizatora (CO₂, CO, NO_x, SO_x i pył z katalizatora). Gaz paliwowy i wsad zawierają H₂S i wymagają oczyszczania. VOC powstają z substancji niepodlegających kondensacji z ejektorów próżniowych.

Ścieki

W procesie hydrokrakingu powstają ścieki o ilości 50 – 110 l/t przetworzonego wsadu. Ścieki zawierają dużą ilość COD, zawiesinę H₂S, NH₃ i niewielką ilość BOD. Wodę kwaśną z separatora HP pierwszego stopnia, separatora LP i akumulatora górnego należy przesłać do strippera wody kwaśnej/oczyszczania. Ścieki z procesów hydrokonwersji mogą zawierać metale (Ni/V).

Odpady stałe

W procesie hydrokrakingu powstaje zużyta frakcja drobna katalizatora (metale z ropy i węglowodory). Katalizator należy wymieniać co roku/co trzy lata. Ilość zużytego katalizatora wynosi średnio 50 – 200 t/r dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r. W procesie hydrokonwersji powstaje średnio 100 - 300 t/r odpadów w postaci zużytego katalizatora zawierającego większą ilość metali ciężkich niż w przypadku hydrokrakingu.

3.14 Produkcja wodoru

Zużycie

Reforming parowy

Instalacja reformingu parowego dostarcza dużą ilość ciepła o wysokiej temperaturze na potrzeby reakcji reformingu parowego w drodze spalania paliwa. Ogólne zużycie paliwa w jednostce obejmuje paliwo do produkcji wodoru i związane z eksportem pary do sąsiednich instalacji.

Wymogi dotyczące zużycia paliwa przedstawione w Tabeli 3.67 to wartości ściśle powiązane z produkcją wodoru. Odnoszą się do dużych jednostek (50 000 Nm³/h H₂ lub więcej). Uzyskanie takich wartości wymaga zastosowania techniki opisanej w Sekcji 4.14.1 (wstępne podgrzewanie wsadu, przegrzewania, wstępne podgrzewania powietrza spalania) oraz zastosowania procesu separacji PSA w celu odzysku energii zawartej w produktach ubocznych, głównie CO i CH₄, a także zawrócenia go do palników (do 90% odzysku energii wymaganej do reformingu parowego).

Przy wyższej produkcji i eksporcie pary całkowite zapotrzebowanie na energię może być wyższe.

Wartości zapotrzebowania na energię nie obejmują kompresji produktu. Podobnie, wartości dotyczące wody chłodzącej nie obejmują chłodzenia kompresorów.

Tabela 3.67: Zapotrzebowanie na media w reformingu parowym (duże jednostki)

Paliwo (MJ/t H ₂)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10°C)
20 000 – 30 000	200 – 400	2 000 – 8 000	25 – 100
Źródło: [151, Sema, Sofres 1991], TWG 2010 (EIGA)			

W procesach tych wytwarzane jest średnio 3 000 – 3 600 Nm³ wodoru (240 – 310 kg) na tonę wsadu. Katalizator do reformingu to w 25 – 40 % tlenek niklu zdeponowany na bazie trudnotopliwej o niskiej zawartości krzemu. Katalizator stosowany w piecach jednostki reformingu nie podlega regeneracji i jest wymieniany co 4 – 5 lat. Dłuższy okres eksploatacji można uzyskać przy lekkim wsadzie, np. CH₄, o stałej jakości, oraz gdy katalizator jest odporny na działanie siarki. Podwojenie okresu eksploatacji jest możliwe przy podawaniu wsadu odsiarczonego do jednostki reformingu wstępnego znajdującej się przed instalacją reformingu.

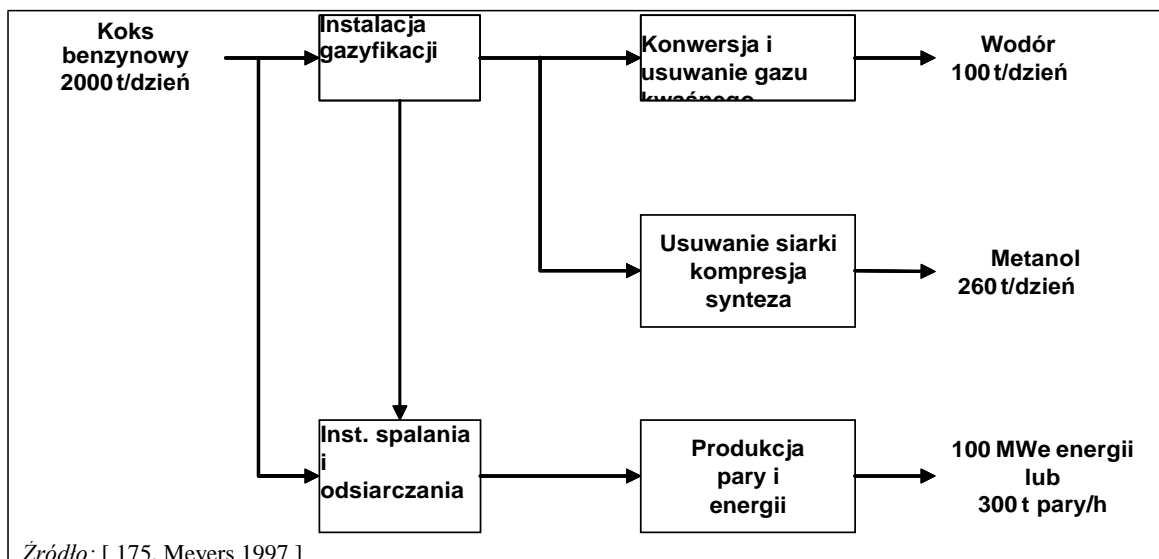
Skład produktu zależy od techniki oczyszczania, co przedstawia Tabela 3.68.

Tabela 3.68: Skład produktu w procesie reformingu parowego

Parametr	Technika skrubingu mokrego	Adsorpcja zmiennociśnieniowa
Czystość wodoru, % v/v	95 – 97	99 – 99.99
Metan, % v/v	2 – 4	100 ppm v/v
CO+CO ₂ , ppm v/v	10 – 50	10 – 50
Azot, % v/v	0 – 2	0,1 – 1,0
Źródło: [175, Meyers 1997]		

Gazyfikacja koksu

W procesie gazyfikacji koksu powstaje od 2 600 do 3 500 Nm³ wodoru (210 – 300 kg) na tonę koksu. Rys. 3.35 przedstawia schemat produkcji wodoru w instalacji gazyfikacji koksu oraz ilość wodoru wytworzonego na tonę koksu benzynowego.



Rys. 3.35: Proces gazyfikacji koksu benzynowego

Gazyfikacja paliw ciężkich

Asfalty i paliwa ciężkie można poddawać gazyfikacji. Parametry asfaltów poddawanych gazyfikacji przedstawiono w Tabeli 3.69.

Tabela 3.69: Charakterystyka asfaltów stosowanych jako wsad do częściowego utleniania

Parametr	Śr. wartość	Jednostka
Gęstość w 15 °C	1,169	kg/l
Węgiel	85,05	% w/w
Wodór	8,10	% w/w
Azot	0,80	% w/w
Siarka	6,00	% w/w
Popiół	0,05	% w/w
Wanad	600	ppm
Nikiel	200	ppm

Źródło: [175, Meyers 1997]

Emisje do powietrzaReforming parowy

Do najważniejszych emisji należą emisje NO_x. Pozostałe emisje, takie jak SO_x lub wody są minimalne, z powodu użycia niskosiarkowego paliwa i niewielkiej ilości innych emisji poza gazem odlotowym. Wybór systemu odzysku ciepła może mieć duży wpływ na produkcję NO_x, z uwagi na ilość spalanego paliwa i temperaturę płomienia. Emisje NO_x z jednostki reformingu parowego wykorzystującej gaz lub benzynę lekką jako paliwa oraz posiadające palniki o niskiej emisji NO_x wynoszą 25 – 40 mg/MJ (100 – 140 mg/Nm³, 3 % O₂) [160, Janson 1999]. W przypadku wstępnego podgrzania powietrza, wartości osiągają do 200 mg/Nm³ (3 % O₂) [56, EIGA 2009]. Pozostałe emisje, np. CO₂, pochodzą z węgla zawartego we wsadzie.

Gazyfikacja koksu

W instalacji gazyfikacji są zwykle stosowane absorbenty siarki, np. wapień (CaCO₃) lub dolomit (Mg, węgiel wapnia), które znacznie redukują zawartość siarki. Ilość siarki w gazie odlotowym wynosi od 600 do 1 200 mg/Nm³ H₂S i COS. W przypadku braku adsorbentu, zawartość siarki w gazie będzie proporcjonalna do jej ilości we wsadzie. W gazyfikacji z udziałem tlenu, zawartość siarki wynosi ok. 10 000 mg/Nm³ na jednostkę % siarki we wsadzie. Amoniak

powstały w instalacji gazyfikacji pochodzi z azotu związanego w paliwie. Amoniak w gazie produktowym zawiera zwykle mniej niż 5% azotu związanego w paliwie (jeżeli w instalacji obecny jest wapień).

Gazyfikacja paliw ciężkich

Dane dotyczące emisji do powietrza z jednostki utleniania częściowego dla rafinerii TOTAL Mitteldeutschland przedstawiono w Tabeli 3.70.

Tabela 3.70: Przykładowe emisje do powietrza z gazyfikacji paliw ciężkich

Zużycie paliwa (GWh/yr)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	PM
2452.8	670000	mg/m ³	35	158	100		5
		t/r	243.4	1099	695.5	475843	34.8
		kg/t wsadu	0.363	1.64	1.038	710	0.052
Uwaga: Podano wyłącznie wartości graniczne emisji. Ładunki i emisje jednostkowe zostały obliczone. Dane dotyczą średnich rocznych, 3 % O ₂ , warunki suche. Źródło: [191, UBA Austria 1998]							

Odpady stałe

Gazyfikacja koksu

Odpady stałe z procesu obejmują głównie zużyty wapień i metale z koksu benzynowego. PM w gazie są usuwane przez filtr barierowy do poziomu poniżej 5 ppm. Metale lotne i zasady akumulują się na pyłe zawieszonym w procesie chłodzenia gazu. PM zawierają dużą ilość węgla i są zwykle przesyłane wraz z popiołem do pieca spopielania, gdzie pozostały węgiel jest spalany, a siarczek wapnia utleniany do siarczanu. W systemie oczyszczania gazu gorącego nie powstaje kondensat wodny. Może on powstać na dalszych etapach przetwarzania gazu. Odpady stałe z procesu składają się zwykle ze zużytego wapienia i metali z koksu benzynowego. Po przetworzeniu w instalacji spalania/odsiarczania, materiał jest przesyłany do utylizacji. W koksie benzynowym znajduje się wanad i nikiel w stężeniach wyższych niż w węglu kamiennym lub brunatnym. Metale te pozostają w popiołach.

3.15 Zarządzanie zintegrowaną rafinerią

Emisje w warunkach innych niż normalne warunki eksploatacji

Przypadkowe emisje dużych ilości zanieczyszczeń mogą pojawić się w wyniku innego niż normalne działania rafinerii. Stanowią one potencjalne, lokalne zagrożenie dla środowiska. Sytuacje kryzysowe są zwykle regulowane warunkami pozwolenia. Oszacowanie ilościowe takich emisji jest bardzo trudne.

Rozruch i wyłączenie

Warunki takie jak przy rozruchu i wyłączeniu występują rzadko i mają krótkotrwały charakter. Nowoczesne projekty zawierają zwykle w pełni automatyczne, odporne na awarie systemy rozruchu i wyłączenia z blokadami maksymalizującymi bezpieczeństwo i minimalizującymi ryzyka i emisje. Rozruch i wyłączenie całej lub części rafinerii może spowodować znaczne emisje do powietrza, głównie VOC, SO₂, CO₂ i PM. Systemy odprowadzania ścieków i oczyszczalnie mogą zostać tymczasowo przeciążone. Projekt i ograniczenia operacyjne rafinerii wymagają bezpiecznego i zrównoważonego środowiskowo zarządzania i utylizacji emisji, a także zrzutu i gospodarki odpadami w niesprzyjających warunkach. Procedury rozruchu i wyłączenia, a tym samym emisja i zrzuty różnią się w zależności od rodzaju jednostki i celu wyłączenia. Jeśli celem jest tylko obniżenie ciśnienia i wypłukanie składników ciężkich, emisje będą o wiele niższe niż w przypadku płukania całej instalacji, doprowadzenia pary i powietrza umożliwiającego wykonanie czynności przez pracowników. W rafineriach obowiązują standardowo restrykcyjne procedury BHP, których muszą przestrzegać pracownicy i wykonawcy. Niezależnie od podjętych procedur czasem dochodzi do wypadków, co wymaga regularnych szkoleń BHP i ćwiczeń z procedur. Na emisje towarzyszące (hałas i światło z pochodni) również mogą mieć wpływ na wyłączenie lub przedmuchiwanie.

Czyszczenie wymienników ciepła

Wymienniki ciepła są czyszczone okresowo w celu usunięcia kamienia, szlamu i odpadów olejowych. Z uwagi na zaprzestanie stosowania chromu jako dodatku do wody chłodzącej, odpady powstałe podczas czyszczenia wymienników nie zawierają już substancji niebezpiecznych. Powstały szlam (oleje, metale i zawiesiny) mogą zawierać ołów lub chrom, przy czym rafinerie nieprodukujące benzyny ołowiowej i stosujące środki antykorozyjne niezawierające chromu nie wytwarzają szlamu zawierającego te związki. Podczas czyszczenia wymienników powstają też ścieki olejowe. Może też dojść do emisji VOC.

Gospodarka mediami

Gospodarka wodna

Spływ powierzchniowy występuje okresowo i zawiera składniki z wycieków powierzchniowych, wycieków z instalacji oraz materiały, które mogą gromadzić się w systemie odprowadzania. Spływ powierzchniowy obejmuje również wody ze zbiorników magazynowych na ropę i produkty z pokrywą dachową.

Dzienna jednostkowa produkcja ścieków sanitarnych wynosi ok. 120 litrów, tak więc ilość całkowitą ścieków sanitarnych z rafinerii można łatwo obliczyć. Standardowo ścieki te są gromadzone w zbiorniku septycznym, a następnie oczyszczane w oczyszczalni ścieków.

Woda balastowa występuje w rafineriach z instalacjami odbioru ropy lub obsługującymi tankowce lub barki śródlądowe. Woda balastowa może występować w dużych ilościach, zawierać dużą ilość soli (woda morska) i zanieczyszczeń olejowych, co może prowadzić do spadku wydajności systemów oczyszczania ścieków. Niezbędnym narzędziem jest zatem stosowanie zbiorników na wodę balastową, pozwalających na kontrolowane przesyłanie wody do systemu oczyszczania wody procesowej lub zanieczyszczonej olejami, jeżeli zawartość COD jest niższa niż 100 ppm. Ponieważ coraz więcej tankowców wyposaża się w zbiorniki na wodę balastową, problem z jej oczyszczaniem powoli zanika.

Woda stosowana do przetwarzania stanowi znaczną część ścieków ogólnych. Ścieki procesowe powstają z odsalania ropy, strippingu, chłodzenia pomp, systemu odprowadzania ze zbiornika refluksu kolumny frakcjonującej oraz zbiorników zrzutowych. Ponieważ woda często wchodzi w

bezpośredni kontakt z olejem, jest zwykle skażona i wymaga oczyszczenia przed ponownym użyciem lub zrzutem.

Zużycie wody zależy od przeznaczenia i złożoności rafinerii. Mimo możliwości optymalizacji zużycia wody, zakres takiej optymalizacji jest często ograniczony. W badaniu CONCAWE z 2010 r. (100 rafinerii) przedstawiono następujące dane dotyczące zużycia (rocznego) wody.

Roczna mediana całkowitego poboru wody słodkiej	5,7	Mm ³ /r
Przedział (5. – 95. percentyl):	0,4 do 220	Mm ³ /r
Roczna mediana wody słodkiej:	3,7	Mm ³ /r
Przedział (5. – 95. percentyl):	0,14 do 37,8	Mm ³ /r
Roczna mediana wody słodkiej na tonę przerobu:	0,70	m ³ /r
Przedział zużycia wody świeżej na tonę przerobu:	0,1 do 8,6	m ³ /r.

Dane dotyczące zużycia wody słodkiej obejmują:

- wodę pitną;
- wodę rzeczną;
- pobór wód gruntowych (w tym w niektórych przypadkach wód skażonych do celów oczyszczenia).

Nie obejmują:

- ścieków recyklowanych;
- wód deszczowych;
- wody balastowej ze statków;
- ścieków z sąsiadujących obiektów;
- wód morskich.

Systemy wydmuchu

Gaz z systemu wydmuchu zawiera zwykle węglowodory, siarkowodór, amoniak, merkaptany, rozpuszczalniki i inne składniki, zrucane bezpośrednio do atmosfery lub spalane w pochodni. Główne emisje do powietrza z systemu wydmuchu to węglowodory, w przypadku bezpośredniego zrzutu do powietrza i tlenki siarki podczas spalania. Ciecze składają się zwykle z mieszaniny wody i węglowodorów zawierającej siarczki, amoniak i inne zanieczyszczenia i przesyłanej do oczyszczalni.

Systemy wydmuchu produkują zwykle 1 – 2 m³/h ścieków (10 razy więcej w sytuacjach awaryjnych) o następującym składzie (analiza wody po uruchomieniu instalacji krakingu lekkiego):

- COD: 500 – 10 000 mg/l;
- H₂S: 10 – 1 000 mg/l;
- NH₃: 10 – 1 000 mg/l.

3.16 Izomeryzacja

Głównymi problemami środowiskowymi związanymi z izomeryzacją, oprócz zużycia energii, są promocja katalizatorów i potencjalne efekty uboczne.

Zużycie

Całkowite zapotrzebowanie na energię zależy w dużej mierze od technologii katalizatorów stosowanych do izomeryzacji, konfiguracji, w tym recyklingu wodoru i węglowodorów (2 – 2,5 raza wyższego niż w przepływie jednorazowym) oraz technologii używanej do oddzielenia n-parafin od izoparafin; procesu absorpcji/desorpcji lub kolumny deizoheksanizacji. Procesy izomeryzacji wymagają minimalizacji osadzania się koksu przez atmosferę wodorową. Zapotrzebowanie na media w procesach izomeryzacji różni się w zależności od projektu instalacji. Przykładowe zapotrzebowanie dla procesu izomeryzacji przedstawiono w Tabeli 3.71:

Tabela 3.71: Zapotrzebowanie na media w procesie izomeryzacji

E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10 °C)
20 – 30	300 – 600	10 – 15

Okres eksploatacji katalizatora wynosi od dwóch do ponad dziesięciu lat, w zależności od eksploatacji jednostki. Katalizatory promowane chlorkami (chlorowany tlenek glinu zawierający platynę) wymaga dodania niewielkich ilości chlorków organicznych w celu utrzymania wysokiej aktywności katalizatora, w celu uniknięcia dezaktywacji katalizatora i potencjalnych problemów z korozją. Patrz Sekcja 2.16 w celu uzyskania dodatkowych informacji na temat stosowanych katalizatorów.

Tabela 3.72 przedstawia zapotrzebowanie na media i substancje chemiczne w procesie absorpcji dla zużycia wsadu rzędu 600 t/dziennie.

Tabela 3.72: Zapotrzebowanie na media i substancje chemiczne w procesie adsorpcji

Zapotrzebowanie na media i substancje chemiczne w procesie adsorpcji	
Zużycie paliwa (90 % wydajności pieca), MW	9
Woda (ΔT = 17 °C), m ³ /dziennie	2 159
Energia elektryczna, kWh	1 455
Para przy 10,5 kg/cm ² , nasycona, kg/h	2,8
Zużycie wodoru, Nm ³ /dziennie	17,7
Zużycie wody, kg	8,4
Chlorowodór, kg	6
Zużycie katalizatora, kg	0,12
Źródła: [175, Meyers 1997], [241, O. G. Journal 2000]	

Emisje

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza mogą powstać z grzejnika procesowego (stosowanego w niektórych projektach), upustów i emisji rozproszonych. Inne emisje obejmują HCl (potencjalnie w pozostałościach lekkich z chlorków organicznych dw i emisji rozproszonych, zaworów ciśnieniowych zbiornika wyrównawczego, separatorów i zbiornika kolumny refluksu, gazu odlotowego z procesu regeneracji z instalacji suszenia, procesów magazynowania i obróbki oraz wycieków (węglowodory). Emisja wodoru następuje w zaworach ciśnieniowych instalacji wodorowych. Stabilizacja produktu powoduje emisję niewielkich ilości LPG (C₃+C₄, bogatego w i-C₄) oraz produktów z upustu stabilizatora (H₂+C₁+C₂). Produkty te są zwykle używane

jako paliwo rafineryjne. W izomeryzacji z użyciem chlorowanego tlenku glinu jako katalizatora, gaz paliwowy jest oczyszczany sodą kaustyczną w celu usunięcia HCl.

Ścieki procesowe

Potencjalne emisje do wód obejmują H_2S z systemu odprowadzania zbiornika refluksowego i wycieków. W izomeryzacji z użyciem chlorowanego tlenku glinu jako katalizatora dodatkowe ścieki są wytwarzane przez zużyty wodorotlenek sodu z systemu skrubera. W takiej konfiguracji, ścieki zawierają sole chlorku, wodę kaustyczną, śladowe ilości H_2S i NH_3 , a także charakteryzują się wysokim pH. Solanka z instalacji suszenia wsadu (osuszacz, bezwodny $CaCl_2$) zawiera rozpuszczony $CaCl_2$ i węglowodory. Przepływ zależy od wilgotności. Solanka jest zwykle odprowadzana do oczyszczalni.

Odpady resztkowe

Potencjalne emisje do gruntu obejmują węglowodory z wycieków/zanieczyszczonych sit molekularnych i katalizatory. W procesie tym powstają również osady z chlorku wapnia (lub innych osuszaczy). Katalizator stosowany w tych procesach jest zwykle regenerowany przez producentów. Ze zużytego katalizatora odzyskiwana jest przede wszystkim platyna. Sita molekularne można wykorzystać jako osuszacz wsadu. Przepływ i skład zależą od rafinerii. Zużyte sita są składowane jako odpady stałe niepodlegające regeneracji.

3.17 Instalacje gazu ziemnego

Zużycie

Zużycie wody i energii w instalacjach gazu ziemnego przedstawiono w Tabeli 3.73.

Tabela 3.73: Przykładowe zużycie mediów w instalacjach gazu ziemnego (Norwegia)

Zużycie wody i energii	Instalacja istniejąca (Kårstø)	Nowa instalacja (Ormen Lange w Nyhamna)(*)
Przepustowość	88 mln Nm ³ /d gazu bogatego 840 t/h niestabilizowanego kondensatu	70 mln Nm ³ /d gazu eksportowego 8 400 Nm ³ /d kondensatu
Gaz paliwowy	60 t/h przy pełnej wydajności	8 t/h
Energia (gaz)	775 MW	2 x 42.1 MW zainstalowana
Woda (produkcja pary)	60 m ³ /h	nd.
Chłodzenie wody morskiej	44 000 m ³ /h	14 400 Nm ³ /h (strumień energii ~160 MW dla normalnych warunków eksploatacji)
(*) Norske Shell zarządza instalacją gazową w Nyhamna przetwarzającą gaz i kondensat z norweskiego złoża morskiego Ormen Lange.		
Źródło: [217, Statoil 2000] zaktualizowane przez TWG NO 2010 r.		

Emisje

Emisje do powietrza

Głównymi źródłami emisji w sektorze przetwarzania gazu ziemnego są kompresory, piece i kotły, odpady gazu kwaśnego, emisje rozproszone z wycieków ze sprzętu i, jeśli obecne, strumienie z upustów dehydratora glikolowego. Regeneracja roztworów glikolu stosowanych do odwadniania gazu ziemnego powoduje emisje znacznych ilości benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu oraz innych mniej toksycznych związków organicznych.

Potencjalne drogi emisji ww. substancji oraz innych substancji szkodliwych przedstawiono w Tabeli 3.74.

Emisje SO₂ powstają z instalacji słodzenia gazu w przypadku spalania w pochodniach lub piecach spopielenia kwaśnego gazu odpadowego z procesów aminowych. Odpadowy gaz kwaśny jest najczęściej stosowany jako wsad w instalacjach odzysku siarki (patrz Sekcja 4.23.5.2) lub kwasu siarkowego. Podczas spalania w pochodniach lub spopielenia, głównym zanieczyszczeniem jest właśnie SO₂. Większość instalacji wprowadza pochodnie bezdymne lub instalacje spopielenia gazu odpadowego umożliwiające pełne spalanie wszystkich składników gazu odpadowego, w tym 100% konwersję H₂S do SO₂. Urządzenia te są nieskuteczne w eliminacji cząsteczek dymu lub węglowodorów. Ponieważ temperatura gazów nie przekracza zwykle 650 °C, wytwarzane są jedynie niewielkie ilości tlenków azotu. Współczynniki emisji dla instalacji słodzenia gazu z pochodniami bezdymnymi lub piecami spopielenia przedstawiono w Tabeli 3.75. Współczynniki te są wyrażone w kg na 1000 m³. Dane dotyczące emisji z procesów słodzenia innych niż aminowe są dość skąpe, ale bilans siarki pozwala na dokładne oszacowanie ilości dwutlenku siarki (SO₂).

Tabela 3.74: Emisje do środowiska związane z procesami gazu ziemnego

Rodzaj procesu	H ₂ S	SO ₂	NO _x	CO, CO ₂	Związki organiczne	Ciecze olejowe	N ₂	Zużyte katalizatory /adsorbenty	Piasek/pr odukcji korozji	Kwasy, zasady, sole, etc.
Odbiór na ładzie	P(*)				PW	W			G	
Procesy obróbki gazu	P(*)		P	P	PW	W		G		G
Procesy gazu kwaśnego	P(*)	P(*)	P	P	PW	W		G		
Usuwanie azotu	P(*)				P		P			
Usuwanie węglowodorów					PW	W				
Kompresja gazu			P	P	P					
Oczyszczanie kondensatu			P	P	PW			G		W
Oczyszczanie wód					W	W				
Pochodnie/ umusty	P(*)	P(*)	P	P	P					
Składowanie gazu	P	P	P	P	PW	W		G		

(*) W przypadku przetwarzania gazu kwaśnego.
 Uwaga: P - powietrze, W – woda, G – grunt.
 Źródło: [173, HMIP UK 1997]

Tabela 3.75: Współczynniki emisji dla instalacji ślodzenia gazu

Proces aminowy	kg/10 ³ Nm ³ przetworzonego gazu	Uwagi
Pyły zawieszane	Nieistotne	
SO _x (jako SO ₂)	26.,8	Zakładając, że 100 % H ₂ S w gazie kwaśnym jest konwertowane na SO ₂ podczas spalania w pochodniach lub spopielenia oraz że proces ślodzenia usuwa 100 % H ₂ S z wsadu. Dla współczynnika emisji 0,75 % Dla współczynnika emisji 0,50 %
CO	0,408(*) 0,272(*) 0,25(*)	
Węglowodory	-	
NO _x	Nieistotne	Założono, że gazy odlotowe z pochodni lub pieców spopielenia powodują niewielkie emisje węglowodorów.

Źródła: (*) [172, MRI 1997], [54, Gallauner i wsp.2009]

Emisje do powietrza

Ścieki ciekłe z procesów rutynowych powstałe w instalacjach gazu ziemnego pochodzą głównie z wody z suszenia gazu oraz kondensatu. Ścieki mają zwykle postać skondensowanej pary z instalacji regeneracji glikolu lub metanolu i zwykle zawierają szereg zanieczyszczeń organicznych, w tym glikol, metanol, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, aminy i merkaptany. Obecność zanieczyszczeń powoduje, że ścieki mają bardzo wysokie zapotrzebowanie na tlen biochemiczny i chemiczny. Proces rafinacji gazu ziemnego zawierającego siarkę może powodować powstawanie ścieków zawierających ten metal.

Odpady stałe

Rafinacja gazu ziemnego powoduje powstawanie jedynie niewielkiej ilości odpadów procesowych. Obejmują one zwykle okresowy zrzut zużytych katalizatorów, aktywatorów, środków antykorozyjnych, absorbentów, kartridży filtrów, pyłów z separatora, itp. Odpady mogą być skażone śladowymi ilościami węglowodorów. Niektóre źródła gazu ziemnego zawierają

śladowe ilości Hg wymagającej odzyskania (ze zużytych absorbentów) i bezpiecznej utylizacji. Na każde 1000 kg oczyszczanego szlamu wytwarzane jest 12 kg rtęci metalicznej. Całkowita produkcja szlamu w holenderskich instalacjach gazu ziemnego wynosi średnio 250 g/r, maksymalnie 400 t/r. Odpowiada do 3-5 t rtęci rocznie.

3.18 Polimeryzacja

Zużycie

Reakcje zachodzą zwykle pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatora kwasu fosforowego. Produkcja 1 t polimery wymaga zwykle 0,2 g kwasu fosforowego lub 1,18 kg katalizatora (kwas fosforowy + substancje pomocnicze) na tonę produktu. Okres eksploatacji katalizatora wynosi zwykle od 3 do 6 miesięcy, w zależności od wielkości jednostki i warunków eksploatacji. W standardowej jednostce produkującej 25 t benzyny polimeryzacyjnej dziennie zużywa się zwykle 12 t katalizatora.

Do usuwania merkaptanów z wsadu propenowego/butenowego używa się zwykle roztworu sody kaustycznej oraz roztworu aminowego usuwającego siarkowodór. Następnie za pomocą wody wymywa się sodę kaustyczną i aminy. Następnie produkt jest suszony poprzez przepuszczenie przez żel krzemionkowy lub instalację suszącą z sitem molekularnym.

Tabela 3.76 przedstawia typowe zużycie mediów w procesie polimeryzacji.

Tabela 3.76: Zużycie mediów w procesie polimeryzacji

Medium	Zużycie	Jedn.
E. elektryczna	20 – 28	kW/t produktu
Para	0,7 – 1,1	t/t produktu
Woda chłodząca	4,4 – 6,0	t/t produktu
<i>Źródło: [175, Meyers 1997]</i>		

Emisje

Emisje do powietrza

Potencjalne emisje do powietrza obejmują węglowodory z zaworów ciśnieniowych, operacji magazynowania i obróbki, wycieków oraz zrzutów wody i odpadów, oraz z pyłów zawieszonych (drobnej frakcji katalizatora), obróbki i utylizacji zużytych katalizatorów. Podczas wymywania sody kaustycznej może powstać dwutlenek siarki i H₂S.

Ścieki procesowe

Potencjalne emisje do wód obejmują węglowodory ze zbiornika wody kwaśnej z kolumny płukania, systemów odprowadzania z kondensatora i wycieków oraz zawiesiny z wycieków frakcji drobnej katalizatora. Strumienie ścieków będą zawierać płuczkę kaustyczną i wodę kwaśną z aminami i merkaptanami. Najważniejsze parametry to H₂S, NH₃, płuczka kaustyczna, merkaptany, amoniak i niskie pH (2 – 3) spowodowane obecnością kwasu fosforowego.

Odpady stałe

Zużyte katalizatory zawierające kwas fosforowy, zwykle nieregenerowane, są okresowo zrzucane w postaci odpadów stałych. Potencjalne emisje do gruntów obejmują kwasy w postaci stałej oraz węglowodory ze zużytych katalizatorów. Standardowo zrzuca się 0,4 g zużytego krzemu na tonę wytwarzanej benzyny polimeryzacyjnej.

3.19 Jednostki destylacji pierwotnej

Zużycie

Pomimo wysokiego stopnia integracji i odzysku ciepła, jednostki destylacji ropy (CDU) są zaliczane do najbardziej energochłonnych instalacji w rafinerii, ponieważ całkowita przetwarzana ropa wymaga podgrzania do temperatury przetwarzania wynoszącej 350 °C. Na ogólne zużycie energii w rafinerii ma wpływ kilka procesów. Destylacja atmosferyczna i próżniowa odpowiada za 35 – 40 % całkowitego zużycia energii w procesach, natomiast uwodornianie za ok. 18 – 20 % [177, WRA 1999]. Procesy mające miejsce po przejściu ropy przez jednostkę CDU wykorzystują podwyższoną temperaturę produktu. Liczba strumieni pobocznych w jednostce wysokopróżniowej ma na celu maksymalizowanie integracji ciepła strumieni w różnych temperaturach, a nie dostosowanie do liczby produktów. Zapotrzebowanie na media w jednostkach destylacji próżniowej i atmosferycznej przedstawiono w Tabeli 3.77.

Tabela 3.77: Zapotrzebowanie na media w jednostkach destylacji próżniowej i atmosferycznej

Rodzaj jednostki	Paliwo (MJ/t)	E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT = 17 °C)
Atmosferyczna	400 – 680	4 – 6	25 – 30	4.0
Próżniowa	400 – 800	1,5 – 4,5	20 – 60	3 – 5

Uwaga: Zastąpienie ejektorów pary pompami próżniowymi zmniejsza zużycie pary i wytwarzanie odpadów, ale zwiększa zużycie energii elektrycznej.
 Źródła: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]

Emisje

Emisje do powietrza

Potencjalne emisje do powietrza z:

- Gazów odlotowych ze spalania paliw w piecach do podgrzewania ropy naftowej.
- Zaworów ciśnieniowych w górze kolumn; zawory akumulatorów połączonych orurowaniem z pochodniami oraz z upustami.
- Nieskutecznych zapór ochronnych w systemach górnych, w tym upustach i zbiornikach grawitacyjnych.
- Kołnierzy i uszczelek pomp, kompresorów i zaworów.
- Upustów usuwania koksu z grzejników procesowych. Podczas usuwania koksu z pieców (raz lub dwa razy na rok), mogą wystąpić emisje siarki, jeżeli działanie nie jest prawidłowo kontrolowane pod kątem temperatury lub wtrysku pary/powietrza.
- Przemuchiwanie podczas procedur czyszczenia.
- Niektórych gazów lekkich z góry kondensatorów w kolumnie destylacji próżniowej. pewna ilość niekondensowalnych węglowodorów lekkich i siarkowodoru przechodzi przez kondensator do zbiornika skroplin, a następnie jest zrzucana do systemu paliw kwaśnych lub do grzejnika, pochodni lub innego urządzenia kontrolnego w celu eliminacji siarkowodoru. Ilość emisji zależy od wielkości jednostki, rodzaju wsadu oraz temperatury wody chłodzącej. Jeżeli w destylacji próżniowej stosowane są kondensatory barometryczne, może powstać znaczna ilość ścieków olejowych. Olejowe ścieki kwaśne powstają również w frakcjonatorach. Emisje substancji niepodlegających kondensacji z kondensatorów ejektora próżniowego wynoszą od 50 do 200 kg/h, w zależności od projektu pieca oraz rodzaju ropy i przepustowości. Zawierają one węglowodory i H₂S.
- Emisje rozproszone z jednostek destylacji atmosferycznej i próżniowej wynoszą 5 – 190 t/r dla rafinerii o przepustowości 8,7 Mt/r [155, API 1993].

Tabela 3.78 przedstawia wybrane przykłady emisji do powietrza z jednostek destylacji atmosferycznych i próżniowych dwóch rafinerii europejskich. Tabela zawiera emisje ze spalania paliw w piecach.

Tabela 3.78: Przykładowe emisje do powietrza z jednostek destylacji próżniowej i atmosferycznej

Instalacja	Zużycie paliwa (GWh/r)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	PM
Całkowita emisja z CDU Mittel Deutschland		8 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	1 138.8	Ropa naftowa	t/r	35,2	100,4	100,4	220927	5
			kg/t wsadu	0,004	0,012	0,012	26	0,001
<hr/>								
Całkowita emisja z jedn. destylacji próżniowej Mittel Deutschland		4 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	639.5	Pozostałości atm.	t/r	19,8	56,6	56,6	182252	2,8
			kg/t wsadu	0,004	0,013	0,013	41	0,001
<p>(¹) Gaz surowy oczyszczany w jednostce odsiarczania gazu odlotowego (Wellman-Lord). Uwaga: Dane dla średnich rocznych, 3 % O₂, warunki suche. Dla emisji z rafinerii TOTAL Mitteldeutschland podano wyłącznie wartości graniczne. Ładunki i emisji jednostkowe zostały obliczone. Źródło: [194, Winter 2000]</p>								

Ścieki procesowe

Ścieki procesowe powstałe w jednostkach destylacji atmosferycznej wynoszą 0,08 – 0,75 m³ na tonę przetworzonej ropy naftowej. Zawierają one H₂S, zawiesinę, chlorki, merkaptany, fenole, amoniak oraz sodę kaustyczną stosowaną w kolumnie górnej jako zabezpieczenie antykorozyjne i charakteryzują się wysokim pH. Ścieki powstają w kondensatorach górnych, frakcjonatorach, a ich zanieczyszczenia pochodzą z wycieków. Górny zbiornik refluksowy (kondensator instalacji suszenia oleju gazowego) wytwarza 0,5 % wody dla ropy/pary dla wsadu, o składzie 10 – 200 mg/l H₂S oraz 10 – 300 mg/l NH₃. Woda kwaśna jest przesyłana do strippera/oczyszczalni.

W jednostkach destylacji próżniowej, ścieki (woda kwaśna) powstają z iniekcji pary w piecach oraz w kolumnie próżniowej. Zawierają H₂S, NH₃ oraz rozpuszczone węglowodory. Jeżeli w destylacji próżniowej stosowane są ejetory pary i kondensatory barometryczne, mogą powstawać znaczne ilości ścieków olejowych (± 10 m³/h) również zawierających H₂S, NH₃.

Odpady resztkowe

Podczas czyszczenia kolumn mogą powstawać osady. Ich ilość zależy od trybu usuwania osadów oraz zawartości substancji stałych i wody w przetwarzanej ropie. Przedział wytwarzania odpadów stałych w jednostce destylacji ropy o przepustowości 8,7 Mt/r wynosi 6,3 – 20 t/dziennie.

3.20 Obróbka produktów

Zużycie

Słodzenie benzyny

Zapotrzebowanie na media w procesie słodzenia benzyny przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 3.79: Standardowe zużycie mediów w procesie słodzenia

E. elektryczna (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	S. kaustyczna (kg/t)
1 – 10	10 – 25	0,02 – 0,15
<i>Źródła:</i> [204, Canales 2000], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997]		

Odparafinowanie katalityczne

Żywotność katalizatorów w procesie odparafinowania wynosi zwykle od 6 do 8 lat. W tym czasie są one regenerowane w razie potrzeby. Standardowy cykl pomiędzy regeneracjami trwa 2 – 4 lata. Media niezbędne do procesu odparafinowania katalitycznego przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 3.80: Standardowe zużycie mediów w jednostkach odparafinowania katalitycznego

Media dla przepustowości 3 500 t/dziennie	
Energia, kW	5 100
Para (śladowa)	Minimalne
Woda chłodząca, m ³ /h	80
Kondensat, m ³ /h	4
Zużyte paliwo, MW	23 084
<i>Źródło:</i> [175, Meyers 1997]	

Emisje

Emisje do powietrza

Potencjalne emisje do środowiska z procesów oksydacji/ekstrakcji zawierają węglowodory, związki siarki (np. disiarczki); oraz związki azotu z odprowadzania wody kwaśnej, zaworów ciśnieniowych, upustów zbiorników wsadu, wycieków z kołnierzy, dławic i uszczelk pomp i zaworów – w szczególności z systemów górnych i emisji rozproszonych. Emisje mogą wystąpić w zużytym powietrzu z separatora disiarczki zawierającym poniżej 400 ppm disiarczki i zwykle podlegających spopielaniu.

Ścieki procesowe

Procesy obróbki produktu nie powodują powstania dużych ilości ścieków. Emisje do wody pochodzą z wycieków (węglowodory). Mogą też pojawić się związki siarki i azotu w przypadku nieefektywnego strippingu.

Odpady resztkowe

W procesie ekstrakcji z separatora wypuszczane są oleiste disiarczki odpadowe. Większość rafinerii regeneruje użytą sodę kaustyczną, ale czasem niezbędne jest usuwanie jej nadmiaru, głównie z wstępnego płukania. Ilości te są zwykle niewielkie i obsługiwane przez wewnętrzne systemy oczyszczania. W niektórych przypadkach są przesyłane do odbiorców zewnętrznych lub są wykorzystywane w innych lokalizacjach. Odzyskane z procesu ekstrakcji disiarczki można sprzedawać jako produkt lub zawrócić do jednostki uwodornienia lub spalania. Ilość zużytej sody kaustycznej wynosi od 0,05 do 1,0 kg/t wsadu. Zawiera ona siarczki i fenole. Stężenie związków organicznych w roztworach zużytej sody przekracza zwykle 50 g/l.

Tabela 3.81: Standardowe emisje z procesu odparafinowania katalitycznego

Proces odparafinowania katalitycznego		
Powietrze	Ścieki	Odpady stałe
Gaz odlotowy z opalanego grzejnika. VOC z przedmuchiwania podczas regeneracji/wymiany katalizatora i czyszczenia.	Brak	Potencjalne emisje do gruntów z utylizacji zużytych do odparafinowania katalizatorów (50 t/r dla procesu hydrrafinacji o przepustowości 50 000 t/r). Zużyte katalizatory Ni-W zawierające siarkę i węgiel są wysyłane do specjalistycznych przedsiębiorstw regeneracji. Po 2 – 3 regeneracjach, katalizator jest utylizowany, a metale są odzyskiwane.

3.21 Składowanie i przenoszenie materiałów rafineryjnych

Zużycie

Linie regulacyjne, podwójne uszczelnienia lub pływające pokrywy zbiorników nie wymagają energii lub materiałów procesowych. Niektóre zbiorniki wymagają mikserów (energochłonnych), a niektóre też ogrzewania. Przenoszenie materiałów rafineryjnych wymaga dostarczenia energii do pomp kierujących materiały do rur.

Emisje

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza, a dokładnie emisje VOC, to główne emisje ze składowania i przenoszenia materiałów rafineryjnych. Emisje ze składowanych cieczy węglowodorowych pojawiają się na skutek ewaporacji oraz w wyniku zmian w poziomie cieczy. Nawet w przypadku obecności pokryw pływających, zbiorniki odpowiadają za znaczną emisję VOC w rafineriach. Ponadto, systemy składowania odpowiadają za emisje rozproszone z nieszczelnych uszczelek lub mocowań. Wielkość emisji ze zbiornika zależy od ciśnienia oparów produktu. W badaniu emisji rafineryjnych wykazano, że większość strat ze zbiorników jest efektem nieszczelności uszczelek w zbiornikach na benzynę [161, USAEPA 1995]. Od tego czasu, emisje z takich zbiorników w Europie zostały znacznie ograniczone poprzez wprowadzenie środków kontrolnych zgodnie z Dyrektywą 94/63 w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych wynikających ze składowania paliwa.

Emisje VOC ze składowania odpowiadają za ponad 40% całkowitej emisji VOC w rafinerii. Emisje ze zbiorników oszacowano przy użyciu metody API [100, API 2002]. Przykładowo, emisje ze składowania mogą wynosić 320 t/r. Jest to o wiele niższa wartość, niż wartość obliczona w pomiarach DIAL; 1 900 t/r dla rafinerii przetwarzającej 11 mln t/r [160, Janson 1999]. Metody API zostały jednak zaktualizowane, co pozwala na oszacowanie strat ze składowania z zadowalającą dokładnością [202, Dekkers 2000]. Badanie CONCAWE [186, Smithers 1995] było pierwszym badaniem DIAL, w którym pomiary prowadzono przez wystarczająco długi okres czasu. Wykazano zgodność pomiędzy metodami DIAL i zaktualizowanymi metodami API w kontekście tego, kiedy czas pomiarów można uznać za wystarczająco długi. W tym przypadku metodę oszacowań uznano za wystarczającą do określenia rocznych wartości emisji. Należy pamiętać, że metoda oszacowywania współczynnika emisji API zakłada, że w zbiorniku nie wystąpią problemy techniczne.

Metody DIAL i SOF są stosowane od ponad 20 lat, np. w szwedzkich rafineriach, a także we Francji, Belgii, Holandii i USA. Kampanie monitoringowe przynoszą wyższe wyniki emisji niż obliczenia. Na samym początku, w Szwecji, różnica była często aż 10 – 15-krotna. Przez wiele lat wskaźnik ten ulegał zmniejszeniu, ale często zdarzają się różnice 2-5-krotne (patrz również Sekcja 3.26.1.3).

Podczas transportu cieczy do zbiorników pod ciśnieniem atmosferycznym, faza pary w zbiorniku odbiorczym, obejmująca opary w zbiorniku przed załadunkiem i opary powstałe na skutek ewaporacji załadowanej cieczy, jest często emitowana do powietrza. Załadunek jest uznawany za czynność oddziałującą na środowisko z uwagi na obecność VOC. Emisje VOC z mieszania pochodzą ze zbiorników mieszania, zaworów, pomp i czynności mieszania. Wielkość emisji zależy od projektu i konserwacji systemów. Mimo że załadunek na barki nie jest uwzględniany we wszystkich rafineriach, stanowi on istotne źródło emisji dla wielu z nich. Jednym z największych źródeł emisji VOC zidentyfikowanym w badaniu Amoco/USAEPA są emisje rozproszone z załadunku barek zbiornikowych. Oszacowano, że podczas załadunku produktów o wysokim ciśnieniu częściowym, 0,05% załadowanych materiałów może zostać wyemitowanych do powietrza. Jak stwierdzono wcześniej, na skutek wdrożenia Dyrektywy 94/63, emisje do powietrza uległy w Europie znacznemu zmniejszeniu – w tym z załadunku barek benzyną.

Emisji VOC do powietrza ze składowania węglowodorów w kawernach można uniknąć przez połączenie przestrzeni powietrznych kilku kawern, tak aby emitowany gaz przechodził z jednej

kawerny do drugiej. W przypadku jednej kawerny, gazy należy zrzucić do powietrza. Dla produktu jednostkowego, emisje VOC ze składowania w kawernach są zwykle nieco niższe, niż dla tradycyjnych zbiorników naziemnych (grupy zbiorników) o tej samej pojemności. Średnia roczna temperatura składowania jest niższa (5 – 10 °C).

Ścieki

Przeciekające kołnierze i zawory mogą zanieczyszczać wody deszczowe. Ilość zanieczyszczeń zależy od jakości konserwacji. Ciecze z dna zbiorników (głównie emulsje wodne i olejowe) są okresowo odprowadzane w celu uniknięcia akumulacji. Ścieki te są skażone produktami ze zbiorników. Poziom oleju wynosi do 5 g/l na dnie zbiornika [159, WB 1998]. Jeżeli stopień odprowadzania wody jest zbyt wysoki, oleje mogą przedostać się do wody, dając tym samym fałszywie wysokie odczyty zawartości oleju w wodzie.

Wody gruntowe przedostające się do podziemnych systemów składowania (kawern) powinny być odpompowywane i kierowane do systemu oczyszczania ścieków w rafinerii. Ilość wody zależy od struktury skały oraz uszczelnienia pęknięć poprzez iniekcje betonu [199, Lameranta 2000]. Jakość odpadów zależy od produktu (lub ropy) składowanego w kawernie. Standardowo, ścieki zawierają węglowodory w postaci emulsji i składniki rozpuszczalne w wodzie. Przykładowe ścieki wytwarzane w kawernie przedstawiono w Tabeli 3.82.

Tabela 3.82: Przykłady ścieków wytwarzanych w kawernach

Kawerna	Pojemność kawerny (m ³)	Produkt	Ilość usuniętej wody z przecieków (m ³ /r)	Ilość węglowodorów zrzucanych po separacji oleju (kg/r)
A	40000	Lekki olej paliwowy	22300	49
B	2x75000	Ciężki olej paliwowy	25800	104
C	50000	Lekki olej paliwowy	36900	40
D	105000	Kondensat lekki	140	nd.
E	52000	Propan/butan	80	nd.
F	150000	Propan/butan	150	nd.
G	430000	Ciężki olej paliwowy	50000	76
H	100000	Paliwo (diesel)	5000	nd.
I	100000	Paliwo (benzyna)	3000	nd.

Źródło: [199, Lameranta 2000]

Odpady i zanieczyszczenia gleb

Podstawowe zanieczyszczenia podpowierzchniowe (gleb i wód gruntowych) spowodowane naziemnymi zbiornikami składowania pochodzą z utylizacji szlamów z dna zbiorników podczas okresowego czyszczenia zbiorników na potrzeby kontroli, utraty produktów podczas takich operacji jak odprowadzanie wody, a także wycieku produktów do gruntów z powodu usterek rur lub przelania. Wycieki podczas przenoszenia, zwłaszcza załadunku, mogą powodować zanieczyszczenie gruntów (są one spowodowane głównie błędami ludzkimi). Osady z dna zbiorników zawierają rdzę żelazną, gliny, piasek, wodę, olej emulsyjny i woski, fenole i metale (ołów ze zbiorników składowania benzyny ołowiowej). Tabela 3.83 przedstawia wybrane analizy osadów pobranych z systemów kanalizacji wokół zbiorników składowania. Analizy przeprowadzono dla konkretnych obiektów i przedstawiono w celu przedstawienia poglądowych emisji.

Tabela 3.83: Skład osadów pobranych z 4 różnych systemów kanalizacji w pobliżu zbiorników składowania

Substancja	Kolektory kanalizacyjne (dra różne źródła)		Kolektor na benzynę	Kolektor na destylat
	Źródło 1	Źródło 2		
Subst. stałe	92,7 %	91,2 %	81 %	97,0 %
Olej	7,3 %	8,8 %	19 %	3,0 %
Węgiel	26,9 %	27,1 %	44,9 %	58 %
Wodór	10,2 %	15,1 %	7,8 %	7,3 %
Azot	1,2 %	<0,6 % ^(*)	0,4 %	0,6 %
Siarka	64441	70034	58222	13514
Żelazo	25000,0	174024,0	62222,0	105326,0
Magnez	9317,0	2695,0	4430,0	1331,0
Siarczki	8327,0	3624,8	4325,9	4238,9
Aluminium	4193,0	3969,0	8148,0	3180,0
Azotany	2290,4	10,8	91,9	8,
Sód	1180,0	772,0	770,0	445,0
Siarczany	1037,3	165,5	19,3	39,7
Ksylene	746,9	<4,2 ^(*)	1121,5	4,
Tolueny	478,3	<4,2 ^(*)	794,1	4,
Etylobenzeny	158,4	<4,2 ^(*)	106,8	4,
Naftaleny	130,4	27,6	-	25,8
Benzeny	80,7	<4,2 ^(*)	35,6	4,
Fenole	71,4	129,5	-	69,6
Nikiel	68,3	106,1	500,7	190,8
Ołów	55,9	492,4	308,1	234,5
Chrom	35,4	70,5	154,1	81,5
Pireny	30,0	<105,0 ^(*)	-	39,0
Węglany	29	2,0	0,	0,
Wanad	27,0	72,0	49,0	25,0
Antymon	19,0	42,0	15,0	20,0
Fenole	18,6	<105,1 ^(*)	-	39,3
Fluor	15,5	<105,1 ^(*)	-	39,3
Benzo(a)piren	<7,8 ^(**)	<105,1 ^(*)	-	39,3
Selen	7,0	<4,0 ^(*)	4,	5,
Arsen	5,0	16,1	14,5	15,9
Rtęć	4,0	1,6	9,	0,
Cyjanek	0,6	1,0	0,	0,
Wapń	<0,3 ^(*)	39261,0	13185,0	11725,0

^(*) Poniżej granicy wykrywalności.
^(**) Oszacowana wartość poniżej granicy wykrywalności.

Uwaga: Dane liczbowe dla stanu bezwodnego, wszystkie jednostki w mg/kg, o ile nie określono inaczej.
 Dane liczbowe nie sumują się do 100% z powodu podwójnego naliczania.
 Źródło: [156, MCG 1991]

3.22 Kraking lekki i inne procesy przetwarzania termicznego

3.22.1 Kraking lekki

Zużycie

Tabela 3.84 przedstawia typowe zużycie mediów w instalacji krakingu lekkiego.

Tabela 3.84: Zużycie mediów w instalacji krakingu lekkiego

Medium (jednostka)	Wartość zużycia
Paliwo (MJ/t)	400 – 800
Energia elektryczna (kWh/t)	10 – 15
Zużycie pary (kg/t)	5 – 30
Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10 °C)	2 – 10
Uwaga: Zużycie energii dla krakingu w piecu. Źródła: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]	

W przypadku krakingu lekkiego, zużycie paliwa wynosi ok. 80% kosztów operacyjnych, a zużycie paliwa netto 1 – 1,5 % w/w wsadu. Zapotrzebowanie na paliwo w instalacji krakingu parowego jest ok. 30 – 35% niższe.

Emisje

Emisje do powietrza

Emisje do powietrza z procesu krakingu lekkiego obejmują emisje ze spalania paliw w grzejnikach, upustach oraz emisje rozproszone. Woda kwaśna powstaje we frakcjonatorze. Wytwarzany gaz zawiera H₂S i wymaga dalszego oczyszczania. Ze strumienia wody kwaśnej z kondensatorów refluksowych uwalniany jest siarkowodór i merkaptany. Węglowodory są emitowane z zaworów ciśnieniowych zbiorników refluksu, przy procesach składowania i obróbki, w przypadku wycieków i zrzutu ścieków. Emisja pyłów zawieszonych ma miejsce podczas usuwania koksu z pieców i czyszczenia przeprowadzanego dwa razy w roku.

Tabela 3.85 przedstawia emisje do powietrza z procesów krakingu lekkiego w rafinerii europejskiej.

Tabela 3.85: Przykładowe emisje do powietrza wytworzone w procesach krakingu lekkiego

Instalacja	Zużycie paliwa (GWh/r)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	PM (*)
emisja z rafinerii TOTAL Mittel-Deutschland	306,6	1,20	mg/m ³	35	100	100		5
			t/r	13	50,6	1,4	59 480	0,3
			kg/t wsadu	0,011	0,042	0,001	50	0
Dla emisji z rafinerii TOTAL Mitteldeutschland podano wyłącznie wartości graniczne. Ładunki i emisji jednostkowe zostały obliczone. Uwaga: Dane dla średnich rocznych, 3 % O ₂ , warunki suche. (*) Brak informacji na temat wielkości PM. Źródło: [191, UBA Austria 1998]								

Ścieki procesowe

Gaz z frakcjonatora górnego jest częściowo kondensowany i akumulowany w zbiorniku górnym i rozdzielany na trzy fazy: gaz węglowodorowy, ciecz węglowodorową i wodę kwaśną, która jest przesyłana do strippera w celu oczyszczenia.

Prędkość przepływu ścieków wytwarzanych w procesie krakingu lekkiego z systemu odprowadzania wody kwaśnej wynosi ok. 56 l/t wsadu, co stanowi 1-3% v/v wsadu.

Tabela 3.86 przedstawia skład ścieków z instalacji krakingu lekkiego.

Tabela 3.86: Standardowy skład ścieków wytworzonych w jednostce krakingu lekkiego

Substancja lub parametr	Stężenie (mg/l)
PH	wysokie
Olej wolny	50 – 100
COD	500 – 2000
H ₂ S	10 – 200
NH ₃ (N-Kj)	15 – 50
Fenole	5 – 30
HCN	10 – 300

Odpady stałe

Odpady powstałe w procesie krakingu lekkiego pochodzą z czyszczenia i przeglądów. Ilość odpadów waha się od 20 – 25 t rocznie do 5 t rocznie w zależności od rafinerii. Odpady stałe zawierają od 0 do 30% olejów/osadów.

W poniższych sekcjach przedstawiono emisje z procesów rafineryjnych oczyszczających gaz odpadowy, ścieki i odpady stałe. Techniki te opisano w Rozdziale 4 (Sekcje 4.23 do 4.25). Głównym celem tych procesów jest redukcja stężenia substancji zanieczyszczających w ściekach. Ładunki i stężenia substancji zanieczyszczających w strumieniach będą oczywiście zredukowane, ale niektóre w nich pozostaną, a inne jeszcze powstaną. Wszystko to zostanie opisane w następujących trzech sekcjach. Emisje z całej rafinerii przedstawiono w Sekcji 3.1.

3.22.2 Jednostki termicznego oleju gazowego (TGU)

Emisje

Tabela 3.87 przedstawia emisje do powietrza z jednostki termicznego oleju gazowego w europejskiej rafinerii OMV Schwechat (Austria).

Tabela 3.87: Przykład emisji z jednostki termicznego oleju gazowego w rafinerii europejskiej

Instalacja	Zużycie paliwa (GWh/r)	Wydajność roczna (t/r)	Jedn.	SO ₂	NO _x	CO	PM
TGU OMV Schwechat	450.1	730 000	mg/m ³	0	27 – 38	2 – 16	1
			t/r	<0,1	41,7	9,3	1,3

Wszystkie dane są średnimi miesięcznymi z roku 2009 przy 15 % O₂.

3.23 Emisje z oczyszczania gazów odlotowych różnymi technikami

W tej sekcji przedstawiono techniki redukcji lub końca rury dla CO, CO₂, NO_x, pyłów zawieszonych, związków siarki, VOC oraz technik łączonych redukcji zanieczyszczeń emitowanych do powietrza, zapachów i hałasu.

3.23.1 Oczyszczanie gazu kwaśnego

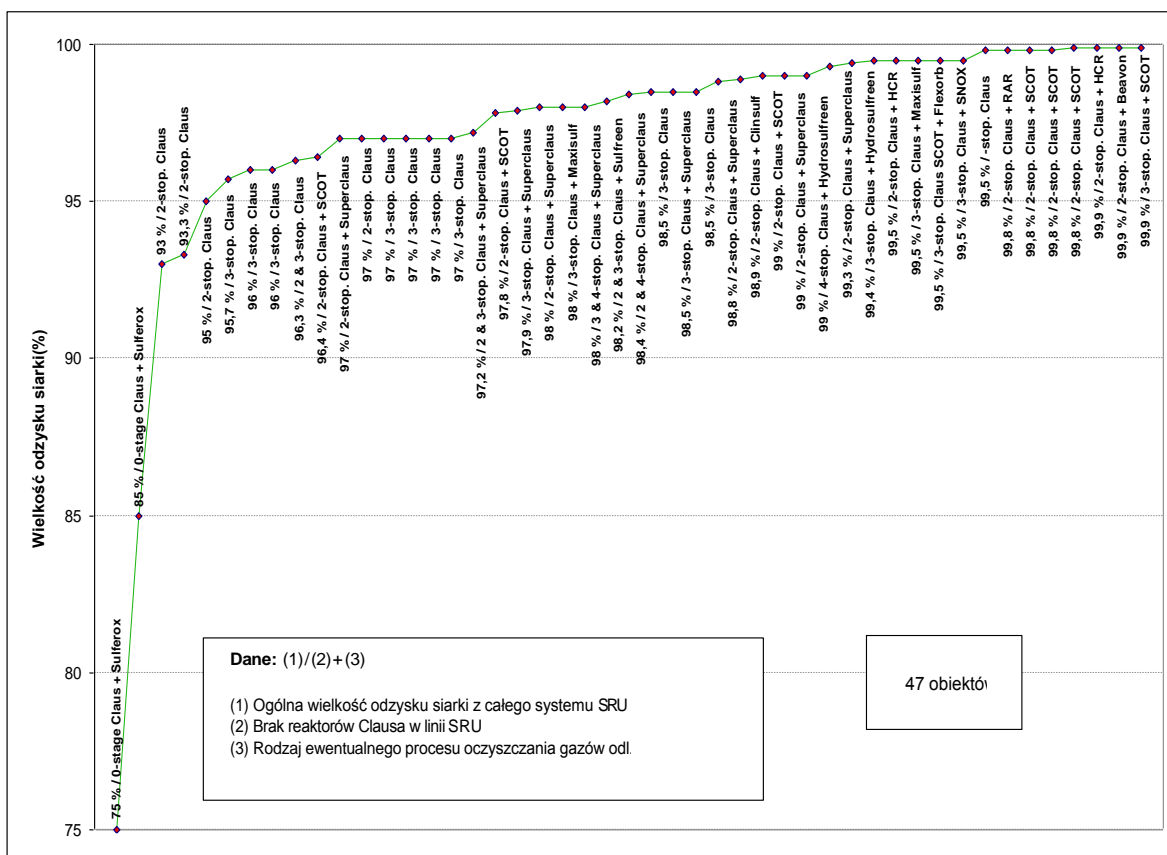
Gaz kwaśny jest przesyłany do systemu oczyszczania gazu kwaśnego w rafinerii, oddzielającego gaz paliwowy służący jako paliwo w piecach grzewczych rafinerii. Obszar jednostki oczyszczania amin jest niebezpieczny dla zdrowia z uwagi na obecność H₂S z niekontrolowanych wycieków.

3.23.2 Jednostki odzysku siarki (SRU)

W roku 1995, średni odsetek siarki odzyskiwanej w SRU wynosił 42,6% siarki wprowadzanej do rafinerii z ropą. Z danych pochodzących z próby 50 rafinerii europejskich uzyskanych przez TWG na potrzeby oceny niniejszego dokumentu ustalono, że wartość tego odsetka na lata 2007 – 2008 wynosiła 44,7% (50. percentyl). Jednakże, wartość mediany obliczono dla szerszego przedziału od 10,7 % do 79,9 % (5. – 95. percentyl).

Siarkę odzyskuje się w jednostkach odzysku siarki, opisanych szczegółowo Sekcji 4.23.5. Jak pokazano na Rys. 3.12 i Rys. 3.13 w Sekcji 3.1.2.4, stanowią one ok. 10 – 25 % emisji SO₂ z rafinerii, nawet jeżeli objętość gazu odlotowego z SRU stanowi jedynie ok. 1,5% całkowitej objętości gazu odlotowego emitowanego przez rafinerię.

Wielkość odzysku siarki w SRU z próby 47 rafinerii w Europie przedstawiono Rys. 3.36. m Wartości przedstawiają ogólną wydajność SRU, w tym współczynnik utylizacji uzyskany dla wszystkich dostępnych linii oczyszczania. Zainstalowane jednostki SRU charakteryzują się współczynnikiem odzysku od 93 % do 99,99 %, z medianą (50. percentyl) ok. 98,5 %.



Rys. 3.36: Przedział wielkości odzysku siarki w SRU z próby 47 rafinerii europejskich

Dane z kwestionariuszy dot. SRU wskazują na przedział emisji SO_2 od 50 do 52 000 mg/Nm^3 . Emisje z takich jednostek zawierają zwykle H_2S , SO_x i NO_x . Wytwarzane są także ścieki zawierające H_2S , NH_3 , aminy i roztwór Stretforda. Odpady resztkowe mają postać zużytych katalizatorów. W kolejnej tabeli przedstawiono przykładowe emisje z rafinerii europejskich.

Tabela 3.88: Przykładowe emisje do powietrza z jednostek odzysku siarki

Instalacja	Zużycie paliwa (GWh/r)	Przepustowość (t/r)	Jedn.	SO_2	NO_x	CO	CO_2	PM (*)
Emisja z SRU w rafinerii Mittel-Deutschland	131.4	90 000 siarki	mg/m^3	4 322	200	100		50
			t/r	1 125.6	52.1	26.0	25 492	13
			kg wsadu	12.5	0.58	0.29	283.2	0.15

Dla emisji z całej rafinerii Mitteldeutschland podano wyłącznie wartości graniczne.
 Ładunki i emisji jednostkowe zostały obliczone.
 Uwaga: Dane dla średnich rocznych, 3 % O_2 , warunki suche.
 (*) Brak informacji na temat wielkości PM.

3.23.3 Pochodnie

Spalanie w pochodniach jest źródłem emisji do powietrza i spalania cennych produktów. Z przyczyn środowiskowych i efektywności energetycznej, ich użycie należy ograniczyć, a ilość spalanego gazu zmniejszyć w możliwie największym stopniu. Ogólnie ogranicza się je do nieplanowanych wyłączeń lub sytuacji awaryjnych. Dodatkowe informacje są dostępne w dokumencie referencyjnym BAT CWW [6, COM 2003].

Zużycie

Głównymi mediami w systemach pochodni jest RFG lub azot do przedmuchiwania głowicy pochodni, gaz paliwowy do palników wstępnych i para grzewcza. Zużycie mediów jest niskie w normalnych warunkach eksploatacji.

Emisje

Spalanie w pochodniach różni się w zależności od rzeczywistych możliwości w zakresie optymalizacji zarządzania rafinerią. Emisje mogą przybierać wysokie wartości podczas wypadków, wyłączeń lub przeglądów generalnych. Poniżej przedstawiono rozkład emisji z pochodni dla rafinerii w Niemczech, którą poddano generalnemu przeglądowi przy instalacji nowej technologii w roku 2007, na przestrzeni 7 lat.

Tabela 3.89: Ewolucja aktywności spalania w pochodniach wg rocznych programów konserwacji

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Wsad ropy (Mt/r)	3,08	3,42	3,40	3,43	3,53	3,41	3,35	2,53
Produkt z pochodni (t/r)	704	201	560	1 003	390	753	165	6 155
Wsp. spalania (‰)	0,23	0,06	0,16	0,29	0,11	0,22	0,05	2,43
<i>Źródło: [28, Tebert i wsp.2009]</i>								

Kolejne przykłady z 2 rafinerii w Szwecji podają następujące wartości :

Tabela 3.90: Przykład współczynnika spalania w pochodniach w dwóch rafineriach w Szwecji

	Wsp. spalania (‰)	
	2008	2009
Rafineria Preem Gothenburg	0,6	0,6
Rafineria Preem Lysekil	0,8	1,0

Pochodnie emitują CO, CO₂, SO₂ i NO_x. W określonych warunkach, spalanie w pochodniach prowadzi do powstawania sadzy i emisji VOC. Mogą się uwalniać niewielkie ilości węglowodorów złożonych (np. WWA). Wg [86, SFT 2009], istnieje wyraźna zależność pomiędzy tworzeniem się sadzy a niewielkimi emisjami WWA w porównaniu do innych źródeł. Emisje dioksyn z pochodni uznano za niewystępujące, głównie z powodu braku odpowiednich warunków. Warunki dla emisji PCB uznano za mało prawdopodobne.

Skład emisji zależy od szeregu czynników, w tym składu gazu z pochodni, gazu spalanego w pochodniach, systemu pochodni, wiatru i efektywności spalania w głowicy. Pochodnie stanowią bardzo ważne punktowe źródło emisji z rafinerii. Niektóre rafinerie wciąż stosują starsze i mniej efektywne pochodnie gazu odpadowego. Ponieważ spalają one produkty w temperaturach niższych, niż byłoby to niezbędne do spalania całkowitego (min. 850 °C), efektem mogą być wyższe emisje węglowodorów, pyłów zawieszonych i H₂S. Hałas z pochodni ma dwa źródła: przepływ i spalanie. Hałas z przepływu pojawia się, gdy gaz pochodniowy jest przesyłany do głowicy z dużą prędkością. Im większa ilość gazu, tym większy hałas. Hałas ze spalania pojawia się w strefie spalania. Krótki i intensywny płomień, przy szybkim dopływie energii i małej objętości powoduje powstanie większego hałasu, niż przy dużych objętościach.

3.24 Emisje z oczyszczania ścieków różnymi technikami

Sektor rafineryjny wytwarza dużą ilość ścieków. Oczyszczalnie ścieków są zaawansowanymi systemami ochrony środowiska kontrolującymi zanieczyszczenie wód powierzchniowych. Ponieważ jednak oczyszczanie nie jest całkowite, powstałe zrzuty wciąż zawierają substancje zanieczyszczające, które mogą zanieczyścić środowisko. Ponadto, podczas oczyszczania część substancji paruje, prowadząc do emisji do powietrza o istotnym oddziaływaniu na środowisko, w zależności od stosowanej techniki. Systemami o największym znaczeniu są odsalacze, systemy odprowadzania ze zbiorników oraz inne procesy, w których zachodzi bezpośredni kontakt woda – produkt.

Ilość ścieków procesowych można porównać do ilości zrzucanych odcieków procesowych (za wyjątkiem wody chłodzącej jednokrotnego przepływu). Wartości te, mimo że powiązane, nie są jednak identyczne, z uwagi na inne źródła wody wchodzące w skład ścieków, w tym wody deszczowe lub z powierzchni rafineryjnych, wody oddzielone z ropy, wody balastowe, itp. Ponadto, część wody może zostać utracona w parowaniu, wykorzystana w reakcjach chemicznych itp. Rafinerie oczyszczają jednak coraz mniej ropy z uwagi na rosnącą złożoność systemów rafinacji, specyfikacje produktów oraz trendy produkcyjne (np. więcej oleju gazowego i mniej benzyny). W związku z tym, objętość ścieków na tonę produkcji zależy także od operacji mających miejsce w rafinerii.

Tabela 3.91 przedstawia dane dotyczące ilości zrzutów wody udostępnionych na rzecz TWG przez 41 rafinerii w Europie z dedykowanymi oczyszczalniami ścieków. Dane dotyczą ścieków uwalnianych. Dane w Tabeli 3.3 dotyczą wody zużywanej.

Tabela 3.91: Dane zbiorcze dotyczące ilości ścieków z 41 rafinerii europejskich

Rodzaj ścieków	Ilość zrzutu	Jedn.	Przedział (5. – 95. percentyl)	Mediana (50. percentyl)
Ścieki z procesów (*)	roczna	mln m ³ /r	0,55 – 10	2,58
	jednostkowa	m ³ /t	0,11 – 1,57	0,38
Ścieki z chłodzenia	roczna	mln m ³ /r	0 – 212	0,9
	jednostkowa	m ³ /t	0 – 58	0,08
Potencjalnie zanieczyszczone wody deszczowe	roczna	mln m ³ /r	0,09 – 2,3	0,48
	jednostkowa	m ³ /t	0,02 – 0,2	0,08
Ścieki łącznie	roczna	mln m ³ /r	0,54 – 65	2,9
	jednostkowa	m ³ /t	0,15 – 11,68	0,44
(*) Ścieki z procesów: roczna ilość zrzucanych ścieków z procesów. Źródła: [kwestionariusz TWG]; roczne średnie dla 2006, 2007 lub 2008 – oczyszczalnie dedykowane				

Emisje

Emisje do powietrza

- Emisje do powietrza z oczyszczalni ścieków pochodzą z parowania (węglowodory, benzen, H₂S, NH₃, merkaptany) z otwartych zbiorników, osadników i systemów odprowadzania ścieków. System kanalizacji oraz oczyszczania ścieków w rafinerii może być źródłem zapachów, w szczególności z otwartych kanałów odprowadzania i separatorów ropy. VOC są emitowane podczas strippingu w jednostkach flotacji i z instalacji oczyszczania biologicznego. Emisję węglowodorów z systemów kanalizacji można obliczyć z eksponowanej powierzchni zbiornika zawierającego zanieczyszczoną wodę (separator API) oraz empirycznego współczynnika parowania ropy [167, VDI 2000]:
- 20 g/m² na godzinę z otwartego separatora ropy;
- 2 g/m² na godzinę z zamkniętego separatora ropy;
- 2 g/m² na godzinę dla flotacji;
- 0.2 g/m² na godzinę z oczyszczania biologicznego.

Można skorzystać z innych metod obliczenia emisji, np. korelacji Litchfielda. [275, Litchfield 1971].

Emisje do wód

Potencjalne emisje do wód składają się z substancji reszkowych zawartych w oczyszczonych ściekach. W zależności od charakteru rafinerii oraz skuteczności oczyszczania, mogą one zawierać związki węgla (rozpuszczalne i nierozpuszczalne), azotu (organiczne i nieorganiczne; utlenione i zredukowane), siarki (utlenione i zredukowane) oraz metale i ich związki. Informacje szczegółowe dotyczące składu ścieków oczyszczonych oparte o dane z kwestionariuszy (2008) znajdują się w Sekcji 3.1.3.

Odpady stałe

Z ograniczonych informacji przedstawionych w badaniu (dla 3 [166, CONCAWE 1999]) wynika, że roczna produkcja osadów wynosi ok. 2400 t/r dla przepustowości 600 m³/h. Indukowana flotacja powietrzna powoduje emisję 500 t/r dla jednostki o wydajności 600 m³/h.

Systemy gromadzenia i wstępnego oczyszczania ścieków rafineryjnym wytwarzają znaczne ilości odpadów stałych mających bezpośredni kontakt z węglowodorami:

- Osady stałe (o większym ciężarze właściwym niż woda) mogą oddzielać się od ścieków w systemach gromadzenia i oczyszczania wstępnego. System gromadzenia składa się z jednostkowych systemów odprowadzania obsługujących obszary produkcji oraz innych obszarów działania rafinerii i może obejmować baseny oraz/lub zbiorniki służące gromadzeniu i kontroli wód deszczowych.
- Zawiesiny (ciężar właściwy niższy od wody) mogą oddzielać się i ekstrahować we flotacji gazowej lub filtracji piaskowej. Procesy wtórnego oczyszczania biologicznego wytwarzają znaczne ilości nadmiernych biologicznych odpadów stałych, wymagających ciągłego usuwania z procesu, ponieważ substancje rozpuszczalne asymilują się w nowej biomacie w bioreaktorach.

Tabela 3.92 przedstawia skład różnych osadów powstałych w oczyszczalniach ścieków.

Tabela 3.92: Przykładowa analiza osadów rafineryjnych

Substancja	Separator API	Osad czynny	Zbiornik osadowy
Substancje stałe	90,4 %	94,3 %	99,7 %
Oleje	9,6 %	5,7 %	0,3 %
Węgiel	25,8 %	13,1 %	1,7 %
Wodór	13,1 %	51,8 %	6,3 %
Azot	0,6 %(*)	1,7 %	0,5 %
Siarka	40733	9479,0	4214,0
Węglany	0,3 %	0,2 %	0,1 %
Żelazo	48269,0	10900,0	7131,0
Aluminium	43177,0	2322,0	4878,0
Wapń	11609,0	4692,0	8104,0
Siarczki	6180,2	2165,9	103,7
Magnez	4878,0	1351,0	1767,0
Sód	1711,0	3981,0	3971,0
Ksylene	469,5	9,5	3,2
Naftaleny	288,2	46,9	16,0
Ołów	279,0	49,3	15,2
Fenole	265,0	46,9	16,0
Nikiel	252,5	37,9	8,8
Azotany	228,1	2066,4	194,5
Toluen	138,5	9,5	32
Styren	134,4	47	16,0
Wanad	99,0	18,0	24,0
Etylobenzeny	82,5	9,5	3,2
Chrom	80,0	8,1	11,2
Fluor	59,1	46,9	16,0
Antymon	49,0	14,0	5,0
Benzo(a)pireny	42,6	46,9	16,0
Fenole	40,3	46,9	16,0
Selen	35,4	26,0	9,0
Benzeny	13,2	9,5	3,2
Siarczany	12,2	2767,8	285,3
Arsen	6,5	15,2	5,2
Rtęć	3,0	1,0	0,0
Cyjanek	1,0	7,0	0,7

(*) Poniżej granicy wykrywalności.
Dane liczbowe nie sumują się do 100% z powodu podwójnego naliczania
Uwaga: Dane liczbowe dla stanu bezwodnego, wszystkie jednostki w mg/kg, o ile nie określono inaczej
Źródło: [156, MCG 1991]

3.25 Wytwarzanie odpadów

Istotnym problemem przy analizie odpadów rafineryjnych są różnice w definicjach stosowanych w poszczególnych krajach, co utrudnia porównywanie odpadów.

Osady

Ilość powstałych osadów zależy od rodzajów procesów i dostępności spopielenia. Standardowo, współczynnik wytwarzania odpadów stałych i osadów nie przekracza 0,5% przetworzonej ropy, a w niektórych rafineriach 0,3 %. Roczna ilość wytwarzanych osadów wynosi 1 250 kt rocznie (w 1993 r.), tj. ok. 0,2 % wsadu.

W roku 1993, CONCAWE przeprowadziło badanie odpadów w rafineriach Europy zachodniej [157, CONCAWE 1995]. W badaniu tym 89 rafinerii określiło, że produkcja osadu we wszystkich źródłach wyniosła 1 mln ton. Oznacza to średnio 11 000 t/r na rafinerię. Liczba ta stanowi 0,2% przetworzonej ropy naftowej. W rafineriach europejskich odnotowano jednak różnice sięgające od 2,5% do mniej niż 0,02%, przy czym wartość ta okazała się być niezależna od rodzaju rafinerii. Na mln ton odpadów, 45% stanowił osad, 20% pozostałe odpady rafineryjne, a resztę odpady nierafineryjne. Osady pochodzą z procesów stabilizacji (4,7% całkowitego osadu z procesów), ścieków (39,8%) oraz nieoczyszczonych osadów (55,5%). w mln ton.

Całkowita ilość pozostałych zidentyfikowanych odpadów rafineryjnych zależnych od procesu rafinacji (np. zużytych katalizatorów, wielkości zbiorników, zanieczyszczeń gruntów) wytworzonych w roku 1993 przez 89 europejskich rafinerii wynosiła 201 983 t (tj. 0,04 % w/w całkowitej przepustowości rafinerii). Dane dla rafinerii z państw UE 16+ wykazały, że jednostkowa produkcja odpadów wynosiła od 133 do 4 200 t/mln na t ropy. Tabela 3.93 przedstawia dane statystyczne dotyczące odpadów rafineryjnych w roku 2007 i 2009.

Tabela 3.93: Przeznaczenie i transfer odpadów w sektorze rafineryjnym w roku 2007 i 2009.

Rodzaj odpadu i transferu	Przeznaczenie	2007		2009	
		T	Liczba rafinerii	T	Liczba rafinerii
Krajowe odpady niebezpieczne	Utylizacja	294000	103	405000	105
	Odzysk	306000	98	372000	103
Zagraniczne odpady niebezpieczne	Utylizacja	3000	5	4000	3
	Odzysk	34000	30	19000	23
Odpady niebezpieczne razem		637000	-	800000	-
Odpady inne niż niebezpieczne	Utylizacja	372000	60	262000	59
	Odzysk	53800	61	500000	64
Odpady inne niż niebezpieczne razem		900000	-	762000	-

Źródła: E-PRTR i CONCAWE

Zużyte katalizatory

Obróbka wodorem wymaga użycia katalizatorów do usunięcia zanieczyszczeń oraz konwersji ropy na bardziej przydatne produkty. Zużyte katalizatory składają się głównie z tlenków metali, kobaltu i molibdenu na nośniku z tlenku glinu. Podczas obróbki wodorem, katalizatory są ładowane siarką, wanadem i koksem. Porowatość katalizatorów zmniejsza się wraz z redukcją aktywności, co prowadzi do konieczności ich wymiany w reaktorach.

Katalizatory Co/Mo są stosowane w hydroodsiarczaniu, hydrokrakingu i uwodornianiu. Rafineria o przepustowości 5 Mt/r wytwarza zwykle od 50 do 200 t/r zużytych katalizatorów Co/Mo.

Katalizatory Ni/Mo są zwykle stosowane w instalacjach uwodornienia i hydrokrakingu. Rafineria o przepustowości 5 Mt/r wytwarza zwykle 20 – 100 t/r zużytych katalizatorów Ni/Mo.

Katalizatory Ni/W są stosowane w hydorafinacji olejów smarowych. Katalizatory te obowiązują ograniczenia w zakresie utylizacji z uwagi na wysoką zawartość wolframu (24 % w/w). Instalacja o przepustowości 50 000 t rocznie wytwarza zwykle 50t/r zużytego katalizatora.

Zużyte katalizatory z jednostek FCC, w tym oleje ciężkie i zużyte katalizatory z krakingu pozostałości (RCC) to największa kategoria odpadowych katalizatorów w rafineriach (produkcja globalna ok. 0,5 Mt/r). Jednostka FCC o przepustowości 1 Mt/r wytwarza 400 – 500 t/r, w przypadku RCC, ilość ta może być 5 – 10-krotnie wyższa, w zależności od rodzaju wsadu, ponieważ zużyty katalizator jest zrzucany z regeneratora.

Katalizatory z jednostki reformingu i izomeryzacji są ponownie przetwarzane przez dostawców świeżych katalizatorów. Od momentu wprowadzenia tych procesów zawiera się umowy na wymianę z uwagi na obecność cennej platyny. Standardowa ilość zużywanego katalizatora wynosi 20 – 25 t/r dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r. Jeśli to konieczne, stosowane są złoża katalizatorów HDS zapewniające ochronę i przedłużające okres eksploatacji drogich katalizatorów.

Katalizatory do hydrodemetalizacji charakteryzują się wysoką zawartością wanadu (10 – 20 %) i obecnością tlenku glinu jako nośnika (kiedyś krzemu). Roczna ilość wysyłana do regeneracji wynosi 500 – 1 000 t/r dla Hycon (Shell Pernis NL), w zależności od jakości wsadu.

Złoża zawierające cynk z instalacji wodorowych są zwykle recyklowane w zakładach produkcji cynku, gdzie przetwarzane są rudy ZnS. Zużywane ilości wynoszą ok. 50 t/r.

W procesach hydroodsierczania, uwodornienia i hydrokrakingu, globalna produkcja katalizatorów (a także zużywanie) wzrosła znacznie w latach dziewięćdziesiątych i osiągnęła 100 kt/r (1998). W tym czasie, zdolności regeneracyjne szacowano na 125 kt/r. Zakładano także, że 5 – 10 % zużytych katalizatorów z tej kategorii będzie składowane.

Tabela 3.94: Skład zużytych katalizatorów z różnych źródeł w % w/w

Proces FCC, RCC	S <1	C <1	Mo	V 4 – 8000(*)	Ni 2 – 3000(*)	Co	Al 30	Inne
Reforming i izomeryzacja							30	0.5 Pt, Pa, Rh
Obróbka wodorem	6 – 16	10 – 30	4 – 8	2 – 12	1 – 2	1 – 2	20 – 30	
Ins. Clausa	5	5	4 – 8		2 – 3		20 – 30	
Hydorafinacja	5	1 – 2			2 – 4		30	24 W
Hydrogenacja	5 – 15						0	30 Zn
Hydrodem etalizacja	5 – 15	10 – 30		10 – 20	2 – 5		30	
(*) W ppm								

3.26 Monitoring

Opracowano specjalny dokument [46, COM 2003] dotyczący monitoringu (MON). Dostępna jest także literatura opublikowana przez organy właściwe na poziomie federalnym i krajowym (np. Wytyczne techniczne HMIP w Zjednoczonym Królestwie). Dokumenty te zawierają informacje teoretyczne, metodologiczne i techniczne. Należy przyjąć, że wymogi i częstotliwość pobierania prób, analiz i rodzaju monitoringu zależą od rodzaju obiektu/procesu. Należy także uwzględnić zakładaną ilość i skład odpadów oraz ich obecność w pozwoleniach. Dokument MON zawiera także wytyczne dla autorów zezwoleń w zakresie oceny zgodności oraz sprawozdawczości środowiskowej oraz zachęca do zachowania porównywalności i wiarygodności danych z monitoringu w całej Europie. Aby zapewnić porównywalność danych monitoringu w Europie, należy zwrócić uwagę na różne standardy monitoringu oraz warunki referencyjne. Informacje szczegółowe dotyczące granic wykrywalności w obecnie stosowanych metodach monitoringu, np. w przypadku emisji do wód, są dostępne w dokumencie MON.

Niniejsza sekcja ma na celu przedstawienie zaleceń dotyczących zakresu i częstotliwości monitoringu (ciągłego lub okresowego) w rafinerii. Monitoring należy prowadzić przy odbiorze, rozruchu, normalnej eksploatacji i wyłączeniach, chyba że zostanie postanowione inaczej.

System monitoringu powinien zapewniać odpowiednią kontrolę przetwarzania i emisji. System monitoringu w rafinerii obejmuje zwykle:

- monitoring ciągły zanieczyszczeń występujących w dużej ilości i o wysokiej zmienności stężeń;
- monitoring okresowy lub zastosowanie parametrów emisji dla przepływów o niskiej zmienności i obliczeń opartych o wysokiej jakości współczynniki emisji;
- regularną kalibrację sprzętu pomiarowego;
- okresową weryfikację pomiarów poprzez prowadzenie jednoczesnych pomiarów porównawczych.

Aby uzyskać informacje dotyczące emisji z instalacji (np. rafinerii) należy je poddać kwantyfikacji. Działanie takie umożliwi rafinerii i autorowi zezwolenia identyfikację obszarów, w których wprowadzenie działań redukujących zanieczyszczenia byłoby najbardziej ekonomiczne. Zwykle redukcja wyższych emisji w wysokich stężeniach jest bardziej ekonomiczna niż redukcja niższych emisji o niskich stężeniach. Kwantyfikacja emisji w każdej rafinerii jest punktem wyjścia do oceny środowiskowej. Kwantyfikacja może obejmować pełen bilans masy i uwzględniać inne parametry (np. produkty).

3.26.1 Monitoring emisji do powietrza

W rafineriach monitoruje się zwykle SO_2 , NO_x , pyły zawieszone i CO (on-line i prognostycznie). Zapisy pomierzonych ilości są niezbędne do obliczeń ładunków (t substancji zanieczyszczających na rok) lub też do realizacji koncepcji „bańki”. Tabela 3.95 przedstawia miejsca monitoringu głównych zanieczyszczeń powietrza w rafinerii.

Tabela 3.95: Przykłady najczęstszego monitoringu emisji do powietrza w rafineriach ropy naftowej

Parametr	Przykład monitoringu	Lokalizacja pomiaru
Dwutlenek siarki	Ciągły jeśli P>30 MW (za wyjątkiem gazu ziemnego) Ciągły jeśli P >20 MW oraz z jednostki odsiarczania (w innych przypadkach prognoza dzienna) lub P >100 MW	Regeneratory jednostki FCC Jednostki odzysku siarki (np. z pieców spopielenia gazu odlotowego) Piece spopielenia lub piece do spalania gazu kwaśnego lub paliw ciekłych Jednostki produkcji asfaltu i gazyfikacji Koksowanie
Tlenki azotu	Ciągły jeśli >30 MW (za wyjątkiem gazu ziemnego) Ciągły jeśli P>20 MW i w przypadku inst. redukcji lub P >100 MW	Procesy spalania Regeneratory jednostki FCC Jednostki gazyfikacji Procesy koksowania
Tlenek węgla	Ciągły jeśli P >10 MW Ciągły jeśli P >50 MW	Regeneratory jednostki FCC (dla jednostek częściowego spalania przy znacznej emisji CO) Procesy spalania
Pyły zawieszane	Ciągły dla paliw stałych i ciekłych jeśli >10 MW Nie dotyczy gazu ziemnego i RFG (przykład: Austria) Ciągły jeśli P >50 MW (Przykład: Francja– P wyrażony w MW th)	Procesy spalania, spalanie oleju paliwowego Regeneratory jednostki FCC Procesy koksowania i kalcynacji koksu benzynowego i substancji chłodzących Jednostki gazyfikacji Regeneracja katalizatorów (np. reforming)

Inne często monitorowane związki emitowane do powietrza to:

- dwutlenek węgla
- tlenek azotu
- lotne związki organiczne (VOC)
- metale ciężkie
- fluorowodór
- halogenki
- amoniak (NH₃)
- węglowodory (jako węglowodory niespalone – UHC)
- dioksyny oraz/lub POP.

W poniższych sekcjach opisano praktyki z zakresu monitoringu obecne w rafineriach europejskich.

3.26.1.1 Monitoring siarki

Można oczekiwać, że w ramach monitoringu operatorzy będą obliczać bilans siarki w odpowiednim okresie czasu. Okres ten może się różnić zależnie od okoliczności (np. częstotliwości zmiany wsadu), ale zwykle jest to kwartał. W przypadku SO_x, ilość emitowana w procesach spalania można obliczyć z analizy spalanej paliwa. W niektórych krajach (np. Francji) bilans siarki oblicza codziennie operator i przesyła co miesiąc do organów właściwych.

3.26.1.2 Emisje z procesów spalania

Monitoring emisji ma na celu ustalenie stężenia substancji regulowanych w gazie odlotowym w warunkach standardowych, tak aby umożliwić ich sprawozdawanie lub kontrolę procesu spalania lub technik redukcji. Gaz emitowany z turbin gazowych stosowanych do wytwarzania

energii elektrycznej lub kompresji gazu też jest monitorowany.

Aby powiązać stężenia emisji z emisją masową, należy określić przepływ gazu środkami bezpośrednimi lub innymi. Ponadto, aby powiązać pomiary z warunkami referencyjnymi, należy określić temperaturę. Może być też konieczne oznaczenie zawartości tlenu i pary wodnej. Monitoring i okresy uśredniania zależne od rodzaju substancji, a także stosowane techniki również mogą wymagać raportowania.

3.26.1.3 Monitoring rozproszonych lotnych związków organicznych (VOC)

Emisje rozproszone VOC powstają z bezpośredniego kontaktu gazowych lub ciekłych lotnych związków organicznych ze środowiskiem (powietrzem, w normalnych warunkach eksploatacji). Mogą one wynikać z:

- projektu instalacji (np. odkrytych separatorów ropy/wody);
- warunków eksploatacji (np. braku odprowadzania w zbiorniku z nieruchomą pokrywą dachową podczas załadunku);
- lub emisji niezorganizowanych spowodowanych niepożądaną, stopniową utratą szczelności elementu instalacji i wyciekami. Emisje niezorganizowane to podgrupa emisji rozproszonych.

Emisje VOC z rafinerii pochodzą głównie z emisji rozproszonych. Identyfikuje się cztery główne źródła emisji rozproszonych.

- Emisje rozproszone z wycieków w obszarze procesowym, tj. z zaworów, kołnierzy, pomp, zaworów bezpieczeństwa, itp. Stanowią one zwykle 20 - 50% całkowitej emisji VOC z rafinerii. Emisje mogą również przyjmować wysokie wartości po rozruchu, np. z powodu niedostatecznej szczelności instalacji.
- Przechowywanie ropy naftowej i produktów ropopochodnych. Zewnętrzne i wewnętrzne zbiorniki z pływającą pokrywą są źródłami emisji z powodu strat z parowania podczas składowania i usuwania cieczy ze zbiornika. Emisje ze zbiorników z pokrywą dachową są a odprowadzaniem podczas operacji lub oddychaniem spowodowanym różnicami w temperaturach otoczenia. Emisje ze zbiorników z pokrywą pływającą to straty z uszczelek i mocowań dachowych. Stanowią one zwykle 20 – 40 % emisji z rafinerii.
- Obiekty do załadunku i rozładunku, a także cysterny, cysterny kolejowe, barki i statki. Odpowiadają one za 5 – 10% emisji z rafinerii.
- Oczyszczalnie ścieków, w których emisje VOC mogą pojawić się na styku powierzchni wody/powietrza. W zależności od zastosowanej techniki redukcji VOC, oczyszczalnie generują zwykle 5 – 30% całkowitej emisji.

Przegląd dostępnych metod detekcji/kwantyfikacji

Główne dostępne metody wraz z obszarem i zakresem zastosowania zostały podane w Tabeli 3.96. Można zauważyć, że wszystkie te metody są komplementarne i potencjalnie przydatne przy budowaniu skutecznego programu monitoringu. Niektóre są przydatne do wykrywania oraz/lub kwantyfikacji źródeł punktowych, a inne do źródeł obszarowych, w skali instalacji lub obiektu. Ponadto, każda z metod umożliwia monitoring odmiennego zakresu rodzajów VOC, co przedstawiono w Tabeli 3.97.

Z jednej strony należy podkreślić, że metody obliczeniowe oparte o współczynniki emisji i algorytmy są niewiarygodne i dają zaniżone wyniki, w szczególności dla zbiorników, instalacji koksowania i pochodni [50, White.2008], [51, Chambers i wsp.2006].

Z drugiej strony, raport CONCAWE [62, CONCAWE 2008] podkreśla potencjalne błędy powstałe na skutek stosowania wartości krótkoterminowych do ekstrapolacji na roczne z uwagi na tymczasowe zróżnicowania emisji ze źródeł rozproszonych. Niektóre algorytmy szacunkowe (np. dla magazynowania) opracowano w drodze kompleksowych badań specjalnie dla uzyskania długoterminowych danych szacunkowych. Te metody obliczeń przedstawiają sytuację

uśrednioną, nieuwzględniającą nieoczekiwanych emisji (np. wadliwych uszczeltek, zanieczyszczonej wody chłodzącej). Ponadto, rafinerie muszą wykonywać pomiary w celu uzyskania informacji o nieznanymi źródłach emisji.

Tabela 3.96: Przegląd głównych dostępnych metod detekcji i kwantyfikacji VOC

Rodzaj emisji rozproszonych VOC	Obliczenia		Pomiary				
	Współczynniki emisji i algorytm Modelowanie (np. US TANKS, kody WATERS 9,		'Sniffing' oraz krzywe korelacji (EN 15446:2008)	Optyczne obrazowanie	Przenikanie promieniowanie	Absorpcja różnicowa (LIDAR – DIAL)	Komora przepływowa
Niewielkie urządzenia (pompy, zawory, kołnierze, itp.	K		D/K	D ⁽¹⁾			
Zbiorniki do przechowywania	K ⁽³⁾	K		D ⁽¹⁾	D/K ⁽²⁾	D/K ⁽²⁾	
Obiekty do załadunku/rozładunku	K			D ⁽¹⁾	D/K	D/K	
Oczyszczalnie ścieków	K	K			D/K ⁽²⁾	D/K ⁽²⁾	K
Jednostka/rafineria	K				D/K	D/K	

Uwaga: **D** = detekcja **Q** = kwantyfikacja
 (1) Dokładność detekcji w zakresie przepływu masowego wymaga potwierdzenia.
 (2) Obszary aktywne będące źródłami można wykryć, jeżeli wytwarzają indywidualne smugi, które można odróżnić od reszty instalacji, oraz jeżeli emisje pojawiają się podczas pomiaru.
 (3) Algorytmy zaprojektowane na potrzebnych rocznych kwantyfikacji emisji.
 (4) Współczynniki emisji i algorytmy nie nadają się do oszacowania wszystkich źródeł emisji i warunków eksploatacji (np. wymienników ciepła, wadliwych uszczeltek pokryw pływających, niedostępnych przeciekających instalacji).

Tabela 3.97: Przegląd typów VOC wg zastosowanej metody pomiarowej

Typy VOC	Pomiary				
	'Sniffing' oraz korelacja (EN 15446:2008)	Optyczne obrazowanie gazu (OGI)	Przenikanie promieniowania słonecznego (SOF)	Absorpcja różnicowa (LIDAR – DIAL)	Komora przepływowa
Alkany	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Alkeny	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Związki aromatyczne	Y	Słaba ⁽³⁾	N	Y ⁽²⁾	Y ⁽⁴⁾
Węglowodory cykliczne	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Metan	Y	Y	N	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Całkowite VOC	Y	Y	Y	Y	Y

(1) W oparciu o promieniowanie IR.
 (2) W oparciu o promieniowanie UV.
 (3) Słaba skuteczność dla lekkich związków aromatycznych w przypadku zastosowania systemów biernych (dane z 2009).
 (4) GC/MS stosowane do oznaczania próbek.

Opis, główne właściwości i ograniczenia najczęściej stosowanych technik pomiarowych

Sekcja ta zawiera krótki opis 4 technik monitoringu opartych o pomiary rzeczywiste, najczęściej stosowane do monitoringu rozproszonych emisji VOC. Koszty, granice wykrywalności oraz porównanie wad i zalet przedstawiono w Tabeli 3.99. Metod obliczeniowych nie uznaje się za pomiary i dlatego nie zostały one opisane w niniejszej sekcji.

Metoda EN 15446:2008: konwencjonalna metoda detekcji VOC (sniffing)

Metodę tą opracowano pierwotnie jako wsparcie dla wdrożenia programu LDAR (patrz Sekcja 4.23.6.1) do detekcji i klasyfikacji przeciekających elementów instalacji wymagających naprawy. Pierwszym etapem jest detekcja (sniffing) prowadzona za pomocą manualnych analizatorów VOC mierzących stężenie VOC w atmosferze przy instalacji, jak pokazano na Rys. 3.37. Najczęściej stosowane techniki pomiarowe to jonizacja (FID) i fotojonizacja (PID) skalibrowane do pracy w przedziale 10 – 100 000 ppmv. Sonda charakteryzuje się obecnością „współczynnika reakcji”, uwzględniającego czułość na rzeczywistą mierzoną mieszaninę VOC w porównaniu do gazu referencyjnego, a także „czasu reakcji” definiowanego jako czas niezbędny do rejestracji 90% krokowej zmiany stężenia. Oba współczynniki mają istotny wpływ na wyniki i wymagają optymalizacji na zgodność z normami EN 15446.



Rys. 3.37: Pomiar stężenia wycieku



Rys. 3.38: Workowanie przeciekającego zaworu

W przypadku kwantyfikacji przepływu masowego, drugim etapem w metodzie standardowej jest workowanie elementu źródłowego, jak na Rys. 3.38. Workowanie jest jedynym etapem w metodzie pozwalającym na bezpośredni pomiar emisji u źródła. Ponieważ jest ono operacją czasochłonną i nie zawsze wykonalną, możliwe jest wyciągnięcie matematycznych krzywych korelacji z wyników statystycznych uzyskanych z wystarczająco dużej liczby poprzednich pomiarów stężeń wycieków (Krok 1) i przepływu masowego (Krok 2) na podobnych elementach. Jedynie kilka rafinerii stworzyło takie krzywe korelacji dla własnych elementów, powiązane mieszaniny wycieków VOC, a także nabyło umiejętności i praktykuje pomiary stężeń. Zwykle rafinerie korzystają z krzywych generycznych z literatury opartych o ekstensywne kampanie pomiarów przeprowadzane w latach 1950 – 1980 oraz w kolejnej dekadzie w obiektach w USA.

Techniki optycznego obrazowania gazu (OGI)

W obrazowaniu optycznym wykorzystuje się małe, lekkie kamery ręczne umożliwiające wizualizację wycieków gazu w czasie rzeczywistym, tak aby pojawiły się na normalnym obrazie pod postacią „dymu”. Technika ta jest stosowana przede wszystkim do prostego i szybkiego lokalizowania znacznych wycieków VOC, np. z komponentów procesowych, mocowań zbiorników, kołnierzy rurociągów lub upustów. Większość dostępnych kamer OGI należy do jednej z poniżej wymienionych kategorii.

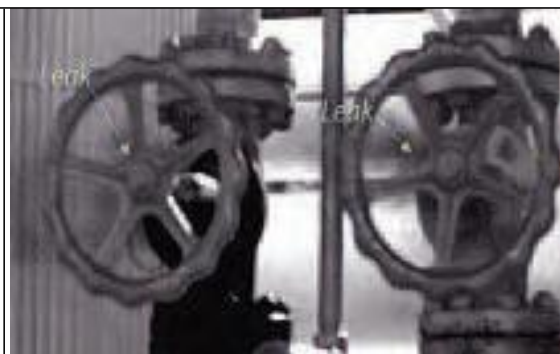
- *Systemy czynne*, w których obraz jest wytwarzany za pomocą lasera IR z rozproszeniem wstecznym odbitego od komponentu i jego otoczenia. Długość fali lasera optymalizuje się tak, aby umożliwić jego absorpcję przez VOC.
- *Systemy bierne* wykorzystujące naturalne promieniowanie IR instalacji i jej otoczenia. Kontrast obrazu VOC wynika z absorpcji IR przez smugę oraz różnicy promieniowania cieplnego pomiędzy smugą a jej tłem. Filtr optyczny wybiera optymalną długość fali IR w zależności od właściwości VOC.

Granice wykrywalności zależą od minimalnego gradientu termicznego wizualizacji oraz temperatury gazu, odległości od źródła i prędkości wiatru. Technologia OGI umożliwia efektywniejszą identyfikację głównych źródeł emisji rozproszonych w porównaniu z techniką sniffingu. Współczynniki emisji masowej nie podlegają bezpośredniej kwantyfikacji. Obecnie

prorowadzone są prace nad sporządzeniem i walidacją odpowiednich współczynników emisji OGI w porównaniu z kwantyfikacją zgodną z normą EN 15446 opartą o identyczną grupę komponentów. Ponadto, US API opracowała również szereg współczynników wycieku/braku wycieku dla OGI.



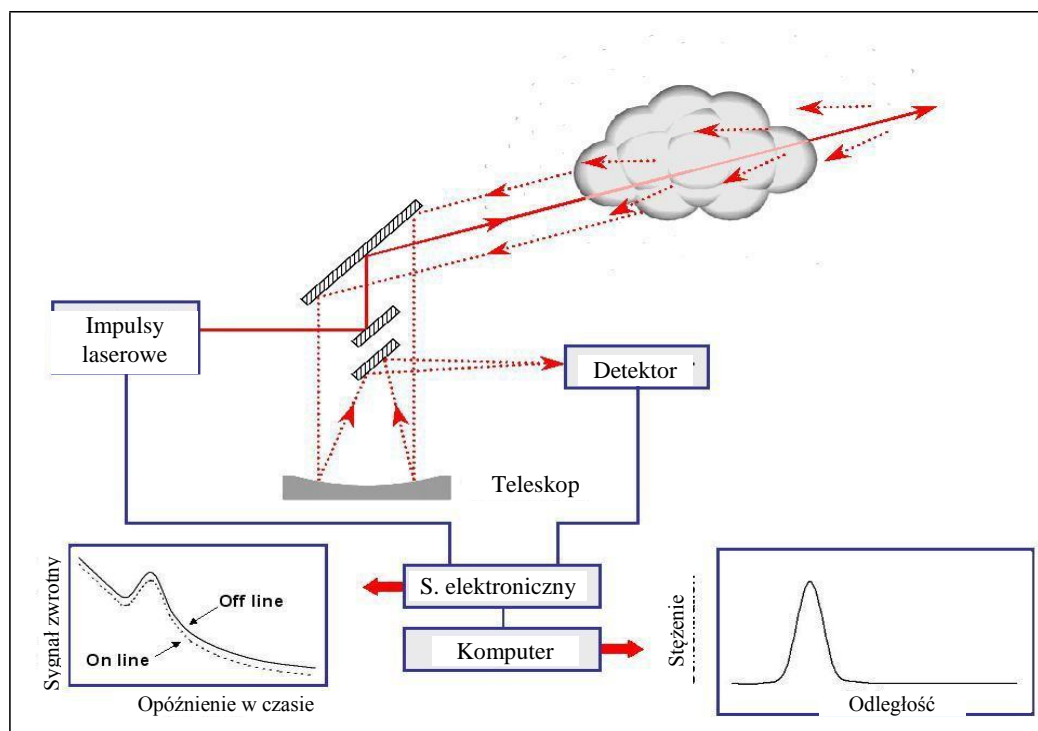
Rys. 3.39: Kamera wideo OGI



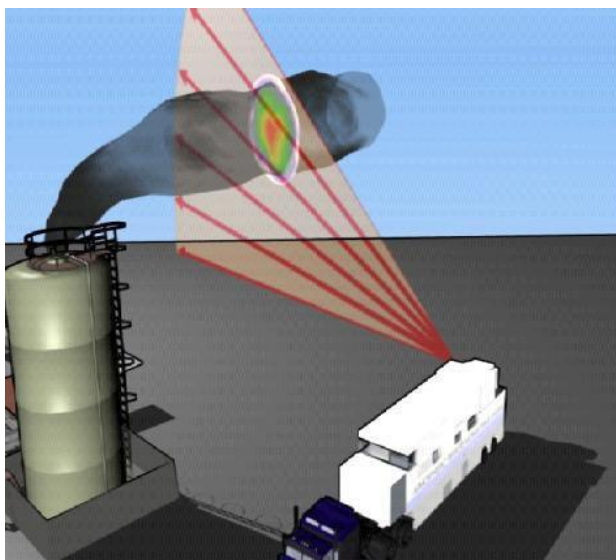
Rys. 3.40: Typowa wizualizacja wycieku gazu

Lidar absorpcji różnicowej (DIAL)

DIAL jest techniką laserową wykorzystującą adsorpcję różnicową LIDAR (detekcja i pomiar odległości światła), analogu optycznego systemu RADAR opartego o fale radiowe. Jak pokazano na Rys. 3.41, technika ta wykorzystuje rozproszenie wsteczne wiązki laserowej przez aerozole atmosferyczne i analizuje właściwości spektralne odbitego światła odbieranego przez teleskop. Każda cząsteczka będzie pochłaniać i odbijać zwykłe światło. Wiązka odbita będzie pełnić funkcję „podpisu optycznego” stężenia większości cząsteczek występujących pomiędzy źródłem DIAL a materią odbijającą światło. Poprzez pobranie próby światła odbijanego w czasie można określić odległość przebyta przez odbitą wiązkę światła oraz zlokalizować ją z dokładnością do kilku metrów w warunkach optymalnych.



Rys. 3.41: Schemat procesu DIAL



Wiązka laserowa oraz optyczny systemu odbioru obracają się tak, aby objąć płaszczyznę przecinającą smugę VOC. W efekcie powstaje mapa 2D, z której można odczytać stężenia, jak przedstawiono na Rys. 3.42.

Aby otrzymać wartość przepływu emisji masowej, dane dla stężeń w smudze należy pomnożyć przez prędkość wiatru o kierunku prostopadłym do płaszczyzny pomiaru.

Redukcja niepewności w kwantyfikacji zależy przede wszystkim od dostępności, dokładności i reprezentatywności danych dla wiatru.

Standardowe czułości i maksymalne odległości dla różnych emitowanych VOC oraz innych związków podano w Tabeli 3.98. Czuości mają zastosowanie dla odległości 200 m i smugi o szerokości 50 m.

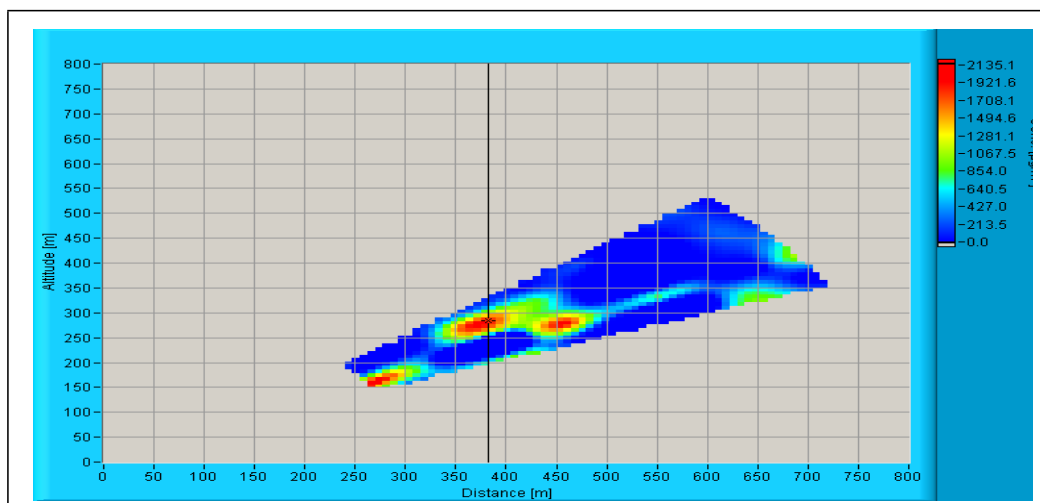
Tabela 3.98: Przedział czułości i odległości maksymalnych DIAL dla różnych emitowanych związków

System DIAL w podczerwieni			System DIAL w świetle UV/widzialnym		
Związek	Czułość (ppb)	Odl. maks.	Związek	Czułość (ppb)	Odl. maks.
Metan	50	1 km	Benzen	10	800 m
Acetylen	40	800 m	Toluen	10	800 m
Etylen	10	800 m	Ksylene	20	500 m
Ean	20	800 m	NO	5	500 m
Alkany wyższe	40	800 m	NO ₂	10	500 m
HCl	20	1 km	SO ₂	10	3 km
N ₂ O	100	800 m	Ozon	5	2 km
Metanol	200	500 m	Rtęć	0.5	3 km

Przeprowadzono szereg pomiarów walidacyjnych w terenie z następującymi wynikami:

- Powtarzane pomiary DIAL zgodnie z kierunkiem wiatru skalibrowanego (10 kg/h) źródła metanu skorygowanego do +/- 10 % wartości emitowanej;
- Porównanie z próbnikami absorpcyjnymi w instalacji chemicznej skorygowane względem pomiarów węglowodorów alifatycznych DIAL do +/- 12 % oraz toluenu do +/- 15 %;
- Pomiary emisji VOC z obiektu magazynowania w zakładzie petrochemicznym wykonane z pomocą DIAL oraz standardowych metod próbkowania punktowego skorygowane do +/- 8 %;
- Smuga SO₂ z pieca spopielenia gazów odlotowych (340 kg/h) skorygowane do -11 %;
- Smuga NO z elektrowni z turbiną gazową (66 kg/h) skorygowane do +1 %.

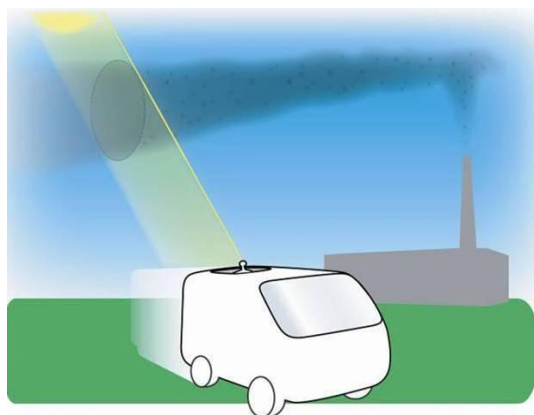
Ogólną niepewność w warunkach polowych w przemyśle ocenia się na ok. 30 – 50 %, z czego większość stanowi ocena prędkości wiatru. Niepewność można zwiększyć poprzez przeprowadzenie pomiarów wiatru na różnych wysokościach w lub w pobliżu płaszczyzny skanowania DIAL. Podobnie jak w przypadku wszystkich technik pomiarów krótkookresowych, ekstrapolacja mająca na celu uzyskanie wartości emisji rocznych do celów inwentaryzacyjnych niesie za sobą ryzyko błędu, głównie ponieważ większość źródeł emisji VOC w rafineriach charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem w czasie.



Rys. 3.42: Standardowa mapa stężeń DIAL uzyskana za pomocą systemu pomiarowego DIAL

Przenikanie promieniowania słonecznego (SOF)

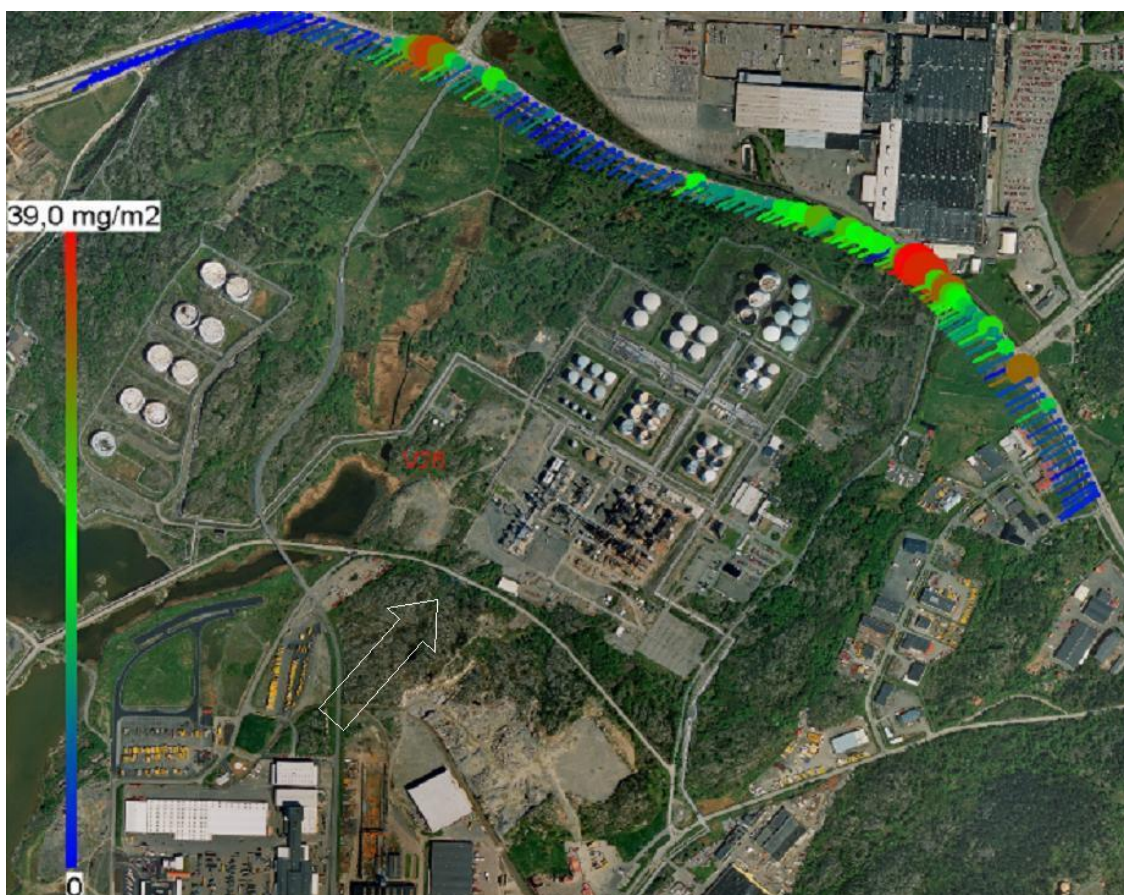
Technika ta jest oparta o rejestrację i analizę spektrometryczną z wykorzystaniem transformacji Fouriera szerokopasmowego spektrum światła IR lub UV/widzialnego w danej lokalizacji geograficznej (trasie), przeciwnie do kierunku wiatru oraz w przekroju przez smugę VOC.



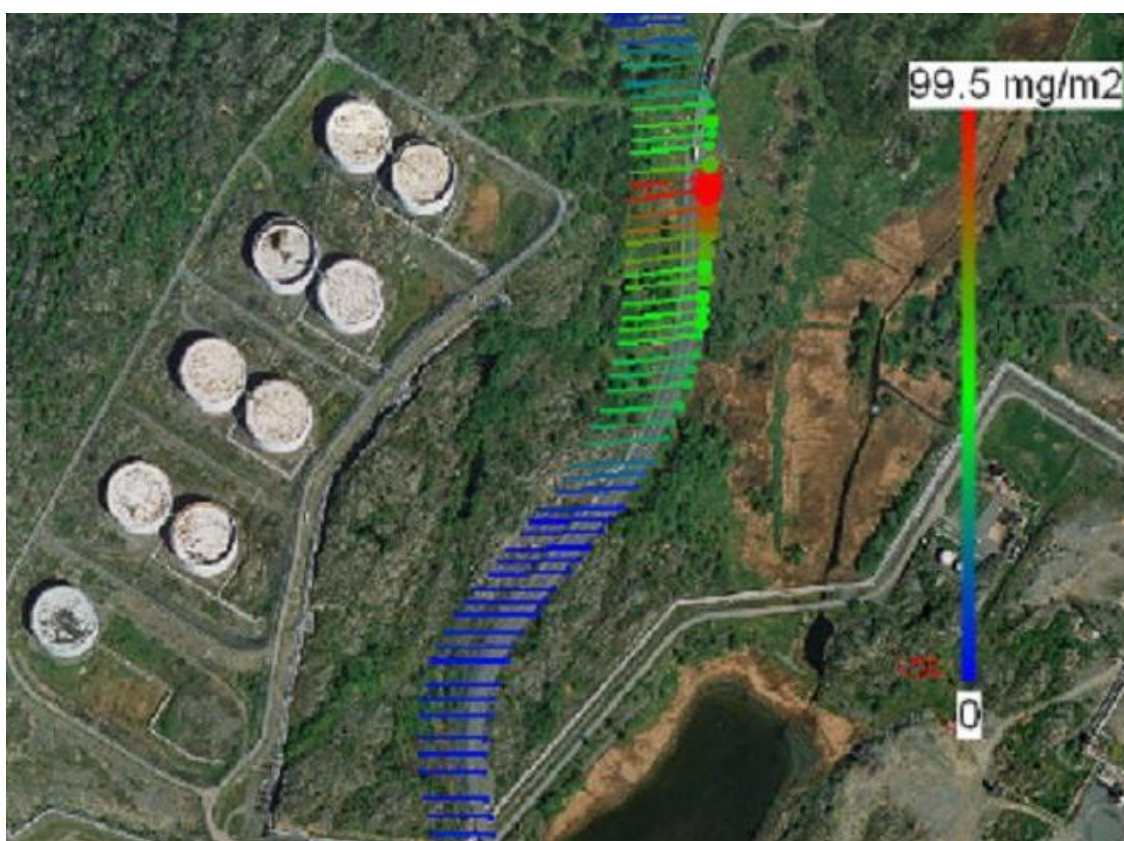
System jest stale nakierowywany na pozycję słońca przez zwierciadło słoneczne, odbijające światło na spektrofotometr niezależnie od pozycji. Na krótkich odcinkach, określonych współrzędnymi GPS, obliczane są stężenia wyrażone w mg/m^2 dla różnych związków zidentyfikowanych pomiędzy słońcem a systemem. Wyniki można przedstawić na tej samej mapie dla całej trasy pomiarowej, pokazując w ten sposób ogólny kształt głównych obszarów emisji oraz powiązane stężenia, jak pokazano na Rys. 3.43

Dane spektroskopowe są uzyskiwane w drodze analizy wielu zmiennych, w ramach której widma kalibracji z literatury są dopasowywane do rzeczywistych pomierzonych widm dla wszystkich związków docelowych i interferujących, np. H_2O i CO_2 . Alkany, odpowiadające (masowo) dużej części emisji VOC z rafinerii, są sumowane. Ich rozróżnienie jest jednak trudne z powodu nakładania się widm spowodowanego wibracją wiązań C-H. Natomiast poszczególne olefiny można w zasadzie mierzyć osobno. Związków aromatycznych nie da się mierzyć w sposób bezpośredni. W razie konieczności pobiera się próbki do pojemników umieszczonych w różnych pozycjach zgodnie z kierunkiem wiatru od źródła docelowego, a otrzymany rozkład masowy wykorzystuje się do proporcjonalnego obliczenia brakujących stężeń w chmurze.

Ogólną niepewność kwantyfikacji w warunkach polowych w przemyśle ocenia się na [32, Mellqvist i wsp.2008] ok. 35 – 40 %. Większa część tej wartości wynika z niepewności oceny wiatru (prędkości i kierunku) oraz niepewności pobierania (łączny wpływ stabilności instrumentów pomiarowych oraz pobierania na uzyskane dane podczas przecięcia smugi).



Rys. 3.43: Ogólny kształt emisji alkanów z rafinerii ropy naftowej pomierzony techniką SOF (biała strzałka wskazuje kierunek wiatru)



Rys. 3.44: Identyfikacja punktów o wysokim współczynniku wycieków w obszarze składowania z wykorzystaniem SOF

Tabela 3.99: Przegląd zakresu zastosowania, kosztów, zalet i wad technik pomiaru emisji rozproszonych VOC

	Granica wykrywalności	Koszty szacunkowe (EUR)	Zalety	Wady
EN 15446	10 ppm przy źródle wycieku <10 mg/h dla skorelowanego przepływu masy wzrastającego z wiatrem	5 000 – 25 000 dla jednego detektora w zależności od złożoności 60 000 na kampanię (2 000) dla obiektu o 30 000 komponentów 600 000 dla kampanii 6-miesięcznej w kompleksowej rafinerii	Niska granica wykrywalności Niski koszt instrumentów pomiarowych Ma zastosowanie w obszarach niebezpiecznych / przeciążonych	Nie ma zastosowania dla źródeł rozproszonych Niemożliwy bezpośredni pomiar przepływu masy Niska odtwarzalność (odchylenie standardowe 50%) i powtarzalność (standardowe odchylenie 35%) mierzonych stężeń Niska odtwarzalność (odchylenie standardowe 40%) i powtarzalność (odchylenie standardowe 25%) w obliczeniach pośredniego przepływu masy Wysokie zapotrzebowanie na siłę roboczą i koszty operacyjne (500 komponentów dziennie na osobę dokonującą pomiarów) W pełni stosowana wyłącznie w przypadku komponentów z dostępem za pomocą klatek schodowych lub drabin (zwykle ok. 80 %).
OGI	0,4 – 60 g/h (<35mK przy 30 °C) w zależności od warunków eksploatacji 3 000 – 10 000 ppm	70 000 – 110 000 dla jednej kamery	Wysoka mobilność Niskie zapotrzebowanie na siłę roboczą (5 000 komponentów dziennie na 1 osobę wykonującą pomiary) Duży zakres monitoringu, w tym zdalny lub wykrywanie dużych wycieków bez możliwości dostępu Konieczność jedynie podstawowego szkolenia	Obecność powierzchni tła w przypadku systemów czynnych. Czulość zależna od rzeczywistych gradientów termicznych; OGI jest mniej skuteczna przy jednorodnych warunkach temperaturowych. Nie ma zastosowania to atmosfer wybuchowych, ale może być stosowana w planie zadań z zastrzeżeniem uzyskania pozwolenia; Brak możliwości zastosowania w przypadku deszczu lub mgły;
DIAL	10 – 50 ppbv przy 200 m dla smugi o szerokości 50 m Wzrost przy smugach pyłów i pary wodnej	Jedna 1 – 2-tygodniowa kampania kosztuje ok. 30 000 – 100 000, łącznie z przetwarzaniem i raportowaniem danych. Inwestycje w sprzęt > 0,2 mln	Metoda o udowodnionej skuteczności. System jednostronny z otwartym torem, niezależny od kierunku słońca. Zastosowanie w dzień i w nocy Możliwość lokalizacji dużych źródeł obszarowych za pomocą skanowania płaszczyzn poziomych (np. obszarów magazynowania) Możliwość kalibracji na miejscu za pomocą skalibrowanych mieszanek gazów	Ograniczona dostępność rynkowa Logistyka (ciężarówka o długości 12 m i wadze 7-12 t). Nieodpowiednia do intensywnych opadów i mgły Brak precyzyjnej lokalizacji poszczególnych źródeł punktowych Niepewność obliczeń przepływu masy (wiatr) Pomiar typu 'Snap shot': wymaga powtórzenia w celu uwzględnienia różnic tymczasowych (np. przy obszarach magazynowania) Niemożność jednoczesnego oznaczenia źródeł od nawietrznej bez wykonania poprzedzającego oznaczenie skanu (ograniczenia czasowe i logistyczne)
SOF	0,5 – 1 mg/m ² 1 kg/h wykrywane przy odległości 50 m	Jedna 2-tygodniowa kampania kosztuje ok. 6 0 000, łącznie z przetwarzaniem i raportowaniem danych. Inwestycje w sprzęt > 0,2 mln	Nowa metoda, ale o udowodnionej skuteczności Dostosowana do oszacowań całych obiektów. Lokalizacja dużych źródeł obszarowych Prostsza, szybsza i tańsza od DIAL przy korzystnych warunkach meteorologicznych	Ograniczona dostępność rynkowa Pomiary jedynie w ciągu dnia i w słonecznych warunkach Brak precyzyjnej lokalizacji poszczególnych źródeł punktowych Brak przedziału danych dla związków alkanów Niemożność pomiaru związków aromatycznych Niepewność obliczeń przepływu masowego (wiatr + nieznaną wysokość smugi VOC) Podobnie jak przy DIAL – pomiar 'snapshot' źródła od nawietrznej

Monitoring i kwantyfikacja VOC w całej rafinerii za pomocą dostępnych technik pomiarowych

Od lat dziewięćdziesiątych w USA i Europie przeprowadzono szereg badań w celu porównania wyników uzyskanych metodami konwencjonalnymi (np. współczynników emisji TANKS dla obszarów magazynowania, pomiarów punktowych wg normy EN 15446 z krzywymi korelacji dla jednostek produkcji) z użyciem DIAL oraz, ostatnio, za pomocą screeningu SOF na dużych odległościach. Ogólnie rzecz ujmując, wyniki uzyskane tą ostatnią metodą okazywały się wyższe (zwykle 2-5 – krotnie, czasem więcej). Wynikało to z następujących przyczyn:

- wyniki z DIAL i SOF uzyskiwano z pomiarów krótkoterminowych i porównywało z rocznymi szacunkowymi wartościami emisji obliczonych metodami konwencjonalnymi;
- nieuwzględnienia dużych brakujących źródeł w metodach konwencjonalnych (np. mieszadła benzyny w zbiornikach, chłodnie kominowe, nieznanne przecieki w trudnodostępnych częściach jednostek procesów ciśnieniowych, czyszczenie zbiorników);
- niedoszacowania założeń dotyczących wybranych kluczowych współczynników emisji (np. flary, zbiorniki ropy naftowej, zbiorniki oleju gazowego, zbiorniki ciężkiego gorącego gazu paliwowego) oraz średni skład mieszaniny VOC (część ciężkich alkanów odparowanych ze zbiorników).

Jedno kompleksowe badanie, w którym metodę DIAL zastosowano przez długi i ciągły okres czasu (4 dni), w porównaniu z typowym okresem pomiarów – kilku godzin, wykazało zgodność pomiędzy wartościami szacunkowymi DIAL oraz obliczeniami z TANKS w przypadku nowych obszarów magazynowania ze zbiornikami utrzymywanymi w dobrym stanie.

W Szwecji wyniki pomiarów wykonywanych technikami SOF i DIAL w ograniczonych okresach (tygodniowych) wykazywały spójne i podobne wyniki przez długie lata.

Nowoczesny monitoring rozproszonej emisji VOC powinien opierać się w dużym stopniu o kompleksowe metody screeningowe oraz pomiary rzeczywiste. Należy także wykorzystywać usprawnienia metod konwencjonalnych dla całych rafinerii oraz możliwości oferowane przez zdalne optyczne i powietrzne techniki pomiarów krótkiego i dalekiego zasięgu.

Monitoring na poziomie rafinerii ogólnej emisji rozproszonej FOC należy stosować w oparciu o podejście zrównoważone, stosując wszystkie opisane poniżej techniki komplementarne. Monitoring powinien obejmować następujące etapy:

- Emisje rozproszone z nieszczelnych komponentów można ocenić za pomocą wdrożenia rygorystycznego programu LDAR, stosowania „sniffingu” w połączeniu z krzywymi korelacji na poziomie rafinerii otrzymanych z procesu workowania kluczowych instalacji, lub, jeśli nie są one dostępne, krzywych korelacji dla danego rodzaju komponentów (np. przez US EPA). Współczynniki te uwzględniają również źródła niedostępne, w sposób zgodny z normą EN 15446.
- Do „inteligentnych” programów LDAR należy wprowadzić kamery OGI w celu łatwiejszej i szybszej identyfikacji istotnych, nieszczelnych komponentów, np. w obszarach niedostępnych, co umożliwia lepszą priorytyzację LDAR. Powyższe obejmuje identyfikację wycieków z uszczelnień i mocowań zbiorników magazynowych, których nie można wykryć za pomocą technik LDAR lub DIAL/SOF.
- Stałe lub długotrwałe emisje ze źródeł powierzchniowych (np. zbiorników magazynowych, oczyszczalni ścieków) oszacowywane w oparciu o współczynniki emisji wymagają regularnej walidacji przez pomiary fizyczne z użyciem punktowych instrumentów pomiarowych (np. próbników absorpcyjnych) lub znaczników TCT.
- Regularny screening i kwantyfikacja emisji z rafinerii realizowane za pomocą połączonych metod komplementarnych, np. kampanii SOF i/lub DIAL, z wykorzystaniem wyników do oceny trendów w czasie, kontroli krzyżowej oraz aktualizacji/walidacji bieżącego programu LDAR.

Literatura źródłowa

[32, Mellqvist et al.2008], [50, White.2008], [51, Chambers et al.2006], [59, TOTAL - Béraud-Dufour, P 2009], [60, ENI - A. Selvaggi 2009], [61, INERIS 2009], [62, CONCAWE 2008]

3.26.1.4 Monitoring zapachów

Zapachy są potencjalnie powiązane z emisją dużej ilości substancji i związków chemicznych. W rafinacji ropy i gazu są to najczęściej:

- **związki siarki** (np. siarkowodór, merkaptany, siarczki, disiarczki);
- **związki azotu** (np. amoniak, aminy);
- **węglowodory** (np. związki aromatyczne).

Percepcja zapachów w otoczeniu rafinerii oraz potencjalne uciążliwości oraz możliwość im zapobiegania lub zmniejszenia ich będą zależeć od następujących parametrów:

- Liczby źródeł i substancji: zapachy powstałe na skutek połączeń różnych substancji można postrzegać jako większą uciążliwość niż zapachy substancji emitowanych osobno w tych samych stężeniach. Ponadto, połączenie z innymi substancjami może spowodować zmianę charakterystycznego zapachu substancji na nierozpoznawalną.
- Progów olfaktorycznych emitowanych substancji: w tych samych stężeniach (lub odległości od źródła), niektóre substancje będą odbierane bardzo silnie, a inne będą praktycznie nieodczuwalne. W przypadku mieszanin, łączny zapach może się zmieniać wraz z rozcieńczaniem się mieszaniny w powietrzu, do momentu spadku stężenia każdego z komponentów poniżej progu odczuwalności.
- Poszczególnych parametrów olfaktorycznych oraz subiektywnej reakcji osób narażonych na zapachy: zapachy można oceniać jako akceptowalne lub nieakceptowalne w zależności od wrażliwości fizycznej na zapach, a także od czynników psycho-socjologicznych, które mogą wpłynąć na osobiste odczucia. Dla tej samej osoby zapach może być przyjemny, jeżeli substancja jest rozcieńczona, lub nieprzyjemny w przypadku jej wysokiego stężenia.

Ogólnie rzecz biorąc, ludzki zmysł węchu jest bardzo wrażliwy na określone substancje lub komponenty standardowo emitowane w procesach rafinacji ropy i, rzadziej, gazu. W Tabeli 3.100 przedstawiono wybrane wartości dla różnych źródeł. Należy zauważyć, że większość substancji, zwłaszcza związków siarki, generuje zapachy postrzegane ogólnie jako bardzo nieprzyjemne lub drażniące.

Tabela 3.100: Progi graniczne zapachów dla wybranych substancji i związków typowych dla procesów rafineryjnych

Substancje lub związki		Progi zapachów	
		Raportowane przedziały ⁽¹⁾ (ppm wagowo)	Standardowe ⁽²⁾ (mg/m ³)
Metylmerkaptan	CH ₃ SH	0,00007 – 0,004	0.0021
Etylmerkaptan	C ₂ H ₅ SH	0,0000087 – 0,002	0.00277
Siarkowodór	H ₂ S	0,00041 – 0,002	0.0253
Siarczyk dimetylu	(CH ₃) ₂ S	0,0022 – 0,3	0.0058
Siarczyk dietylu	(C ₂ H ₅) ₂ S	0,002 – 0,4	0.00146
Dimetyloamina	(CH ₃) ₂ NH	0,033	0.153
Dietyloamina	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,048	0.567
Benzen	C ₆ H ₆	1,5 – 4,7	11.8
Etylobenzen	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)	0,17 – 2,3	7.3
Toluen	C ₆ H ₆ (CH ₃)	0,33 – 50	5.95
o -, m-, p-ksylen	C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	0,08 – 3,7	1.43 – 3.77
Lżejsze alkanany	(od C ₂ H ₆ to C ₄ H ₁₀)	>50	>500
Średnie alkanany	(od C ₅ H ₁₂ to C ₈ H ₁₈)	>2	>30
Cięższe alkanany	(od C ₉ H ₂₀)	<2	<6
⁽¹⁾ [40, Nagata Y 1990], [42, Devos i wsp.1990]			
⁽²⁾ [41, ADEME 2005]			

Rafinerie, w ramach systemu zarządzania środowiskiem, powinny posiadać plan zarządzania zapachami (patrz Sekcja 4.15.1.1). Plan zarządzania zapachami powinien obejmować następujące elementy:

- strategię zarządzania zapachami;
- protokoły monitoringu zapachów;
- protokół działań w odpowiedzi na zidentyfikowane zdarzenia związane z zapachami;
- program bieżącego zapobiegania i eliminacji zapachów stworzony w celu identyfikacji miejsca, charakteru, emisji i rozchodzenia się zapachów w rafinerii, ich charakterystyki oraz wdrażania środków eliminacyjnych/redukcyjnych dotyczących zapachów;
- harmonogramu wdrożenia wszystkich działań podejmowanych w ramach programu;
- procedur raportowania pozwalających na regularne powiadamianie zarządu o efektach realizacji planu;
- programu oceny pozwalającego na regularną aktualizację planu.

Z uwagi na fakt, że związki emitujące zapach to przeważnie VOC, związki siarki i azotu, środki zapobiegania, redukcji i techniki łagodzenia opisano już w Sekcji 4.23, w szczególności w odniesieniu do emisji niezorganizowanych oraz zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń związanych z zapachami. Ponadto, informacje na temat zarządzania i technik zapobiegania zapachom znajdują się w dokumencie referencyjnym BAT CWW (CWW BREF) [6, COM 2003].

W poniższych sekcjach opisano techniki najbardziej odpowiednie dla sektora rafinacji ropy naftowej.

3.26.1.4.1 Olfaktometria dynamiczna z udziałem osób oceniających

Opis

Stężenie zapachów określa panel przeszkolonych osób oceniających lub uczestników panelu. Stężenie jest mierzone zgodnie z normą europejską EN 13725-2003. Podstawą tej metody pomiaru jest możliwość wykrywania odoru przez osobę w przypadku przekroczenia progu zapachowego, niezależnie od wiedzy dotyczącej mierzonej substancji zapachowej.

Próbki gazowe substancji zapachowych są pobierane na miejscu przy użyciu specjalnych worków zapobiegających zanieczyszczeniu próbki przez system pomp stosowany przy pobieraniu. Stężenie zapachu określa się olfaktometrycznie, tj. poprzez przedstawienie próbki panelowi wybranych i przeszkolonych osób, różnicując stężenie poprzez rozcieńczenie próbki w gazie bezwonnym w celu określenia współczynnika rozcieńczenia na poziomie 50% progu wykrywalności (tj. gdy zapach jest wyczuwalny przez 50% panelu). Wartość numeryczna stężenia zapachu jest równa współczynnikowi rozcieńczenia niezbędnemu do osiągnięcia progu zapachowego. Jest wyrażana w europejskich jednostkach (ou_E). Stężenie zapachu w progu zapachowym wynosi z definicji 1 ou_E .

Osoby będące członkami panelu muszą spełniać określone wymogi, np. w zakresie wrażliwości na zapachy. Gazem kalibracyjnym stosowanym do weryfikacji wymogu jest przeważnie n-butanol. Aby zapewnić wymagany poziom dokładności, stężenie zapachu określa panel złożony z 6 – 8 osób. Wymagane jest też wentylowanie laboratorium w celu odizolowania członków panelu od zapachów w otoczeniu. Próbkę analizuje się w przeciągu 24 godzin od pobrania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Metoda pozwala na uzyskanie niezbędnych danych dla rzetelnego planu zarządzania zapachami (OMP).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak.

Dane operacyjne

Brak danych.

Zastosowanie

Technika ma zastosowanie do nowych i istniejących instalacji.

Ekonomika

Przedstawiony koszt jednej analizy wynosi ok. 300 – 400 euro. Koszt pełnego padania, w tym szkolenia członków panelu wynosi ok. 50 000 euro (rafineria w Hiszpanii).

Podstawa wdrożenia

Technika ta jest stosowana w instalacjach, w których występują problemy z uciążliwymi zapachami lub w przypadku skarg związanych z bliskością rafinerii.

Przykładowe zakłady

Technika jest z powodzeniem stosowana w różnych procesach publicznych lub przemysłowych (np. w oczyszczalniach ścieków komunalnych, utylizacji odpadów, produkcji produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego).

Literatura źródłowa

[41, ADEME 2005], [43, INERIS 2009].

3.26.1.4.2 Badania zapachów przez komisję mieszkańców

Opis

Uciążliwość zapachów ocenia komisja mieszkańców za pomocą różnych technik ankietowych (kwestionariuszy), mających na celu ocenienie uciążliwości. Kwestionariusze są wypełniane regularnie i w każdym przypadku dobrowolnie. Odpowiedzi zestawia się z warunkami meteorologicznymi, aby skorelować rzeczywiste źródła emisji oraz opisywane uciążliwości.

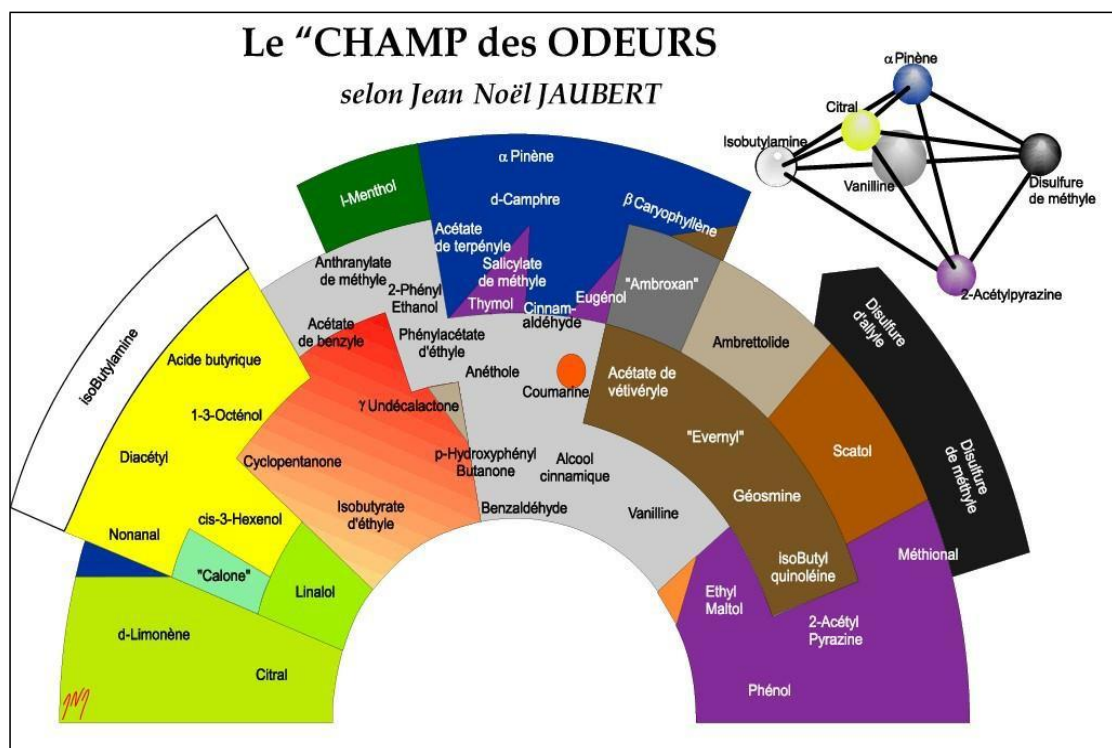
Na etapie podstawowym lub wstępnym, respondenci są proszeni o ocenienie odbioru zapachu, jakość, oraz poziom uciążliwości w wielopunktowej skali. Przykładowo, skala pięciopunktowa mogłaby składać się z następujących pozycji: „zdecydowanie nieuciążliwy”, „lekko uciążliwy”, „uciążliwy”, „wysoce uciążliwy”, „wyjątkowo uciążliwy”.

W drugiej kolejności, po szkoleniu, mieszkańcy mogą również określić odcisk olfaktometryczny na podstawie próbek zapachów uporządkowanych wg dominancji (np. aminy, związki siarki, pyrazyny) za pomocą uznanych metodologii. Jedną z nich nosi nazwę „Le Champ des Odeurs®” (stworzona przez IAP Sentic) i jest stosowana od roku 1998 w obszarach przemysłowych dorzecza Sekwany we Francji [47, AIR NORMAND 2006]. Profile zapachów w rafineriach określa się wg indywidualnych zapachów referencyjnych przedstawionych na Rys. 3.45.

Przeprowadzenie badania wymaga udzielenia wystarczającej liczby odpowiedzi, aby przeprowadzić analizę statystyczną. Obserwacje uzyskane z próbek reprezentatywnych (w czasie i przestrzeni) obejmują, w szczególności, gęstość populacji oraz kierunek i prędkość dominujących wiatrów. Do walidacji próbek można użyć też parametru zasięgu teoretycznego (określonego w drodze modelowania rozprzestrzeniania się zapachu).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Technika ta pozwala na zgromadzenie większej wiedzy i zrozumienie warunków powstawania uciążliwości zapachowych. Wyniki można wykorzystać do korekcji konfiguracji zakładu i jego działania tak, aby ograniczyć uciążliwości zapachowe i określić parametry oceniane przy ograniczaniu wpływu olfaktometrycznego. Zaproponowane zalecenia przekazywane są mieszkańcom, np. praktyki, których należy unikać w danych warunkach meteorologicznych, a także zidentyfikowane główne źródła uciążliwości oraz źródła wymagających skorygowanych środków zapobiegających i redukcyjnych. Takie działanie poprawia gotowość, uczestnictwo i responsywność na wymogi społeczności lokalnych potencjalnie narażonych na działanie zapachów.



Rys. 3.45: Wartości referencyjne stosowane w metodologii identyfikacji profili zapachów

Ponadto, technika ta może również odgrywać kluczową rolę w kontroli efektywności i wydajności działań redukujących zapachy określonych w poprzednich kampaniach monitoringu. Przykładowo, ostatni profil zapachów określony dla rafinerii ExxonMobil w Port-Jérôme (2006) zidentyfikował redukcję zapachów o 20% w porównaniu z kampaniami początkowymi (1998), co pozwoliło mieszkańcom na samodzielnie ocenienie wyników wdrożonych planów działań dotyczących redukcji zapachów wdrożonych w rafinerii i w zakładach sąsiadujących w tym okresie.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

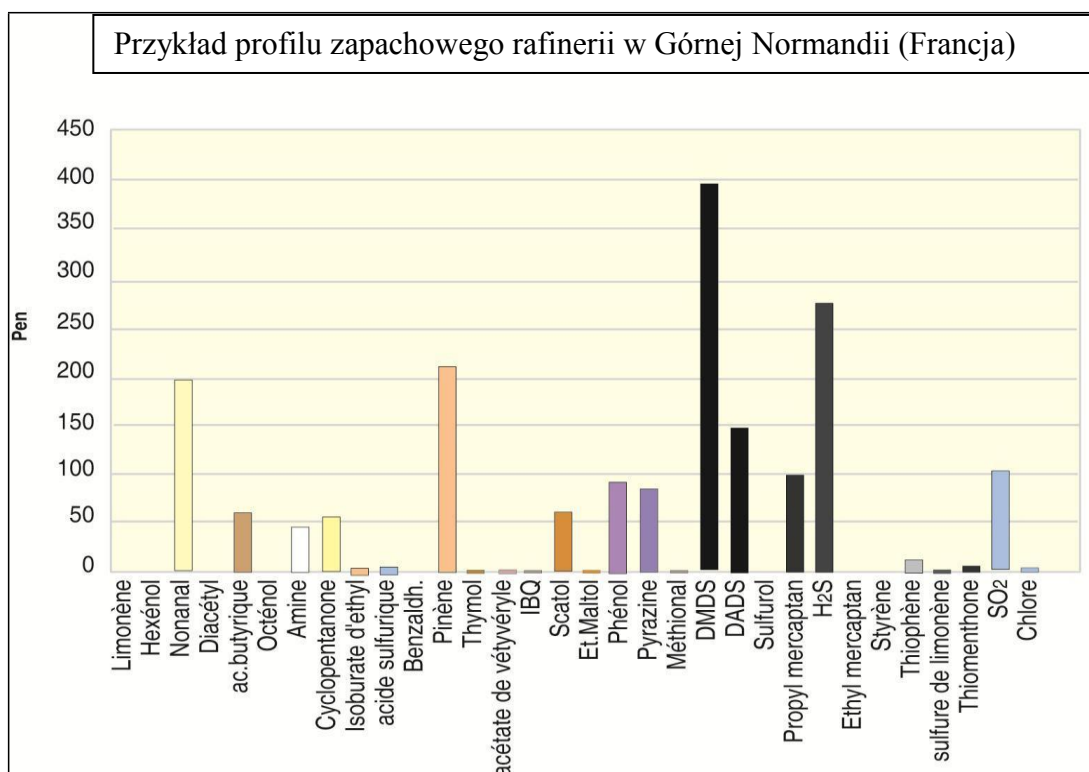
Brak wzajemnych powiązań związanych z opisywaną techniką.

Dane operacyjne

Kampanie badawcze mogą zająć sporo czasu (od 6 miesięcy do roku) i wymagają licznych obserwacji oraz dużej liczby mieszkańców do uzyskania odpowiedniej liczby próbek o odpowiednim rozmieszczeniu przestrzennym. W takim przypadku należy podjąć odpowiednie środki kontrolne w celu zapewnienia:

- wystarczającej liczby ochotników do wykonania istotnych statystycznie analiz;
- odpowiedniej motywacji ochotników w okresie co najmniej kilku miesięcy do jednego roku, a nawet dłużej, w celu zapewnienia udziału tego samego panelu w kilku kolejnych kampaniach;
- dokładnej analizy krzyżowej wszystkich danych.

W przypadku rafinerii ExxonMobil w Port-Jérôme (Rouen, Francja), standardowe szkolenia mieszkańców w zakresie identyfikacji określonych zapachów oraz odwzorowań trwają 72 godziny w okresie 4 – 5 miesięcy. Szkolenia obejmują 30 zewnętrznych, ochotniczych „nosów” mieszkańców żyjących w pobliżu obiektu, oraz 12 „nosów” wewnętrznych – pracowników rafinerii. Profil zapachów rafinerii przedstawiono na Rys. 3.46.



Rys. 3.46: Profil zapachu rafinerii ExxonMobil w Port-Jérôme (Francja)

Do klasyfikacji i opisu zapachów można stosować metody uzupełniające (np. w szczególności oflaktometria dynamiczna opisana w Sekcji 3.26.1.4.1), określając z ich pomocą źródła zapachów odpowiedzialne za uciążliwość. Wdrożenie takiej techniki obejmuje przeprowadzenie programu szkoleniowego dla ochotników i regularne raportowanie.

Zastosowanie

Technika ta ma zastosowanie do nowych i istniejących instalacji. Przykładowo, ponad 60 spółek przemysłowych posiada zdefiniowane profile zapachów. Monitorują one też regularnie oddziaływanie zapachów w obszarze przemysłowym dorzecza Sekwany.

Ekonomika

Koszty techniki badania zapachów wynoszą ok. 20 000 – 30 000 euro za badanie 6 miesięczne, w tym koszty rekrutacji ochotników, zarządzania kwestionariuszami (poczta, internet, telefon), analizy wypełnionych kwestionariuszy oraz zarządzanie spotkaniami, w trakcie których wyniki przedstawiane są mieszkańcom i innym partnerom (bez szkoleń z zakresu identyfikacji zapachów).

Kosztami tymi może zarządzać zewnętrzna firma konsultingowa. Niezbędny sprzęt obejmuje komputery, programy statystyczne oraz stację meteorologiczną – całkowite koszty szacuje się na ok. 10 000 euro.

Podstawy wdrożenia

Technika ta jest stosowana w instalacjach powodujących duże uciążliwości zapachowe, zapewniając niezbędne dane do planów zarządzania zapachami (OMP). Dane te umożliwiają rozpatrzenie skarg oraz budowanie konstruktywnych relacji pomiędzy operatorami i mieszkańcami.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest stosowana w wielu obszarach przemysłowych we Francji, zorientowanych głównie na zakłady rafinacji ropy naftowej i zakłady petrochemiczne.

Literatura źródłowa

[44, INERIS 2009], [47, AIR NORMAND 2006], [49, ExxonMobil 2009]

3.26.2 Monitoring emisji do wód

Monitoring ciągły próbek proporcjonalnych do przepływu emisji do wód jest rozwiązaniem preferowanym. Stosowanie próbkowania w stałych odstępach czasu lub proporcjonalnego do czasu dla niskich natężeń przepływu (poniżej 1 l/s) jest dopuszczalnym rozwiązaniem.

Monitoring ścieków procesowych uwalnianych do wód kontrolowanych i kanalizacji obejmuje zwykle: prędkość przepływu, pH, temperaturę i TOC (w zastępstwie COD/BOD). Monitoruje się również takie parametry jak COD, BOD, całkowita zawartość węglowodorów ropopochodnych (TPH), zawiesiny, związki azotu, fenole, benzen, metale (zwykle Cd, Hg, Ni, i Pb). Pomiarów dokonuje się co dzień, co tydzień, miesiąc, w zależności od oceny ryzyka i warunków lokalnych.

Problemem z monitoringiem ścieków zrzucanych z rafinerii jest metoda analityczna. Przykładowo, analiza TPH (w ropie) może być wykonywana różnymi metodami (np. GC-MS, IR o jednej długości fali, IR o dwóch długościach fali, metodą grawimetryczną), dającymi kompletnie różne wyniki i uniemożliwiającymi bezpośrednie porównanie. Harmonizacja metod analitycznych lub kalibracyjnych wg wskazanej metody może rozwiązać tą kwestię.

3.26.3 Monitoring odpadów stałych

W ramach monitoringu prowadzona jest zwykle rejestracja ilości oraz składu (w tym substancji zleconych) wytwarzanych pozostałości. Ponadto, operator posiada zwykle procedury na piśmie, kontrolujące obróbkę, oczyszczanie i utylizację odpadów stałych i wskazujące sposoby kontroli składowania i akumulacji odpadów. Częstotliwość analiz odpadów zależy od zakładu i procesów.

3.26.4 Monitoring gleb i wód podziemnych

Wody podziemne stanowią istotny zasób, który należy chronić przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. Ochronę wód podziemnych w Europie zapewnia Ramowa Dyrektywa Wodna (2000/60/WE, ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej) oraz powiązana z nią Dyrektywa (2006/118/WE w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu).

Ponieważ wody podziemne mogą być istotnym nośnikiem zanieczyszczeń, wdrożenie sieci monitoringu wód podziemnych wokół obiektów przemysłowych, które mogłyby stać się źródłem zanieczyszczeń, ma kluczowe znaczenie. Dlatego też, ochrona tego elementu środowiska stanowi element planu zarządzania środowiskiem rafinerii i obejmuje zapobieganie wyciekom, które mogłyby przedostać się do wód gruntowych i spowodować ich zanieczyszczenie oraz plany awaryjne na wypadek nieprzewidzianych incydentów.

Ponadto, regularne gromadzenie danych o jakości i ilości wód podziemnych ułatwia powiadamianie o nieprzewidzianych przypadkowych lub niezauważonych zanieczyszczeniach długotrwałych i pozwala na wdrażanie kontrolnych środków naprawczych (w razie potrzeby). Poza tym, instalacja systemu monitoringu wód podziemnych w granicach obiektu, powiadamiającego o ich zanieczyszczeniach zanim rozprzestrzenia się one poza granice obiektu lub dotrą do niego z instalacji sąsiadujących, jest normalną praktyką. Przykłady monitoringu wód gruntowych i gleb przedstawiono w Załączniku 8.5 poniżej.

4 TECHNIKI DO ROZWAŻENIA PRZY USTALANIU BAT

Niniejszy rozdział opisuje techniki (lub ich połączenia) oraz powiązany monitoring, potencjalnie zapewniające wysoki stopień ochrony środowiska przy realizacji działań objętych zakresem niniejszego dokumentu. Opisane techniki zawierają zarówno metodologię oraz sposób projektowania, budowy, konserwacji, działania i wyłączenia z eksploatacji.

Rozdział obejmuje systemy zarządzania środowiskiem, techniki procesowe oraz środki tzw. końca rury. Uwzględniono także zapobieganie powstawania odpadów oraz gospodarkę odpadami, w tym minimalizację ilości odpadów i recykling, a także techniki redukcji zużycia surowców, wody i energii poprzez optymalizację wykorzystania i ponownego wykorzystania. Opisywane środki obejmują także zapobieganie lub ograniczanie skutków wypadków i incydentów dla środowiska, a także metody remediacji. Rozdział uwzględnia także środki zapobiegania lub redukcji emisji w warunkach innych niż normalne warunki eksploatacji (np. przy rozruchu i wyłączeniu, wyciekach, awariach, nagłych zatrzymaniach oraz zaprzestaniu działalności).

Załącznik III Dyrektywy zawiera szereg kryteriów służących ustalaniu BAT. Informacje zawarte w tym rozdziale będą się do nich odnosić. O ile jest to możliwe, informacje o każdej technice będą przedstawiane wg struktury przedstawionej w Tabeli 4.1 tak aby umożliwić porównanie technik i przeprowadzenie oceny na zgodność z definicją BAT w Dyrektywie.

Rozdział nie zawiera kompletnego wykazu technik stosowanych w sektorze. Poza nimi mogą istnieć, lub mogą zostać opracowane inne techniki uwzględniane przy ustalaniu BAT dla poszczególnych instalacji.

Tabela 4.1: Informacje dla każdej techniki opisanej w rozdziale

Nagłówki sekcji
Opis
Opis techniczny
Osiągnięte korzyści dla środowiska
Efektywność środowiskowa i dane operacyjne
Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami
Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania
Ekonomika
Podstawa wdrożenia
Przykładowe zakłady
Literatura źródłowa

Niniejszy rozdział należy postrzegać jako główne informacje pomocnicze przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik w sektorze rafineryjnym (Rozdział 5). Techniki uznawane za przestarzałe pominięto. Ponadto, rozdział nie zawiera wszystkich technik stosowanych w sektorze rafineryjnym i tych opisanych w Rozdziale 2, a jedynie te o dobrej efektywności środowiskowej.

Rozdział zawiera również techniki/procedury produkcji, zapobiegania, kontroli, minimalizacji i recyklingu. Techniki/procedury te można realizować na wiele sposobów, np. wdrażając te mniej zanieczyszczające środowisko, zmieniające warunki eksploatacji, zmniejszające wsad, przekształcające procesy tak, aby umożliwić ponowne wykorzystanie produktów ubocznych, usprawniające praktyki zarządzania lub zastępujące toksyczne związki chemiczne.

Rozdział przedstawia informacje (ogólne i szczegółowe) o innowacjach w zakresie zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń wdrożonych w przemyśle oraz w branży rafineryjnej.

Podobnie jak w Rozdziałach 2 i 3, każda sekcja dotyczy procesów lub czynności rafineryjnych i opisuje procesy i techniki redukcji warte rozważenia przy ustalaniu BAT. Jeżeli różne techniki mają zastosowanie do jednego procesu/czynności, zostaną one omówione w odpowiedniej sekcji. Sekcje 4.2 - 4.22 rozdziału mają identyczną strukturę. Każda z nich przedstawia najpierw techniki zapobiegania zanieczyszczeniom odpowiednie dla danego procesu/sekcji, a następnie techniki końca rury (EOP), które mogą mieć zastosowanie do redukcji emisji z tego procesu/czynności. Techniki EIP grupuje się wg substancji zanieczyszczającej/medium, aby uprościć kolejność opisywania. W niektórych przypadkach liczba technik EOP może być dość duża.

Pod koniec rozdziału znajdują się 3 sekcje zawierające techniki EOP dla gospodarki gazem odlotowym, ściekami i odpadami. Sekcje te opisują techniki EOP, które mogą mieć zastosowanie dla więcej niż jednego procesu/czynności rafineryjnej, a także inne procesy EOP. Opisy technik EOP, które mogą pojawić się w tym rozdziale, przedstawiono w Sekcjach 4.23, 4.24 i 4.25, a nie w sekcjach dotyczących czynności/procesów.

4.1 Informacje ogólne

Tabela 4.2 przedstawia techniki rozważane w niniejszym dokumencie dla każdej opisywanej czynności lub procesu rafineryjnego. Techniki te zostały podzielone na 4 kategorie. Liczby w tabeli mają charakter informacyjny i nie przedstawiają zliczonych danych z poszczególnych subsekcji. Niektóre subsekcje opisują więcej niż jedną technikę. Poniższa tabela ma na celu jedynie przedstawienie szeregu technik ujętych w każdej sekcji dokumentu i wskazywać czynności/procesów ważniejszych ze środowiskowego punktu widzenia (np. systemu energetycznego, magazynowania i obróbki, zintegrowanego zarządzania, krakingu katalitycznego i koksowania).

Tabela 4.2: Techniki (lub grupy technik) uwzględnione w Rozdziale 4

Sekcja rozdziału	Proces/aktywność	Liczba technik mających zastosowanie do:		
		Produkcji i zapobiegania	Technik EOP	Razem
2	Alkilacja	3	-	3
3	Produkcja olejów bazowych	8	2	10
4	Produkcja asfaltu	2	5	7
5	Kraking katalityczny	6	11	17
6	Reforming katalityczny	1	3	4
7	Procesy koksowania	21	12	33
8	Procesy chłodzenia	3	-	3
9	Odsalanie	13	4	17
10	System energetyczny	57	8	65
11	Eteryfikacja	3	-	3
12	Procesy separacji gazu	2	-	2
13	Procesy, w których zużywany jest wodór	4	-	4
14	Produkcja wodoru	4	-	4
15	Zintegrowane zarządzanie rafinerią	13	-	13
16	Izomeryzacja	2	-	2
17	Instalacje gazu ziemnego	15	6	21
18	Polimeryzacja	3	-	3
19	Jednostki destylacji pierwotnej	21	2	23
20	Obróbka produktów	4	-	4
21	Magazynowanie i przenoszenie materiałów rafineryjnych	21	-	21
22	Kraking lekki i inne procesy przetwarzania termicznego	3	1	4
23	Minimalizacja i oczyszczanie gazu odlotowego	5	22	27
24	Oczyszczanie ścieków	8	17	25
25	Gospodarka odpadami	12	2	14
	RAZEM	234	95	329

4.2 Alkilacja

Przy ustalaniu BAT rozpatrywane są trzy procesy alkilacji: z udziałem kwasu fluorowodorowego (HF), kwasu siarkowego (H_2SO_4) i procesu z udziałem kwasu stałego. Ponieważ trzeci proces jest techniką wschodzącą (nową), została ona opisana w Rozdziale 6.

4.2.1 Alkilacja z udziałem kwasu fluorowodorowego

Opis

Krótki opis procesu znajduje się w Sekcji 2.2.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Główne zalety procesu alkilacji HF w porównaniu z procesem z udziałem kwasu siarkowego to regeneracja HF, która minimalizuje wytwarzanie i utylizację odpadów, oraz niższe zużycie katalizatora kwasowego, oraz mniejsze zużycie energii i chłodziwa.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Gazy odlotowe

Skruber wykorzystujący roztwór zasadowy (NaOH lub KOH) jest niezbędny do usunięcia HF ze strumienia gazu nieskodensowanego. Neutralizator kwasu jest uwalniany w sposób mający minimalizować zawartość fluorowodoru w strumieniu gazu nieskodensowanego. Można uzyskać stężenie poniżej 1 mg HF/Nm^3 . Gaz upustowy jest następnie transportowany do pochodni, ale nie do systemu RFG. Do jego spalania służy zwykle dedykowana pochodnia/komin, w zależności od składu gazu. Można też przesłać gaz do niededykowanej pochodni/komina (np. w rafinerii w Hiszpanii). Podczas procesu powstają także emisje rozproszone.

HF jest *bardzo niebezpiecznym związkiem* z uwagi na silną korozyjność i możliwość poparzenia (przez postać ciekłą i gazową) skóry, oczu i błon śluzowych. Podczas magazynowania i przenoszenia należy zachować wszystkie zasady bezpieczeństwa.

W procesie neutralizacji powstaje KF (lub NaF). Zużyty roztwór jest składowany, a następnie regenerowany wapniem. Zregenerowany KOH jest recyklowany, w przeciwieństwie do NaOH. CaF_2 jest regularnie oczyszczany i utylizowany, zwykle na składowisku. W złożu neutralizującym mogą powstawać opary. Aby zapobiec zrzutowi gazów wonnych do środowiska, złoża neutralizujące są dokładnie okrywane i wyposażane w skruber gazowy pozwalający na usunięcie wszystkich czynników niebezpiecznych.

Woda

Odcieki z alkilacji HF są potencjalną przyczyną przedostawania się kwasów do ścieków rafineryjnych. System neutralizacji powinien spełniać wysokie standardy kontroli, np. w zakresie monitoringu on-line lub pH. Ścieki zawierające kwas fluorowodorowy można oczyszczać za pomocą wapna (CaO - $Ca(OH)_2$), $AlCl_3$ lub $CaCl_2$ lub można je zneutralizować pośrednio w systemie KOH i wytworzyć CaF_2 lub AlF_3 (nierozpuszczalny), oddzielany następnie w zbiorniku osadowym. Ciecz sklarowana nad osadem przepływa do instalacji oczyszczania. KOH można regenerować do ponownego użytku. Po oczyszczeniu, supernatant wciąż zawiera 10 – 40 ppm F i niewielką ilość węglowodorów. Jest kierowany do oczyszczalni ścieków. KOH można odzyskać z roztworu wodnego do ponownego wykorzystania.

Odpady

W procesie HF powstają również smoły (materiały polimerowe), ale nie zawierają one zwykle kwasu fluorowodorowego. Smoły zawierające HF są neutralizowane i utylizowane przez spopielenie lub mieszane jako komponent oleju paliwowego, zwykle w niewielkich ilościach z uwagi na wyraźny zapach. Rozwój technologii i specjalne techniki eksploatacji, takie jak wewnętrzna regeneracja kwasu, znacznie ograniczyły obecność tego strumienia odpadów ciekłych.

Niewydolność systemu (zbyt zimny kwas, niewłaściwy poziom osadnika kwasu, niskie ciśnienie w reaktorze, nadmierny recykling kwasów, niskie stężenie i-butanu lub kwasu, wysoka temperatura w reaktorze i niewłaściwe mieszanie) zwiększa ilość powstających odpadów.

Dane operacyjne

Potencjalna korozyjność i toksyczność HF wymaga specjalnego projektu inżynierskiego i specjalnych materiałów konstrukcyjnych, zaawansowanej kontroli procesu i restrykcyjnych norm bezpieczeństwa, ochrony personelu i wymogów dotyczących konserwacji. Środki ostrożności obejmują:

- specjalne uszczelki urządzeń zawierających kwas, takich jak pompy i zawory;
- specjalną odzież ochronną noszoną przez personel mających dostęp do obszaru, w którym znajduje się kwas;
- kompleksowe szkolenia operatorów;
- projekt takiego systemu powinien zawierać instalacje specjalne (np. systemy zraszaczy, systemy redukcji kwasu, systemy detekcji HF, zawory odcinające, systemy szybkiego przesyłu kwasu), łagodzące skutki przypadkowej emisji oparów HF. Alternatywą dla ciągłych analizatorów powietrza i kontroli wideo stosowanych do wykrywania wycieków są zabarwienia rur i kołnierzy na kolory zmieniające kolor pod wpływem HF. Potencjalną redukcję tworzenia się aerozoli kwasu HF wykazano przy zastosowaniu dodatków. Należy zachować szczególną ostrożność podczas konserwacji i czyszczenia instalacji, np. w przypadku wyłączeń, aby nie spowodować uwolnienia zapachów z systemu odprowadzania oraz/lub zbiorników.

Te same rozwiązania (takie jak dodatki) były stosowane w celu obniżenia ciśnienia pary i minimalizacji ilości HF uwalnianych do atmosfery przy wypadkach. Wadą tego rozwiązania jest to, że obróbka i recykling dodatku dodatkowo komplikują proces.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Tabela 4.3 przedstawia koszty inwestycyjne i produkcji dla alkilacji HF. Koszty utylizacji wyłączono.

Tabela 4.3: Przykładowe koszty inwestycyjne i operacyjne jednostki alkilacji HF

Koszty	Koszty instalacji istniejących (3 kwartał 1995 r.)	Nowa instalacja HF (1999)
Koszty inwestycyjne		
Przepustowość (kt alkilatu/rok)	348	160
Koszt inwestycyjny (mln EUR)	25,6	35
Koszt operacyjny (EUR/t alkilatu)		
Nakłady pracy	0,016	
Media	0,066	
Zużycie substancji chemicznych, zezwolenia laboratoryjne, konserwacja, podatki i ubezpieczenie	0,056	
Całkowite bezpośrednie koszty operacyjne	0,138	

Podstawa wdrożenia

Alkilacja jest procesem rafineryjnym stosowanym do zwiększenia liczby oktanowej. Podstawą wdrożenia tego procesu są wymogi bezpieczeństwa spowodowane obecnością HF.

Przykładowe zakłady

Alkilacja HF jest powszechnie stosowanym procesem.

Literatura źródłowa

[164, Noyes 1993], [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]
[240, Hommeltoft 2000].

4.2.2 Proces alkilacji z udziałem kwasu siarkowego**Opis**

Krótki opis procesu znajduje się w Sekcji 2.2.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Proces z udziałem kwasu siarkowego to alternatywna wersja alkilacji. Jej wadą jest większe zużycie kwasu wymagającego regeneracji, zwykle poza instalacją. Wydajność procesu jest niższa w porównaniu z HF. Proces wymaga też więcej chłodziwa.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Technologie wykorzystujące kwas siarkowy jako katalizator wytwarzają duże ilości zużytego kwasu (siarkowego i sulfonowego) wymagającego regeneracji. Transport zużytego i świeżego kwasu do i z jednostki regeneracji kwasu siarkowego budzi pewne obawy i zwiększył nacisk na operatorów w zakresie budowania jednostek regeneracji w pobliżu jednostek alkilacji. W niektórych przypadkach transport taki odbywa się przez rurociąg. W technologii alkilacji z udziałem kwasu siarkowego nie wprowadzono jednak nowych usprawnień dotyczących postępowania ze zużytym kwasem. Emisje rozproszone z procesu są podobne do emisji z procesu alkilacji HF.

Produktem ubocznym alkilacji z udziałem kwasu siarkowego jest olej rozpuszczalny w kwasach. Olej ten jest transportowany do fazy kwasowej i rozcieńczany w nim do momentu usunięcia (zużytego kwasu) i zastąpienia świeżym kwasem. Zużyty kwas zawierający olej rozpuszczalny w kwasach jest przesyłany do jednostki regeneracji, przez jednostkę regeneratora kwasu, lub poza zakład. Smoły z procesu z udziałem H_2SO_4 zawierają kwas siarkowy i różne kwasy sulfonowe, które mogą stworzyć dodatkowe problemy z utylizacją. Poza zużytym kwasem, w procesie powstają ścieki kaustyczne i zasadowe, wymagające przesłania do oczyszczalni lub do regeneracji (w przypadku sody kaustycznej). W zależności od wymogów BOD i COD w oczyszczalni, ścieki mogą wymagać przepuszczenia przez stripper azotu w celu usunięcia rozpuszczonych węglowodorów.

Dane operacyjne

Jakość produktu uzyskanego z butylenu (wsad) jest wyższa niż w przypadku alkilacji HF. Produkcja produktu o równoważnej jakości wymagałaby podobnego zużycia energii w alkilacji HF co w alkilacji z udziałem kwasu siarkowego. Ponieważ kwas ten jest mniej toksyczny od HF i nie tworzy oparów przy uwalnianiu, ten rodzaj procesu jest często uznawany za bezpieczniejszy. Rzeczywiste określenie poziomu ryzyka zależy jednak od rafinerii i musi być przeprowadzane wg określonej metodologii oceny ryzyka.

Tabela 4.4: Przykład zużycia mediów i substancji chemicznych w alkilacji z udziałem H₂SO₄

Zużycie mediów i substancji chemicznych (zakład o wyd. 716 m ³ alkilatu na dobę)	
Energia, kW	1 779
Kompresor	1 235
Pompy	303
Miksery	240
Woda chłodząca, m ³ /h ⁽¹⁾	835
Woda przemysłowa, t/d	39
Para, kg/h	
3,45 barg	13
10,3 barg	3
Substancje chemiczne	
Świeży kwas, t/d ⁽²⁾	40
NaOH -15 Baume ⁽³⁾ , t/d	1,7
(1) Temperatura wody chłodzącej wynosi 26 °C a średnia ΔT 15 °C. (2) W tym zezwolenie na przetwarzanie zanieczyszczeń. (3) 15 'degrés Baumé' ≈10 % w/w.	

Usunięty kwas siarkowy wymaga regeneracji w instalacji kwasu siarkowego niebędącej ogólnie częścią jednostki alkilacji i zwykle zlokalizowanej poza zakładem.

Zastosowanie

Pełen zakres zastosowań. Z ekonomicznego punktu widzenia, podstawą wdrożenia tego procesu jest zwykle bliskość instalacji regeneracji kwasu siarkowego.

Ekonomika

Wybrane dane dostępne w Tabeli 4.4 i Tabeli 4.5.

Tabela 4.5: Przykładowe koszty inwestycyjne i eksploatacji dla alkilacji z udziałem H₂SO₄

Wydajność	Szacowane koszty	Rafinerie
290 kt/r	Materiałów 12 mln USD Pracy 1,7 mln USD	US Gulf Coast, 2. kwartał 1993 r Dane operacyjne dla tej rafinerii.
28 300 m ³ /d	14,49 mln USD	
1 590 m ³ /d	22 000 USD za m ³ /d	US Gulf Coast, 4. kwartał 1998 r.

Podstawa wdrożenia

Alkilacja jest procesem rafineryjnym stosowanym do zwiększenia liczby oktanowej.

Przykładowe zakłady

Alkilacja z udziałem kwasu siarkowego jest powszechnie stosowana.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [240, Hommeltoft 2000].

4.2.3 Uszlachetnianie wsadu w drodze hydrogenacji lub izomeryzacji

Opis

Dodatkowe informacje o procesach podano w Sekcjach 2.13, 4.13.4, 2.16 i 4.16.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Uwodornianie benzyny ciężkiej lub izomeryzacja (np. hydrogenacja butadienu, izomeryzacja 1-butenu do 2-butenu) pomaga jednostkom alkilacji zmniejszyć straty kwasów i w konsekwencji powstawanie odpadów. W wyniku procesu spada liczba zużytej sody kaustycznej. Zmniejszenie zużycia kwasów i sody kaustycznej zależy od zawartości dienów (diolefin) o odmiennych wartościach w różnych rafineriach.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wadą wdrożenia tej techniki jest większe zużycie paliwa/energii, większe emisje rozproszone oraz konieczność obróbki katalizatora stosowanego w procesie. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcjach 4.13 i 4.16.

Dane operacyjne

Technika wymaga zastosowania wodoru i jest energochłonna.

Zastosowanie

Brak ograniczeń dla zastosowania tej techniki.

Ekonomika

Patrz Sekcje 4.13 i 4.16.

Podstawa wdrożenia

Z uwagi na większe zapotrzebowanie na benzynę wysokooktanową i coraz częstszą konwersję ropy ciężkiej na produkty lekkie, zaobserwowano względny spadek jakości wsadu do alkilacji w całej branży.

Przykładowe zakłady

Brak informacji.

Literatura źródłowa

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001]

4.3 Produkcja oleju bazowego

Jak opisano w sekcji 2.3, w produkcji olejów bazowych uczestniczy szereg procesów. Procesy te obejmują jednostkę odasfaltowania, ekstrakcję związków aromatycznych, jednostkę hydrogenacji wysokociśnieniowej, odparafinowanie, hydrorafinację oraz przetwarzanie parafin. Wszystkie procesy wraz z dobrymi z punktu widzenia środowiska technikami ujęto w niniejszej sekcji. Techniki odnoszące się do przechowywania rozpuszczalników stosowanych w produkcji oleju bazowego (np. furfurale, NMP, MEK, MIBK) i produktów pośrednich również opisano w tej sekcji.

4.3.1 Proces ekstrakcji wielostopniowej

Opis

Procesy z udziałem rozpuszczalników stosowane w produkcji olejów bazowych są energochłonne z uwagi na duże ilości rozpuszczalnika odzyskiwane w drodze destylacji rzutowej i zawracane do procesu. Liczbę etapów odparowywania rozpuszczalników ma istotny wpływ na koszty energii zużywanej w procesach. W niektórych jednostkach ekstrakcji SO₂ w Europie stosuje się aż pięć etapów parowania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wydajność termiczną można zwiększyć (mniejsze zużycie wody i pary) poprzez zastosowanie konfiguracji dwu- i trójstopniowej, zwłaszcza w jednostkach odasfaltowywania i ekstrakcji węglowodorów aromatycznych. Oszczędność energii przy parowaniu trójstopniowym wynosi 30 – 33% w porównaniu z dwustopniowym.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych.

Dane operacyjne

Media niezbędne do procesu wymieniono w sekcji dot. ekonomiki. Oszczędności energetyczne w systemie trójstopniowym odnoszą się wyłącznie do ciepła niskotemperaturowego (w większości przypadków pary LP), gdzie rafinerie często wykazują nadwyżkę. Oznacza to, że rzeczywiste oszczędności zależą od warunków lokalnych i wymaga oceny modernizacji/zmiany każdej lokalizacji.

Zastosowanie

Ewaporacja wieloetapowa wymaga zarówno odpowiedniego ciśnienia, jak i temperatury. W niektórych przypadkach, wzrost ciśnienia i temperatury wymagany do przejścia od dwóch do trzech stopni jest niemożliwy do uzyskania i mógłby doprowadzić do wyższej emisji i zużycia energii z uwagi na większą ilość pozostałości rozpuszczalnika w oleju wychodzącego z sekcji obróbki parą oraz wprowadzanego do sekcji strippingu.

Systemy trójstopniowe są stosowane wyłącznie do wsadu niepozostawiającego osadu (np. parafin) ze względu na dużą podatność wsadu pozostawiającego osad, tak więc ich zastosowanie jest ograniczone.

Ekonomika

Koszty inwestycyjne (dla rafinerii o przepustowości 318 – 6 360 m³/d) wynoszą ok. 5 000 – 18 900 na m³/d (4. kwartał 1998 r., US Gulf). Przykład kosztów komparatywnych dla systemów jedno-, dwu- i trzyetapowych przedstawia Tabela 4.6.

Liczba etapów stosowanych do odparowywania rozpuszczalników ma istotny wpływ na koszty energii zużywanej w procesach. W niektórych jednostkach ekstrakcji SO₂ w Europie stosuje się aż pięć etapów parowania. Jednostki dwustopniowe występują najczęściej, ale od początku lat osiemdziesiątych coraz większą popularnością cieszą się instalacje trójstopniowe zmniejszające koszty zużywanej energii. Niektóre istniejące jednostki zmodernizowano. Wydajność termiczną można zwiększyć (mniejsze zużycie wody i pary) poprzez zastosowanie konfiguracji dwu- i trójstopniowej, zwłaszcza w jednostkach odasfaltowywania i ekstrakcji węglowodorów aromatycznych.

Oszczędności energetyczne w systemie trójstopniowym odnoszą się wyłącznie do ciepła niskotemperaturowego (w większości przypadków pary LP), gdzie rafinerie często wykazują nadwyżkę. Oznacza to, że rzeczywiste oszczędności zależą od warunków lokalnych i wymaga oceny modernizacji/zmiany każdej lokalizacji.

Tabela 4.6: Ekonomika oszczędności energii dla różnych systemów odasfaltowywania wielostopniowego

Rodzaj kosztu	Jednostopniowy	Dwustopniowy	Trójstopniowy
Inwestycje w konwersję, USD ⁽¹⁾	0	1 300 000	1 900 000
Roczny koszt mediów, USD ⁽²⁾			
Para średnociśnieniowa, 8,1 USD/t	91 100	91 100	91 100
Para niskociśnieniowa, 6,8 USD/t	931 600	465 200	377 500
Energia, 0,04 USD/kWh	218 400	218 400	218 400
Woda chłodząca, 0,018 USD/m ³	87 200	47 600	39 200
Paliwo, 1,92 USD/ GJ netto	44 100	44 100	44 100
Całkowite roczne koszty mediów	1 372 400	866 400	770 300
Redukcja rocznego zużycia mediów	0	506 000	602 100
(1) Podstaw oszacowań: US Gulf Coast, 3. kwartał 1995 r.			
(2) W oparciu o koszt jednostkowy podany przez SRI International, Menlo Park, CA (USA). Grudzień 1994 r.			
UWAGA: Duże oszczędności wykazano dla pary niskociśnieniowej. W większości rafinerii para LP jest uznawana za „bezkosztową”, ponieważ jej nadmiar jest uwalniany do atmosfery.			

Podstawa wdrożenia

Przejsie na jednostkę wielostopniową zmniejsza koszty zużycia mediów.

Przykładowe zakłady

Ekstrakcja wielostopniowa jest powszechnie stosowaną technologią stosowaną w rafineriach produkujących olej smarny. Jednostki dwustopniowe są głównym rodzajem procesów ekstrakcji. Jednostki wybudowane w latach 1950 - 1975 wykorzystują jednostki dwustopniowe, a część jednostopniowe. Z uwagi na znaczny wzrost kosztów energii w latach siedemdziesiątych, większość nowych jednostek wznoszonych od lat osiemdziesiątych zostało zaprojektowane jako, a starsze zmodernizowane, na jednostki trójstopniowe w celu zmniejszenia kosztów zużycia energii.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [231, Sequeira 1998].

4.3.2 Jednostka ekstrakcji rozpuszczalnikowej (z furfurali lub fenoli na NMP)

Opis

Wybór rodzaju rozpuszczalnika stosowanego w ekstrakcji węglowodorów aromatycznych ma wpływ na zużycie energii w procesie. Ponadto, zamiast bardziej niebezpiecznych rozpuszczalników selektywnych, takich jak fenole, krezol lub dwutlenek siarki, można użyć mniej szkodliwych, takich jak furfurale lub n-metylopirolidon (NMP). Charakterystykę najczęściej stosowanych rozpuszczalników przedstawiono w Tabeli 4.7.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stosowanie mniej zanieczyszczającego rozpuszczalnika (np. NMP lub furfurali) ma pozytywny wpływ na zmniejszenie emisji fenoli i dwutlenku siarki w ściekach rafineryjnych.

W porównaniu do fenoli, NMP charakteryzuje się szybszym współczynnikiem sprzedaży oraz niższym ciepłem właściwym i wymaga mniej energii niezbędnej do odzysku rozpuszczalnika. W porównaniu do furfurali, NMP ma większą stabilność termiczną i chemiczną, jest bardziej selektywny, wymaga mniej energii na odzysk i eliminuje konieczność zastosowania odpowietrzacza wsadu. [133, EXXON 2012]

Dodatkowe korzyści z użycia furfurali lub NMP obejmują wyższą selektywność prowadzącą do wyższej produkcji rafinatu i niższego zużycia rozpuszczalnika, co skutkuje niższym zużyciem energii o ok. 30 – 40 %.








Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Należy zachować szczególną ostrożność, aby uniknąć zanieczyszczenia ścieków rozpuszczalnikiem, poprzez zastosowanie odpowiednich technik odzysku. Z uwagi na pewien stopień zanieczyszczenia ścieków, należy pamiętać, aby pominąć etapu oczyszczania biologicznego. NMP charakteryzuje się wyższą degradowalnością w oczyszczalniach niż furfurale, ale jest też bardziej korozyjny niż czysty furfural (NMP jest korozyjny wtedy, gdy wsad nie zostanie poddany odpowiedniej obróbce wstępnej).

Dane operacyjne

Wydajność technik z użyciem NMP i furfurali jest podobna. Dobrze utrzymywane i kierowane jednostki ekstrakcji furfurałem osiągają również dobre wyniki, co instalacje NMP. Sprawnie działająca instalacja zużywa podobne ilości furfurali i NMP.

Tabela 4.7: Charakterystyka wybranych rozpuszczalników powszechnie stosowanych w produkcji olejów bazowych

Nazwa skrócona	Ekstrakcja WWA			Odfarfinowanie rozpuszczalnikiem			
	NMP	PHENOL	FURFURAL	Me	Di	MEK	MIBK
Skład	C ₅ H ₉ NO	C ₆ H ₆ O	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₄ H ₈ O	C ₆ H ₁₂ O
Nazwa	N-metylo-2-pyrolidon	Fenol	Furfural	Dichlorometan	1,2-Dichloretan	Metyloetyloketon	Metyloizobutyloketon
Nr CAS	872-50-4	108-95-2	98-01-1	75-09-2	107-06-2	78-93-3	108-10-1
Zagrożenie	T 	T 	T 	Xn 	F, T 	F, Xn 	F, Xn 
Toksyczność		R 32/24/25 Toksyczny przy wdychaniu, w kontakcie ze skórą i połknięciu	R23/25 Toksyczny przy wdychaniu i połknięciu				
Skutek	R 36/37/38 Podrażnienie oczu, układu oddechowego i skóry	R 34 Powoduje oparzenia	R 36/37/38 Podrażnienie oczu, układu oddechowego i skóry		R36/37/38 Podrażnienie oczu, układu oddechowego i skóry	R 36 Podrażnienie oczu	R36/37 Podrażnienie oczu i układu oddechowego
Szkodliwość		R 48/20/21/22 Szkodliwy: ryzyko poważnego uszczerbku dla zdrowia na skutek przedłużonego narażenia przez wdychanie, kontakt ze skórą i połknięciu.	R 21 Szkodliwy w kontakcie ze skórą		R22 Szkodliwy po połknięciu		R 20 Szkodliwy przy wdychaniu
Skutki długotrwałe Mutagenne Rakotwórcze	R61 Może spowodować uszkodzenie płodu	R68: Możliwe ryzyko skutków nieodwracalnych	R40 Ograniczone dowody działania rakotwórczego	R40 Ograniczone dowody działania	R45 Może powodować raka	R66, R67	R66

Źródło: Komisja Europejska [134, COM 2012]

Zastosowanie

Zgłoszono ograniczenia techniczne dotyczące zastosowania zmiany rozpuszczalnika przy przejściu na NMP z uwagi na poniższe: NMP ma wyższą temperaturę wrzenia (o 22 °C), niższy punkt topnienia (o 64 °C) oraz nie zawiera azeotropów. Z tego powodu, podczas produkcji olejów bazowych o niższej temperaturze topnienia stosuje się zwykle furfurale (np. destylowane oleje transformatorowe).

Przejście z furfurali na NMP w przypadku istniejących jednostek będzie wymagać wielu weryfikacji z powodu odmiennych warunków procesowych (na przykład zmiany z wymienników ciepła na olej gorący na piec spalania w celu osiągnięcia wymaganych temperatur w sekcji odzysku rozpuszczalnika).

Pomimo to, niższa lepkość NMP zapewnia wyższą przepustowość w wieżach określonej wielkości. Efektem tego będą niższe koszty budowy, zużycia energii i koszty operacyjne. Produkcja oleju rafinowanego wzrasta średnio o 3 do 5% w przypadku ekstrakcji NMP i przekłada się na bardziej stabilną pracę instalacji i niższy wskaźnik oczyszczania odpadów. Umożliwia też bezpieczniejsze działanie dzięki stosowaniu mniej toksycznego rozpuszczalnika i jego uproszczonego odzysku. Konwersja na NMP ma zastosowanie do ekstrakcji wsadu parafinowego i benzyn ciężkich i dlatego stanowi atrakcyjne rozwiązanie przy ekstrakcji olejów smarnych.

Ekonomika

Koszty przejścia na korzystniejszy rozpuszczalnik wymagają analizy każdego przypadku. W niektórych z nich, zmiana rozpuszczalnika nie generuje znacznych kosztów. Z drugiej strony, przejście z ekstrakcji SO₂ na inny rozpuszczalnik wymaga budowy nowej instalacji.

Przejście z furfurali na NMP wymaga obliczeń ekonomicznych z uwagi na wielkość zmian. Oszczędności kosztowe należy zważyć względem kosztów modernizacji na zasadzie analizy każdego przypadku. Zmiana furfurali na NMP wymaga znacznych inwestycji, w tym, między innymi, wieży ekstrakcyjnej, pieców, metalurgii, itp.

Koszty konwersji jednostki fenolowej na NMP (100 m³ na dzień eksploatacji – badanie wykonalności) szacuje się na 4,15 mln EUR (100 mln CSZ). Inne szacunki wykazują koszty przejścia z fenoli na NMP na poziomie 70% kosztów budowy całkowicie nowej jednostki.

Porównanie kosztów głównych procesów rafinacji olejów bazowych przedstawiono w Tabeli 4.8.

Tabela 4.8: Porównanie kosztów podstawowych trzech procesów ekstrakcji węglowodorów aromatycznych

Koszty	Furfural	NMP	Fenol
Rozpuszczalnik, k. względne	1,0	2,3	0,60
Inwestycyjne	Średnie	Niskie	Wysokie
Konserwacji	Średnie	Niskie	Wysokie
Energii	Wysokie	Niskie	Średnie

Podstawa wdrożenia

Redukcja zużycia energii (25 – 50% mniejsza strata rozpuszczalnika z powodu łatwiejszego odzysku) oraz emisji fenoli oraz SO₂ w rafinerii.

Przykładowe zakłady

Procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej z użyciem furfurali i NMP to powszechnie stosowane technologie.

Literatura źródłowa

[133, EXXON 2012], [134, COM 2012], [135, Abdul-Halim A i wsp. 2009], [162, HMIP UK 1993], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998], [252, Ullmann's 2012].

4.3.3 Odzysk rozpuszczalników z jednostek odparafinowania

Opis

Informacje o procesie znajdują się w Sekcji 2.3. Do procesów odparafinowania rozpuszczalnikowego można zastosować następujące techniki zapobiegania:

- Obejmujące opary z filtrów odparafinowania w systemie gazu obojętnego poprzez cyrkulację gazu obojętnego oraz odzysk oparów rozpuszczalnika poprzez mrożenie w ramach procesu. Spopielanie rozpuszczalników w piecach należy minimalizować. Alternatywą dla zamrażania jest absorpcja ciśnieniowa rozpuszczalników w ropie (np. świeżym wsadzie lub produkcie gotowym).
- Stosowanie rozpuszczalników w procesie, w tym propanu i mieszanin metyloetyloketonu (MEK) z metyloizobutyloketonem (MIBK). Substancjami, których należy unikać są toluen (ryzyko R63: Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki) lub węglowodory chlorowane (ta rodzina obejmuje substancje wysoce toksyczne dla ludzi i długo pozostające w środowisku). Jak opisano w Sekcji 2.3, chlorowane rozpuszczalniki mogą stanowić mieszaninę (DiMe) 1,2-dichloroetanu (DCE) i dichlorometanu (DCM).
- Transport zanieczyszczonej rozpuszczalnikami wody z odzysku rozpuszczalników do oczyszczalni ścieków.
- Stosowanie gazu obojętnego zamiast pary do strippingu pozostałości rozpuszczalnika z odparafinowanej ropy i parafin. Procedura ta jest zwykle stosowana w przypadku wykorzystywania chlorowanych rozpuszczalników.

W jednostkach przetwarzania parafin, odzysk rozpuszczalników (np. dla DCE) przeprowadza się z wykorzystaniem dwóch systemów: system przeznaczony dla parafiny odolejonej oraz system przeznaczony dla parafiny miękkiej. Oba systemy składają się z bębnowych pneumatycznych i instalacji do oczyszczania próżniowego. Strumienie z odparafinowanego oleju i produkty parafinowe są oczyszczane w celu usunięcia śladowych ilości rozpuszczalników. Ten etap procesu można przeprowadzić przez stripping z gazem obojętnym lub stripping parowy.

W jednostkach odparafinowania rozpuszczalnikowego z użyciem MEK i toluenu, do strippingu używany jest gaz obojętny. Rozpuszczalnik utrzymuje się w postaci bezwodnej i odzyskuje ze strumienia zanieczyszczonego gazu obojętnego.

W jednostkach DiMe, do usunięcia rozpuszczalników z produktu przeprowadza się stripping parowy na etapie kondensacji. W procesie usuwany jest także rozpuszczalnik z wody. Rozpuszczalnik jest odzyskiwany i zwracany do systemu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Maksymalizacja odzysku rozpuszczalników stosowanych w procesach odparafinowania zmniejsza zanieczyszczenie ścieków toluenem lub węglowodorami chlorowanymi. Korzyści ze strippingu gazem obojętnym w odparafinowaniu rozpuszczalnikowym obejmują zmniejszenie wymogów energetycznych w jednostkach rafinacji rozpuszczalnikowej, wzrost ilości odparafinowanego oleju, zmniejszenie wskaźnika rozcieńczenia, strat rozpuszczalnika i różnic w stopniu odparafinowania oraz niższe koszty utrzymania.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W procesie stosowane są duże systemy zamrażania. Należy zminimalizować straty z produktów mrożenia. Większe zużycie energii wiąże się procesem mrożenia/zapotrzebowaniem na ciśnienie i ciepło. Należy unikać zanieczyszczenia ścieków rozpuszczalnikami, ponieważ większość rozpuszczalników stosowanych do odparafinowania jest szkodliwa dla mikroorganizmów wodnych i oczyszczalni. Podczas procesu mogą powstawać emisje rozproszone VOC.

Dane operacyjne

Tabela 4.9 przedstawia wybrane dane dotyczące zużycia mediów w procesie odzysku rozpuszczalników z jednostek odparafinowania.

Tabela 4.9: Typowe zużycie mediów w jednostkach odparafinowania z odzyskiem rozpuszczalników

Media na m ³ wsadu		Jedn.
Paliwo	1 856	MJ
Energia elektryczna	290	kW
Para	171	kg
Woda chłodząca ($\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	36	m ³
Rozpuszczalniki	1,7	kg

Zastosowanie

Ogólnie stosowana w nowych jednostkach. Istniejące jednostki mogą wymagać przeprowadzenia analizy wykonalności z uwagi na specyfikę procesów wymagających określonego rodzaju rozpuszczalnika.

Ekonomika

Koszt nowej jednostki odzysku rozpuszczalników to 66 000 USD na m³/dzień (przepustowość 44 000 m³/dziennie), 1998, US Gulf Coast). Dane dotyczące wdrożenia strippingu gazem obojętnym w rafineriach wskazują na zwrot kosztów z inwestycji po 9 – 14 miesiącach.

Podstawa wdrożenia

Odzysk rozpuszczalników z odparafinowania ma zastosowanie w rafineriach wyposażonych w jednostki odparafinowania rozpuszczalnikowego wykorzystywane w procesach produkcji olejów smarnych w celu redukcji strat rozpuszczalnika.

Przykładowe zakłady

Procesy te są realizowane w wielu rafineriach produkujących smary. W ostatnich latach wiele instalacji ekstrakcji furfurali zostało przekształconych w jednostki NMP.

Literatura źródłowa

[148, Irish EPA 1993], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998].

4.3.4 Jednostka regeneracji parafin**Opis**

W procesie regeneracji parafin można wykorzystać hydrowyrafinację lub oczyszczanie gliną.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Hydrowyrafinacja parafin jest korzystniejsza od oczyszczania gliną, generuje niższe koszty eksploatacji i redukuje powstawanie odpadów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Przy zastosowaniu uwodornienia niezbędny jest wodór. Obróbka wodorem powoduje zużycie wodoru, energii i niklu, wolframu i katalizatorów platynowych. Zużyta glina wymaga odpowiedniej utylizacji.

Dane operacyjne

Wydajność hydrowyrafinacji sięga 100%, natomiast oczyszczania gliną waha się od 75 % do 90 % dla parafin mikrokrystalicznych oraz aż 97% dla parafin lekkich. Zużycie wodoru wynosi ok. 15 Nm³ na m³ wytworzonych parafin. Zużycie gliny wynosi od 2 do 45 kg/t produktu.

Zastosowanie

Hydrowyrafinacja ma pełne zastosowanie, zwłaszcza w przypadku dostępności wodoru. W niektórych przypadkach jednak procesy hydrowyrafinacji nie wystarczają do spełnienia norm jakości określonych dla produktu.

Ekonomika

Koszty inwestycyjne procesów hydorafinacji parafin wynoszą ok. 1,4 – 2,3 mln EUR dla przepustowości 20 000 t/r (średnio 3 500 – 5 700 USD/bpd w zależności od ciśnienia i wielkości). [76, Hydrocarbon processing 2011]

Podstawa wdrożenia

Uwodornienie przekłada się na niższe koszty eksploatacji.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998].

4.3.5 Magazynowanie i wskaźnik emisyjności rozpuszczalników

Techniki magazynowania i określania wskaźnika emisyjności stanowią część programu redukcji emisji VOC (patrz Sekcja 4.23.6.1).

4.3.6 Oczyszczanie siarki z jednostek hydrogenacji**Opis**

W procesach hydrogenacji powstaje H_2S . Skutkiem tego, gazy odlotowe H_2S są odzyskiwane w jednostce odzysku siarki (patrz Sekcja 4.23.5) lub spopieline. Technika ta ma coraz większe zastosowanie, ponieważ nowe jednostki oleju smarnego coraz w większym stopniu wykorzystują procesy hydrogenacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji siarki i H_2S .

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Odzysk amin z H_2S zużywa energię i substancje chemiczne. Jednostki odzysku siarki zużywają energię (patrz Sekcja 4.23.5). Spopielenia wymaga paliwa.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.23.5.

Zastosowanie

W samodzielnych rafineriach oleju smarnego, w procesie wytwarzane są i spalane niewielkie ilości H_2S . W takich wyspecjalizowanych rafineriach odzysk siarki jest rzadszy.

Ekonomika

Dodatkowe informacje o ekonomice, patrz Sekcja 4.23.5. Dane z rafinerii UE wykazały, że wdrożenie SRU w samodzielnych rafineriach smarów wytwarzających ponad 2 tony siarki dziennie jest efektywne kosztowo.

Podstawa wdrożenia

Zmniejszenie emisji tlenku siarki i H_2S .

Przykładowe zakłady

Przynajmniej jedna specjalistyczna rafineria w Europie posiada SUR odzyskującą 99,1 % siarki z gazu kwaśnego.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001].

4.3.7 Oczyszczanie ścieków z procesu ekstrakcji związków aromatycznych

Techniki oczyszczania (strippingu) mające zastosowanie do ekstrakcji związków aromatycznych omówiono w Sekcji 4.24.

4.3.8 Zużycie energii i integracja

Opis

Przy projektowaniu, eksploatacji i konserwacji jednostek produkcji oleju bazowego można zastosować szereg czynności oszczędzających energię (patrz również Sekcja 4.15 w celu zapoznania się z podejściem zintegrowanym).

Projekt: Wybór procesów opartych o hydrogenację prowadzi do niższego zużycia energii, niż w procesach rozpuszczalnikowych. Konwencjonalne instalacje produkcji oleju bazowego wykorzystujące rozpuszczalniki są energochłonne, głównie z powodu:

- wysokiej ilości ciepła wymaganej do odparowania rozpuszczalników i ich odzysku z rafinatu i strumieni ekstraktu s;
- ciepła niezbędnego do utrzymania produktów w stanie ciekłym;
- mrożenia na potrzeby odparafiniowania/odolejenia strumieni oleju bazowego.

Połączenie ekstrakcji związków aromatycznych z hydrorafinacją obniża zużycie energii.

Eksploatacja: Stosowanie zaawansowanej kontroli procesu lub analiz Linhoffa w celu uzyskania integracji ciepła w jednostce i innych jednostkach w rafinerii (patrz Sekcja 4.15).

Modernizacja jednostek korzystających z indywidualnych źródeł energii (np. pieców lub kotłów) w drodze wprowadzenia wspólnego systemu oleju gorącego z jednego źródła do transferu ciepła do wszystkich jednostek odzysku rozpuszczalników. Jeżeli jednostki produkcji oleju bazowego posiadają jeden system energetyczny, wprowadzenie instalacji oczyszczania gazów odlotowych staje się bardziej efektywne kosztowo (patrz Sekcja 4.23.)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie emisji SO_x , NO_x i PM do powietrza z jednego, energooszczędnego, zoptymalizowanego systemu w porównaniu do kilku indywidualnych pieców.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz wzajemne powiązania dla redukcji SO_x , NO_x i PM w Sekcji 4.23.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.23 dotycząca oczyszczania gazów odlotowych. Patrz Sekcja 3.3 dotycząca kosztów eksploatacji jednostek.

Zastosowanie

Zastosowanie w nowych jednostkach. Technika ta może rodzić trudności przy wdrażaniu w istniejących rafineriach.

Ekonomika

Patrz Sekcja 4.23.

Podstawa wdrożenia

Zmniejszenie emisji SO_x , NO_x , i PM z systemu energetycznego. Główną podstawę stanowi efektywność energetyczna. Integrację ciepła w procesie można uzyskać w sposób oszczędny energetycznie i efektywny kosztowo, zapewniając stabilne warunki procesowe.

Przykładowe zakłady

Niektóre samodzielne rafinerie produkujące smary wdrożyły już tę koncepcję i przeszły na jedno źródło ogrzewania w celu zmniejszenia emisji ze spalania paliw ciekłych.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.3.9 Procesy katalityczne oparte na hydrogenacji**Opis**

Technologia hydrokonwersji przekształca niepożądane składniki bezpośrednio na produkty końcowe. Oleje bazowe są hydrorafinowane w wyższych ciśnieniach (>100 barg) w porównaniu z ciśnieniem ok. 30 bar stosowanym w tradycyjnej produkcji. Ta technologia generuje niższe koszty eksploatacji, ale wymaga większych inwestycji (patrz również Sekcja 2.3.)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Brak zastosowania toksycznych rozpuszczalników i brak emisji do powietrza lub wód z tego tytułu. Umiarkowane zużycie energii i niższe emisje do powietrza. Związki niepożądane nie są oddzielane w celu oczyszczenia lub utylizacji, ale konwertowane na przydatne substancje. Najnowsze procesy umożliwiają zastosowanie większej grupy wsadów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Mogą powstawać strumienie wodoru wymagającego dalszego oczyszczania.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 2.3.

Zastosowanie

Zastosowanie w nowych instalacjach lub istniejących po kompleksowej modernizacji. Instalacja jednostek hydrogenacji powyżej jednostek istniejących w celu stworzenia hybrydowego kompleksu produkcji oleju smarnego.

Ekonomika

Niższe koszty inwestycyjne i operacyjne, niż w przypadku procesów rozpuszczalnikowych. Patrz Sekcja 2.3.

Podstawa wdrożenia

Niższa zależność od wsadu (większa elastyczność), niższe koszty inwestycyjne, uproszczenie procesu. Produkcja niekancerogennych naftenowych olejów bazowych.

Przykładowe zakłady

Rafineria MOL (HU).

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [137, Szeitl i wsp.2008], [141, TWG FI 2012].

4.3.10 Zmodernizowane instalacje rozpuszczalnikowe o lepszym zabezpieczeniu przed wyciekami**Opis**

Odpowiedni projekt i optymalizacja zmniejszają emisje zanieczyszczeń w rodzaju toksycznych rozpuszczalników do powietrza i wód. Rozpuszczalniki stosowane w produkcji olejów bazowych są potencjalnie szkodliwe i wymagają zabezpieczenia. Aby zapobiec i zmniejszyć emisje do powietrza lub wód z procesów produkcji olejów bazowych, operator może zastosować następujące techniki:

- Proces zamknięty z odzyskiem rozpuszczalnika.

- Dedykowany system odprowadzania rozpuszczalników do jednostki odzysku: w zależności od konfiguracji instalacji i generowanych odpadów procesowych, do oczyszczania strumieni zawierających rozpuszczalniki może służyć osobna instalacja. W procesie rozpuszczalniki są koncentrowane na potrzeby dalszego odzysku lub przerobu. Odzyskana woda jest kierowana do centralnej oczyszczalni ścieków lub zawracana.
- Wszystkie upusty kierowane do kolektora: stosowanie zamkniętego systemu orurowania do odprowadzania i przedmuchiwanie urządzeń zawierających węglowodory przed konserwacją, zwłaszcza, gdy zawierają > 1% w/w rozpuszczalnika. Stałe orurowanie można stosować w celu zmniejszenia ryzyka narażenia podczas zrywania zabezpieczeń.
- Systemy z pętlą zamkniętą kierujące pobrane próby z powrotem do procesu.
- Zastosowanie w miarę możliwości pomp z wirnikiem uszczelnionym lub magnetycznych do przetwarzania strumieni o wysokiej zawartości rozpuszczalników. Ewentualne wykorzystanie pomp z podwójnymi uszczelnieniami mechanicznymi.
- Włączenie jednostek do programu LDAR w celu minimalizacji emisji rozproszonych i zapewnienie napraw zaworów/kołnierzy, itp. (patrz Sekcja 4.23.6.1).
- Stosowanie opakowań o wysokim poziomie integralności w zaworach manualnych lub sterujących z trzpieniami.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niższe emisje substancji niebezpiecznych, takich jak rozpuszczalniki toksyczne, do wód i powietrza

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wyższe zużycie energii niektórych stosowanych technik redukcji EOP.

Dane operacyjne

Patrz Rozdział 2.3.

Zastosowanie

Zastosowanie w nowych i istniejących instalacjach po modernizacji.

Ekonomika

Brak dostępnych danych.

Podstawa wdrożenia

Korzyści ekonomiczne z redukcji zużycia rozpuszczalników dzięki zabezpieczeniom i odzyskowi.

Przykładowe zakłady

Brak informacji.

Literatura źródłowa

[138, Hsu i wsp.2006]

4.4 Produkcja asfaltu

4.4.1 Magazynowanie asfaltu

Opis

Asfalt należy przechowywać w odpowiednich zbiornikach o odpowiedniej temperaturze i izolacji. Asfalt nie jest traktowany jako substancja stała. Ładowanie i rozładowanie zbiorników przebiega zwykle w sposób następujący: przy napełnianiu azot nie napływa do zbiornika, ciśnienie obniża się uwalniając część gazu do atmosfery; przy rozładunku zbiornika z niską prędkością, do zbiornika przedostaje się niewielka ilość azotu; wyższa prędkość rozładunku wymaga większej ilości azotu. Jeżeli zbiornik jest wyposażony w system oczyszczania, jego oczyszczanie mechaniczne jest bardzo proste. Więcej informacji o magazynowaniu znajduje się w Sekcji 4.21.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Aby zapobiec pożarowi z powodu samozapłonu skondensowanych oparów, zbiorniki zawierające utleniony asfalt są wyposażane w osłony azotu i ciśnieniowe/próżniowe zawory bezpieczeństwa. Zawory wymagają konserwacji z uwagi na obecność szlamu. W niektórych przypadkach można je usunąć i zastosować oczyszczanie górnego strumienia gazów odlotowych. Przykład: patrz nowa instalacja (2010) w CEPSA Huelva (Hiszpania).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wycieki i obecność zaworów ciśnieniowych mogą powodować emisję węglowodorów i związków siarki (w szczególności w systemach górnych) w postaci kropelek zawierających aerozole z oksydacji podczas załadunku cystem.

Dane operacyjne

Do ogrzewania stosuje się energię elektryczną, gorący olej i parę niskociśnieniową. Wymiennik ciepła można znaleźć wewnątrz zbiornika lub poza nim, w którym to przypadku asfalt jest przez niego przepuszczany. Różnice temperatury nie powinny być zbyt wysokie z powodu temperatury powierzchniowej i koksowania.

Zastosowanie

Asfalty są przechowywane w rafineriach produkujących asfalty. Standardowo stosuje się techniki zapobiegania emisjom.

Ekonomika

Brak dostępnych danych.

Podstawa wdrożenia

W celu zachowania bezpieczeństwa, tj. zapobiegania wypadkom, zbiorniki na asfalty są wyposażane w osłony azotu i ciśnieniowe/próżniowe zawory bezpieczeństwa..

Przykładowe zakłady

Niektóre rafinerie w Europie wykorzystują ww. techniki. Przykładem jest nowa jednostka (2010) w Huelva (Hiszpania).

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.4.2 Techniki kontroli emisji do powietrza

4.4.2.1 Oczyszczanie górnego strumienia gazów odlotowych

Opis

Górne gazy z jednostki utleniania można kierować do skrubera, zamiast bezpośredniego płukania wodą, w celu usunięcia zanieczyszczeń przed spalaniem. Gazy odlotowe są kondensowane w skruberze, gdzie usuwana jest większość węglowodorów. Para wodna (często po pełnej kondensacji) jest pozostawiana w powietrzu do spopielenia w temperaturze ok. 800 °C.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji H₂S, SO₂, SO₃, CO, VOC, PM, dymu i zapachów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Dodatkowe zanieczyszczenie wód. Wody ze skrubera są brudne i wymagają oddzielenia oleju i frakcji stałej przed ponownym wykorzystaniem jako odsolona woda do płukania oraz/lub oczyszczania biologicznego. Woda kwaśna ze skrubera jest zwracana do strippera wody kwaśnej przed ponownym wykorzystaniem oraz/lub oczyszczeniem.

Zastosowanie

Zwykle stosowana do strumieni górnych w systemach oksydacji asfaltu.

Przykładowe zakłady

Wiele instalacji w Europie, np. nowa jednostka (projekt Biturox - 2010) w CEPSA Huelva (Hiszpania) wykorzystująca system oczyszczania górnych gazów odlotowych.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995].

4.4.2.2 Wykorzystanie ciepła z produktów nieskraplających się i kondensatów

Opis

Zarówno produkty nieskraplające się, jak i kondensaty z separatora, jednostki przetwarzania węglowodorów i wody można spalać w specjalnym piecu, z wykorzystaniem paliwa pomocniczego, lub też w grzejnikach procesowych.

Górny strumień oleju resztkowego z instalacji utleniania może być oczyszczany w procesie przetwarzania osadów lub recyklowany w systemie rafinacji oleju resztkowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie powstawania emulsji oleju lekkiego, wody i zawiesiny. Inne korzyści dla środowiska to usunięcie wonnych substancji nieskraplających się, trudnych do oczyszczenia w innych warunkach.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W procesie skrubbingu mogą powstawać aerozol. Może dość do zanieczyszczenia wody. W sprawnie działających jednostkach, obecność SO₂ lub zapachów ze spalania substancji nieskraplających się z oksydacji asfaltu nie stanowi problemu.

Dane operacyjne

Piec spopielenia powinien pracować w temperaturze co najmniej 800 °C, przy czasie rezydencji w komorach spalania co najmniej 0,5 s. Stężenie tlenu na wyjściu z komory spalania powinno wynosić pow. 3 % v/v. Piece można wyposażyć w palniki z niską emisją NO_x.

Zastosowanie

Często stosowane do eliminacji tzw. mgły asfaltowej. Substancje nieskraplające się oraz/lub kondensaty można spalać w grzejnikach procesowych. Należy je jednak oczyścić w celu usunięcia związków siarki lub produktów spalania, które mogą spowodować powstanie zapachów lub innych uciążliwości dla środowiska.

Podstawa wdrożenia

Zmniejszenie zapachów, ilości osadów i odpadów olejowych.

Przykładowe zakłady

Wiele instalacji oksydacji asfaltów posiada jednostki oczyszczania gazów i odpadów ciekłych..

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995]

4.4.2.3 Oczyszczanie gazów odlotowych z magazynowania i przenoszenia asfaltów

Opis

Techniki, które można zastosować do zapobiegania emisji VOC i zapachów obejmują:

- odprowadzanie gazów wonnych podczas magazynowania asfaltów oraz odprowadzanie gazów z operacji napełniania/mieszania w zbiornikach do pieca spopielania;
- stosowanie kompaktowych mokrych elektrofiltrów (ESP) skutecznie usuwających frakcje ciekłe aerozoli wytworzonych podczas załadunku cystern;
- adsorpcję węglem aktywnym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji związków siarki, VOC, PM, dymu i zapachów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii oraz, w przypadku mokrego elektrofiltru, powstawanie odpadów.

Dane operacyjne

W gazie odlotowym z jednostki oczyszczania, dopuszczalne stężenie VOC wynosi 150 mg/Nm^3 . W gazie odlotowym ze spalarni, dopuszczalne stężenie VOC, podane jako węgiel całkowity, wynosi 20 mg/Nm^3 (średnie wartości półgodzinne dla eksploatacji).

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Zmniejszenie emisji i uciążliwości.

Literatura źródłowa

[167, VDI 2000], [174, HMIP UK 1995].

4.4.2.4 Redukcja emisji dwutlenku siarki i jednostki odzysku siarki

Opis

Techniki redukcji emisji SO_x oraz jednostki odzysku siarki (SRU) zostały szczegółowo opisane w Sekcji 4.23.

4.4.3 Techniki wstępnego oczyszczania ścieków

Opis

Ścieki strumienia górnego z instalacji oksydacji zgromadzone w kolektorze kondensacyjnym można przesłać do strippera wody kwaśnej przed transferem do oczyszczalni. W niektórych systemach, woda z instalacji oksydacji nie nadaje się do strippera wody kwaśnej (SWS) i jest przesyłana bezpośrednio do oczyszczalni ścieków (WWTP). Informacje o oczyszczaniu ścieków przedstawiono w Sekcji 4.24.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Oczyszczanie redukuje ilość H_2S , oleju, związków aromatycznych, lotnych WWA, kwasu siarkowego i wonnych produktów utleniania (ketonów, aldehydów, kwasów tłuszczonych) w wodzie kwaśnej, redukując objętość przesyłaną do centralnego systemu kanalizacji rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzrost ładunku oleju i zawiesin w stripperze wody kwaśnej.

Dane operacyjne

Brak dostępnych danych.

Zastosowanie

Standardowo stosowane w ściekach z oksydacji asfaltu..

Ekonomika

Brak dostępnych danych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do kanalizacji w rafinerii.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001].

4.4.4 System gorącego oleju

Opis

Gdy jednostki produkcji asfaltu posiadają jeden system energetyczny, wprowadzenie instalacji oczyszczania gazów odlotowych staje się bardziej efektywne kosztowo. Więcej informacji przedstawiono w Sekcjach 4.23 i 4.3.8.

Systemy gorącego oleju stosują jako medium olej w wężownicach stosowanych do utrzymywania stanu ciekłego asfaltu podczas przechowywania.

4.5 Kraking katalityczny

4.5.1 Uwodornianie wsadu do instalacji krakingu katalitycznego

Opis

Uwodornianie wsadu do instalacji krakingu katalitycznego działa na podobnych zasadach jak uwodornianie oleju paliwowego i pozostałości atmosferycznych (patrz Sekcje 2.13 i 4.13). Jednostki uwodornienia lub hydrokrakingu są coraz częściej dodawane przed jednostką FCC w rafineriach, głównie w celu produkcji niskosiarkowej benzyny i oleju napędowego (<10 ppm) oraz optymalizacji konfiguracji procesu maksymalizując konwersję pozostałości ciężkich i produkcję destylatów pośrednich. Jednocześnie, dodatkowa obróbka sprzyja redukcji emisji FCC, prowadząc do zmniejszenia emisji SO₂. Spada również emisja NO_x, ale głównie z powodu temperatury regeneratora i dynamiki spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Uwodornianie wsadu do instalacji FCC może zmniejszyć zawartość siarki do <0,1 – 0,5 % w/w (w zależności od wsadu). Przyjmując, że 9 % zawartości siarki jest standardowo emitowana jako gazy z regeneratora, emisję SO₂ z regeneratora można przez uwodornianie zmniejszyć aż o 90%. Powstałe średnie dzienne stężenie gazu odlotowego to 25 – 600 mg/Nm³ (3 % O₂) w zależności od wsadu. Jedna z rafinerii zgłosiła wartości przekraczające 600 mg/Nm³ związane z fluktuacjami zawartości siarki w granicach 0,5%. Raportowano, że średnie roczne stężenie można zmniejszyć aż do 89 mg/Nm³ (3 % O₂) [54, Gallauner i wsp. 2009].

Możliwe jest także zmniejszenie ilości związków azotu aż o 75 – 85 % (niższy odsetek dla trybu spalania częściowego), mimo, że określona redukcja ilości związków azotu nie prowadzi do równoważnej redukcji ilości NO_x (maksymalna redukcja NO_x wynosi ok. 50 – 60% z redukcji azotu we wsadzie o 70 – 80 %). Powstałe średnie dzienne stężenie gazu odlotowego wynosi 50 – 180 mg/Nm³ (3 % O₂) w zależności od wsadu, przy rocznym średnim stężeniu w granicach 71 mg/Nm³ (3 % O₂) [54, Gallauner i wsp.2009].

W procesie dochodzi też do redukcji emisji metali (np. Ni, V) do powietrza i wydłużenia okresu eksploatacji katalizatorów krakingu katalitycznego.

Kolejnymi korzyściami z tej techniki jest niższe stężenie merkaptanów w produktach. Może to mieć wpływ na kolejny etap procesu, którym jest usuwanie merkaptanów. Dzięki temu zmniejsza się ilość zużytej soli kaustycznej i emisji do wód.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska obejmują wzrost zużycia energii i w efekcie wzrost emisji CO₂ głównie z powodu obecności wodoru, o czym mowa w Sekcji 3.14. Przykładowo, ogólne zużycie energii w rafinerii rośnie od ok. 2 do 2,5 GJ/t po dodaniu instalacji hydrokrakingu (3 Mt/r) oraz uzupełniającej instalacji reformingu parowego do produkcji H₂ (220 000 t/r).

Pomimo to, ponieważ uwodornianie jest zwykle wymagane do zachowania zgodności ze specyfikacją produktów, ocena wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska wymaga zwykle uwzględnienia stanu istniejącego.

Jak wspomniano w Sekcji 4.13, w procesach uwodornienia zużywane są katalizatory wymagające utylizacji i zwiększające produkcję H₂S, co bezpośrednio oddziałuje na stripper wody kwaśnej i SRU (które mogą wymagać powiększenia lub zastąpienia). Ponadto, metale ciężkie we wsadzie do FCC mogą zostać przeniesione z instalacji FCC do instalacji uwodornienia z katalizatorem. Głębokie uwodornienie, redukujące zawartość metali, może też prowadzić do mniejszej efektywności ESP (patrz Sekcja 4.5.5.2).

Dane operacyjne

Wydajność usuwania siarki w uwodornieniu zależy od temperatury wrzenia wsadu w instalacji krakingu katalitycznego. Im cięższy wsad, tym więcej energii jest wymagane do uzyskania tej samej wydajności usuwania siarki. Zapotrzebowanie na wodę w różnych sekcjach instalacji katalitycznej wynosi 20 – 40 m³/h wody kwaśnej.

Udział wsadu w instalacji krakingu katalitycznego poddawanego uwodornianiu zależy od konfiguracji i strategii rafinerii. Źródła wsadu obejmują:

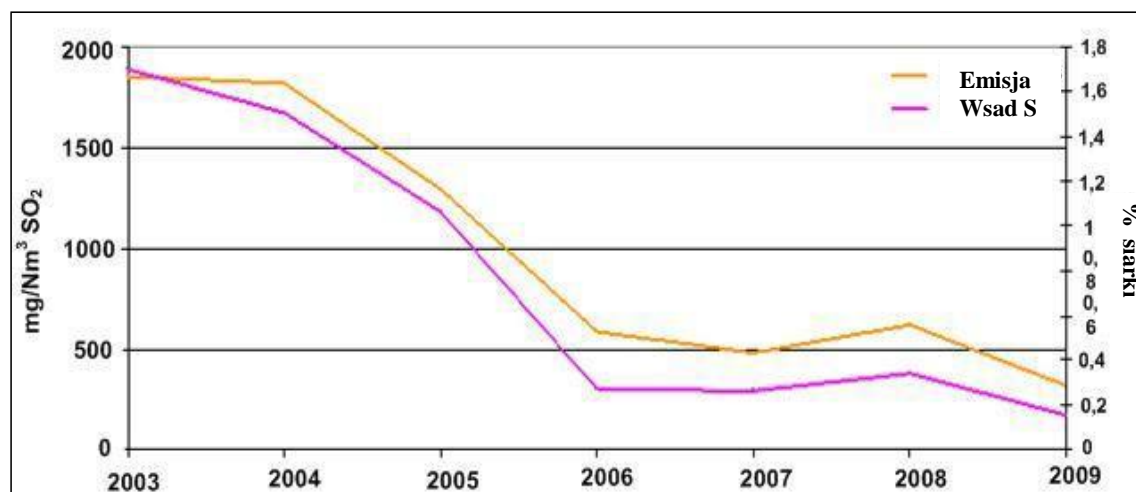
- frakcję próżniowego oleju gazowego 375 – 560 °C (główne źródło),
- frakcję destylacji atmosferycznej (>375 °C),
- inne strumienie, w tym importowane.

Dane dotyczące oddziaływania uwodornienia wsadu na emisję PM z jednostki krakingu przedstawiono w Tabeli 3.38.

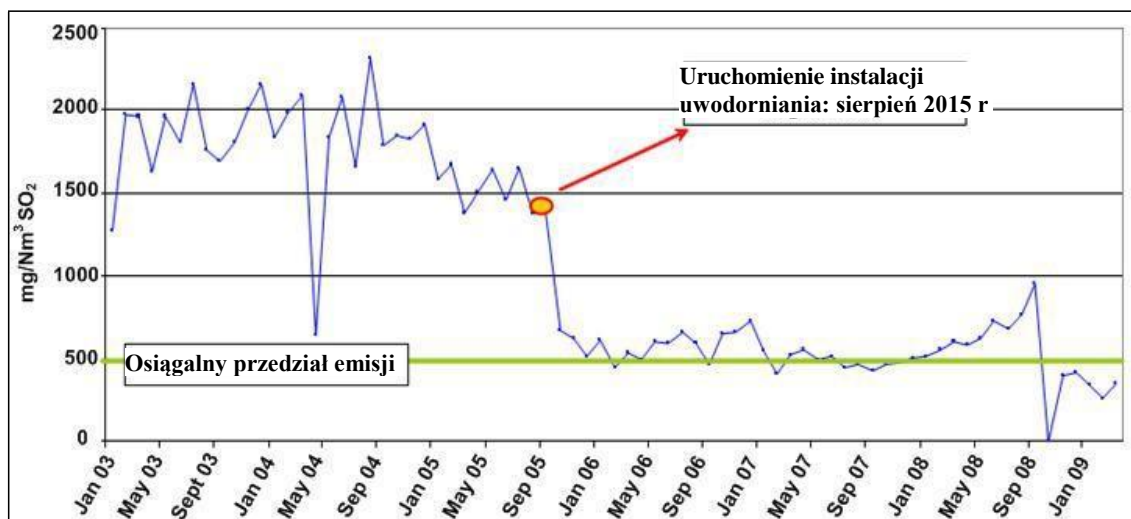
Poniższe wykresy (Rys. 4.1 i Rys. 4.2 poniżej) przedstawiają wydajność uzyskaną po odbiorze, w połowie roku 2005, dla nowej jednostki hydrokrakingu o przepustowości 1 Mt/r powyżej 1,5 Mt/r jednostki FCC w rafinerii w Europie. Średnia emisja z jednostki FCC spadła z 1 650 (średnia roczna) do 670 t/r (-60 %), natomiast średnia zawartość siarki we wsadzie zmniejszyła się z 1,5 – 1,7 % do 0,25 – 0,35 %. Dla tego zastosowania, zużycie wodoru wynosi 8 – 9 kg H₂ na tonę uwodornianego wsadu.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu. Proces jest bardziej efektywny kosztowo, gdy rafineria dysponuje wystarczającymi zasobami wodoru oraz przepustowością SWS i SRU. Podstawą wdrożenia tej techniki jest jednak optymalizacja konfiguracji rafinerii.



Rys. 4.1: Zmiany zawartości S we wsadzie i emisji SO₂ po uwodornieniu wsadu w instalacji FCC



Rys. 4.2: Średnie miesięczne emisje SO₂ po uwodornieniu wsadu w jednostce FCC

Ekonomika

Tabela 4.10 i Tabela 4.11 przedstawiają przykładowe koszty związane z uwodornieniem wsadu w jednostce FCC.

Tabela 4.10: Uwodornienie wsadu w FCC (standardowy wsad – pozostałości atmosferyczne i próżniowy olej gazowy)

Wielkość/przepustowość (kt/r)	Standardowe koszty instalacji/kapitałowe (mln EUR), w tym niezbędne przyłącza do instalacji istniejących do celów integracji	Koszt operacyjny (mln EUR/r)
1 250	198	9
2 500	303	17
3 750	394	26

Uwaga: Koszt zakłada adekwatną przestrzeń oraz wydajność istniejącej jednostki SRU oraz strippingu wody kwaśnej. Jeżeli niezbędna będzie dalsza produkcja wodoru, koszt nowej instalacji wodorowej dla jednostki uwodorniania lub hydrokrakingu w instalacji FCC o przepustowości 2 500 kt/r kształtuje się w granicach 60 – 75 mln EUR. Koszty zaktualizowane przez CONCAWE, 2010 r.

Źródła: [163, FWE 1999], CONCAWE 2010

Tabela 4.11: Przedział kosztów uwodornienia w jednostce FCC o przepustowości 1,5 Mt/r w wybranych konfiguracjach

Parametry kosztowe	Odsiarczanie destylatu	Odsiarczanie pozostałości	Uwodornianie wsadu w celu redukcji NO _x
Wydajność procesu	1,5 Mt/r	1,5 Mt/r	Jednostka FCC o wyd. 1,5 Mt/r z kotłem CO
Koszty inwestycyjne (mln EUR)	80 – 100 ⁽³⁾ 45 – 50 ^(1,2)	200 – 300 ^(2,3)	80 – 100
Koszty operacyjne (mln EUR/r)	4 – 9	15 – 25 ⁽³⁾ 30 – 50 ²	4 – 9

(¹) Bez instalacji produkcji H₂ i obróbki H₂S.
(²) [151, Sema, Sofres 1991]
(³) [166, CONCAWE 1999].

Najnowszy przykład (kwestionariusz 36) uwodorniania wsadu na poziomie 56% w jednostce FCC o przepustowości 1,5 Mt/r przedstawia następujące koszty:

- całkowity koszt inwestycji (2005): 230 mln EUR, w tym 3 instalacje oczyszczania (łączna przepustowość 1, 05 Mt/r), konieczną adaptację jednostki FCC oraz powiązane jednostki SRU oraz oczyszczalnię wody kwaśnej;
- koszty energii: 7,15 EUR/t oczyszczanego wsadu (2009);
- przybliżone koszty wodoru (roczne): 0,5 mln EUR (stawka stała) + 1 420 EUR/t dostarczonego wodoru (2009 r.), przy zużyciu rzędu 8–9 kg H₂/t oczyszczanego wsadu;
- całkowite koszty eksploatacji (w tym stały H₂) wynoszą 7,75 EUR/t oczyszczanego wsadu, a koszty jednostkowe 6 640 EUR/t niewygenerowanego SO₂.

W kolejnym przykładzie (kwestionariusz 32), przedstawiono następujące dane dla uwodornienia wsadu w jednostce FCC o przepustowości 3 Mt:

- redukcja emisji SO₂ o 3,7 kg/t oczyszczanego wsadu;
- poziomy zużycia: 9,6 kg H₂, 30,8 kWh energii elektrycznej oraz 556 MJ paliw na tonę oczyszczanego wsadu;
- całkowite koszty operacyjne szacuje się na 19,3 EUR/t oczyszczanego wsadu, a koszty jednostkowe na 5 200 EUR/t niewygenerowanego SO₂.

Uwaga: koszty eksploatacji uwodornienia powinny częściowo zależeć od lepszej specyfikacji produktu, ponieważ taka poprawa jest w zasadzie celem ostatecznym.

Podstawa wdrożenia

Podstawą wdrożenia techniki jest lepsza specyfikacja produktu. Uwodorniony wsad pozwala na uzyskanie wyższego stopnia konwersji. Większość produktów wytwarzanych w jednostce krakingu katalitycznego bez uwodornienia wymaga dalszej obróbki w celu spełnienia wymogów specyfikacji. Ponadto, gaz odlotowy z regeneratora znacznie przyczynia się do wzrostu ogólnej emisji SO_x/NO_x w rafinerii. Emisje te można opcjonalnie zmniejszyć za pomocą odsiarczania lub łagodnego hydrokrakingu.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów: technikę tą stosuje 16 z 56 europejskich rafinerii zgłoszonych przez członków TWG.

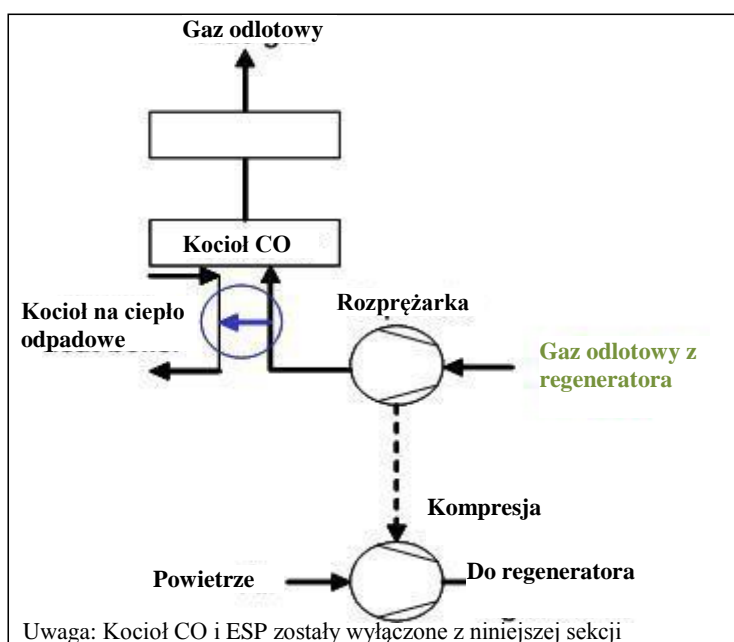
Literatura źródłowa

[220, IFP 2000], [166, CONCAWE 1999], [163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Austria 1998], [221, Italy 2000], [207, TWG 2001], [Załączniki do kwestionariuszy nr 31, 32, 36, 39], [270, CONCAWE 2012].

4.5.2 Zastosowanie kotła na ciepło odpadowe i rozprężarki do odzysku energii z gazów odlotowych z regeneratora FCC

Opis

Odzysk ciepła z gazu odlotowego z regeneratora przeprowadza się w kotle na ciepło odpadowe lub kotle CO. Odzysk ciepła z oparów z reaktora przeprowadza się w frakcjonatorze głównym w drodze integracji ciepła z gazem nienasyconym, oraz przez podgrzewanie wsadu i produkcję pary z ciepłem odpadowym ze strumieni dolnych oraz przypompowych. Para produkowana w kotle CO równoważy zwykle parę zużywaną w jednostce FCC. Instalacja rozprężarki w strumieniu gazów odlotowych z regeneratora zwiększa efektywność energetyczną. Rys. 4.3 przedstawia uproszczony schemat zastosowania kotła na ciepło odpadowe.



Rys. 4.3: Zastosowanie kotła na ciepło odpadowe i rozprężarki do gazu odlotowego z regeneratora jednostki krakingu katalitycznego

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kocioł na ciepło odpadowe odzyskuje ciepło z gazu odlotowego, a rozprężarka odzyskuje część ciśnienia stosowanego do kompresji powietrza niezbędnego w regeneratorze. Przykładowa rozprężarka oszczędza 15 MW_e z gazu odlotowego z jednostki FCC o przepustowości 5 Mt/r.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Znaczne ilości frakcji drobnej katalizatora są gromadzone w kotle na ciepło odpadowe (WHB). Nowsze WHB unikają gromadzenia katalizatorów dzięki konfiguracjom obejmującym np. cyklony lub instalacje usuwające frakcję drobną katalizatora na bieżąco (np. dźwiękowy strząsacz sadzy), ale starsze WHB stosują wydmuchiwanie sadzy raz na zmianę. Podczas czyszczenia powierzchni grzewczych (lub wydmuchiwania sadzy) w kotłach CO, emisja PM i metali może wzrosnąć o ok. 50%.

Przykłady trzech niemieckich rafinerii z filtrami ESP zainstalowanymi za jednostką FCC przedstawiono w Tabeli 4.12.

Tabela 4.12: Przykładowe skutki wydmuchiwania siarki w 3 niemieckich rafineriach

Rafineria referencyjna	Wydajność	Wsad	Tryb	PM		Metals ⁽²⁾ ⁽³⁾	
				Stęż. ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Str. (kg/h)	Stęż. ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Str. (g/h)
Rafineria 1	82 %	Pozostałości atmosferyczne, nieprzekonwertowany olej gazowy	Normalny	11,7	1,07	0,091	8,4
			<i>Wydmuchiwanie sadzy</i>	<i>18,7</i>	<i>1,71</i>	<i>0,140</i>	<i>12,9</i>
Rafineria 2	79 %	Pozostałości atmosferyczne, parafiny ciężkie i lekkie	Normalny	6,70	0,53	0,076	6,1
			<i>Wydmuchiwanie sadzy</i>	<i>10,2</i>	<i>0,80</i>	<i>0,115</i>	<i>9,0</i>
Rafineria 3	79 %	nd.	Normalny	6,70	0,95	0,033	3,5
			<i>Wydmuchiwanie</i>	<i>9,70</i>	<i>1,43</i>	<i>0,052</i>	<i>7,7</i>

(1) Stężenia to wartości średnie (3* 30 min) w mg/Nm³ at 3 % O₂ (gaz suchy), w oparciu o dane z systemu ciągłego monitoringu emisji.
(2) Metale obejmują Ni za wyjątkiem Rafinerii 1, gdzie zawierają Ni, Cu, V.
(3) Metale określone z PM osadzonych na filtrach kwarcowych zgodnie z wymogami krajowymi.
(4) Źródło: TWG 2010

Dane operacyjne

Odzysk energii z gazu regeneracyjnego zmniejsza obciążenie kotła CO, ale przyczynia się do ogólnie wyższego odzysku energii z FCC.

Zastosowanie

Modernizacja sprzętu może być bardzo trudna z uwagi na ograniczenia przestrzenne w rafinerii. W przypadku małych lub niskociśnieniowych jednostek, zastosowanie rozprężarek jest niezasadne ekonomicznie.

Ekonomika

Zastosowanie rozprężarki do gazu z regeneratora może być kosztowne z uwagi na konieczność zainstalowania dodatkowego wysokotemperaturowego systemu PM. Turborozprężarki są kosztowne, podobnie jak jednostki odzysku ciepła odpadowego.

Podstawa wdrożenia

Odzysk energii.

Przykładowe zakłady

Odzysk energii z wykorzystaniem rozprężarki do gazu odlotowego z regeneratora jest prowadzony wyłącznie w większych, nowszych jednostkach.

Literatura źródłowa

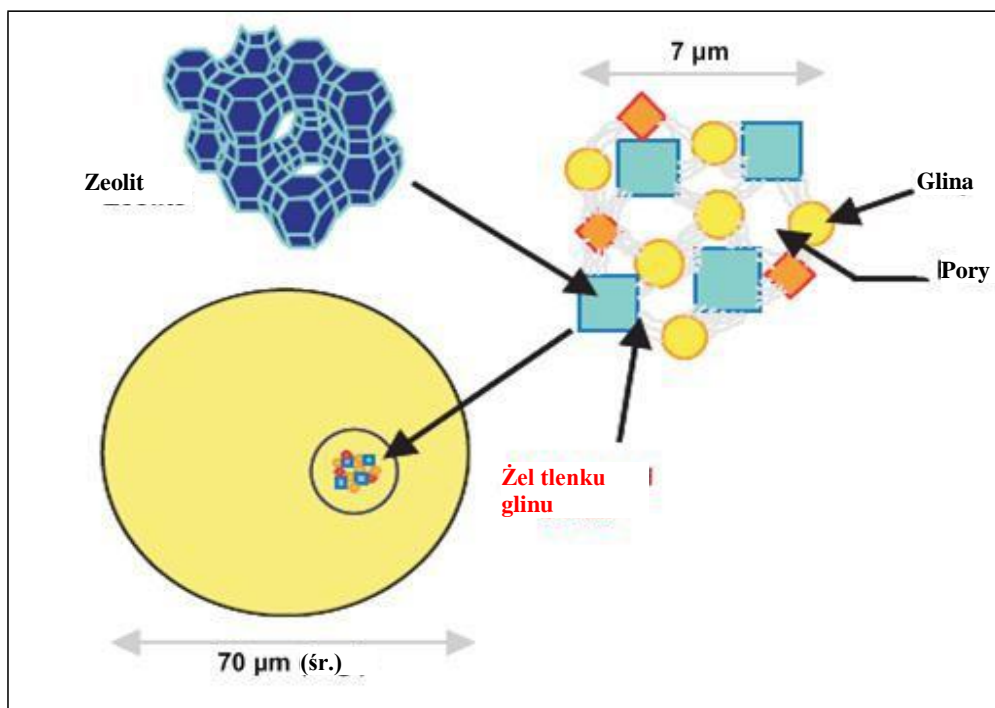
[172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [263, TWG 2010].

4.5.3 Wybór katalizatorów

Opis

Techniki do rozważenia obejmują:

- Zastosowanie katalizatora FCC o wyższej jakości. Efektem jest wzrost efektywności procesu i tolerancji metali (w szczególności V i Ni), zmniejszenie ilości katalizatora odpadowego oraz współczynnika wymiany.
- Wykorzystanie katalizatora odpornego na ścieranie w celu zmniejszenia ilości katalizatora dodawanego codziennie oraz emisji PM z regeneratora. Redukcja emisji jest efektem spadku emisji PM ze świeżego katalizatora oraz katalizatora odpornego na ścieranie wykorzystywanego w pracy jednostki. Katalizatory te zawierają zwykle aluminium (np. technologia żelaza tlenku glinu) oraz PM i są o wiele twardsze niż katalizatory krzemianowe.



Rys. 4.4: Standardowa budowa katalizatora o niskiej ścieralności stosowanego w procesie FCC

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Poprawny wybór katalizatora do procesu FCC może prowadzić do:

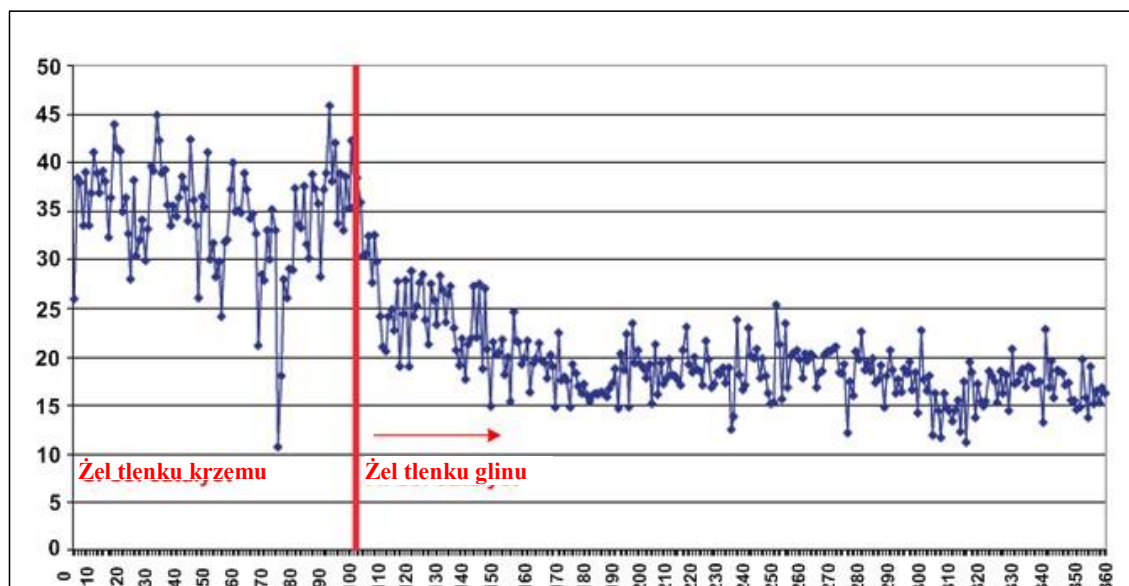
- zwiększenia wydajności FCC do 20%, spadku produkcji koksu i zużytego katalizatora;
- wzrostu odzysku katalizatora;
- redukcji zawartości PM w gazie odlotowym przed oczyszczaniem do 300 mg/Nm³.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych.

Dane operacyjne

W oparciu o dane ze 100-dniowego badania [24, Bruhin i wsp.2003], przejście z katalizatora w postaci żelu tlenku krzemu na żel tlenku glinu może zredukować emisję PM (przy stałym % O₂) aż do 50% po okresie przejściowym 50 – 100 dni.



Rys. 4.5: Wpływ katalizatora o niskiej ścieralności na emisje PM (mg/Nm^3) po 100 dniach.

Zastosowanie

W przypadku braku optymalizacji, zmiana katalizatora jest zwykle korzystna. W wyjątkowych przypadkach może mieć niekorzystne działanie na wydajność FCC.

Ekonomika

Koszty inwestycyjne: brak

Koszty eksploatacji: znikome.

Podstawa wdrożenia

Wymogi procesowe oraz redukcja emisji PM o najdrobniejszej frakcji.

Przykładowe zakłady

Większość jednostek FCC w Europie zoptymalizowała już wybór katalizatora.

Literatura źródłowa

[24, Bruhin i wsp.2003], [156, MCG 1991], [166, CONCAWE 1999].

4.5.4 Techniki redukcji tlenków azotu

Niniejsza sekcja dotyczy technik redukcji NO_x , które można zastosować do FCC. Techniki te obejmują techniki procesowe, o swoistym charakterze i w większości polegające na redukcji NO_x poprzez zastosowanie lub udoskonalenie katalizatorów i dodatków oraz wpływanie na 3 główne źródła azotu w regeneratorze FCC, związki azotu w koksie powstałym z wsadu, azot z powietrza w regeneratorze oraz azot z powietrza spalania podawane do kotłów CO w przypadku jednostek spalania częściowego. Zaobserwowano silną korelację pomiędzy NO_x i nadmiarem O_2 w gazie odlotowym. Niski stopień rozpraszania się O_2 w złożu regeneratora może spowodować duże zróżnicowanie tworzenia się NO_x w skali lokalnej.

4.5.4.1 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)

Opis

Patrz Sekcja 4.23.3.3.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W przypadku FCC, stężenia NO_x na wlocie do jednostki SCR mogą różnić się od 200 do 2 000 mg/Nm^3 przy 3 % O_2 , w zależności od rodzaju stosowanego FCC (z pełnym lub częściowym spalaniem w połączeniu z kotłem CO) oraz rodzaju wsadu (cięższy wsad przekłada się na wyższe emisje NO_x). Realna jest redukcja do 80 – 90 % emisji NO_x ze stężeniem NO_x na wyjściu zredukowanym do 20 – 250 mg/Nm^3 przy 3 % O_2 w zależności od stężenia na wejściu. Przykładowo, taka skuteczność redukcji odpowiada redukcji o 300 t NO_x rocznie z krakera katalitycznego o przepustowości 1,65 Mt/r (obliczenia oparte o średnią 450 mg/Nm^3 na wejściu i 50 mg/Nm^3 na wyjściu, z przepływem gazów odlotowych rzędu $0,7 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3/\text{r}$).

Większość systemów SCR jest wyposażona w sekcje górną z katalizatorem utleniającym CO dedykowanym jednostce SCR i osiagającym konwersję CO na CO_2 rzędu 95%. W systemach SCR bez takiego katalizatora obserwuje się nieznaczną konwersję na CO_2 przy reakcji CO z NO i powstawaniem azotu cząsteczkowego.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcja 4.23.3.3. CW odniesieniu do jednostek FCC, zastosowanie SCR może zmniejszyć potencjał odzysku energii za pomocą turbin rozprężarki, ponieważ powoduje to większy spadek ciśnienia w regeneratorze górnym i przyczynia się do narastania spadku ciśnienia w czasie, ograniczając tym samym wydajność rozprężarki turbinowej, w szczególności w jednostkach istniejących o stałych profilach ciśnienia. Może to prowadzić do niższej efektywności cieplnej.

Dane operacyjne

Działanie katalizatora i spadek ciśnienia SCR w jednostkach FCC z czasem ulegają osłabieniu, zwłaszcza z powodu osadzania się frakcji PM z katalizatora oraz soli SO_x . Teoretyczny okres eksploatacji katalizatora wynosi ok. 4 lat ale może się różnić w zależności od wydajności filtrowania PM przed jednostką SCR oraz warunków eksploatacji. Poniższe przykłady ilustrują tę kwestię.

- W jednej z rafinerii w Europie zaobserwowano i dokładnie zbadano intensywne osadzanie; jak widać na Rys. 4.6, było one spowodowane zbyt wysoką temperaturą gazu na wejściu (przeważnie powyżej 362 °C a czasami powyżej 370 °C), co spowodowało konieczność zwiększenia wtrysku NH_3 do 120% stechiometrii teoretycznej w celu zbilansowania niewystarczającej konwersji.
- Przykłady z Europy wykazały z kolei znaczne wydłużenie czasu eksploatacji, nawet do 6 – 7 lat lub dłużej. W jednym szczególnym przypadku pierwsze trzy warstwy katalizatora SCR zainstalowane w rafinerii Preem Lysekil (SE) w roku 1994 (i czwarta zainstalowana w roku 2003) wciąż działały w roku 2010. Ostatnie badania wykazały oczekiwaną długość okresu eksploatacji rzędu 140 000 - 150 000 godzin.

Długość eksploatacji katalizatora wydłuża stosowanie SCR poniżej obciążeń obliczeniowych oraz odpylanie strumienia gazu wejściowego. Należy określić rozkład wielkości cząstek oraz ładunek zawieszin w gazie odlotowych wpływającym do SCR w celu określenia możliwości osadzania się (duże PM) oraz/lub osadzania termoforetycznego (małe PM). W razie konieczności należy zainstalować sprzęt do redukcji PM, np. zdmuchiarki sadzy. Ogólne dane operacyjne dla SCR przedstawiono w Sekcji 4.23.3.3.

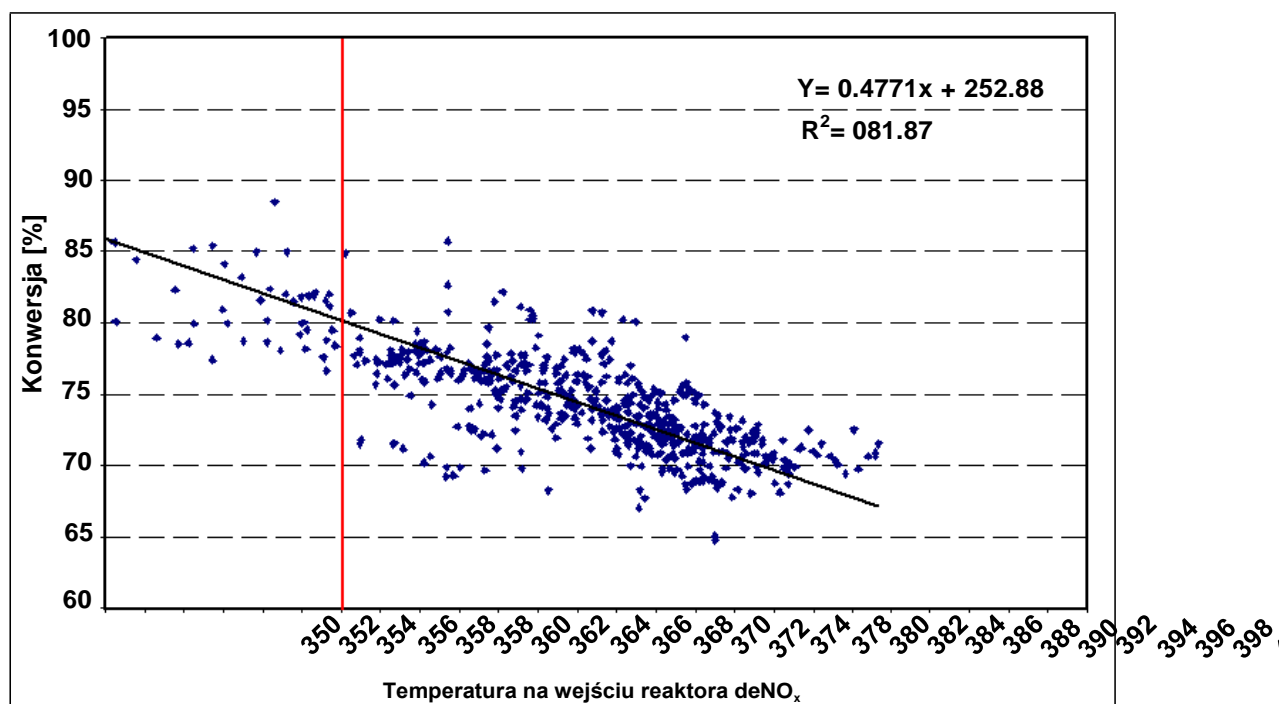
Tabela 4.13 przedstawia wyniki wybranych jednostek FCC wyposażonych w instalacje SCR.

Tabela 4.13: Wyniki uzyskane przy zastosowaniu SCR w 6 jednostkach FCC

Dane referencyjne [Kwestionariusz]	Rodzaj	Wlot	Wylot	% redukcji NO _x	Nieprzeregowany amoniak	Częstotliwość wyłącz. SCR / Inne informacje
CONCAWE 1 ⁽¹⁾ (²)	Jednostka pełnego spalania z kotłem z dodatkową komorą spalania	36 – 244	2 – 26	88 %	–	4 lata
CONCAWE 2 ⁽¹⁾ (²)	Jednostka pełnego spalania	25 – 211	3 – 13	91 %	–	7 – 17 miesięcy
CONCAWE 3 ⁽¹⁾ (²)	Jednostka częściowego spalania z kotłem CO	318	99	85 % (<70 % na końcu)	–	4 lata
[n° 27] ⁽³⁾	Jednostka pełnego spalania	–	249,6	79,1 %	–	– redukcja o 1 351 t (2006)
Rafineria w USA CITGO Lemont (IL)	n.d.	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	90 %	–	Odbiór w roku 2008 Skruber gazu mokrego poniżej jednostki SCR
Rafineria w USA SHELL Deer Park (TX)	n.d.	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	90 %	Niemierzalny	Odbiór w roku 2004 Odsiarczanie gazu odlotowego poniżej SCR

(1) Średnia dzienna w mg/Nm³ at 3 % O₂ (gazu suchy), system ciągłego monitoringu emisji.
(2) Średnie obliczane w przedziale 5. – 95. percentyla z pełnego zestawu danych.
(3) Średnie roczne w mg/Nm³ przy 3 % O₂ (gaz suchy), system ciągłego monitoringu emisji.
(4) Średnia z 365 dni w oparciu o system ciągłego monitoringu emisji wyrażona jako ppmv przy 0 % O₂; 20 ppmv NO_x ok. 32 mg/Nm³ przy 3 % O₂.

Źródła: 1 – 3: CONCAWE; 27: Dane TWG 2010; Rafinerie w USA: [140, Jensen-Holm i wsp.2010]



Rys. 4.6: Wskaźnik konwersji SCR jako funkcja temperatury na wejściu do jednostki FCC w Europie

Zastosowanie

Ponieważ dopuszczalny przedział temperatur jest szeroki (300 – 400 °C), SCR ma relatywnie elastyczne zastosowanie w modernizacji FCC. Przy istniejących kotłach z dodatkową komorą spalania, kotły CO i kotły na ciepło odpadowe mogą wymagać modyfikacji pod kątem regulacji temperatury.

Instalacja wymaga dużej przestrzeni. SCR często wymagają nowego kotła na ciepło odpadowe (pełne spalanie) lub kotła CO (częściowe spalanie). Dobrym rozwiązaniem jest integracja jednostki redukcji NO_x z kotłem na ciepło odpadowe. Ponieważ SCR działa w warunkach utleniania, nie można go zainstalować powyżej kotła CO (częściowe spalanie).

Ponieważ katalizator SCR może gromadzić osady z PM obecnych w gazie odlotowym, przed nową jednostką SCR należy zainstalować dodatkowy filtr..

W przypadku SNCR stopień dozowania amoniaku jest ograniczany potencjalnym ryzykiem korozji w dole jednostki.

Ekonomika

Tabela 4.14 przedstawia wybrane przekłady ekonomiki zastosowania SCR w FCC.

Tabela 4.14: Ekonomika zastosowania SCR w jednostkach FCC

Wydajność FCC (Mt/r)	Wydajność (%)	Stężenie NO _x na wyjściu (mg/Nm ³)	Koszt instalacji (mln EUR)	Koszt eksploatacji i utrzymania (mln EUR/r)	Jednostkowy koszt usunięcia ⁽⁴⁾ (EUR/t NO _x)
1,65	90	40	3,8 (33 mln SEK) ⁽¹⁾ ⁽²⁾	0,24 (2 mln SEK) ⁽³⁾	2 103
1,5	85	120	6,3 – 13	0,4 – 0,8	2 023
1,5	85	37,5	1,2 – 3,6 ⁽⁵⁾	0,12 – 0,48	2 042

(1) Koszt w walucie oryginalnej – Built 1994.
 (2) W tym reaktor SCR, składowanie amoniaku i instalacje wtryskowe oraz początkowa ilość katalizatora.
 (3) Koszt eksploatacji i utrzymania, w tym amoniak, para i wymiana katalizatora.
 (4) W tym kocioł CO.
 (5) Przy zastosowaniu tej samej analizy ekonomicznej co w Tabeli 4.15.
 Uwaga: Wszystkie koszty dla nowej instalacji SCR.

Ponadto, najnowsze dane kosztowe dotyczące zastosowania SCR i SNCR przedstawiono w Tabeli 4.17.

Bardziej szczegółowa analiza ekonomiczna zastosowania SCR w jednostce FCC (2000 r) została przedstawiona w Tabeli 4.15.

Tabela 4.15: Główne czynniki kosztowe instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) (gaz surowy) w dole instalacji FCC

Parametry kosztowe	Ilość	EUR/jedn.	EUR/r
Godziny pracy (h/r)	8 000		
Koszty inwestycyjne (mln EUR)	1,45		
Czynniki wpływające na wydatki roczne: Liczba lat Stopa odsetkowa (%)	15 6		
Roczna spłata z odsetkami (EUR/r)	150 000		
Proporcjonalne koszty inwestycyjne z odsetkami			150 000
Ilość katalizatora (m ³)	20		
Czas trwania (lata)	8		
Regeneracja katalizatora (m ³ /r)	2,5	EUR 15 000/m ³	
Średnia regeneracja katalizatora (EUR/r)	36 300		
Katalizatory			36 300
Utrzymanie + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Utrzymanie + zużycie (EUR/r)	29 000		
Utrzymanie + zużycie			29 000
Spadek ciśnienia (mbar)	8		
Energia do podgrzewania (MJ/h)	0	EUR 3,6/GJ	0
Energia elektryczna (kWh/h)	88	EUR 0,065/kWh	46 000
Ciekły NH ₃ (kg/h)	36,96	EUR 0,25/kg	75 200
Koszty całkowite			336 269
Uwaga: w rafinerii o objętości gazu odlotowego 100 000 Nm ³ /h wykonalna jest redukcja emisji NO _x emission rzędu 1 000 mg/Nm ³ w powiązaniu z rzeczywistą zawartością tlenu oraz stężeniem gazu czystego <200 mg NO _x /Nm ³ . Stężenie na wejściu może wynosić od 200 do 2 000 mg/Nm ³ przy 3 % O ₂ . SCR redukuje stężenie NO _x na wyjściu do 80 – 120 mg/Nm ³ .			

W celu porównania kosztów różnych technik, patrz Tabela 4.18.

W oparciu o raport CONCAWE 6/11, koszty (2011 r.) jednostki o wydajności 2Mt/r szacuje się w sposób następujący (patrz Załącznik 8.3):

- koszty kapitału: 50 – 75 mln EUR,
- koszty roczne: 6 – 14 mln EUR,
- koszt niewyprodukowanej t zanieczyszczeń: 25 000 – 60 000 EUR/t NO_x.

Wstępna ocena modernizacji jednostki FCC o parametrach 57 500 bpd (3Mt/r) za pomocą SCR przedstawia się następująco (2007 r.):

- koszt kapitału: 15 mln GBP (22,2 mln EUR na dzień 2/07/2007),
- koszt operacyjny: 0,54 mln GBP rocznie (0,80 mln EUR rocznie),
- szacowana ilość zredukowanych NO_x: 80 t/r (redukcja o 50 %),
- równoważne koszty roczne: 34 079 GBP (50 442 EUR) na tonę zredukowanych NO_x rocznie (15 – letni okres eksploatacji).

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Przykładowe zakłady

Co najmniej 6 instalacji SCR w jednostkach FCC na całym świecie, 2 w Europie: Preemraff Lysekil (Szwecja) oraz Shell w Pernis (Holandia).

Literatura źródłowa

[17, Jeavons and Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [172, MRI 1997], [191, UBA Austria 1998], [198, UKPIA 2000], [228, TWG 2000], [246, AL Group 2001], [Kwestionariusze nr 27, 39, 42].

4.5.4.2 Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)**Opis**

W celu zapoznania się z ogólnym opisem techniki SCR patrz Sekcja 4.23.3.2.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W jednostkach FCC, technika ta umożliwia redukcję poziomu NO_x od 30 % do 50 %, maksymalnie do 70 % (dziennie). Stężenia na wyjściu mogą spaść do $<100 - 200 \text{ mg/Nm}^3$ przy 3 % O_2 w zależności od zawartości azotu we wsadzie..

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcja 4.23.3.2 w celu zapoznania się z opisem wzajemnych powiązań SNCR.

Szczególnie problematyczną kwestią przy zastosowaniu SNCR w jednostkach FCC jest potencjalny wzrost emisji CO. SNCR w niższym przedziale temperatur może spowodować zahamowanie utleniania CO przez amoniak i zwiększyć emisję CO z niskotemperaturowych kotłów CO.

Dane operacyjne

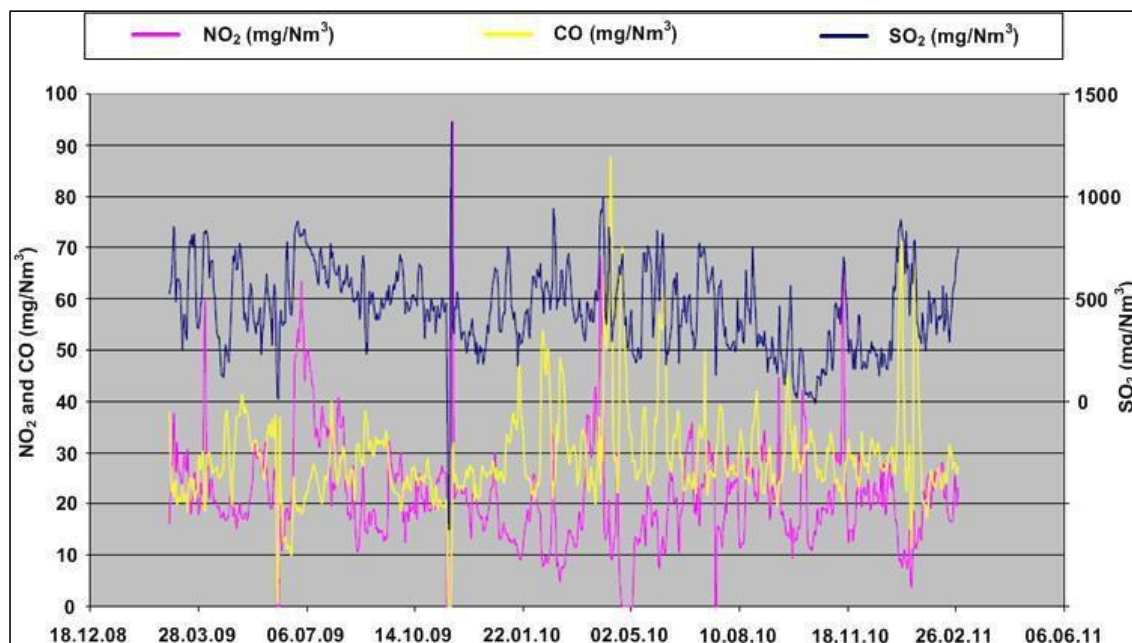
Tabela 4.16 przedstawia wyniki uzyskane dla trzech jednostek FCC wyposażonych w instalację SNCR.

Tabela 4.16: Wyniki uzyskane dla SNCR w trzech jednostkach FCC

Dane referencyjne [Kwestionariusz]	Rodzaj	Wlot	Wylot	% redukcji NO_x	Nieprzereagowany amoniak	Uwagi
CONCAWE 4	Jednostka pełnego spalania z kotłem z dodatkową komorą spalania	123 – 410	NA	23	<15	–
CONCAWE 5	Jednostka pełnego spalania z kotłem z dodatkową komorą spalania	90 – 530	50 – 180	50	8	Redukcja w 95. percentylu: 81 % (godzinna)
CONCAWE 6	Jedn. częściowego spalania z kotłem CO	318	99	67	10	Redukcja w 95. percentylu: 81 % (godzinna)
(1) Uwaga: Średnia dzienna w mg/Nm^3 at 3 % O_2 (gazu suchy), system ciągłego monitoringu emisji. % redukcji NO_x zależy od stężenia na wejściu. Źródło: CONCAWE 4/09						

W rafinerii w Niemczech zarejestrowano następujące dane długoterminowe dotyczące instalacji SNCR w jednostkę FCC:

- stężenie NO_x na wyjściu: $<100 \text{ mg/Nm}^3$ (pomiary on-line);
- stężenie CO na wyjściu: $<90 \text{ mg/Nm}^3$;
- jednostka FCC z kotłem CO w trybie częściowego spalania;
- azot całkowity we wsadzie FCC: ok. 1 200 ppm (w oparciu o okresowe analizy wsadu);
- przepływ amoniaku: 300 l/h (stężenie 8 – 10 %).



Rys. 4.7: Emisje do powietrza z jednostki FCC z instalacją SNCR w rafinerii w Niemczech

Zastosowanie

SNCR ma zastosowanie w jednostkach FCC w trybie częściowego spalania z kotłami CO oraz FCC w trybie pełnego spalania z kotłami z dodatkową komorą spalania, w zależności od odpowiedniego czasu rezydencji w kotle w wymaganym przedziale temperatur. Instalacje SNCR nie pracują prawidłowo podczas wyłączeń kotła.

SNCR ma również zastosowanie do jednostek FCC w trybie pełnego spalania bez kotłów z dodatkową komorą, wykorzystujących wtrysk wodoru do górnej linii regeneratora. W takim przypadku należy uwzględnić charakter i parametry jednostki, w tym początkowe warunki procesowe.

Ekonomika

Dane kosztowe dla SCR i SNCR przedstawiono w Tabeli 4.17

Tabela 4.17: Ekonomika instalacji SCR i SNCR w jednostkach FCC – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 6 jednostek FCC

					Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)					Selektywna redukcja katalityczna (SCR)					
					Wydajność	ACC	Stale OP		Zmienne OP	Wydajność	ACC	Stale OP		Zmienne OP	
					45 %	7,4 %	4 % TEC/yr		0,37 €/tFF	85 %	7,4 %	4 % TEC/yr		0,18 €/tFF	
Emisja bazowa, 2006 r. 500 mg/Nm ³ NO _x					NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SNCR	Efektywność kosztowa (por. do SNCR)	NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SCR	Efektywność kosztowa (por. do SCR)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: SNCR do SCR
Jedn.	Vsad projektowany	Wykorzystanie	Wsad rzeczywiście	NO _x na wyjściu	NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SNCR	Efektywność kosztowa (por. do SNCR)	NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SCR	Efektywność kosztowa (por. do SCR)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: SNCR do SCR
	kt/r	%	kt/r	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/r	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/r	M€	k€/r	€/t NO _x	€/t NO _x
1	5480	97 %	5319	500	275	299	22,9	4577	15297	75	565	114,4	13986	24745	35374
2	4081	91 %	3693	500	275	208	19,2	3553	17100	75	392	95,9	11584	29520	43491
3	2857	88 %	2506	500	275	141	15,5	2692	19100	75	266	77,4	9268	34813	52490
4	1388	82 %	1131	500	275	64	10,0	1563	24565	75	120	50,2	5923	49278	77081
5	1648	99 %	1625	500	275	91	11,1	1870	20459	75	173	55,6	6631	38411	58607
6	1927	97 %	1877	500	275	106	12,2	2088	19777	75	199	61,1	7301	36604	55534
Jedn, bazowa, 2006r, 400 mg/Nm ³ NO _x					Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)					Selektywna redukcja katalityczna (SCR)					
Jedn.	Vsad projektowany	Wykorzystanie	Wsad rzeczywiście	NO _x na wyjściu	NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SNCR	Efektywność kosztowa (por. do SNCR)	NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do jedn, bazowej)	Calkowite koszty budowy (por. do jedn, bazowej)	Koszty roczne: por. do SCR	Efektywność kosztowa (por. do SCR)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: SNCR do SCR
	kt/r	%	kt/r	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/r	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/r	M€	k€/r	€/t NO _x	€/t NO _x
1	5480	97 %	5319	400	220	239	22,9	4577	19121	60	452	114,4	13986	30931	44218
2	4081	91 %	3693	400	220	166	19,2	3553	21375	60	314	95,9	11584	36900	54364
3	2857	88 %	2506	400	220	113	15,5	2692	23875	60	213	77,4	9268	43516	65612
4	1388	82 %	1131	400	220	51	10,0	1563	30706	60	96	50,2	5923	61598	96351
5	1648	99 %	1625	400	220	73	11,1	1870	25574	60	138	55,6	6631	48014	73259
6	1927	97 %	1877	400	220	84	12,2	2088	24721	60	160	61,1	7301	45755	69418

Źródło: [139, CONCAWE 6/11 2011]

W celu zapoznania się z porównaniem kosztów z innymi technikami redukcji NO_x, patrz Tabela 4.18.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x przy ograniczonych wymogach przestrzennych.

Przykładowe zakłady

Wiele zastosowań, np. w Japonii.

Literatura źródłowa

[17, Jeavons and Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [105, EPA 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

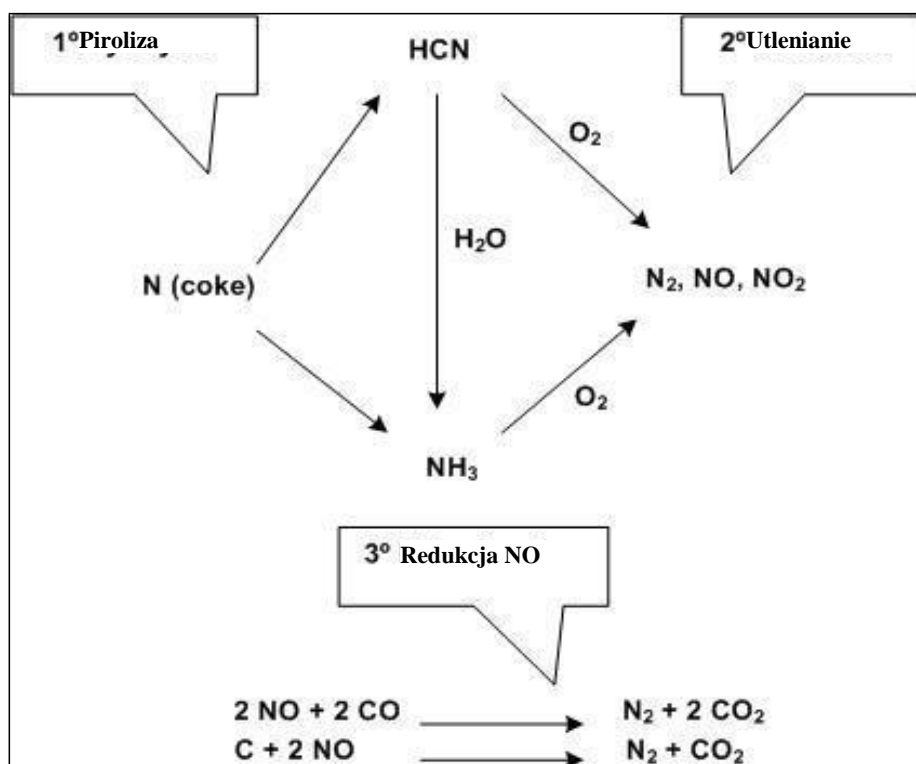
4.5.4.3 Niskoemisyjne aktywatory NO_x do utleniania CO

Opis

Wkład w emisję NO_x z procesu utleniania termicznego N₂ w procesie krakingu katalitycznego jest znikomy, ponieważ spalanie w regeneratorze odbywa się w niskich temperaturach poniżej 750 °C. W rzeczywistości NO_x uwalniane do gazów odlotowych z regeneratora są bezpośrednio związane z azotem zawartym we wsadzie. W przypadku braku azotu we wsadzie NO_x nie są wytwarzane, a aktywatory do utleniania CO oparte o platynę nie zwiększają ogólnej emisji z jednostek FCC. Prawie połowa azotu we wsadzie do instalacji krakingu katalitycznego opuszcza reaktor jako koks osadzony na katalizatorze. Z azotu zawartego w koksie, ok. 80 do 90% jest konwertowane bezpośrednio na N₂ w procesie regeneracji, a pozostały azot tworzy NO_x. Dlatego też tlenki azotu stanowią 5 – 10% azotu wprowadzonego we wsadzie.

Jak pokazano na Rys. 4.8, proces powstawania NO_x w jednostce FCC jest złożony: azot w koksie jest poddawany pyrolizie i pojawia się w regeneratorze w postaci HCN lub NH₃. Produkty te są następnie utleniane do N₂, NO i NO₂, a mająca jednocześnie miejsce redukcja pomiędzy NO i dostępnym CO ma na celu regenerację gazowego N₂.

Technika ta ma zastosowanie wyłącznie dla trybu całkowitego spalania, którego celem jest maksymalne i jak najefektywniejsze wypalenie koksu. W procesie tym dodawane są konwencjonalne aktywatory do utleniania CO oparte o platynę, co obniża stężenie CO i ułatwia utlenianie HCN, NH₃ oraz innych produktów pośrednich redukcji azotu do NO₂.



Rys. 4.8: Uproszczony proces chemiczny powstawania NO_x w jednostkach FCC

Pierwszą dostępną opcją jest redukcja ładunku platyny w złożu katalitycznym, przez minimalizację współczynnika dodawania lub zmniejszenie zawartości platyny w aktywatorze do utleniania CO opartym o platynę. Z uwagi na fakt konieczności kontroli dopalania, opcja ta ma ograniczone zastosowanie.

Inną alternatywą jest stosowanie niskoemisyjnych aktywatorów NO_x do utleniania CO bez platyny. Takie aktywatory selektywnie promują spalanie CO i zapobiegają utlenianiu azotu zawierającego substancje pośrednie do NO_x. Współczynnik dodania aktywatora bez platyny jest dwukrotnie większy w porównaniu do konwencjonalnego aktywatora zawierającego platynę i zależy od warunków eksploatacji instalacji regeneratora oraz wysokiego poziomu tlenu. Ilość aktywatora bez platyny wynosi zatem ok. 0,3 % w/w świeżego dodatku do jednostki FCC.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Typowe stężenie NO_x w ściekach wynosi 40 – 140 mg/Nm³ (średnia dzienna) przy 3 % O₂ dla zawartości azotu we wsadzie na poziomie ok. 0,20 %. Ilość niewytworzonych NO_x zależy od ilości dodatku w jednostce, ale efektywność eliminacji waha się zwykle między 30 % a 50 %.

Łącząc niskoemisyjne aktywatory NO_x do utleniania CO bez platyny i dodatki usuwające NO_x (patrz Sekcja 4.5.8.4), lub wykorzystując produkty łączące te dwie funkcje, można osiągnąć redukcję NO_x na poziomie ponad 80%, w zależności od ilości dodatków.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.5.4.4.

Zastosowanie

Niskoemisyjne aktywatory NO_x do utleniania CO bez platyny to opcja do redukcji NO_x w jednostkach FCC w trybie pełnego spalania wykorzystujących aktywatory CO oparte o platynę. Nie mają zastosowania do jednostek FCC w trybie częściowego spalania.

Zastosowanie dodatków nie zależy wyłącznie od projektu jednostki FCC, ale w celu uzyskania maksymalnych korzyści niezbędna jest właściwy rozkład powietrza w regeneratorze. Nie zgłoszono istotnego pogorszenia wydajności jednostki, ani też wzrostu lub spadku współczynnika wymiany katalizatora. Ponadto, należy zwrócić uwagę na optymalizację dawkowania aktywatorów opartych o platynę i niezawierających platyny, tak aby zapewnić, że jednostka nie wytwarza więcej NO_x.

Ekonomika

Tabela 4.18 przedstawia skrótowe szacunki kosztowe dla różnych podejść redukcji dla jednostki FCC o parametrach 28 000 bpd (1,6 Mt/r).

Tabela 4.18: Porównanie kosztów dodatków katalitycznych z innymi technikami kontroli NO_x w jednostce FCC

Technika	Zakładana wydajność (%)	Koszty instalacji na 2008 r. (mln USD)	Koszty eksploatacji na 2008 r. (mln USD/r)	Koszty jednostkowe usunięcia (USD/t NO _x)
SCR	85	2,1 – 6,3	0,21 – 0,84	3 600
SNCR	60 – 80	0,6 – 2,6	0,09 – 0,70	3 000
Niskoemisyjny aktywator NO _x ⁽¹⁾	40 – 70	–	0,32–1,76 (1)	1 200 – 3 600
Dodatek redukujący NO _x	30 – 80	–	0,11 – 0,22	2 400 – 3 600

⁽¹⁾ Koszty przyrostowe porównano z aktywatorem opartym o platynę.

Ponadto, dane kosztowe dotyczące użycia SCR i SNCR przedstawiono w Tabeli 4.17.

Koszty usunięcia NO_x za pomocą niskoemisyjnego aktywatora NO_x do utleniania CO będą zależą od warunków eksploatacji regeneratora i projektu instalacji aktywatora. Zakłada się, że średnie koszty będą wahać się w przedziale od 1 do 5 EUR na kg usuniętego NO_x.

Podstawa wdrożenia

Możliwe jest osiągnięcie istotnej redukcji NO_x przy braku wydatków kapitałowych.

Przykładowe zakłady

Aktywatory te są stosowane w wielu rafineriach (ok. 40 jednostek w samych Stanach Zjednoczonych). Metoda ta jest powszechnie stosowana w sektorze.

Literatura źródłowa

[23, Yaluris et al.2006], [26, Kramer et al.2009], [27, Vierheilig et al.2003], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [89, Galp 2011].

4.5.4.4 Szczególne dodatki na potrzeby redukcji NO_x

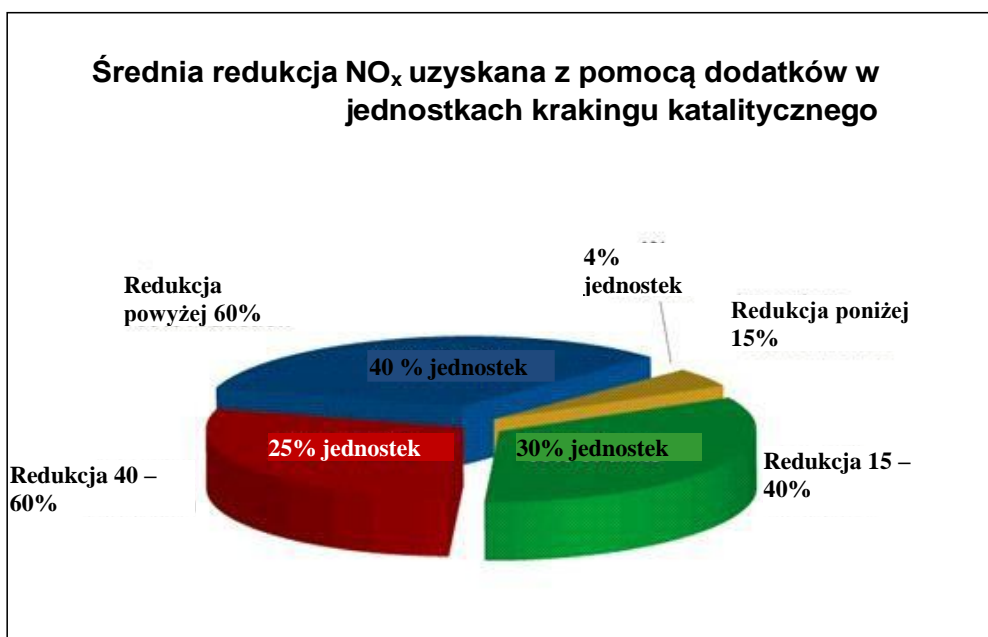
Opis

Jako podejście uzupełniające lub zastępcze dla niskoemisyjnych aktywatorów NO_x do usuwania CO, technika ta dotyczy wykorzystania dodatków szczególnych zwiększających redukcję NO przez CO. Dodatki te wykorzystują gradienty stężeń gazów w regeneratorze i katalizują reakcje chemiczne należące do grupy trzeciej, jak pokazano na Rys. 4.8. Jak do tej pory, wykazano skuteczność techniki dla trybu pełnego spalania. Dodatki mogą być używane samodzielnie, w połączeniu z konwencjonalnymi aktywatorami opartymi na platynie lub łącznie z niskoemisyjnymi aktywatorami NO_x do redukcji CO, w zależności od warunków eksploatacji jednostki.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wyniki są zmienne i zależą od projektu jednostki (regenerator), jakości wsadu (fluktuacje w warunkach standardowych), wyboru katalizatora oraz ilości tlenu. Możliwa jest redukcja emisji NO_x w korzystnych warunkach, samodzielnie lub w połączeniu z konwencjonalnymi

aktywatorami opartymi na platynie. Takie poziomy redukcji są jednak wyjątkowe. Zwykle plasują się w przedziale 40 % - >60 % [141, TWG FI 2012]. Rys. 4.9 przedstawia standardowe uzyskane za pomocą dodatków dla ok. 30 przykładów (dane od dostawcy dodatków DeNO_x).



Rys. 4.9: Uzyskana za pomocą dodatków redukcja NO_x w jednostkach krakingu katalitycznego

Jak pokazano w Tabeli 4.19, wyniki zależą też od początkowego stężenia NO_x redukowanych w regeneratorze FCC.

Tabela 4.19: Różne wydajności dodatków redukujących NO_x w jednostkach FCC w trybie pełnego spalania na terenie USA

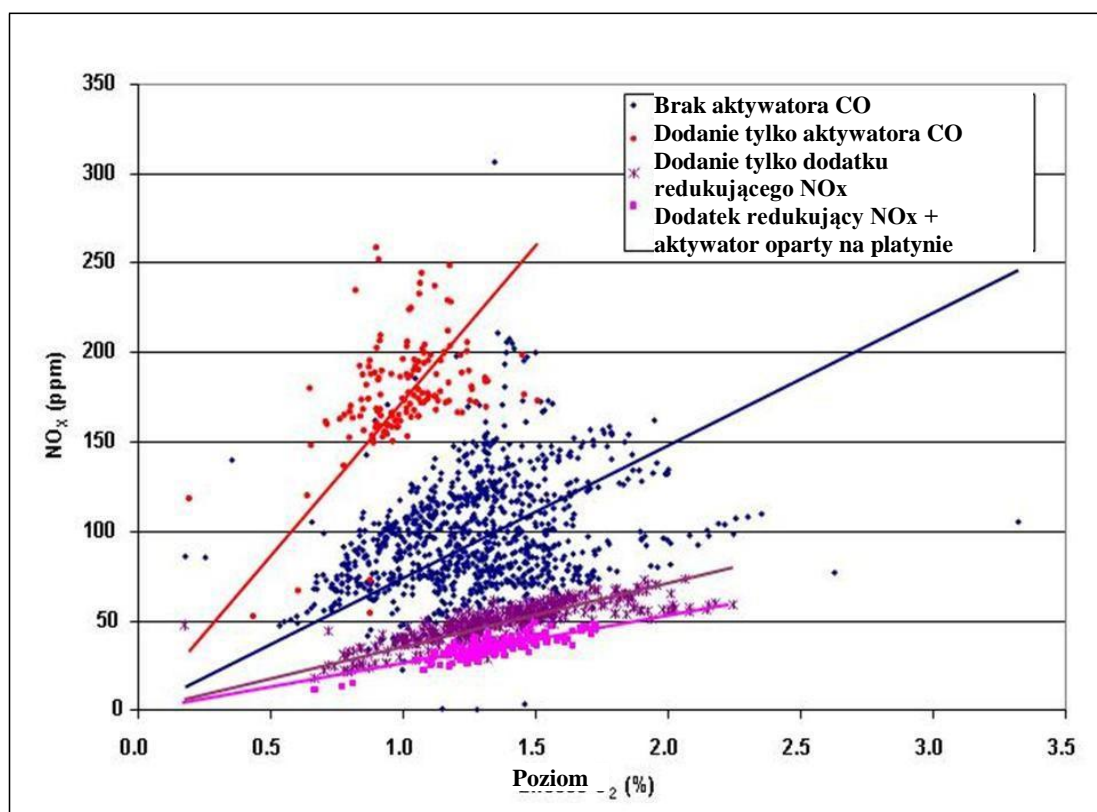
Rodzaj dodatku ⁽¹⁾	NG-A	NG-A	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B
Projekt jedn. FCC	Model IV	Przepływ ortogonalny	UOP	UOP	HOC	Model III	UOP HE
Temperatura złoża w regeneratorze (°C)	710	706	721	718	721	740	740
Początkowe stężenie NO _x (ppm) ⁽²⁾	125	160	65	69	67	137	90
Końcowe stężenie NO _x (ppm) ⁽²⁾	30	63	47	45	44	57	45
Redukcja NO _x (%)	76	61	28	35	34	58	50
Stężenie dodatku ⁽²⁾ (%)	5	5	1	1	1	0.5	1

(1) Rodzaje te odnoszą się do 2 różnych technologii opartych o różne reakcje chemiczne redukujące NO_x. Zostały one opracowane przez tego samego dostawcę. Wybór skuteczniejszej metody możliwy po min. 8-dniowej próbie w warunkach rzeczywistych.

(2)) Wyrażone w % całkowitej ilości dodanego katalizatora .

Rys. 4.10 przedstawia szczegółowo redukcję NO_x uzyskaną dla jednostki FCC o wysokiej wydajności (110 000 baryłek/dzień – 6 Mt/r) w trybie pełnego spalania na terenie USA, z dodatkiem redukującym NO_x stosowanym przejściowo okresowo w ciągu 2 lat badań, w stężeniach nieprzekraczających 1% zapasów katalizatora. W tym szczególnym przypadku, zaobserwowano, że przy stosowaniu dodatku w połączeniu z aktywatorem opartym

na platynie, redukcja NO_x była nawet wyższa, niż bez aktywatora [27, Vierheilig i wsp.2003].



Rys. 4.10: Emisje NO_x z jednostki FCC w trybie pełnego spalania jako funkcja poziomu O_2 w różnych konfiguracjach dodatków katalitycznych

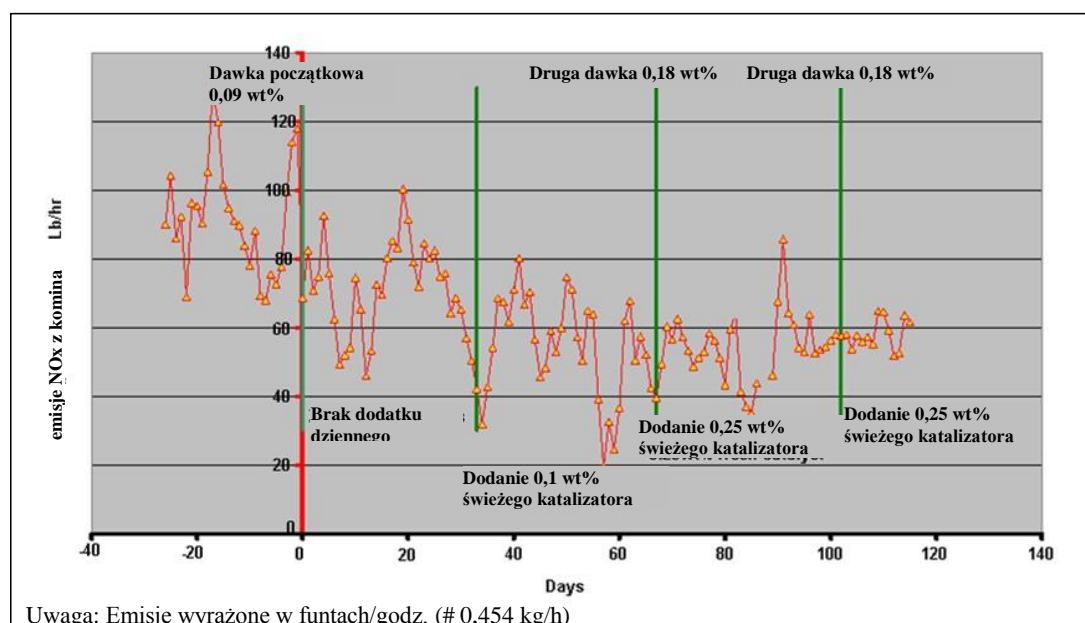
W połączeniu z niskoemisyjnym aktywatorem NO_x do usuwania CO, jak pokazano na Rys. 4.11, możliwe jest uzyskanie dalszej redukcji resztkowych NO_x aż do 40%, w zależności od proporcji dodatków wybranych dla danej jednostki. Wszelkie korekty mieszaniny aktywatora CO/dodatku dla danej instalacji należy poddawać szczegółowym analizom i badaniom w oparciu o analizę każdego przypadku.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Dodatki redukujące NO_x oparte o miedź mogą też zwiększyć produkcję wodoru i zmniejszyć wydajność jednostek FCC pracujących w warunkach maksymalnej wydajności kompresji gazu.

Dane operacyjne

Rys. 4.11 przedstawia wyniki uzyskane dla dużej jednostki FCC o przepustowości 4,5 mln t/r w trybie pełnego spadania, po wstępnym oczyszczeniu z użyciem niskoemisyjnego aktywatora NO_x redukującego CO bez platyny. Jak wynika z rysunku, zastosowano też dodatek redukujący NO_x w drodze jednorazowych dawek miesięcznych wraz ze stałym dodawaniem coraz większej ilości dodatku do strumienia świeżego katalizatora. Po 3-miesięcznym badaniu, emisje NO_x ustabilizowały się na poziomie o ok. 40% niższym od pierwotnej średniej.



Rys. 4.11: Wyniki uzyskane z zastosowaniem dodatku redukującego NO_x w jednostce FCC w trybie pełnego spalania

Stosowanie niskoemisyjnych aktywatorów NO_x redukujących CO bez platyny przebadano eksperymentalnie w rafinerii w Portugalii na początku roku 2010. Pod koniec okresu badań zaraportowano, że zastąpienie poprzedniego aktywatora spalania doprowadziło do 80% redukcji emisji NO_x w gazie odlotowym o stężeniu ok. 80 ppm (ok. 130 mg/Nm³). Ponadto, poziom emisji był stabilny i niezależny od poziomu azotu we wsadzie do jednostki FCC [89, Galp 2011].

Zastosowanie

Technika ta sprawdza się jedynie w trybie pełnego spalania.

Wydajność dodatków zależy od dostępnego stężenia CO jako jednego z reagentów. Niskie stężenie tlenu ma korzystny wpływ na wydajność.

Nawet w przypadku uzyskania dobrych wyników w połączeniu z konwencjonalnymi aktywatorami opartymi na platynie, logicznie jest najpierw zredukować powstawanie NO_x u źródła w możliwie największym zakresie, poprzez stosowanie niskoemisyjnych aktywatorów NO_x redukujących CO, a następnie dodatków jako uzupełnienie.

Do roku 2008 na rynku dostępne były cztery dodatki redukujące NO_x, z czego trzy oparte na miedzi.

Zastosowanie dodatków może być ograniczone w jednostkach FCC pracujących w warunkach maksymalnej wydajności kompresji gazowej, na skutek wzmożonej produkcji wodoru spowodowanej obecnością miedzi w dodatku. Ogólnie rzecz ujmując, technika ta zależy od wielu czynników i parametrów, zatem modernizacja wymaga przeprowadzenia wstępnych testów określających możliwości redukcji NO_x.

Ekonomika

Patrz Tabela 4.18 w Sekcji 4.5.4.3. Opcja użycia dodatków w połączeniu z niskoemisyjnymi aktywatorami NO_x redukującymi CO w porównaniu z użyciem samych dodatków jest często bardziej ekonomicznym rozwiązaniem, ponieważ dodatki redukujące NO_x są dodawane w ilościach równych 0,2 – 2% świeżego katalizatora, a aktywatory CO w niższych ilościach 5 – 10 kg/dzień.

Podstawa wdrożenia

Dalsza redukcja emisji NO_x bez dodatkowych kosztów kapitałowych.

Przykładowe zakłady

Wg dostawców instalacji, technika ta jest stosowana przez ok. 20 rafinerii w USA. W Europie technika ta jest stosowana np. w jednej rafinerii w Portugalii.

Literatura źródłowa

[24, Bruhin et al.2003], [26, Kramer et al.2009], [27, Vierheilig et al.2003], [30, Sawyer i wsp.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [141, TWG FI 2012].

4.5.4.5 Utlenianie w niskich temperaturach (proces SNERT / technologia LoTO_x)**Opis**

Patrz Sekcja 4.23.3.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji NO_x w jednostce FCC w granicach 85 – 95 %, przy redukcji stężenia na wyjściu do 10 ppm (14 mg/Nm³ NO_x w warunkach referencyjnych dla UE) (0 °C, 3 % O₂), 95 % NO - 5 % NO₂).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

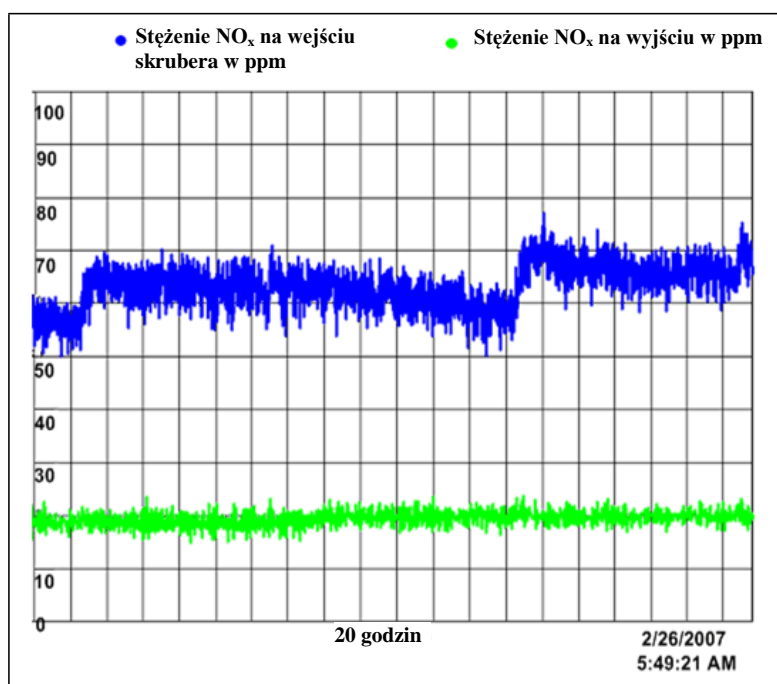
Proces SNERT/LoTO_x realizowany jest w optymalnych warunkach powyżej 150 °C i nie wymaga dodatkowego ciepła w celu utrzymania efektywności eksploatacyjnych, co umożliwia maksymalny odzysk ciepła z gazu odlotowego.

Pomimo to SNERT/LoTO_x jest prowadzony w nowych lub istniejących jednostkach skrubbingu, w której powstają ścieki wymagające odpowiedniego oczyszczania. Może nastąpić wzrost ładunku azotanów w istniejącej oczyszczalni ścieków, co łączy się z wyższymi wydatkami na kontrolę azotanów.

Powstaje także kwas azotowy wymagający neutralizacji zasadami stosowanymi w sekcji skrubbingu. Utlenienie NO_x do rozpuszczalnych tlenków wyższych wymaga ozonu. Ozon powinien być produkowany na miejscu w generatorze zużywającym tlen i energię elektryczną.

Dane operacyjne

Wydajność usuwania NO_x zależy bezpośrednio od współczynnika wtrysku ozonu oraz jego regulacji w czasie rzeczywistym względem docelowej wartości stężenia NO_x na wyjściu. Wielkość NO_x na wyjściu można skorygować zmieniając wartość na sterowniku systemu. Wartość na Rys. 4.12 ustawiono tak, aby zachować zgodność z warunkami pozwolenia, na 20 ppm (27 mg/Nm³ NO_x).



Rys. 4.12: Wyniki wstępne działania procesu w jednostce FCC w rafinerii w USA (Teksas) – 2007 r.

Zastosowanie

Pierwsze badania pokazowe na jednostce FCC wykonano w roku 2002. W latach 2007 – 2009 jednostki utleniania w niskiej temperaturze zainstalowano w 7 jednostkach FCC, z których 6 działało na terenie USA, a 1 w Brazylii. 4 z nich zainstalowano na istniejących skruberach, a jedna z nich nie została zainstalowana przez dostawcę sprzętu będącego właścicielem patentu na technologię LoTO_x. Modernizacja może wymagać wybudowania osobnej wieży zapewniającej dodatkowy wtrysk ozonu i etap reakcji. Technologia ta powoduje emisję ozonu z komina. Przy projektowaniu należy uwzględnić procesy dodatkowe związane z powstawaniem ozonu i bezpieczeństwem personelu.

Zastosowanie może być ograniczone koniecznością dodatkowego oczyszczania ścieków. Należy też uwzględnić dostawy tlenu w postaci ciekłej do produkcji ozonu. Zastosowanie techniki może wymagać także znacznej przestrzeni.

Ekonomika

W roku 2005, potencjalne koszty inwestycyjne i eksploatacji związane z wdrożeniem tej technologii w dwóch jednostkach FCC w rafineriach w Colorado (USA) oszacowano na 1 900 – 2 100 USD rocznie i na tonę niewygenerowanych NO_x, z założeniem spadku emisji NO_x o 85 – 90 %. Należy także uwzględnić koszty dodatkowe związane z kontrolą azotanów w ścieku.

Podstawa wdrożenia

Główne korzyści z wdrożenia procesu LoTO_x obejmują: selektywność NO_x, większą efektywność usuwania NO_x, brak interferencji z procesami chemicznymi i warunkami eksploatacji z jednostki FCC (w tym stężeniem O₂ w gazie odlotowym), kompatybilność z odzyskiem energii z gazu odlotowego oraz możliwość reagowania na incydenty i zakłócenia bez zaburzania ogólnego działania instalacji.

Przykładowe zakłady

Rafinerie w USA: BP (Texas City), Flint Hills (Corpus Christi), Lion Oil (El Dorado), Marathon (Texas City), Valero (Houston i Texas City), Western Gaint (Gallup).

Literatura źródłowa

[17, Jeavons and Francis 2008], [18, Confuorto 2007].

4.5.4.6 Optymalizacja procesów

Opis

Optymalizacja warunków eksploatacji i działania jednostki FCC może zmniejszyć powstawanie NO_x . Techniki optymalizacji procesów obejmują, między innymi:

- redukcję ilości tlenu w gazie odlotowym,
- obniżenie temperatury złoża w regeneratorze,
- regulację stopniowania powietrza w kotle CO, jeśli jest stosowany (w trybie częściowego spalania).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zależne od projektu i warunków eksploatacji kotła CO (patrz poniżej).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

W rafinerii w Niemczech przeprowadzono szereg badań określających maksymalną redukcję NO_x przy regulowaniu stopniowania powietrza w kotle CO (jednostka FCC w trybie częściowego spalania). Poprzez zróżnicowanie przepływu powietrza w trzech punktach dopływu powietrza „palniki 1 – 3”, „etap 1”, „etap 2” (wtórne spalanie), zawartość NO_x w gazie odlotowym z jednostki FCC można zmniejszyć do 100 mg/Nm^3 . Można to osiągnąć przez przekierowanie powietrza spalania z palników do drugiego etapu.

Poczynając od wartości początkowej rzędu ok. 375 mg/Nm^3 (bez dostarczania powietrza do drugiego etapu), ilość NO_x w gazie odlotowym można zmniejszyć (pod koniec testu) do ok. $270 - 290 \text{ mg/Nm}^3$ (ok. $14\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ powietrza do drugiego etapu), bez negatywnego wpływu na spalanie CO lub temperaturę w komorze spalania kotła.

Wyniki sugerują, że, w szczególnej konfiguracji i warunkach eksploatacji (7,5 % v/v CO w gazie odlotowym z regeneratora, zawartość azotu we wsadzie $300 - 400 \text{ mg/kg}$), można uzyskać średni pułap emisji rzędu $350 \text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$ bez stosowania środków wtórnych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Aby uzyskać maksymalne spalanie CO wymagany jest poziom tlenu rzędu co najmniej 2,0 – 2,2 % v/v. Poniżej tej wartości konwersja CO będzie niepełna i może prowadzić do wysokich emisji CO.

Pozytywnym efektem ubocznym stosowania stopniowania powietrza może być wzrost temperatur pieca przez redukcję ilości powietrza dostarczanej do palników, co pozwala na redukcję dodatkowego opalania niezbędnego do utrzymania temperatury komory spalania.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Niektóre badania wykazały, że uzyskane wyniki zależą w dużej mierze od projektu kotła CO oraz bieżącej konfiguracji zakładu. Maksymalny stopień redukcji należy określać na zasadzie analizy każdego przypadku.

Ekonomika

Bardzo ograniczone koszty spowodowane brakiem inwestycji i oparciem się wyłącznie na optymalizacji procesu.

Podstawa wdrożenia

Kontrola emisji CO i NO_x .

Przykładowe zakłady

Badania przeprowadzone w rafinerii w Niemczech (patrz Efektywność środowiskowa i Dane operacyjne powyżej). Badania obejmują stopniowanie powietrza i mają na celu określenie maksymalnej możliwej redukcji NO_x w gazie odlotowym z jednostki FCC poprzez optymalną dystrybucję powietrza spalania z kotła CO dostarczanego przy stałej zawartości CO w regeneratorze.

Literatura źródłowa

[130, Reza Sadeghbeigi 2012], [142, TWG DE 2012].

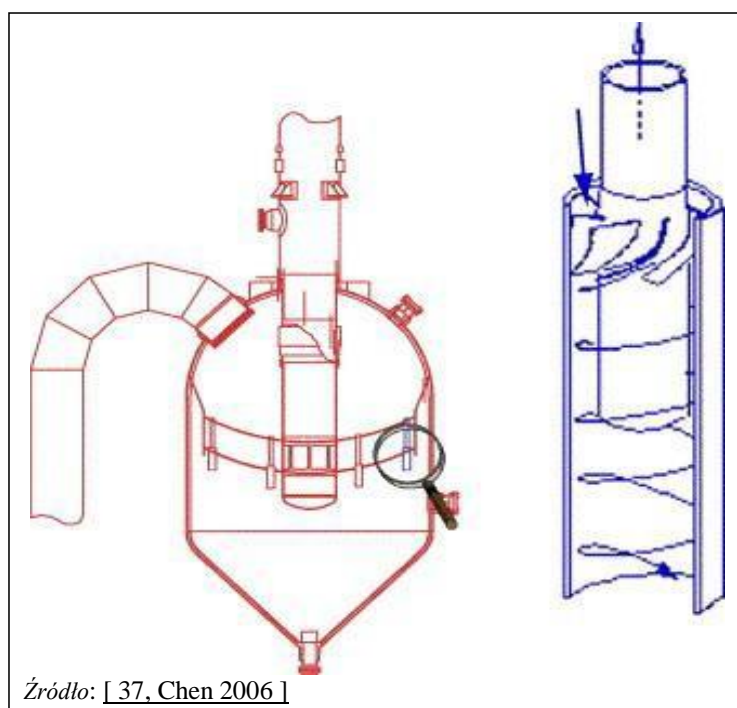
4.5.5 Techniki redukcji pyłów zawieszonych

Wybór katalizatora ma wpływ na emisję PM, ale nie będzie to przedmiotem niniejszej sekcji. Technika ta została opisana w Sekcji 4.5.3, wraz z innymi aspektami wymiany katalizatora.

4.5.5.1 Odpylacz trzeciego stopnia w cyklonie

Opis

Odpylacze (separatory) trzeciego stopnia (TSS) to urządzenie lub system gromadzący w cyklonie zainstalowany po dwóch etapach cyklonów w jednostce FCC. Najbardziej popularna konfiguracja TSS składa się z pojedynczego zbiornika zawierającego cyklony konwencjonalne, lub też nową, doskonałą technologią cyklonu przelotowego. (np. Shell Global Solutions lub CycloFines™). TSS jest często stosowany jako instalacja oczyszczająca z PM oraz środek zwiększający efektywność energetyczną. Pierwsze próby odzysku energii z gazu odlotowego regeneratora jednostki FCC nie udały się z powodu ograniczenia okresu eksploatacji łopat rozprężarki do kilku tygodni. Ustalono że cząsteczki o wielkości 10 mikronów i większe były dla nich szczególnie szkodliwe. TSS wprowadzono w celu ochrony turbin rozprężarki przed zniszczeniem z powodu PM. Ostatnie udoskonalenia technologii, jak pokazano na Rys. 4.13, faworyzują w szczególności zastosowanie dużej liczby rur przelotowych o przepływie osiowym o względnie małej średnicy, w celu uzyskania szybkiego ruchu obrotowego i pomieszczenia dużej ilości gazu odlotowego w mniejszych zbiornikach. Dzięki tym urządzeniom o dużej przepustowości zregenerowany katalizator jest zawracany do zbiornika pyłu. W niektórych przypadkach stosowany jest kolejny etap filtracji i w takim wypadku mówimy o odpylaczach czwartego stopnia.



Rys. 4.13: Schemat TSS z technologią rur przelotowych o przepływie osiowym

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Średnie stężenie na wyjściu dla zaawansowanej technologii TSS wynosi $<50 - 100 \text{ mg/Nm}^3$, w zależności od stężenia PM na wejściu i rozkładu wielkości. Niższych stężeń nie da się uzyskać, ponieważ prędkość na wlocie do cyklonów powoduje dodatkowe ścieranie, co skutkuje większą produkcją frakcji drobnej przepływającej przez cyklon.

W zależności od powyższych czynników oraz rodzaju stosowanej technologii, cyklony są ogólnie skuteczne w usuwaniu cząsteczek większych niż 10 – 40 mikronów. Nowe technologie przepływowe umożliwiają 50% wychwyty cząsteczek o wielkości 2,5 mikrona. Wydajność sięga od 30 % do >90 %. Dla stężeń na wejściu poniżej 400 mg/Nm³, wydajność może przekroczyć 75% dla rozkładu wielkości cząsteczek o medianie (wg masy) >5 mikronów.

Redukcja zawartości PM w powietrzu przyczynia się do redukcji emisji metali.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Odzyskana frakcja drobna katalizatora zawierająca metale niebezpieczne jest klasyfikowana jako przemysłowy odpad niebezpieczny i wymaga właściwej obróbki i utylizacji w celu uniknięcia transferu zanieczyszczeń z powietrza do wód i gleby.

Dane operacyjne

Wielkość eliminacji frakcji drobnej katalizatora wynosi zwykle 300 – 400 t/r na jednostkę. TSS powoduje spadek ciśnienia gazu odlotowego. Wykazano wysoką wydajność i niezawodność w jednostkach FCC. Tabela 4.31 przedstawia dane dotyczące emisji z monitoringu ciągłego, w tym pyłu, dla próby jednostek FCC z Europy (patrz Sekcja 4.5.7). Jednostki FCC wyposażone w odpylacze trzeciego stopnia (TSS) generują (bez dodatkowych urządzeń) emisję pyłów na poziomie 80 – 150 mg/Nm³ (średnia miesięczna).

Zastosowanie

TSS mają zastosowanie do wszystkich jednostek FCC. Różnice w wydajności zależą przede wszystkim od stężenia cząstek i rozkładu wielkości frakcji drobnej katalizatora po wyjściu z wewnętrznych cyklonów regeneratora. Te instalacje są często stosowane w połączeniu z innymi technikami redukcji, takimi jak ESP.

Ekonomika

Tabela 4.20 przedstawia dane ekonomiczne dla cyklonów trzeciego stopnia w jednostkach FCC.

Tabela 4.20: Dane ekonomiczne dla cyklonów trzeciego stopnia w jednostkach FCC

Wydajność FCC (Mt)	Wydajność (%)	Stężenie PM na wyjściu (mg/Nm ³)	Koszty inwestycji (mln EUR)	Koszty operacyjne (mln EUR/r)
1,5	30 – 40	40 – 250	1 – 2,5	0,7
1,5	30 – 90	60 – 150 ⁽¹⁾	0,5 – 1,5	0,1
1,2	75	50 – 100 ⁽²⁾	1,5 – 2,5	

(1) Stężenie początkowe: 450 mg/Nm³ (300 – 600 mg/Nm³).
 (2) Stężenie początkowe: 200 – 1000 mg/Nm³.
 Uwaga: Koszty operacyjne obejmują wyłącznie bezpośrednie wydatki gotówkowe, tj. nie obejmują amortyzacji lub opłat finansowych. Koszty inwestycji dotyczą nowych instalacji. Dane ekonomiczne nie zawierają kosztów utylizacji wytworzonych odpadów.

Koszt utylizacji frakcji drobnej katalizatora wynosi ok. 120 – 300 EUR/t, w tym koszty transportu.

Podstawa wdrożenia

TSS kontrolują emisję PM i chronią urządzenia w dole instalacji, np. jednostki odzysku ciepła lub energii (np. łopaty rozprężarki).

Przykładowe zakłady

Wiele jednostek FCC działa w oparciu o te systemy.

Literatura źródłowa

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [156, MCG 1991], [166, CONCAWE 1999], [221, Włochy 2000].

4.5.5.2 Elektrofiltry (ESP)

Opis

Krótki opis podstawowych zasad działania elektrofiltru znajduje się w Sekcji 4.23.4.

Kluczowym czynnikiem dla skuteczności elektrofiltrów jest opór właściwy pyłów. Opór cząstek obniżają zwykle następujące parametry, przyczyniające się do wyższej skuteczności gromadzenia pyłów przez elektrofiltr stosowany do gazów odlotowych z jednostki krakingu katalitycznego:

- wyższa temperatura na wejściu;
- wyższe stężenie metali, pierwiastków rzadkich lub węgla w katalizatorze;
- wilgotność;
- wtrysk amoniaku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Standardowe stężenia uzyskiwane za pomocą elektrofiltrów wynoszą $<20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ (średnia dzienna), w oparciu o monitoring ciągły w normalnych warunkach eksploatacji (np. bez wydmuchiwania sadzy w kotłach CO lub pomocniczych).

W krótszych okresach średnich, wartości PM całkowitych w gazie odlotowym z regeneratora FCC wynoszą $<50 \text{ mg/Nm}^3$ (średnia godzinna) i są raportowane lub włączane do pozwoleń (np. w Niemczech, patrz Dane operacyjne). W wyniku redukcji ilości pyłów, obecność metali (Ni, Sb, V i ich związków) można obniżyć do mniej niż 1 mg/Nm^3 (wyrażane jako całkowity Ni, Sb i V), a w grupie tej ilość Ni i jego związków można obniżyć do mniej niż $1,3 \text{ mg/Nm}^3$ (wyrażane jako Ni). Wszystkie stężenia są wyrażane jako średnie półgodzinne uzyskiwane w warunkach eksploatacji ciągłej oraz z wydmuchiwaniami sadzy z kotła CO.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W rafinerii może zaistnieć konieczność montażu dodatkowych instalacji do kontroli PM (katalizatorów) wymagających utylizacji. Wysokie napięcie w ESP tworzy nowe zagrożenie dla bezpieczeństwa w rafineriach i prowadzi do wzrostu kosztów operacyjnych w zakresie elektryczności i utrzymania. Do niektórych instalacji wstrzykiwany jest amoniak zwiększający wydajność ESP (środek redukujący opór właściwy). Emisja amoniaku z takich instalacji wynika z przedostawania się amoniaku przez ESP. Zagrożenia dla bezpieczeństwa niesie ze sobą również wykorzystywanie ESP w procesie rozruchu jednostek FCC. Należy zwrócić szczególną uwagę na uniemożliwienie niespalonym węglowodorom przedostania się do ESP, ponieważ obecne tam iskry mogą spowodować wybuch. [31, BARPI 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Dane operacyjne

Efektywność redukcji ilości PM w ESP w jednostce FCC przekracza zwykle 90 %. Rzeczywiste stężenia na wyjściu z ESP będą zależeć od czasu rezydencji (tj. wielkości ESP), właściwości PM (tj. katalizatorów), trybu działania jednostki FCC, temperatury gazu odlotowego i obecności innych urządzeń do usuwania PM przed filtrem ESP. W warunkach standardowych, uzyskanie bardzo niskich stężeń ($<10 \text{ mg/Nm}^3$) wymaga czasu rezydencji powyżej 30 sekund. Na wydajność ESP wpływa też wielkość cząstek, ponieważ frakcja bardzo drobna ($<2 \mu\text{m}$) częściej jest wciągana do filtra ponownie podczas cyklu czyszczenia (otrząsania) elektrod ESP.

Elektrofiltry powodują niewielki spadek ciśnienia w systemie; wyższe spadki mogą wynikać z przepływu pomiędzy wlotem a wylotem ESP. W niektórych przypadkach może się okazać konieczne dodanie ciągu wymuszonego lub indukowanego (wiatraka). Dodatkowe zużycie energii (elektrycznej) jest zwykle niskie, ale w przypadku ESP o długim czasie rezydencji może osiągać wysokie wartości. ESP wymagają również regularnej konserwacji pozwalającej zachować wydajność. Wg informacji z rafinerii unijnych, na obniżenie wydajności ESP może mieć wpływ głębokie odsiarczanie wsadu (z powodu niższej zawartości siarki i metali). W takich przypadkach, rzeczywiste osiągalne emisje PM wynoszą $30 - 35 \text{ mg/Nm}^3$.

Rys. 4.14 i Rys. 4.15 przedstawiają jednoroczny profil średnich stężeń dziennych uzyskanych przez dwa ESP działające w dwóch jednostkach FCC w Niemczech.

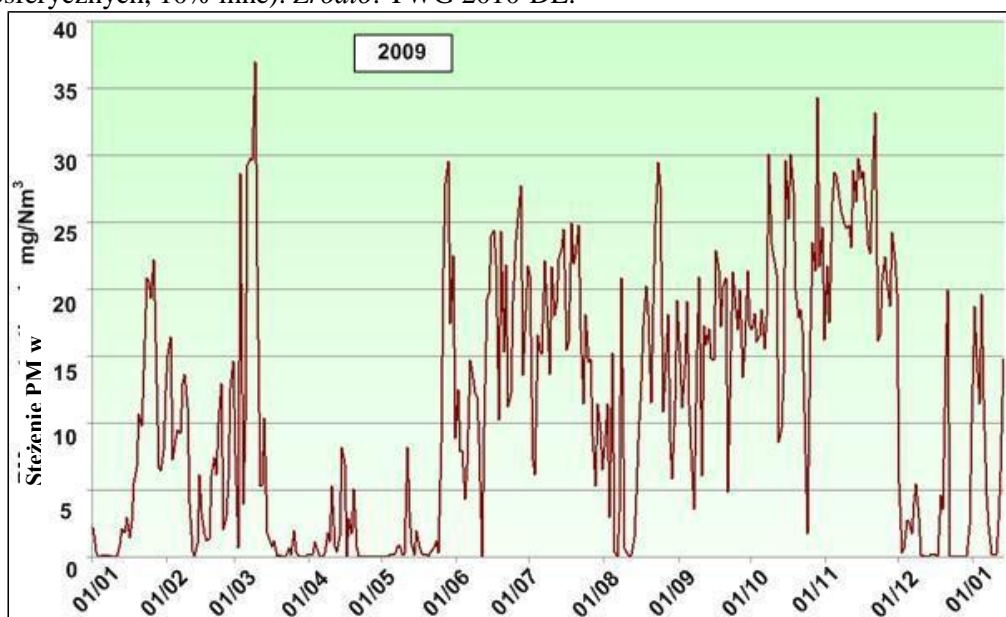
- Wyniki dla pierwszej jednostki FCC przedstawionej na Rys. 4.14 uzyskano w standardowych warunkach eksploatacji z konfiguracją filtrowania złożoną z konwencjonalnego zestawu cyklonów wewnętrznych, dodatkowego cyklonu zewnętrznego i 4-polowego ESP. Średnie stężenie roczne wynosi $10,94 \text{ mg/Nm}^3$, przy odchyleniu standardowym $9,62$ oraz maksymalnej zarejestrowanej średniej dziennej ok. 37 mg/Nm^3 . Standardowe stężenie dzienne jest dość zmienne i zwykle mieści się w przedziale $5 - 25 \text{ mg/Nm}^3$.
- Dla porównania, druga jednostka FCC (Rys. 4.15) ma prostszą konfigurację, składającą się z cyklonu wewnętrznego oraz 2-polowego ESP. Ponadto, do okresu jednorocznego włączono etap wyłączenia/rozruchu (przedstawionych na wykresie), w trakcie których emisje były znacznie wyższe niż dla warunków stabilnych. Średnia roczna wynosi $10,16 \text{ mg/Nm}^3$ (obliczona z wartości średnich różnych od zera), przy odchyleniu standardowym $5,2$. Nawet jeżeli maksymalna zarejestrowana średnia dzienne wynosi 38 mg/Nm^3 i jest porównywalna z pierwszym ESP (Rys. 4.14), standardowe średnie stężenia dzienne w warunkach stabilnych są bardziej wyrównane i mieszczą się zwykle w przedziale $5 - 15 \text{ mg/Nm}^3$.

Emisja PM może wzrosnąć po modernizacji jednostki FCC z powodu wyższego ładunku substancji stałych przenoszonych do ESP. Może to być związane z większym ścieraniem nowego katalizatora ładowanego po modernizacji.

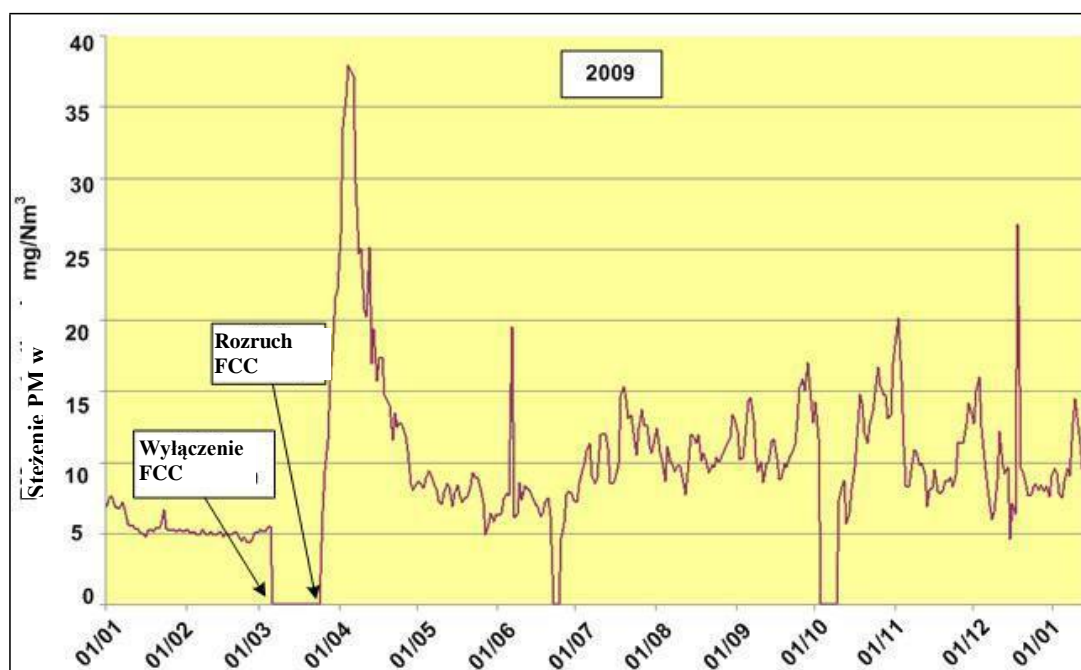
Dla jednostki FCC w rafinerii w Niemczech przedstawiono następujące dane dotyczące parametrów emisji na wyjściu z ESP (brak cyklonu) w gazie odlotowym z kotła CO (normalne warunki eksploatacji):

- wartość graniczna emisji w pozwoleniu:
 - pyły całkowite, średnia wartość dzienna: 30 mg/m^3 ;
 - średnia wartość 30-minutowa: 60 mg/m^3 ;
- dane z monitoringu: PM całkowite: $13 - 23 \text{ mg/m}^3$ (30 minut, $\text{O}_2 = 3.1 \%$, 100 % wykorzystania potencjału, 80 % pozostałości atmosferycznych, 20 % destylatu ciężkiego parafinowego we wsadzie).

Dane z podobnej jednostki FCC z cyklonem i technikami redukcji emisji wynoszą: PM $9 - 21 \text{ mg/m}^3$ (100 % wydajność przy wsadzie: 50% próżniowego oleju gazowego, 40% pozostałości atmosferycznych, 10% inne). Źródło: TWG 2010-DE.



Rys. 4.14: Średnie dzienne stężenia PM uzyskane przez ESP w niemieckiej jednostce FCC

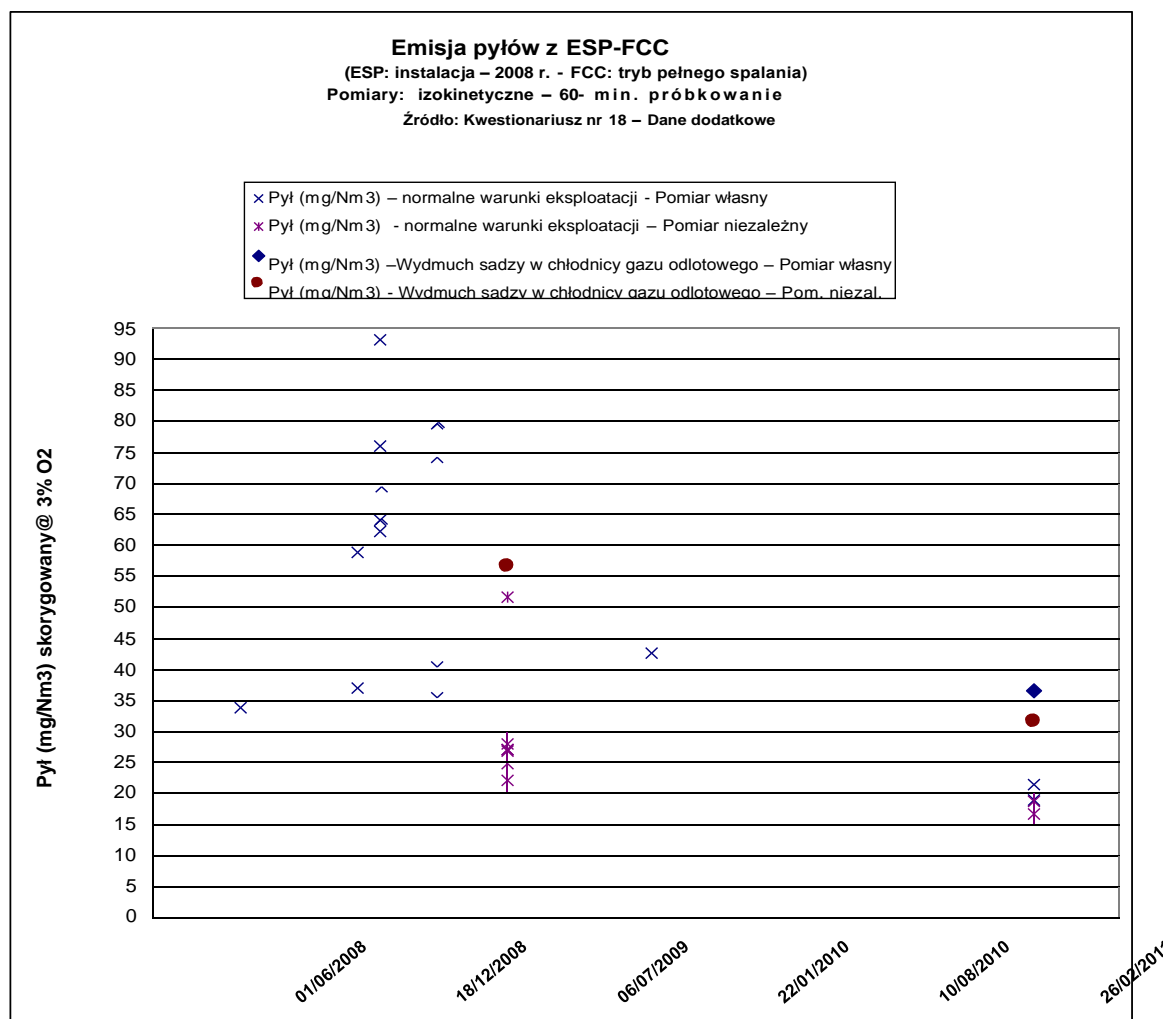


Rys. 4.15: Średnie dzienne stężenia PM uzyskane przez ESP w niemieckiej jednostce FCC

Dodatkowe dane z kwestionariusza danych TWG nr 18 dotyczą emisji pyłów z nowej instalacji ESP (2008 r.) w jednostce FCC w trybie pełnego spalania (patrz Rys. 4.16).

Po okresie rozwoju procesu, wykonano pomiary izokinetyczne (próbkowanie 60-minutowe – 2011 r.), w wyniku którego uzyskano następujące wartości:

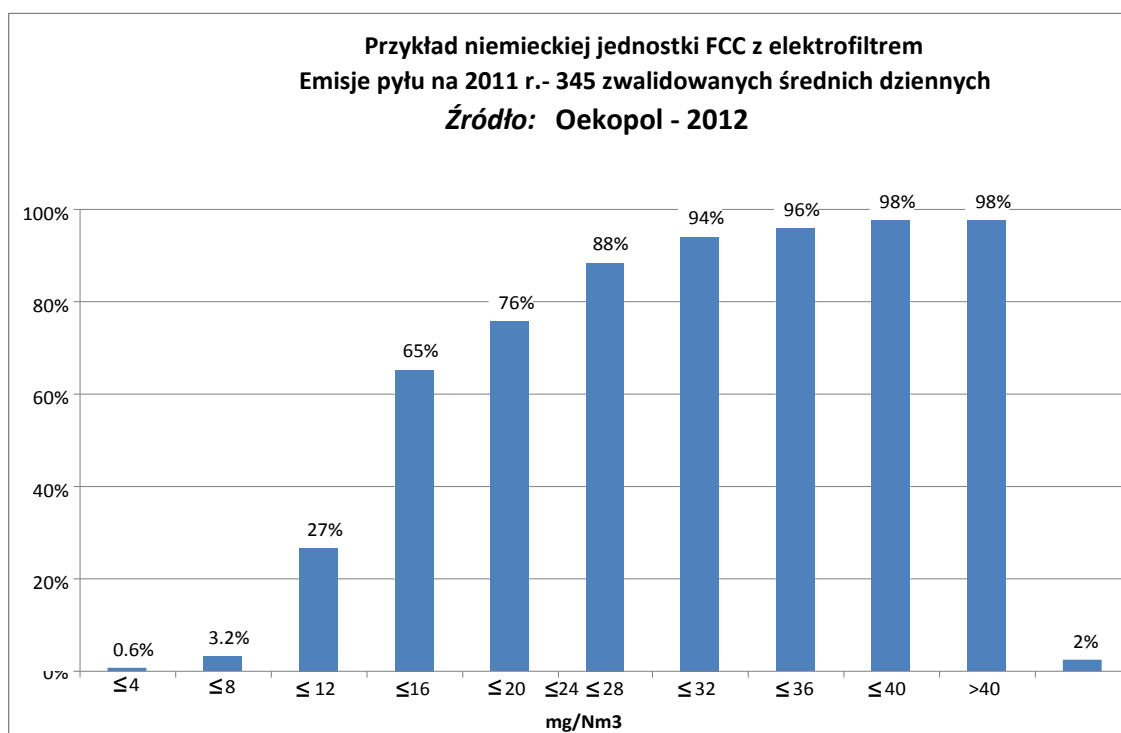
- 20 – 25 mg/Nm³ w standardowych warunkach operacyjnych;
- 30 – 40 mg/Nm³ podczas wydmuchiwania sadzy.



Rys. 4.16: Zarejestrowane emisje pyłu (pomiary izokinetyczne) w jednostce FCC wyposażonej w ESP (Kwestionariusz TWG nr 18)

Rys. 4.17 przedstawia rozkład wartości dziennych emisji pyłów (2011 r.) w niemieckiej jednostce FCC przetwarzającej odsiarczony próżniowy olej napędowy i wyposażony w ESP, zainstalowany w roku 2007 pomocniczo do cyklonu trzostopniowego.

Łączne dane z emisji z monitoringu ciągłego, w tym pyłów, z próbki jednostek FCC w Europie przedstawiono w Tabeli 4.31 (patrz Sekcja 4.5.7). Jednostki FCC wyposażone w ESP raportują emisje pyłów w przedziale 10 – 50 mg/Nm³ (średnie miesięczne). Jednostki wyposażone w konfigurację cyklonów trzeciego stopnia oraz 4-polowy ESP osiągają lepsze wyniki i mieszczą się w przedziale 10 – 25 mg/Nm³.



Rys. 4.17: Zaraportowany rozkład dziennych emisji pyłów z monitoringu ciągłego niemieckiej jednostki FCC wyposażonej w ESP

Zastosowanie

ESP wymagają znacznej przestrzeni, zwłaszcza wtedy, gdy mają doprowadzić do znacznego obniżenia poziomu emisji PM. Przestrzeń ta musi być zapewniona z uwagi na dużą objętość emisji na wyjściu z FCC (jednostka FCC o przepustowości 1,5 Mt/r generuje zwykle 2,8 mln Nm³ gazu odlotowego dziennie). ESP ma niską prędkość wewnętrzną i wymaga długiego czasu rezydencji obliczeniowej do uzyskania wymaganej wydajności. Aby nie przekroczyć prędkości przepływu gazu, jeżeli PM charakteryzują się wysokim oporem właściwym, wydajność ESP może być sztucznie obniżana. Ponadto, głębokie uwodornienie wsadu do jednostki FCC obniża zawartość metali w katalizatorze, zmniejsza ilość środków kondycjonujących (SO₂) w gazie odlotowym, a tym samym obniża skuteczność gromadzenia. Należy pamiętać, że wydajność ESP maleje wraz z okresem eksploatacji jednostki FCC. Może to wynikać z kwestii konserwacji ESP, wymagającej wyłączenia oraz/lub potencjalnego zwiększenia ścierania/strat katalizatora pod koniec okresu eksploatacji. Ponadto, ESP mogą nie obejmować okresów wyłączeń i rozruchów i wymagać izolacji z przyczyn bezpieczeństwa opisanych powyżej.

Ekonomika

Dostępne dane przedstawiono w Tabeli 4.21. Dodatkowe informacje o kosztach porównawczych dla różnych urządzeń filtracyjnych (cyklony trzeciego stopnia, 3-polowe ESP i 4-polowe ESP) przedstawiono w Tabeli 4.22.

Tabela 4.21: Dane ekonomiczne dla ESP w jednostkach FCC

Wydajność FCC (Mt/r)	Wydajność (%)	Stężenie PM na wyjściu (mg/Nm ³)	Koszty inwestycyjne (mln EUR)	Koszty eksploatacji (mln EUR/r)
2,4	>50 ⁽¹⁾	<50 ⁽¹⁾	15 – 30	0,15 ⁽²⁾
1,5	–	<30	2.05 ⁽³⁾	–

(1) Stężenia bez technik redukcji >100 mg/Nm³ → Cel redukcji <50 mg/Nm³.
(2) 2009: odpowiednio 20 – 40 mln USD (w tym koszty kapitałowe) i 0,2 mln USD [30, Sawyer i wsp.2009].
(3) 2008: 1,3 mld HUF za cały projekt ESP

Tabela 4.22: Dane dotyczące kosztów różnych urządzeń filtracyjnych dedykowanych do jednostek FCC

Założona bazowa emisja pyłów: 100mg/Nm ³																					
Jedn. bazowa w 2006 r.					Elektrofiltr z trzema polami (ESP-3)					Elektrofiltr z czterema polami (ESP-4)											
			%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg pyłu/		Pył na wyjściu	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Stężenie na wyjściu							
			90 %	7.4 %	4 %	1 %	30		mg/Nm ³	%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg pyłu/Nm ³							
Jedn.	Wzrost projektowany	Wykorzystanie	Wzrost rzeczywisty	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-3	Efektywność kosztowa (por. do ESP-3)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ATSC-do ESP-3	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-4	Efektywność kosztowa (por. do ESP-4)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ESP-3 do ESP-4						
	kt/r	%	mg/Nm ³	t/r	ME	k€/r	€/t pyłu	€/t pyłu	€/t pyłu	mg/Nm ³	t/r	ME	k€/r	€/t pyłu	€/t pyłu						
Jedn. 1	5 480	97 %	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077	40 969	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077						
Jedn. 2	3 911	99 %	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299	46 163	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299						
Jedn. 3	2 857	88 %	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487	58 841	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487						
Jedn. 4	1 927	97 %	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295	62 020	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295						
Jedn. 5	1 646	99 %	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091	65 189	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091						
Jedn. 6	1 388	82 %	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247	84 519	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247						
Założona bazowa emisja pyłów: 200mg/Nm ³																					
Jedn. bazowa w 2006 r.					Zaawansowane cyklony wtórne trzeciego stopnia (ATSC)					Elektrofiltr z trzema polami (ESP-3)					Elektrofiltr z czterema polami (ESP-4)						
			%	%	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Pył na wyjściu	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Pył na wyjściu	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Pył na wyjściu		
			70 %	7.4 %	4 %	1 %	100		mg/Nm ³	%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg/Nm ³	%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg/Nm ³		
Jedn.	Wzrost projektowany	Wykorzystanie	Wzrost rzeczywisty	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Wzrost projektowany	Koszty roczne: por. do ATSC	Efektywność kosztowa. Por. do ATSC	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-3	Efektywność kosztowa (por. do ESP-3)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ATSC-do ESP-3	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-4	Efektywność kosztowa (por. do ESP-4)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ESP-3 do ESP-4
	kt/y	%	kt/y	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	ME	k€/y	€/t pyłu	mg/Nm ³	t/y	ME	k€/y	€/t pyłu	€/t pyłu	mg/Nm ³	t/y	ME	k€/y	€/t pyłu	€/t pyłu
Jedn. 1	5 480	97 %	5 319	200	100	133	8,8	1 094	8 228	50	199	22,0	2 724	13 656	24 513	30	226	32,5	4 029	17 824	49 077
Jedn. 2	3 911	99 %	3 856	200	100	96	7,2	894	9 271	50	145	17,9	2 225	15 388	27 621	30	164	26,5	3 291	20 083	55 299
Jedn. 3	2 857	88 %	2 506	200	100	63	6,0	740	11 817	50	94	14,9	1 843	19 614	35 207	30	106	22,0	2 726	25 599	70 487
Jedn. 4	1 927	97 %	1 877	200	100	47	4,7	585	12 456	50	70	11,7	1 455	20 673	37 109	30	80	17,4	2 153	26 982	74 295
Jedn. 5	1 646	99 %	1 625	200	100	41	4,3	532	13 092	50	61	10,7	1 324	21 730	39 005	30	69	15,8	1 958	28 361	78 091
Jedn. 6	1 388	82 %	1 131	200	100	28	3,9	480	16 974	50	42	9,6	1 195	28 173	50 571	30	48	14,3	1 768	36 770	101 247
Założona bazowa emisja pyłów: 250mg/Nm ³																					
Jedn. bazowa w 2006 r.					Zaawansowane cyklony wtórne trzeciego stopnia (ATSC)					Elektrofiltr z trzema polami (ESP-3)					Elektrofiltr z czterema polami (ESP-4)						
			%	%	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Pył na wyjściu	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Outlet pyłu	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Pył na wyjściu		
			70 %	7.4 %	4 %	1 %	100		mg/Nm ³	%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg/Nm ³	%	%	%TEC/r	%TEC/r	mg/Nm ³		
Jedn.	Wzrost projektowany	Wykorzystanie	Wzrost rzeczywisty	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Wzrost projektowany	Koszty roczne: por. do ATSC	Efektywność kosztowa. Por. do ATSC	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-3	Efektywność kosztowa (por. do ESP-3)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ATSC-do ESP-3	Pył na wyjściu	Pyły usunięte (por. do jedn. bazowej)	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. bazowej)	Koszty roczne: por. do ESP-4	Efektywność kosztowa (por. do ESP-4)	Inkrementalny wsp. efektywności kosztowej: ESP-3 do ESP-4
	kt/y	%	kt/r	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/r	ME	k€/r	€/t pyłu	mg/Nm ³	t/r	ME	k€/r	€/t pyłu	€/t pyłu	mg/Nm ³	t/r	ME	k€/r	€/t pyłu	€/t pyłu
Jedn. 1	5 480	97 %	5 319	250	100	199	8,8	1 094	5 485	50	266	22,0	2 724	10 242	24 513	30	293	32,5	4 029	13 773	49 077
Jedn. 2	3 911	99 %	3 856	250	100	145	7,2	894	6 181	50	193	17,9	2 225	11 541	27 621	30	212	26,5	3 291	15 519	55 299
Jedn. 3	2 857	88 %	2 506	250	100	94	6,0	740	7 878	50	125	14,9	1 843	14 710	35 207	30	138	22,0	2 726	19 781	70 487
Jedn. 4	1 927	97 %	1 877	250	100	70	4,7	585	8 304	50	94	11,7	1 455	15 505	37 109	30	103	17,4	2 153	20 850	74 295
Jedn. 5	1 646	99 %	1 625	250	100	61	4,3	532	8 728	50	81	10,7	1 324	16 297	39 005	30	89	15,8	1 958	21 915	78 091
Jedn. 6	1 388	82 %	1 131	250	100	42	3,9	480	11 316	50	57	9,6	1 195	21 130	50 571	30	62	14,3	1 768	28 413	101 247

Źródło: CONCAWE 6/11

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji pyłów.

Przykładowe zakłady

Z 61 rafinerii z próby TWG, 12 z 22 europejskich rafinerii wykorzystuje ESP w jednostkach ECC. Są one także stosowane w wielu rafineriach w USA i Japonii. Przykładowo, TOTAL w Spergau zainstalowała ESP w jednostce FCC przetwarzającej wsad po głębokim uwodornieniu.

Literatura źródłowa

[28, Tebert i wsp.2009], [130, Reza Sadeghbeigi 2012], [139, CONCAWE 6/11 2011], [143, Oekopol 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [167, VDI 2000], [185, Pernis 1999], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000], [Kwestionariusz 18].

4.5.5.3 Pozostałe filtry**Opis**

Kolejną opcją dla regeneratora gazów odlotowych są worki lub filtry z tworzyw sztucznych, ceramiczne lub ze stali nierdzewnej (filtry workowe – patrz dodatkowe informacje w Sekcji 4.23.4.3).

Ceramiczne lub wykonane ze spieków metalowych filtry przepływu wstecznego, w których substancje stałe po zatrzymaniu się na powierzchni w postaci osadu zostają usunięte w wyniku zainicjowania przepływu wstecznego. Usunięte substancje stałe są następnie wypłukiwane z systemu filtracyjnego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Filtry przepływu zwrotnego i z tworzyw sztucznych są filtrami wydajniejszymi ($1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$) od cyklonów i elektrofiltrów. Ponadto filtry ceramiczne są szczególnie efektywne w zbieraniu frakcji drobnej oraz przy rozruchach lub awariach.

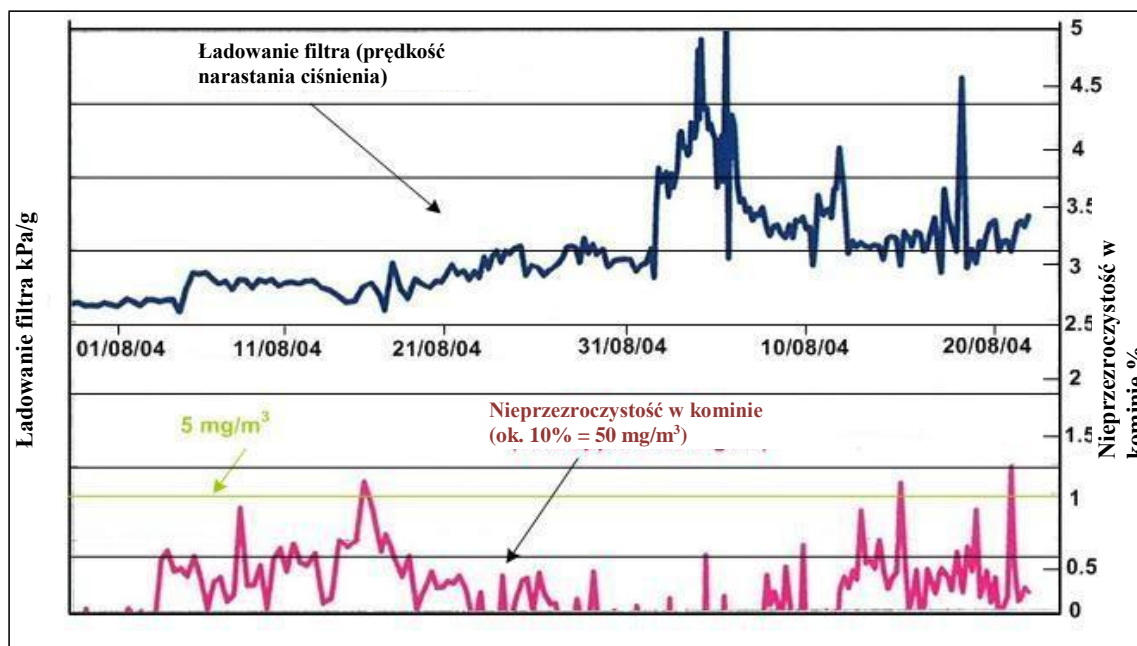
Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zadnych nie zidentyfikowano, za wyjątkiem konieczności eliminacji lub waloryzacji zebranych pyłów, co dotyczy wszystkich filtrów suchych.

Dane operacyjne

Filtry workowe lub fabryczne są wrażliwe na temperaturę ($<200 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$), co sprawia, że ich wykorzystanie jest ograniczone. Mogą również spowodować znaczny spadek ciśnienia, co należy uwzględnić przy projektowaniu całego procesu.

Z drugiej strony, ceramiczne filtry przepływu wstecznego są bardziej zaawansowanymi systemami o udowodnionej przydatności dla tego zastosowania. Jeden z nich, zainstalowany w połowie roku 2004 jako filtr trzeciego stopnia w jednostce RCC o przepustowości 2100 t.d, działa nieprzerwanie i bezawaryjnie od dnia rozruchu. Sekwencje przepływu wstecznego są wzbudzane w funkcji progresywnego narastania spadku ciśnienia generowanego przez filtr, co jest istotnym parametrem monitoringu. System filtru osiąga stabilny wskaźnik odzysku ciśnienia po ok. 100 cyklach przepływu wstecznego (tj. ok. 1 miesiąca), a spadek ciśnienia operacyjnego powodowany przez filtr jest wystarczająco niski, aby nie zakłócić działania jednostki RCC. Powiązana efektywność środowiskowa jest o wiele wyższa, niż przy innych procesach filtracji w jednostkach FCC. Jak wynika z Rys. 4.18, stężenie PM pomierzone w drodze analizy nieprzezroczystości zawsze wynosiło poniżej 5 mg/Nm^3 od momentu odbioru filtru, a typowa przepustowość wynosi $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$.



Rys. 4.18: Wydajność wykonanego ze spieków metalowych filtra przepływu wstecznego trzeciego stopnia w jednostce FCC

Poza spadkiem ciśnienia w filtrze, należy też monitorować inne zmienne w celu zapewnienia stabilnego funkcjonowania filtra, np. czasu działania i zamknięcia zaworów, temperatur gazów odlotowych, ciśnienia akumulacyjnego przepływu wstecznego oraz temperatury gazów przepływu wstecznego).

Najnowsze dane dla filtra pełnego przepływu wstecznego trzeciego stopnia (stal nierdzewna) działającego w jednostce FCC (1,1 Mt/r) w rafinerii BAZAN (ORL) w Hajfie (Izrael) wykazują zgodność emisji PM z normą 20 mg/Nm^3 i zwykle nie przekraczają wartości stężeń 15 mg/Nm^3 [144, COM 2012].

Zastosowanie

Filtry workowe lub z tworzyw sztucznych można zainstalować do przepływu dolnego cyklonów trzeciego stopnia. Nie są one jednak najlepszym rozwiązaniem dla FCC z uwagi na spadek ciśnienia, możliwość „oślepienia” worków, wymogu dużej przestrzeni oraz nieprzydatności w przypadku awarii.

Z drugiej strony, filtry ceramiczne trzeciego stopnia okazały się użyteczne w oczyszczaniu gazów odlotowych z krakingu katalitycznego (od roku 2004). Działają nawet przy niekorzystnych warunkach w jednostkach FCC. W literaturze omówiono dwa szczególne przypadki. Pierwszy obejmuje oczyszczanie zanieczyszczeń o stężeniach do $20\,000 \text{ mg/Nm}^3$ powstałych podczas 2-tygodniowego problemu związanego ze ścieraniem się katalizatorów, przy wzroście ładunku substancji stałych z 250 kg/d do $1\,000 - 2\,000 \text{ kg/d}$, co pozwoliło na zachowanie zgodności z normami emisji i uniknięcie wyłączenia FCC. Drugi przypadek to bezpieczna praca filtra podczas opalania olejem regeneratora w celu utrzymania jego temperatury podczas opróżniania i pilnych napraw. Filtry ceramiczne są również stosowane podczas rozruchów i wyłączeń, co stanowi duże usprawnienie w porównaniu z ESP. Należy wyraźnie wykazać możliwość zastosowania dla pełnego przepływu regeneratora w jednostkach FCC w Europie o podobnych rozmiarach.

Ekonomika

Jednostkowe koszty inwestycyjne dla filtrów ceramicznych przepływu zwrotnego zależą od temperatury oraz strumienia. Koszt filtra trzeciego stopnia (pełen strumień) szacuje się na $80 \text{ USD/m}^3/\text{h}$ dla temp. poniżej $450 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz $210 \text{ USD/m}^3/\text{h}$ dla temperatur do $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla mniejszych filtrów gorących przy opcjach czteroetapowych koszt wynosi $260 \text{ USD/m}^3/\text{h}$ (wszystkie koszty dla roku 2009 i dla rzeczywistych ilości gazów odlotowych). Dla jednostki FCC o przepustowości $2,4 \text{ Mt/r}$, koszt kapitałowy instalacji na rok 2009 oszacowano na $15 - 20 \text{ mln EUR}$ ($22 - 30 \text{ mln EUR}$).

Podstawa wdrożenia

Nowe filtry ceramiczne przepływu zwrotnego są często stosowane w jednostkach FCC, gdy wielkość emisji PM, rozpatrywana wraz z granulometrią i składem chemicznym, powoduje zagrożenie dla zdrowia i środowiska. Technika ta pozwala na wysokowydajną filtrację emisji PM z katalizatorów, w tym frakcji drobnej i metali ciężkich. Ma bardzo niską wrażliwość na rozruch i awarie i nie wywiera niekorzystnego wpływu na ładunek pyłów, wielkość cząstek lub prędkość przepływu. Niewielki rozmiar ułatwia instalację i modernizację.

Przykładowe zakłady

Filtry trzeciego stopnia i pełnego przepływu, ceramiczne lub ze stali nierdzewnej, działają w 3 rafineriach: rafinerii BP w Kwinanie (Australia, 2004 r.), rafinerii BAZAN (ORL) w Hajfie (Izrael, 2009 r.) oraz rafinerii w USA (nieodebrana). Ok. 15 odpylaczy ceramicznych i filtrów panelowych częściowego strumienia (czwartego stopnia) działa też w Europie Zachodniej, Ameryce Północnej i na Bliskim Wschodzie.

Literatura źródłowa

[22, Glenny i wsp.2008], [30, Sawyer i wsp.2009], [144, COM 2012], [156, MCG 1991].

4.5.6 Techniki redukcji tlenków siarki

4.5.6.1 Dodatki katalityczne obniżające zawartość SO_x

Opis

Dwutlenek siarki w gazie odlotowym z regeneratora jednostki FCC może być zredukowany przy użyciu katalizatora z nośnikiem w postaci tlenków metali (np. Al/Mg, Ce), która przenosi siarkę związaną z koksem z regeneratora z powrotem do reaktora, gdzie jest uwalniana jako siarkowodór. Dzięki temu reaktor wychwytyuje skrakowany produkt w postaci pary w systemie skrubingu aminowego rafinerii i konwertuje siarkę w SRU.

Redukcja SO_x jest procesem trzyetapowym, obejmującym:

- 1) utlenianie katalityczne SO_2 do SO_3 w regeneratorze;
- 2) adsorpcję dodatku SO_3 wytwarzanego w regeneratorze, aby uzyskać siarczek, który, zawracany do reaktora;
- 3) powraca do formy tlenkowej i uwalnia siarkowodór do gazu produktowego poddawanego odzyskowi.

Katalizatory redukujące SO_x opracowane w latach siedemdziesiątych były początkowo oparte o aluminium i bardzo podatne na dezaktywację. Potencjał wychwytywania SO_3 w regeneratorze stopniowo zwiększano zamieniając środki wiążące oparte o glin opartymi o magnez i glinian (lata osiemdziesiąte 1 mol Al. na 2 mole Mg), a następnie hydrotalcyt (lata dziewięćdziesiąte: 1 mol Al na 3 – 4 mole Mg). Nowe katalizatory opracowywane w latach dwutysięcznych są wydajniejsze o 35 – 80 % w porównaniu z pierwszymi związkami hydrotalcytowymi. Teoretycznie możliwe jest uzyskanie wartości współczynników wychwylenia (PUF – kg SO_2 usuniętej per kg dodatku) rzędu 20 can.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

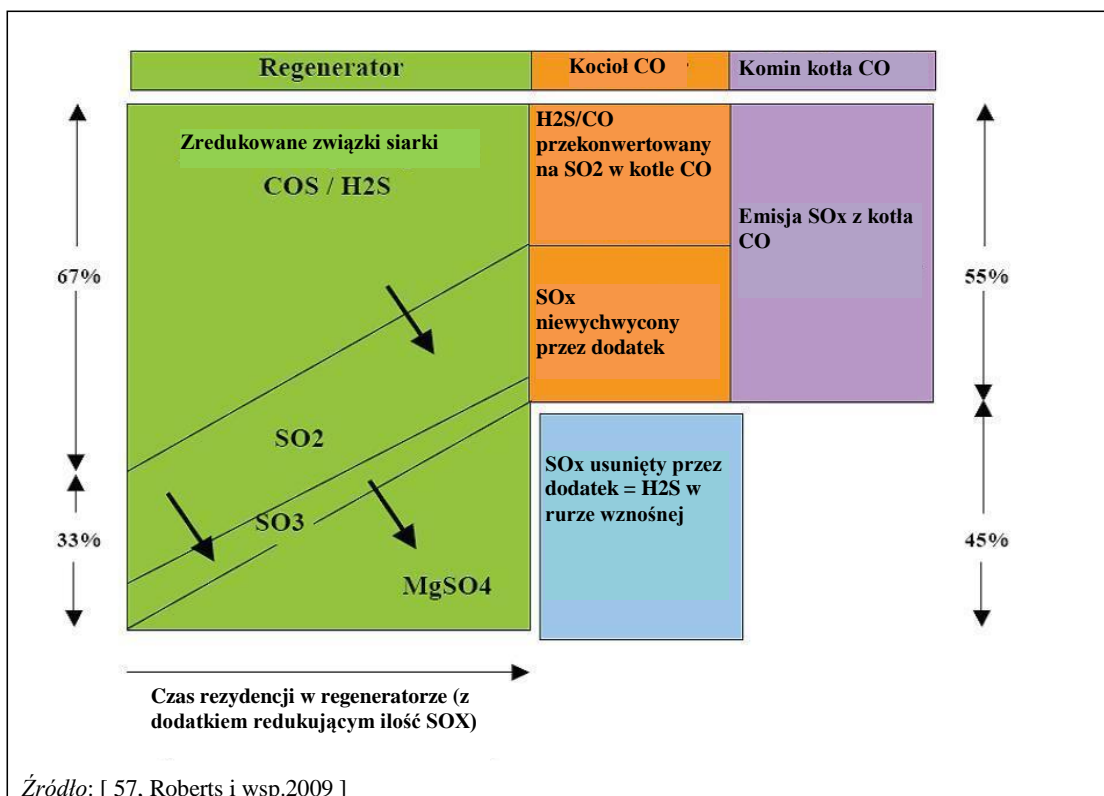
Ilość usuniętych SO_x zależy w dużej mierze od stężenia SO_x w regeneratorze, ilości dodatku redukującego ilość SO_x dodanych do jednostki oraz od rodzaju i wydajności samego dodatku. Dane z dostępnych testów pokazują, że skuteczność usuwania zależy w dużej mierze od bieżącego stężenia tlenu oraz odporności dodatku na ścieranie w warunkach eksploatacji dominujących w danym zakładzie..

W trybie pełnego spalania, skuteczność usuwania uzyskiwana dla nowych dodatków wynosi >60 %. W działaniu przemysłowym odnotowano nawet wyższe wartości (w granicach 95 – 99 %) Najlepsze wyniki są związane z najkorzystniejszymi warunkami eksploatacji, w szczególności najniższymi stężeniami siarki w regeneratorze i optymalizacji regeneratora i innych zmiennych procesów.

W trybie częściowego spalania, standardowy stopień redukcji może być niższy niż w trybie pełnego spalania i, w większości przypadków, wymagana jest większa ilość dodatku. Dodatki dla trybu częściowego spalania przeżywają obecnie duży rozwój, i są obecnie 2 razy bardziej aktywne niż stare. Nowe dodatki są obecnie zdolne do usunięcia >50 % emitowanych SO_x a nawet więcej (do 90 – 95 %) w warunkach komercyjnych. Ponownie, najlepsze wyniki uzyskuje się dla najkorzystniejszych warunków eksploatacji, w szczególności najniższych stężeń siarki w regeneratorze, najniższego udziału związków zredukowanych (CO , H_2S) w regeneratorze przed wejściem do kotła CO oraz najdłuższych czasów rezydencji w regeneratorze, co przedstawiono na Rys. 4.19. Pomimo to, w niektórych jednostkach o niekorzystnych warunkach maksymalny stopień usunięcia SO_x może wynosić 30 – 35 %.

Im wyższy wskaźnik eliminacji, tym niższy wskaźnik wychwycenia.

- W jednym przykładzie z literatury [25, Pham i wsp.2009] opisany jest przypadek osiągnięcia 85% redukcji SO_x z emisją pozostałości rzędu 50 ppmv (0 % O_2) dla PUF ooci war 18 kg usuniętych SO_x na kg dodatku. Dalsza redukcja emisji do poziomu poniżej 25 ppmv (0 % O_2) spowodowała zmniejszenie PUF do 14 kg usuniętej SO_x na kg dodatku. Stężenie wymagane do zmniejszenia emisji poniżej 25 ppmv wynosiło 5% w/w całkowitej ilości katalizatora. Względny wzrost kosztów przy redukcji z 50 do 25 ppm wynosił 31 %.
- Drugi przykład opisano szczegółowo jako badanie nr 1 badania krótkoterminowego przeprowadzonego w jednostce FCC “głębokiego” spalania częściowego dla 7 – 8 mol % CO w regeneratorze [57, Roberts i wsp.2009]. Wykazano względnie dopuszczalną skuteczność pozwalającą na uzyskanie redukcji SO_x o 30 – 35 % przy PUF >10. Badanie potwierdza jednak, że próba uzyskania 50% wskaźnika redukcji SO_x w niekorzystnych warunkach jest w zasadzie technicznie i ekonomicznie niemożliwe, z uwagi na spadek PUF poniżej 5 oraz wzrost dodatkowego zużycia energii przy stałej produkcji pary o >8 %, co generuje koszty pow. 10 tys. EUR/t zredukowanego SO_2 .



Rys. 4.19: Przedstawienie graficzne wpływu dodatków redukujących SO_x w jednostce FCC w trybie częściowego spalania dla danego profilu stężenia początkowego

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wady związane z techniką obejmują:

- Dodatki redukujące SO_x nie są techniką poliwalentną mającą zastosowanie do wszystkich jednostek, ponieważ, mimo ostatnich postępów, są one bardziej skuteczne i atrakcyjne ekonomicznie w trybie pełnego spalania.
- Istnieje możliwość zmniejszenia produktywności jednostki FCC oraz mniejszej elastyczności operacyjnej, zwłaszcza przy stosowaniu dodatków w bardzo dużych ilościach (>10 – 15 % dodatku świeżego katalizatora).
- Dodatki redukujące SO_x mogą mieć niekorzystny wpływ na ilość PM poprzez zwiększenie strat katalizatora z powodu ścierania oraz na powstawanie NO_x poprzez udział w aktywowaniu CO. W trybie częściowego spalania ich użycie może prowadzić do znacznego wzrostu zużycia paliwa w kotle CO na produkcję pary.
- Inne skutki obejmują dodatkowe wytwarzanie odpadów oraz możliwość powstawania wąskich gardeł w obiektach oczyszczania H_2S roztworami amin.

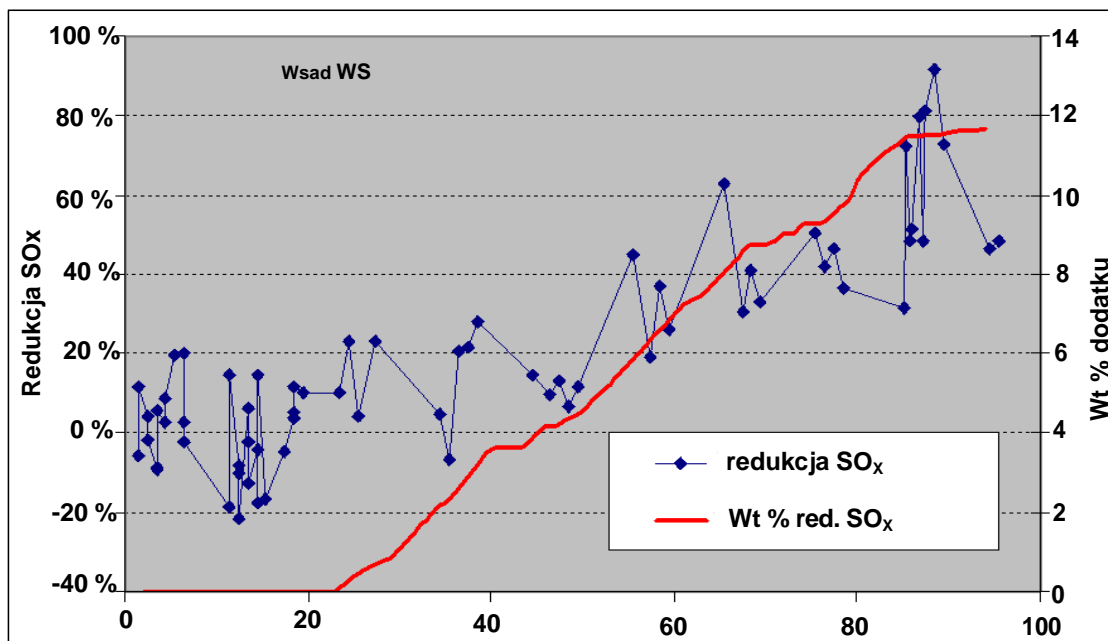
Dane operacyjne

Dla stężeń początkowych rzędu $4\,000 - 4\,500 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (co odpowiada zawartości siarki we wsadzie ok. 2 – 2.5 %), standardowe ścieki z jednostki FCC przy wykorzystaniu tej techniki charakteryzują się stężeniem SO_2 rzędu $1\,000 - 3\,000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ przy 3 % O_2 , w zależności od wskaźnika wykorzystania dodatku oraz trybu spalania jednostki.

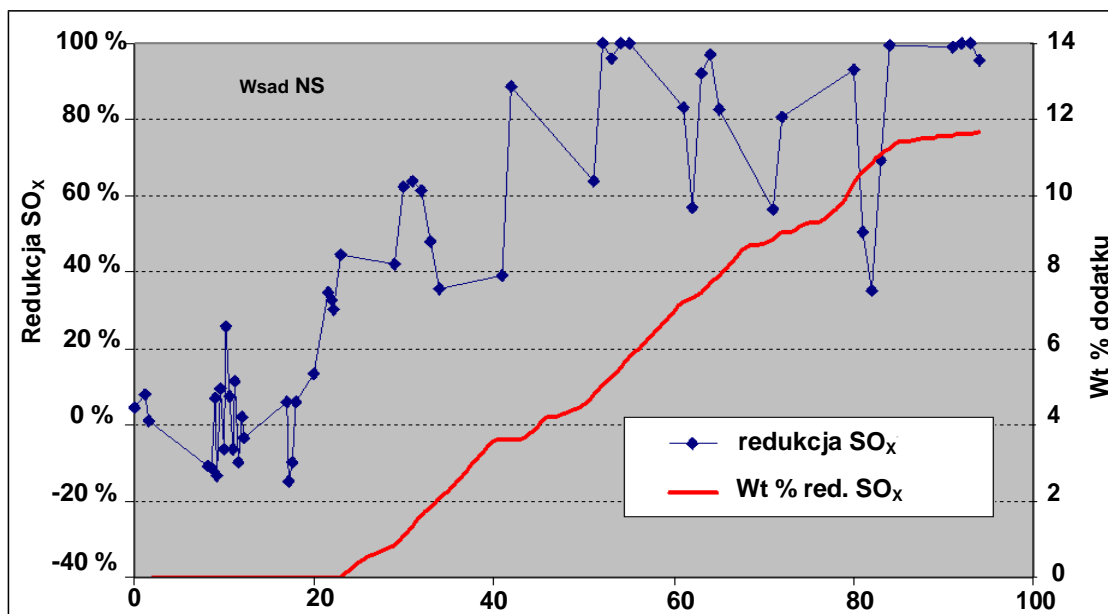
Rys. 4.20 i Rys. 4.21 poniżej dotyczą jednostki FCC w trybie pełnego spalania, działającej w niekorzystnych warunkach z powodu bardzo niskiego wskaźnika wymiany zasobów (dodawanie dzienne rzędu 0,5% zasobów jednostki), z uwzględnieniem średnich wzrostów i temperatur w regeneratorsze rzędu $508 \text{ }^\circ\text{C}$ i $673 \text{ }^\circ\text{C}$. Dwa zbiory danych przedstawiają wyniki uzyskane dla wysokiej (1,6 %) oraz niskiej (0,5 %) średniej zawartości siarki, dla której wskaźnik usunięcia jest wyższy.

Poniższe wykresy ilustrują profil efektywności dodatków w czasie (wyrażony jako dni na osi X) dla dwóch różnych rodzajów wsadu (o wysokiej i niskiej zawartości siarki).

Ładowanie filtra (prędkość narastania ciśnienia)



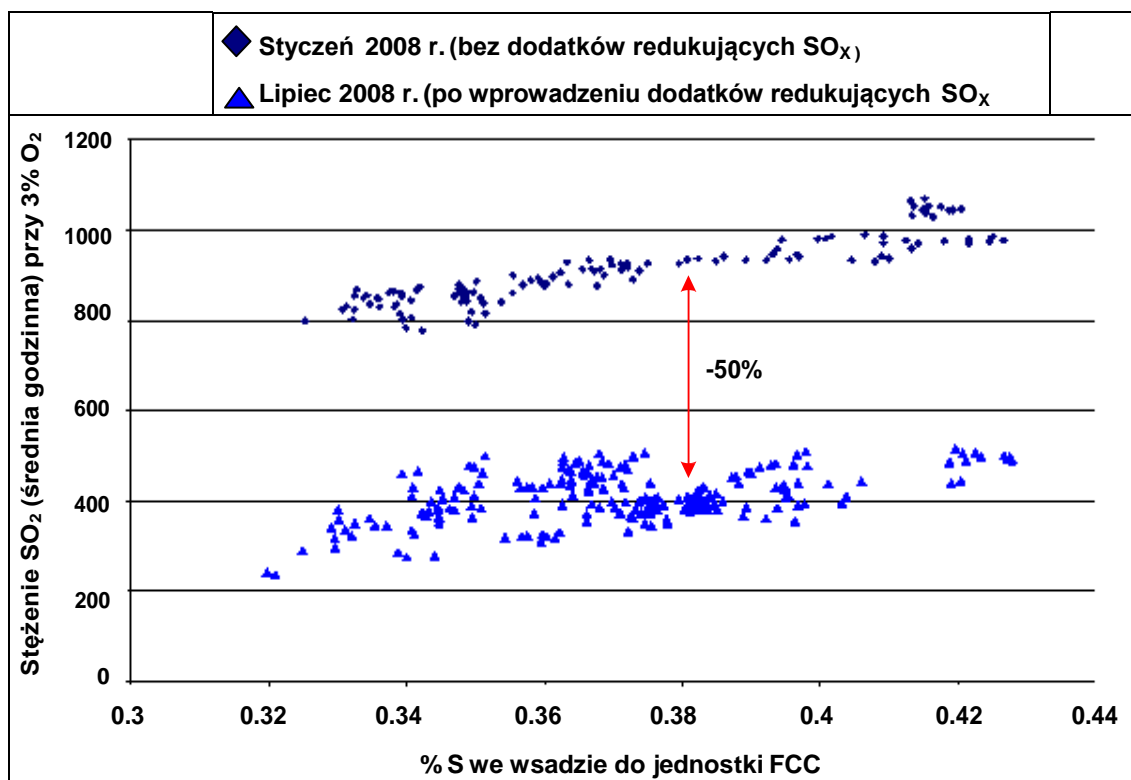
Rys. 4.20: Efektywność dodatków redukujących ilość SO_x dla wsadu do jednostki FCC o zawartości siarki 1,6%



Rys. 4.21: Efektywność dodatków redukujących ilość SO_x dla wsadu do jednostki FCC o zawartości siarki 0,5 %

Wyniki te są spójne z wynikami zaraportowanymi przez rafinerię w Europie, co przedstawia Rys. 4.22, w której osiągnięto 50% redukcję (spadek średniego stężenia z 980 do 450 mg/Nm^3 przy 3 % O_2) od roku 2009 dla jednostki FCC o przepustowości 1,5 Mt/r FCC o wsadzie z zawartością siarki rzędu 0,32 – 0,45 % [Kwestionariusz Nr 15].

Dla jedynie 3% zawartości dodatku zaraportowano uzyskanie 25% redukcji emisji SO_2 i to nawet przy standardowej zawartości siarki we wsadzie rzędu 0,6 – 1,8 % [Kwestionariusz Nr 50]. Potencjał do usuwania SO_x przez nowe dodatki redukujące ilość SO_x określa ilość katalizatora, a nie dzienny wskaźnik dodania. Ilość katalizatora powinna wykazywać rosnącą stabilność.



Rys. 4.22: Spadek emisji SO₂ w jednostce FCC we Francji stosującej dodatki redukujące SO_x

Zastosowanie

Stężenie SO_x na wyjściu uzyskiwane w tej technice zależy w dużym stopniu od stężenia SO_x na wejściu, ilości stosowanego dodatku oraz trybu działania jednostki.

Technika ta jest bardzo wrażliwa na projekt jednostki, zwłaszcza warunki panujące w regeneratorze. Jest najbardziej skuteczna w trybie pełnego spalania, gdzie praktycznie cała siarka w gazie odlotowym jest usuwana, a technikę można zastosować w najbardziej korzystnych warunkach.

Technika ta może mieć jednak niekorzystny wpływ na efektywność jednostki FCC oraz wzrost współczynnika wymiany katalizatora. W przypadku dużych ilości dodatku, system katalizatora może wymagać regeneracji.

Dzięki wysokiej elastyczności, technikę tą można połączyć z innymi procesowymi technikami redukcji i technikami „końca rury”.

- Przy zastosowaniu ze skrubieniem mokrym – od roku 2006 w rafinerii BP w Texas City, gdzie dodatki są stosowane do redukcji zużycia substancji chemicznych (np. sody kaustycznej) i energii (np. pompowanie). Innym przypadkiem jest rafineria bliskowschodnia przetwarzająca 30 000 baryłek dziennie (ok. 2 mln t/r) wsadu zawierającego 100% pozostałości atmosferycznych o wysokiej zawartości siarki (2,7%) w trybie pełnego spalania. W rafinerii zdecydowano się na zastosowanie dodatku w celu wyeliminowania problemów z korozją spowodowanych wysokimi stężeniami SO_x na wejściu do istniejącego skrubera. W rafinerii tej uzyskano 15% redukcję kosztów operacyjnych skrubera, co przekracza koszt dodatku redukującego SO_x, który został w pełni zamortyzowany [26, Kramer i wsp.2009].
- W połączeniu z wysokowydajnymi filtrami, techniki mogą przynieść wysoką efektywność kosztową [30, Sawyer i wsp.2009].
- Zwiększenie elastyczności wyboru jakości wsadu (np. wsad zewnętrzny) lub zmniejszenie intensywności uwodorniania wsadu w górnej części jednostki.

Z drugiej strony, technika ta jest mniej wydajna dla jednostek FCC działających w trybie głębokiego częściowego spalania, przy wysokich temperaturach regeneratora o niskich dziennych współczynnikach zastąpienia (wymiany) lub wymagających bardzo niskich stężeń SO_x na wyjściu. W Ameryce Płn. katalizatory redukujące ilość SO_x są zwykle stosowane ze skrubieniem mokrym w jednostkach FCC rafinerii o przepustowości poniżej 150 000 baryłek /dzień (8 Mt/r).

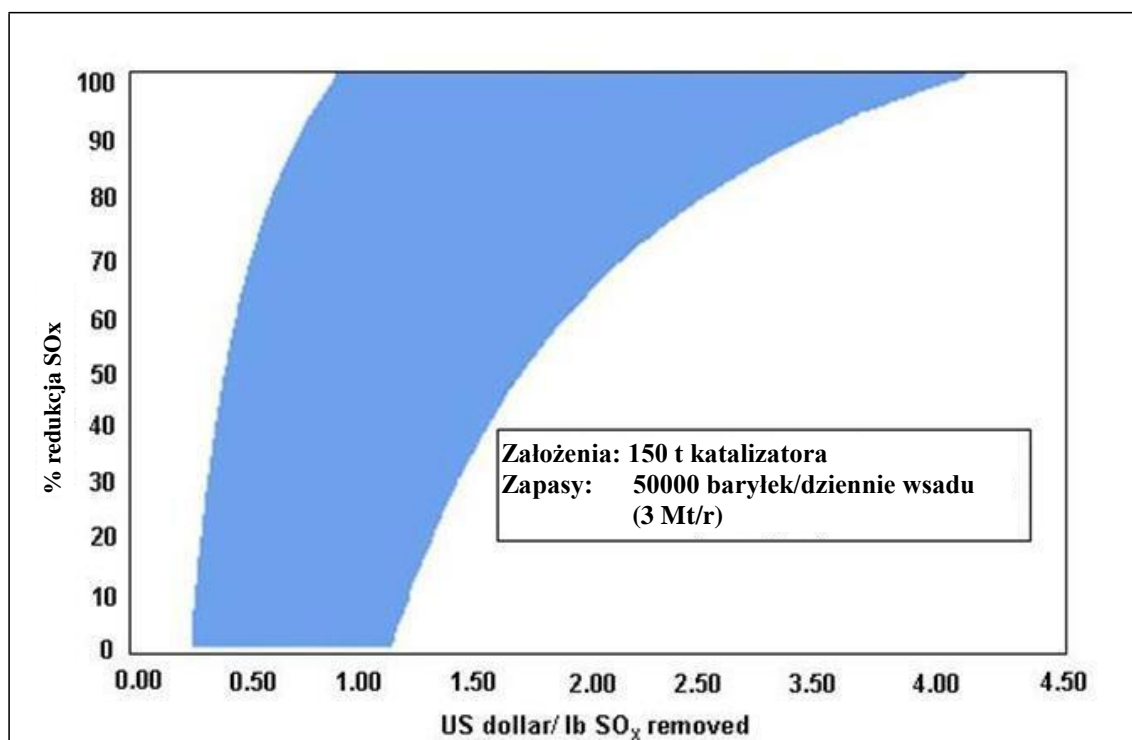
Ekonomika

Brak znacznych kosztów inwestycyjnych: niezbędne są tylko niewielkie wydatki kapitałowe na instalacje dozujące wprowadzające dodatek do systemu katalizatora. Przykładowo, zaraportowane koszty dla rafinerii europejskiej wynoszą 300 000 EUR, w tym koszty fundamentów, budowy, orurowania, zwiększenia przepustowości oraz zezwolenia.

Wydatki operacyjne zależą od jednostki, początkowej emisji SO_2 oraz docelowej wartości SO_2 . Koszt zgłoszony przez rafinerię europejską, dla wielkości wtrysku 264 kg/dziennie i dodatkowej utylizacji odpadów – zużytego katalizatora rzędu 94t/r wynoszą 1,3 mln EUR/r.

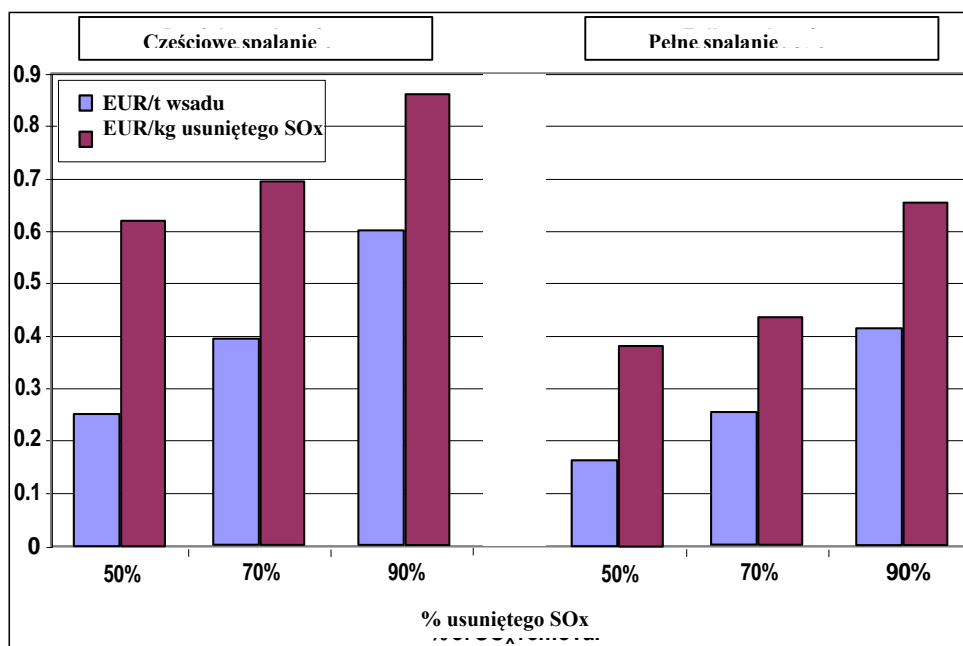
Potencjalne koszty inwestycyjne i operacyjne wdrożenia tej technologii na 2 jednostkach FCC w rafineriach w Kolorado (USA) oszacowano w roku 2005. Dane ekstrapolowane na 2007 przyniosły efekt w postaci 500 USD/t/r z tytułu zaoszczędzonego SO_2 , przy założeniu spadku emisji SO_2 jedynie o 35 – 50 %. [17, Jeavons i Francis 2008]. Dane te są w dużej mierze spójne z kosztami przedstawionymi ostatnio przez inne źródła amerykańskie, również dla roku 2007, zgodnie z którymi koszty uzyskania 25 ppmv przy 0 % O_2 (średnia roczna) oraz 50 ppmv przy 0 % O_2 (7-dniowa średnia krocząca) plasują się w przedziale 500 – 880 USD/t usuniętego SO_2 .

Kolejne szacunki kosztowe przedstawiono na Rys. 4.23, w oparciu o doświadczenia terenowe głównego producenta katalizatorów w rafineriach w USA. Wykres dotyczy jednostki referencyjnej o przepustowości 50 000 baryłek/dzień (ok. 3 mln t/r) i zapasach katalizatora 150 t. Przedział odzwierciedla różnorodność konfiguracji jednostek FCC, różne poziomy SO_x w nieoczyszczonym gazie odlotowym, rodzaje wsadu oraz warunki eksploatacji regeneratora (w tym pełne i częściowe spalanie). [25, Pham i wsp.2009]



Rys. 4.23: Koszty jednostkowe dodatków redukujących ilość SO_x vs. ogólna całkowita redukcja SO_x

Podobne podejście zastosowano dla europejskiego rynku katalizatorów, przedstawiając oszacowania dla trybu pełnego i częściowego spalania. [280, ALBERMARLE 2008]



Rys. 4.24: Ekonomia dodatków usuwających SO_x w jednostkach FCC – ogólny przegląd kosztów

Ponadto, dostępna literatura również przedstawia koszty usuwania uzyskane w badaniach i mające na celu osiągnięcie ultraniskich emisji SO₂, co przedstawia Tabela 4.23 poniżej [30, Sawyer i wsp. 2009].

Tabela 4.23: Koszty eksploatacji i usuwania za pomocą dodatków redukujących SO_x przy wysokim współczynniku wtrysku

	Rafineria A	Rafineria B
Wsp. świeżego wsadu (t/dzień)	2 876	6 847
Świeży wsad (API)	24,9	28,5
Niekontrolowany SO ₂ (ppmv)	178	326
Kontrolowany SO ₂ (ppmv)	10	7
Redukcja SO ₂ (%)	95	98
Koszty usunięcia ⁽¹⁾ (EUR/t SO ₂)	780	940

⁽¹⁾ Odpowiednio 0,51 i 0,61 USD na lb SO₂ (wartość na rok 2009).

Tabela 4.24: Ekonomika dwóch technik redukcji ilości siarki: dodatki i mokry skrubler gazowy – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 6 jednostek FCC

Jedn. bazowa na rok 2006					Dodatki redukujące ilość siarki (SRA)					Mokry skrubler gazowy (WGS)					
					Wydajność 40 %	ACC 7,4 %	Stale OP 4 % TEC/r		Zmienne OP 1000 €/t SO ₂	Wydajność 90 %	ACC 7,4 %	Stale OP 4 % TEC/r		Zmienne OP 0,93 €/tFF	
Jedn.	Wsad obliczeniowy kt/r	Wykorzystanie %	Wsad rzeczywisty kt/r	SO ₂ na wyjściu mg/Nm ³	SO ₂ na wyjściu mg/Nm ³	SO ₂ usunięty (por. do jedn. baz.) t/r	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. baz.) M€	Koszty roczne: J. baz. do SRA k€/r	Efektywność kosztowa: J. baz. do SRA €/t SO ₂	SO ₂ na wyjściu mg/Nm ³	SO ₂ usunięty (por. do jedn. baz.) t/r	Całkowite koszty budowy (por. do jedn. baz.) M€	Koszty roczne: j. baz. do WGS k€/r	Koszty roczne: J. baz. do WSG €/t SO ₂	Efektywność kosztowa: SRA do WSG €/t SO ₂
1	5480	97 %	5319	3134	1880	3334	0,9	3439	1031	313	7502	49,4	10582	1410	1714
2	1591	85 %	1351	3012	1807	814	0,4	863	1061	301	1831	23,5	3940	2152	3024
3	2857	88 %	2506	1504	902	754	0,6	824	1094	150	1695	33,4	6143	3623	5647
4	1999	79 %	1577	1486	892	469	0,5	526	1122	149	1055	27,0	4543	4307	6856
5	1648	99 %	1625	860	516	279	0,4	330	1181	86	629	24,0	4250	6758	11220
6	1927	97 %	1877	362	217	136	0,5	192	1410	36	306	26,4	4756	15543	26850

Źródło: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji tlenków siarki z jednostek FCC.

Przykładowe zakłady

Ponad 60 rafinerii na całym świecie stosuje dodatki do katalizatorów redukujące ilość SO_x , w tym kilka jednostek częściowego spalania w Niemczech, Japonii i Afryce Południowej. Metoda ta ma szerokie zastosowanie na rynku.

Literatura źródłowa

[25, Pham i wsp. 2008], [26, Kramer i wsp. 2009], [30, Sawyer i wsp. 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [57, Roberts i wsp. 2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999], [221, Italy 2000], [228, TWG 2000], [280, ALBERMARLE 2008], [Kwestionariusze nr 15, 27, 49, 50].

4.5.6.2 Skrubing mokry

Opis

Istnieje kilka procesów skrubingu mokrego. Ich krótki opis przedstawiono w Sekcji 4.23.5.4. Rodzaje skrubingu mokrego standardowo stosowane w jednostkach FCC to:

- skrubing mokry nieregeneracyjny na bazie sodu lub magnezu z wykorzystaniem wież z wypełnieniem, wież półkowych, komór natryskowych lub systemów Venturiego;
- systemów łączących konwencjonalne techniki skrubingu z wykorzystaniem procesu regeneracyjnego (np. LABSORBTM firmy BELCO z opatentowanym roztworem zawierającym sodę i kwas fosforowy lub proces CANSOLV z roztworem amin – patrz Sekcja 4.23.5.2.3).

ExxonMobil wdrożył dwa systemy Venturiego do zastosowania w jednostkach FCC:

- Skruber Jet Ejector Venturi (JEV), do strumieni pod niższym ciśnieniem, w których ciecz absorbująca jest natryskiwana na strumień gazu odlotowego na wlocie systemu Venturi przez "gardło". Gaz i ciecz przechodzą przez nie w warunkach silnych turbulencji.
- Skruber High Energy Venturi (HEV), do strumieni pod wyższym ciśnieniem, wykorzystującym energię kinetyczną gazu odlotowego do rozbicia cieczy adsorpcyjnej na krople. Technika ta wymaga większego spadku ciśnienia gazu, ale jest bardziej efektywna dla PM frakcji drobnej w porównaniu ze skrubierami Jet Ejector Venturi, w szczególności dla PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$, i jest zdolny do usuwania PM_2 .

Innym udanym systemem jest Electro-dynamic Venturi (EDV®) opracowany przez BELCO, łączący w sobie techniki stosowane w skrubierach Venturiego z elektrostatycznym odpylaniem. System zawiera wieżę natryskową z systemem wymuszonej kondensacji oraz moduły filtrowania z natryskiem wody oraz separatory kropel. Można go połączyć, tak jak uczyniono to w rafinerii ENI Sannazzaro, z procesem regeneracyjnym LABSORBTM (patrz Sekcja 4.23.4.4), lub z procesem LoTOXTM de NO_x SNERT wykorzystującą wtrysk ozonu (patrz Sekcje 4.5.4.5 i 4.23.3.1).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Nawet jeżeli celem pierwszorzędowym jest usunięcie SO_2 , odpowiednio zaprojektowany proces skrubingu mokrego efektywnie usuwa zarówno SO_2 jak i pyły zawieszone, z uwzględnieniem, że redukcja SO_3 nie jest zwykle tak wysoka, jak SO_2 . Włączając dodatkową wieżę obróbki utleniającą NO do NO_2 , można też skutecznie usuwać NO_x . Tabela 4.25 przedstawia uzyskiwane poziomy emisji dla skrubiera mokrego.

Tabela 4.25: Uzyskiwana wydajność i poziomy emisji dla skrubera mokrego

Parametr	Wydajność (%) ⁽¹⁾	Włot (mg/Nm ³) przy 3 % O ₂	Wylot (mg/Nm ³) przy 3 % O ₂
SO ₂	95 – 99,9	600 – 10000	<60 – 160 ⁽²⁾
PM	85 – 95	350 – 800	<30 – 60 ⁽²⁾
NO _x	Do 70	600	180

Uwaga: Usuwanie PM zależy w dużej mierze od projektu, a spadek ciśnienia w systemie jest wysoce zmienny, Skrubery są mniej skuteczne przy redukcji cząstek > 1 mikrona.
⁽¹⁾ Źródło: [45, Sabo i wsp. 2007]
⁽²⁾ W oparciu o dane z próby ze skrubierów nieregeneracyjnych, zgodnie z Tabelą 4.26.

W przypadku skrubingu regeneracyjnego, główną dodatkową korzyścią jest oczywiście możliwość regeneracji odczynnika adsorbującego SO_x oraz odzysk skoncentrowanych strumieni SO₂, które można przekonwertować i sprzedać/recyklować jako ciekły SO₂, kwas siarkowy lub siarkę pierwiastkową. W nawiązaniu do powyższego, ilość pozostałości stałych odzyskiwanych i eliminowanych jest o wiele niższa. W porównaniu do procesu nieregeneracyjnego, zużycie energii także jest niższe (patrz Dane Operacyjne i Ekonomia poniżej).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W systemach nieregeneracyjnego skrubingu mokrego pojawia się problem z utylizacją szlamów ciekłych oraz wzrostem zużycia energii w rafinerii. Szlamy ciekłe zawierają siarczany (np. Na₂SO₄). Kolejną wadą jest zużycie znacznych ilości kosztownego surowca (np. sody kaustycznej), praktycznie proporcjonalnego do ładunku siarki na wejściu. Zapobieganie tworzeniu się chmury osadów może powodować konieczność ponownego podgrzewania gazów odlotowych.

Skutki wdrożenia systemów regeneracyjnych to odblokowanie przepływu w obiektach przetwarzających H₂S (np. SRU, skrubery aminowe), produkcja innych produktów ubocznych oraz konieczność dostarczania i obróbki surowców.

Dane operacyjne

Skrubery nieregeneracyjne

Tabela 4.26 przedstawia dane dla 7 jednostek FCC działających w USA. Wszystkie z nich to instalacje Venturiego [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Tabela 4.26: Wydajność mokrych skrubierów Venturiego w wybranych jednostkach FCC w USA

Rodzaj	PM na wjeściu	Średnie PM na wjeściu	% redukcji PM	SO ₂ na wjeściu	Średnie SO ₂ na wjeściu	% redukcji SO ₂
Częściowe spalanie z kotłem CO ⁽¹⁾	35 – 60	47	nd.	nd.	nd.	nd.
Częściowe spalanie z kotłem CO ⁽¹⁾	39 – 50	46	nd.	nd.	nd.	nd.
Jednostka pełnego spalania ⁽¹⁾	48 – 109	74	nd.	nd.	nd.	nd.
Jednostka pełnego spalania ⁽¹⁾	nd.	56	nd.	nd.	nd.	nd.
Częściowe spalanie z kotłem CO ⁽¹⁾	43 – 61	56	nd.	nd.	nd.	nd.
Częściowe spalanie z kotłem CO ⁽²⁾	nd.	nd.	nd.	425	61	90 %
Częściowe spalanie z kotłem CO ⁽²⁾	nd.	nd.	93 %	>1800	125 – 160 ⁽³⁾	93 %

(1) Średnia w mg/Nm³ przy 3 % O₂ (gaz suchy), pomiary punktowe.
(2) Średnia dzienna w mg/Nm³ przy 3 % O₂ (gaz suchy), ciągły monitoring emisji z systemu Jet Ejector Venturi (JEV).
(3) Średnia dzienna obliczona z przedziału 95. percentyla pełnego zestawu danych.
nd.: niedostępne

Skrubing regeneracyjny

System skrubingu regeneracyjnego LABSORB™ działa od roku 2004 w rafinerii ENI w Sannazzaro (Pavia, Włochy). Utylizuje cały gaz odlotowy (0,18 mln Nm³/h – 300 °C) z jednostki FCC o przepustowości 5 500 t/d przy stężeniu na wejściu >1 700 mg/Nm³ (3 % O₂). Gaz na wyjściu (208 000 Nm³/h – 67°C) jest uwalniany przy stężeniu 50 – 250 mg/Nm³ (3 % O₂), a skuteczność usuwania SO₂ wydajności >85 % (średnia dzienna). Dodatkowo 250 kg/h stężonego SO₂ jest przesyłane do SRU. Produkcja odpadów ciekłych wynosi 1 t/hr, a odpadów stałych 19 kg/h (w porównaniu do 9 t/h i 1 000 kg/h w przypadku absorpcji konwencjonalnej NaOH dla tej samej przepustowości).

Kolejny system skrubingu regeneracyjnego działa od roku 2006 w rafinerii Valero w Delaware City (Delaware, USA). Zawiera skrubier wstępny, złożone regeneracyjne z absorbentem oparte na aminach a także polerkę kaustyczną. Został zaprojektowany do oczyszczania gazu o przepływie 0,75 mln Nm³/h i osiąga wskaźnik usunięcia SO₂ >97 %. Od momentu instalacji, stale osiąga 1 – 2 ppmv SO₂ przy 0 % O₂ (tj. 3 – 6 mg/Nm³ przy 3 % O₂) [25, Pham i wsp. 2009].

Tabela 4.27 przedstawia dane dotyczące standardowej wydajności skrubiera regeneracyjnego Wellman-Lord.

Tabela 4.27: Standardowa wydajność skrubiera regeneracyjnego Wellmana-Lorda

Technika	Skuteczność redukcji SO ₂ (%)	Stężenie SO ₂ na wejściu (mg/Nm ³) przy 3 % O ₂ 160 – 180 °C	Stężenie SO ₂ na wyjściu (mg/Nm ³) przy 3 % O ₂ 120 °C
Wellmana-Lorda	98	2 000 – 7 000	100 – 700

Więcej informacji i porównanie z innymi technikami znajduje się w Sekcji 4.23.5.4.

Zastosowanie

Skrubery gazu mokrego są ogólnie uznawane za elastyczne i wiarygodne. Codziennymi zmianami w eksploatacji zarządza się od ręki. Skrubery generują niskie spadki ciśnienia i działają w niskich temperaturach. Na ich wydajność mają wpływ problemy z osadami w standardowym pięcioletnim przebiegu: ilość osadów zależy od katalizatora na wlocie oraz ładunku SO₂ w skrubierze, jakości wody uzupełniającej, pH roboczego skrubiera oraz wypłukiwania osadów ze skrubingu. Osady tworzy pył z katalizatora osadzają eliminujące mgły i osady twarde (np. sole wapnia) osadzające się wraz ze wzrostem pH roboczego przy wysokiej skuteczności usuwania SO₂. Skrubery mokre usuwają też część CO₂, co jednak powoduje zmniejszenie efektywności rozpuszczania SO₂. Systemy te, zwłaszcza w przypadku zastosowania systemów Venturiego, są dość niewielkie: wymagają powierzchni od 93 m² do 465 m² dla jednostek FCC o przepustowości od 1,5 do 7,5 Mt/r.

Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 4.23.5.4.

Zastosowanie może być ograniczone w obszarach suchych oraz gdy produkty uboczne z oczyszczania nie mogą zostać ponownie wykorzystane lub zutylizowane. Zastosowanie techniki może wymagać znacznej przestrzeni.

Ekonomika

Tabela 4.28 przedstawia wskaźnikowe koszty instalacji dla różnych zastosowań mokrego skrubiera gazowego z jednostki FCC.

Tabela 4.28: Koszty instalacji dla różnych zastosowań mokrego skrubera gazowego w jednostce FCC

Cel procesu	Wydajność jednostki FCC (Mt/r)	Koszty inwestycyjne (mln EUR)	Koszty eksploatacji (mln EUR/r)
Redukcja SO ₂ i PM	2,4	17 – 40 ⁽¹⁾	3,5 – 4,2 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Odpowiednio, 25 – 60 i 5 – 6 mln USD w 2009 r. Koszty kapitałowe będą znacznie różnić się w zależności od lokalizacji, rodzaju skrubera oraz konieczności modernizacji infrastruktury i obiektów oczyszczalni ścieków.			

Dodatkowe informacje umożliwiające porównanie danych kosztowych w związku z wykorzystaniem dodatków redukujących siarkę oraz mokrego skrubera gazowego zawarto w Tabeli 4.24 w poprzedniej sekcji.

Skrubery nieregeneracyjne

Szacunki kosztowe na rok 2003 dla instalacji nieregeneracyjnego skrubera mokrego w sześciu różnych krajach zawarto w raporcie prognostycznym South Coast Air Quality Management District (Kalifornia, USA) z roku 2009. Koszty inwestycyjne obejmują koszty produkcji i instalacji w obszarze skrubera. Nie obejmują fundamentów, rurociągów zewnętrznych do wlotu skrubera lub orurowania zewnętrznego i urządzeń elektrycznych, co podwyższa ww. koszty o ok. 30 – 50 %. Wyniki oszacowania podano w Tabeli 4.29.

Tabela 4.29: Jednostka FCC – oszacowanie kosztowe różnych mokrych skrubarów nieregeneracyjnych gazu odlotowego

Rafineria	Przepływ gazu odl. (mln Nm ³ /h)	Koszty inwestycyjne (^(*)) (USD mln)	Koszty eksploatacji (USD mln/r)
# 1	0,04 – 0,16	10	0,37
# 2	0,34 – 0,36	13,8	0,56
# 3	0,16	10	0,36
# 4	0,37 – 0,47	15	0,57
# 5	0,20 – 0,23	12,23	0,39
# 6	0,15	9,5	0,32
^(*) Koszty inwestycyjne obejmują koszty projektu, produkcji, dostaw, instalacji systemu, w tym nowego komina, jednostki oczyszczania oraz wewnętrznego orurowania oraz instalacji elektrycznych w obszarze skrubera. Wszystkie koszty wg wartości z roku 2003.			

Przy założeniu 25-letniego okresu eksploatacji skrubera oraz 4% rocznej stopy wzrostu, raport podaje ogólną średnią efektywność kosztową dla 6 rafinerii na poziomie 24 000 USD/t usuniętego SO₂, umożliwiającego uzyskanie stężenia na wyjściu co najmniej 5 ppmv i 90% redukcji.

Skrubery regeneracyjne

Koszt instalacji regeneracyjnego mokrego skrubera gazowego jest zwykle wyższy niż nieregeneracyjnego z uwagi na dodatkową złożoność. Jeden z dostawców sprzętu podaje wskaźnik 2,4. System regeneracyjny ma jednak istotną przewagę w postaci rocznych kosztów eksploatacji; oszczędności na odczynniku adsorbującym zasady i zwrotu kosztów związanych ze sprzedażą produktów ubocznych (np. siarki pierwiastkowej). Roczne koszty eksploatacji systemu regeneracyjnego szacuje się na maks. 35% kosztów systemu nieregeneracyjnego. Bardziej szczegółowe porównanie przedstawia [Tabela 4.30](#).

Tabela 4.30: Porównanie kosztów skrubierów mokrych regeneracyjnych i nieregeneracyjnych stosowanych w jednostkach FCC

Rozkład kosztów w skrubingu mokrym	Koszty systemu regeneracyjnego w porównaniu z nieregeneracyjnym (%)
Koszty kapitałowe	240
Koszty eksploatacji:	
- Energia	35
- Para	10
- Soda kaustyczna	18
- Kwas fosforowy	5
- Woda uzupełniająca	<5 <35
- Woda chłodząca	<5
- Zrzut i oczyszczanie wód	<5
- Utylizacja odpadów stałych	<5
- Operatorzy i konserwatorzy	20

Nawet bardziej korzystne koszty zaraportowano w przypadku jednostki LABSORB w rafinerii ENI Sannazzaro, która przyniosła 40 % oszczędności w całkowitych kosztach eksploatacji w porównaniu z konwencjonalnym skrubieniem mokrym z sodą kaustyczną, w tym 95% oszczędności na uzupełniającym roztworze absorbującym oraz 25% na zużyciu energii.

Podstawa wdrożenia

Redukcja tlenków siarki i PM z gazu odlotowego.

Przykładowe zakłady

Technika ta jest powszechnie stosowana w jednostkach FCC w USA. System Wellman-Lord jest z sukcesem stosowany w elektrowniach. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 4.23.5.4.

Literatura źródłowa

[25, Pham i wsp. 2009], [30, Sawyer i wsp. 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [45, Sabo i wsp. 2007], [151, Sema, Sofres 1991], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [208, Confuorto 2000].

4.5.6.3 Skrubery suche i półsuche

Opis

Istnieją 2 techniki skrubingu: suchy i półsuchy. Kluczowym elementem procesu półsuchego jest suszarka rozpyłowa, w której gorący gaz odlotowy ma kontakt z natryskiem kroplowym zawiesiny wapniowej. SO_2 jest absorbowany przez krople, tworząc produkty reakcji suszone na drobny pył przez gorący gaz odlotowy. Oba procesy wymagają systemów pochłaniania pyłów w dole instalacji, np. elektrofiltra lub filtru workowego. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 4.23.5.4.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja SO_2 w gazie odlotowym. Wydajność każdego procesu wynosi 90% eliminacji siarki w procesie półsuchym i ok. 50% w procesie suchym. Wydajność procesu suchego na poziomie 50% uzyskuje się stosując wapno we względnie wysokich temperaturach (ok. 400 °C), gdy $\text{Ca/S}=1$, lub 130 – 140 °C, gdy $\text{Ca/S}=2$. Współczynnik Ca/S ma tu kluczowe znaczenie. Przy substancji reagującej w rodzaju NaHCO_3 wskaźnik redukcji byłby wyższy. Oczyszczanie z użyciem wapna można prowadzić w t. 900 °C w reaktorze na tyle dużym, aby zapewnić odpowiedni czas rezydencji. Redukcja w tym przypadku wynosi 80 % przy $\text{Ca/S}=2,1$ i 90 % przy $\text{Ca/S}=3$.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Osadzanie się odpadów stałych pojawia się w przypadkach, gdy produkty reakcji nie spełniają wymogów jakości konsumentów. Inne wady obejmują:

- wysokie spadki ciśnienia w filtrach workowych, jeśli stosowane;
- zwiększony ładunek pyłu w strumieniu gazu; konieczność eliminacji;
- trudności z uzyskaniem równowagi wodno-ciepłej (wyłącznie suszarki rozpyłowe);
- potencjalnie istotne spadki ciśnienia w filtrach workowych instalacji wychwytu pyłu;
- powstawanie odpadów stałych: 1 t zredukowanego SO₂ przekłada się na ok. 3,5 t wytworzonych odpadów stałych;
- skrubery suche i półsuche produkują mieszanekę CaSO₃, CaSO₄, popiołu lotnego i wapna.

Dane operacyjne

Systemy te są ogólnie wrażliwe na inne zanieczyszczenia, takie jak PM, sole, tritlenek siarki, itp.

Zastosowanie

Działanie w niskiej temperaturze. Generowane odpady mogą być trudne do ponownego wykorzystania (brak rynku dla gipsu) i składowania.

Ekonomika

Proces suchy jest względnie niskokosztowym rozwiązaniem. Surowce do procesów są tanie. Koszty kapitałowe i eksploatacyjne są zwykle niższe, niż przy skrubingu mokrym. Koszty inwestycyjne wynoszą ok. 15 – 20 mln EUR, a eksploatacyjne ok. 2 – 3 mln EUR/r (koszt wapna + składowania odpadów).

Literatura źródłowa

[163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [200, Gilbert 2000], [221, Italy 2000].

4.5.6.4 Skrubing wodą morską

Opis

Skrubing wodą morską wykorzystuje naturalną zasadowość wody morskiej do usuwania SO₂. Dodatkowe informacje przedstawia Sekcja 4.23.5.4.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Odzysk SO₂ może sięgnąć 99%. W celu zmniejszenia emisji PM do wód morskich, przed oczyszczeniem gazu odlotowego w skruberze wody morskiej należy zastosować technikę redukcji PM. Skrubing wodą morską przenosi emisje siarki z powietrza w postaci SO₂ do morza w postaci SO₄ i jednocześnie zmniejsza oddziaływanie siarki na środowisko.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

PM zawierające metale (np. V, Ni, Sb) oraz inne zanieczyszczenia z gazu odlotowego są przenoszone do wód morskich. Zawartość siarki w odciekowej wodzie morskiej z procesu wzrasta jedynie o ok. 3 %. Instalacje do pompowania wody morskiej i kompresji zwiększają zużycie prądu w rafinerii.

Dane operacyjne

System wymaga energii elektrycznej (pompy wody morskiej, wiatraki dotleniające i gazu odlotowego) oraz wody morskiej. Przepływ wody wymaganej do oczyszczenia strumienia mieszanego gazu odlotowego z jednostki RCC (z kotłem CO) oraz SRU o przepływie 497 t/h wynosi 5 000 m³/h w rafinerii Statoil w Mongstad (Norwegia). Temperatura na wyjściu ze skrubera wody morskiej musi wynosić 25 °C. Woda morska jest następnie mieszana z wodą chłodzącą, a wynikowa temperatura wynosi 15 °C.

W rafinerii w Mongstad, emisje SO_x w gazie odlotowym z jednostki RCC (310 kg/h) i SRU (521 kg/h) zmniejszono do 31 kg/h (redukcja >96 %) (roczna średnia efektywności na rok 2008).

Możliwe jest wykorzystanie zużytej wody chłodzącej, gdy woda morska jest stosowana jako chłodząca. Zapotrzebowanie na wodę morską wynosi ok. 30 m³/h na oczyszczenie 1 000 Nm³/h gazu odlotowego o stężeniu SO_x od 3 000 do 4 000 mg/Nm³. Szczególną uwagę należy zwrócić na minimalizację korozji i związanych z tym kosztów utrzymania.

Zastosowanie

Wykonalność zastosowania skrubingu wodą morską zależy od specyfiki rafinerii. Proces wymaga dostępu do dużej ilości wód morskich po konkurencyjnych cenach oraz intensywnej cyrkulacji wody morskiej w obszarze wlotu i wylotu. Ma ona pełne zastosowanie do paliw o zawartości siarki do 1,5%. System należy zainstalować po technice usuwania PM, tak aby maksymalnie zminimalizować zanieczyszczenie środowiska morskiego pyłami (zawierającymi metale).

Ekonomika

Roczne koszty skrubingu wodą morską zależą od wielkości oraz ilości SO_x na wejściu/wyjściu. Koszt jest porównywalny do kosztu skrubierów mokrych. Typowe koszty inwestycyjne są rzędu 60 EUR/ kW netto produktu z elektrowni. Głównym kosztem eksploatacji jest energia elektryczna niezbędna do działania techniki.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji SO_2 .

Przykładowe zakłady

System zastosowano w niektórych elektrowniach na całym świecie (np. Norwegia). Odnotowano również jedno skuteczne zastosowanie komercyjne do oczyszczania gazu odlotowego w jednostce RFCC (po filtracji z użyciem ESP) rafinerii Statoil w Mongstad (Norwegia).

Literatura źródłowa

[212, Power 2000]

4.5.7 Wydajność technik redukcji i zmienność emisji w jednostkach FCC

Tabela 4.31 przedstawia wartości emisji wyrażone jako minimalne i maksymalne stężenia miesięczne (3 % O_2) uzyskane z pomiarów ciągłych dla różnych jednostek FCC w Europie dla PM, SO_2 oraz NO_x oraz warunki eksploatacji lub techniki stosowane obecnie w tych jednostkach. [145, TWG CONCAWE 2012]

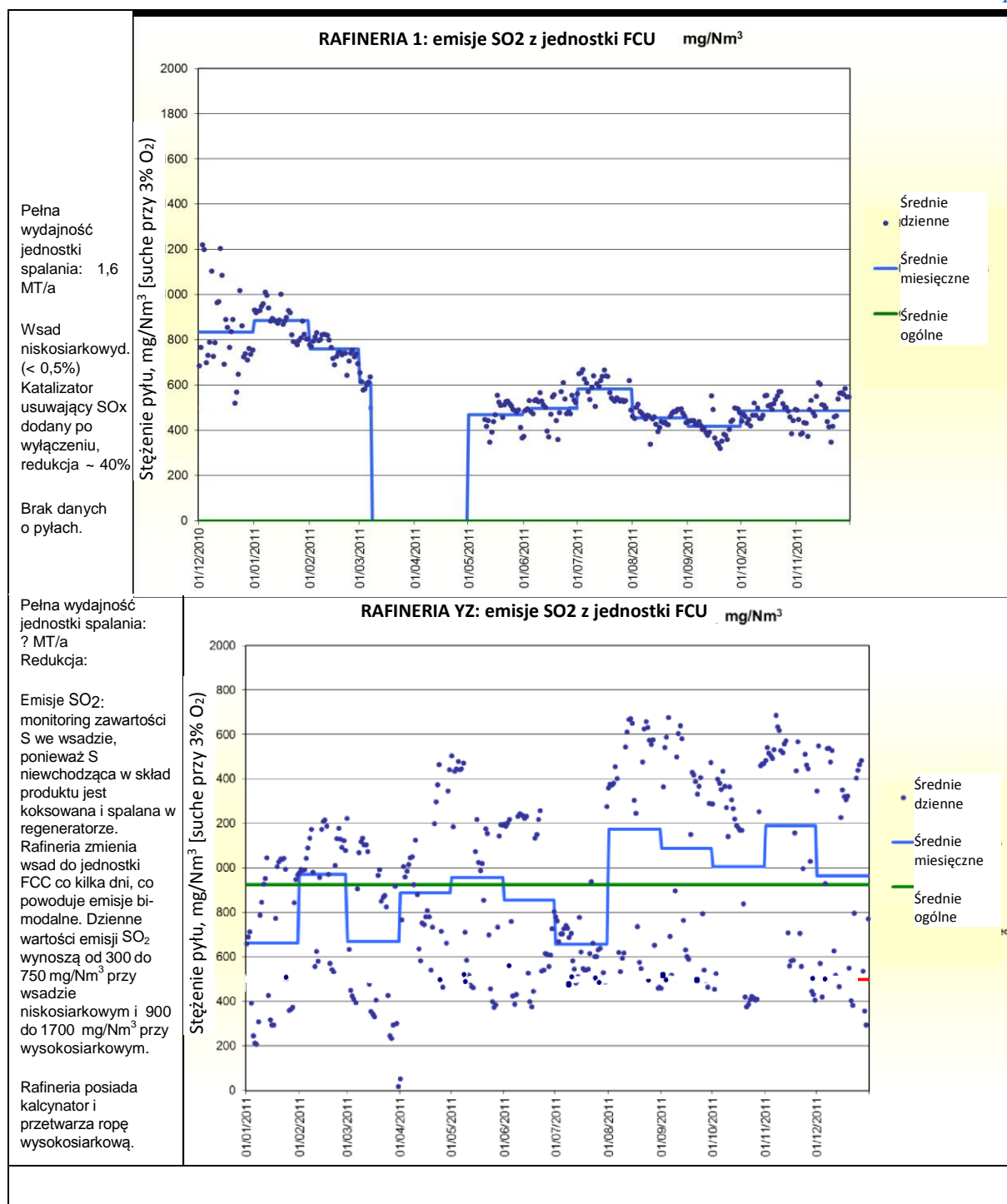
Przykłady dziennego zróżnicowania emisji pyłu, SO_2 i NO_x do powietrza przedstawiono na Rys. 4.25, Rys. 4.26, Rys. 4.27 and Rys. 4.28.

Wg badania przeprowadzonego w roku 2012 na 12 z 14 obiektów działających we Włoszech, trendy emisji zmieniają się w zależności od rafinerii i zakładu. Zgodnie z informacjami zamieszczonymi w badaniu, emisje do powietrza z jednostek FCC zależą od właściwości technicznych i konstrukcyjnych, głównie związanych z konfiguracją procesu krakingu produktów ciężkich, charakteryzującego się odmienną jakością wsadu i jego pochodzenia (z innych jednostek rafineryjnych lub z importu). W związku z tym obserwuje się dużą zmienność emisji SO_2 i NO_x w ciągu dnia. [278, TWG-IT 2012]

Tabela 4.31: Techniki redukcji i zaraportowane dane dotyczące wydajności dla próby jednostek FCC w Europie

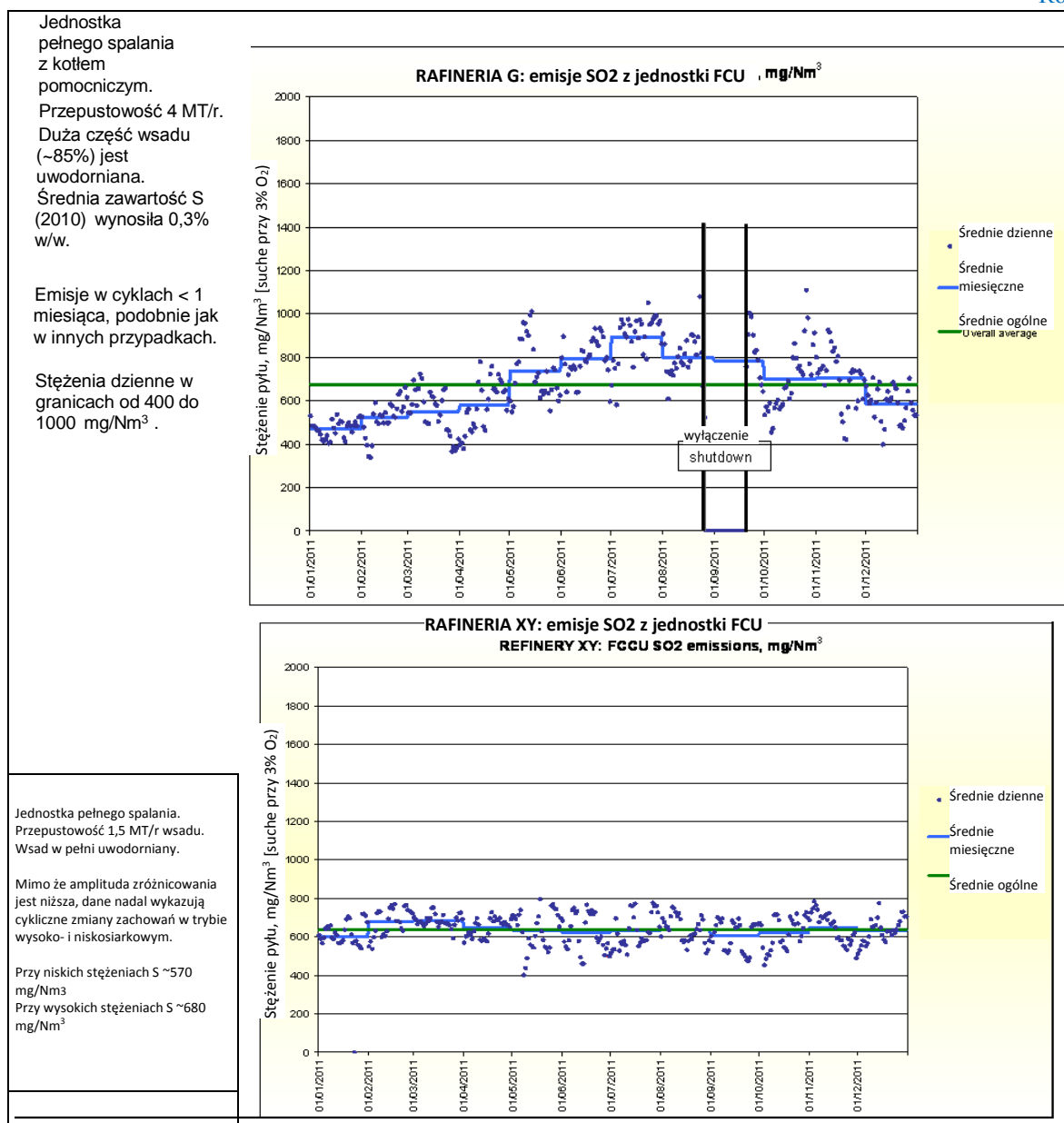
Rafineria	Pył			SO ₂			NO _x		
	Mies. min. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Mies. maks. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Technika	Mies. min. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Mies. maks. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Technika	Mies. min. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Mies. maks. mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Technika
J	27	47	Cyklony wtórne, 4-etapowy ESP i wtrysk amoniaku						
E	11	21	TSS + 4-półowy ESP. Amoniak wtryskiwany w razie potrzeby; stosowanie okresowe.						
G	15	27	TSS + 4-półowy ESP	450	900	HT (80 %) wsadu + średnia zawartość S 0,3 %	120	175	HT (80 %), aktywator -NO _x CO. Wpływ HT na NO _x niezbadany
XY	18	38	3-półowy ESP z wtryskiem amoniaku	600	650	Zróżnicowany wsad, średnie uwodornianie pozostałości HT 26 %	80	395	Zróżnicowany wsad, średnie uwodornianie pozostałości HT 26 %
L	26	40	3-półowy ESP z wtryskiem amoniaku (30 mg/Nm ³ NH ₃)						
S	38	55	TSS + 3-półowy ESP. Bez wtrysku amoniaku						
ZA	65	81	TSS						
H	62	85	Cyklony wtórne, cykliczne (co 4 godz.) wydmuchiwanie sadzy. Próby punktowe dają wynik 66 mg/Nm ³ przy nieprzezroczystości 85%				650	830	
U	60	90	Odpylacze trzyetapowe	380	700	Częściowe uwodornianie wsadu	220	590	Dodatek DeNO _x
V	65	103	TSS	692	2 485	Częściowe uwodornianie wsadu	176	522	Dodatek DeNO _x . Ilość NO _x wyższa (490) na miesiąc przed rozruchem
X	110	130	TSS	350	750	Uwodornianie wsadu	180	300	Uwodornianie wsadu
Z	120	130	TSS (ograniczony zestaw danych)						
N	60	155	TSS	750	1 400	Hydrorafinacja wsadu	280	700	Dodatek antymonowy do kontroli skutków ubocznych depozycji Ni na katalizatorze
YZ			TSS + ESP – 3-etapowy (brak danych)	650	1 200		60	130	Nieznana
1				410	590	Wsad niskosiarkowy i dodatek redukujący ilość S (przed dodaniem 900)			
2				800	1 200	Zawartość S we wsadzie < 1 %			
D				6	23	Wsad w pełni uwodorniany do 0,03 % S	100	150	Wsad w pełni uwodorniany do 0,03 % S. Miesięczna ilość NO _x na poz. 40 mg/Nm ³ co wydaje się nietypowe.

Źródło: [145, TWG CONCAWE 2012]

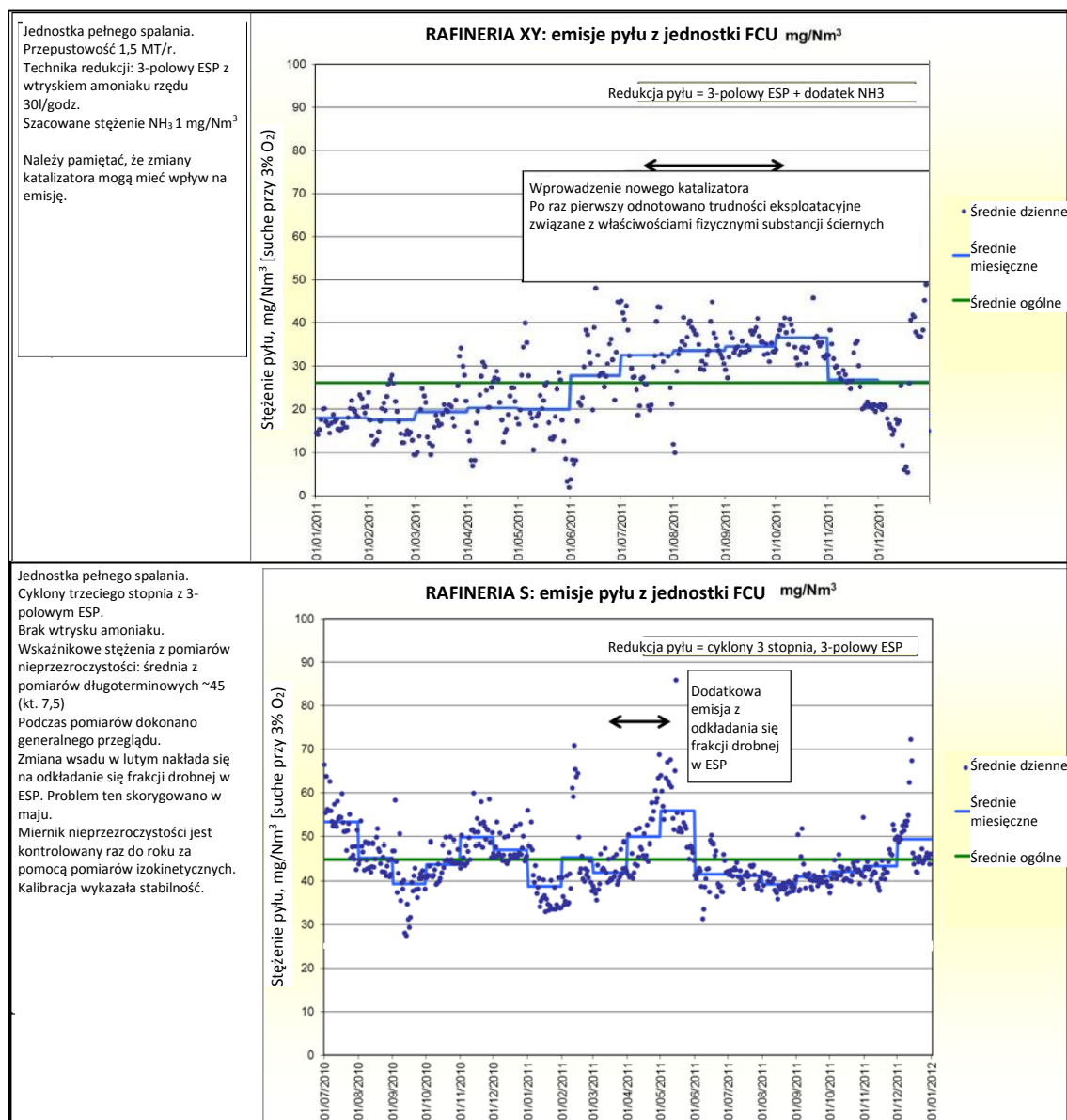


Rys. 4.25: Dzielne zróżnicowanie emisji SO₂ z jednostek FCC: Przykład z obiektu 1 i YZ

Wykresy przedstawione na [Rys. 4.25](#) i [Rys. 4.26](#) ilustrują przykłady dzielnego zróżnicowania emisji SO₂ zareportowanych dla różnych jednostek FCC w Europie wraz z informacjami kontekstowymi.

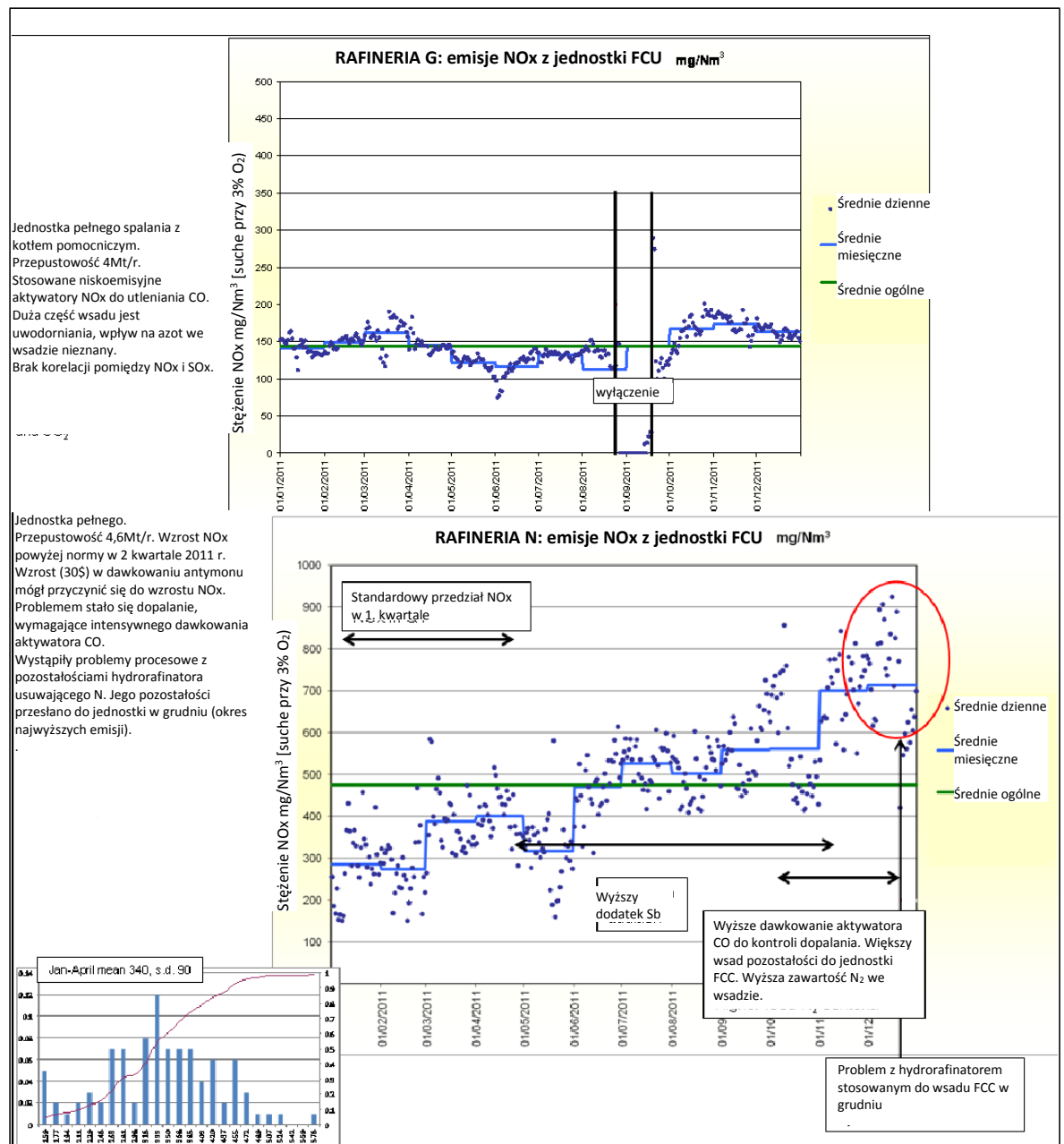


Rys. 4.26: Dienne zróżnicowanie emisji SO₂ z jednostek FCC: Rafinerie G i XY



Rys. 4.27: Dienne zróżnicowanie emisji pyłu z jednostek FCC: przykłady rafinerii XY i S

Wykresy przedstawione na [Rys. 4.27](#) przedstawiają przykłady dziennego zróżnicowania emisji pyłu z monitoringu ciągłego w dwóch jednostkach FCC w Europie.



Rys. 4.28: Dienne zróżnicowanie emisji NO_x z jednostek FCC: przykład rafinerii G i N

Wykresy przedstawione na Rys. 4.28 ilustrują przykłady dziennego zróżnicowania emisji NO_x z monitoringu ciągłego dwóch jednostek FCC w Europie.

4.5.8 Techniki gospodarki odpadami

Patrząc poprzednie sekcje dotyczące wyboru katalizatora, kontroli emisji PM oraz gospodarki produktami i osadami ze zbiorników przyczyniające się do zmniejszenia ilości wytwarzanych odpadów.

4.6 Reforming katalityczny

Pierwsze dwie techniki są technikami zintegrowanymi z procesem, natomiast pozostałe są technikami zapobiegania lub kontroli emisji z procesu reformingu katalitycznego.

4.6.1 Redukcja oraz/lub zastąpienia aktywatora katalizatora (prekursor chloru)

Opis

Podczas regeneracji katalizatora, do jego skutecznego działania niezbędny jest chlor organiczny: dzięki iniekcji chloru przywraca się prawidłową równowagę chloru w katalizatorze oraz zapewnia prawidłową dyspersję metali. Początkowo do regeneracji stosowano substancje zubożające warstwę ozonową (np. tetrachlorek węgla). Zgodnie z Rozporządzeniem (WE) NR 2037/2000 Parlamentu Europejskiego I Rady, z dnia 29 czerwca 2000 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową, wprowadzanie do obrotu oraz stosowanie takich substancji, w szczególności tetrachloru węgla, jest obecnie zabronione.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Optymalizacja i redukcja zastosowania aktywatorów katalizatorów. Stosowanie zamienników substancji zubożających warstwę ozonową, np. perchloroetyleny.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Z powodu stosowania związków chlorowanych wykryto możliwość emisji dioksyn i furanów podczas regeneracji.

Dane operacyjne

Aktywatory należy przetwarzać w systemach zamkniętych.

Przykładowe zakłady

Większość rafinerii przestawiła się na substancje mniej szkodliwe dla warstwy ozonowej w regeneracji katalizatorów do procesu reformingu.

Literatura źródłowa

[156, MCG 1991].

4.6.2 Oczyszczanie gazu odlotowego z regeneracji

Opis

Gaz odlotowy z procesu regeneracji może zawierać śladowe ilości HCl, Cl₂, CO, SO₂, węglowodorów, dioksyn i furanów. Składowanie i przenoszenie chlorków organicznych stosowanych w regeneracji może prowadzić do emisji. W niektórych projektach gaz odlotowy z regeneracji może być kierowany do złoża adsorpcyjnego przez skrubler lub łączony z systemem splukiwania wodą.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Złoża adsorpcyjne, skrubery wodne lub kaustyczne oraz systemy splukiwania prowadzą do redukcji emisji pierwiastków śladowych w gazie odlotowym z regeneracji i usuwają większość dioksyn i furanów z emisji do powietrza. Z uwagi na hydrofobowość dioksyn i furanów, część pierwiastków może przedostawać się przez systemy oczyszczania.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Jeżeli rafineria zawiera skrubler, strumienie recykulowane i jednokrotnego przepływu z instalacji oczyszczania gazu odlotowego z regeneracji wodą powinno się kierować do oczyszczalni ścieków. Z uwagi na niskie pH takiego strumienia ścieków, przed oczyszczaniem biologicznym. Skrubery mogą przenosić dioksyny z emisji do powietrza do emisji do wód.

Zastosowanie

Metoda w pełni stosowana w nowych jednostkach i zmodernizowanych jednostkach istniejących, z uwzględnieniem ogólnych warunków projektowych instalacji (wpływ na równowagę ciśnień i temperatur, istniejącą konstrukcję, dostępność miejsca, itp.).

Ekonomika

Brak dostępnych danych dla zastosowania.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Literatura źródłowa

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001].

4.6.3 Elektrofiltr w gazie odlotowym z regeneracji**Opis**

Gaz odlotowy z regeneratora zawierający HCl, H₂S, małe ilości frakcji drobnej z katalizatora oraz ilości śladowe Cl₂, SO₂ i dioksyn jest przesyłany do elektrofiltra przed uwolnieniem do atmosfery. Emisje z innych czynności, np. wydmuchiwanie podczas regeneracji lub wymiany katalizatora i czyszczenia mogą być wysyłane do ESP.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zawartości PM w gazie odlotowym z regeneratora.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcja [4.23.4.2.](#)

Dane operacyjne

Brak dostępnych danych dla tego zastosowania. Dane ogólne, patrz Sekcja [4.23.4.2.](#)

Zastosowanie

Emisje z jednostek regeneracji ciągłej wymagają szczególnej uwagi. Brak przykładu ESP stosowanego do ciągłej regeneracji katalizatora.

Ekonomika

Brak dostępnych danych dla tego zastosowania. Dane ogólne, patrz Sekcja [4.23.4.2.](#)

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji PM podczas regeneracji katalizatora.

Literatura źródłowa

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001]

4.6.4 Redukcja emisji PCDD/F z reformingu katalitycznego**Opis**

Odnosząc się do Sekcji [3.6](#) oraz Sekcji [4.6](#) dotyczących reformingu katalitycznego, dioksyny powstają zwykle w trzech rodzajach reformingu (ciągłym, cyklicznym i semi-regeneratywnym) na etapie regeneracji katalizatora.

Reakcja de novo jest reakcją chemiczną, w wyniku której powstają dioksyny i furany. Najlepszymi warunkami do reakcji jest temperatura pomiędzy 200 °C i 450 °C oraz obecność tlenku żelaza z korozji działającego jako katalizator.

Jeżeli gaz odlotowy z regeneratora jest oczyszczany w skruberze wodnym (np. Sekcja 4.6.4), dioksyne są wykrywalne w ściekach ze skrubera, ale nie po przejściu przez oczyszczalnię ścieków, prawdopodobnie z uwagi na efekt rozcieńczenia.

W innych przypadkach, z powodu zastosowania innych technik, np. filtrów ze złożem stałym, następuje łączna redukcja chloru i dioksyn. W niektórych przypadkach do usuwania dioksyn używa się węgla aktywnego. Inne techniki to recyrkulacja gazów odlotowych; nie jest jednak jasne, w jaki sposób ma ona doprowadzić do redukcji emisji dioksyn.

Badanie emisji dioksyn z instalacji reformingu oraz wpływu warunków regeneracji na emisję to dobry sposób na zrozumienie i rozwiązanie tego problemu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wiedza na temat pochodzenia i kontroli emisji dioksyn.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Niektóre dioksyne z gazów z regeneratora mogą być przenoszone do wody przez scrubbing.

Dane operacyjne

Rafineria Preem w Lysekil (SE) zainstalowała system ciągłej regeneracji gazów z pętlą recyklingu w roku 2011. Gaz odlotowy z regeneracji jest zawracany do regeneratora, gdzie wchłaniane są chlorki, chlorowane węglowodory i dioksyne. Przed budową, emisja dioksyn z instalacji reformingu wynosiła 0,323 g TCDD-eq/r. Emisja po wdrożeniu techniki redukcji wynosiła 0,004 5 g TCDD-eq/r (średnio). Uzyskano następującą redukcję dioksyn i innych parametrów:

- dioksyne: 99 %;
- chlorobenzen: 94 %;
- PCB: 93 %;
- chlorki: 83 %.

Podobną technikę, z regeneracją okresową, zastosowano w rafinerii Preem w Gothenburgu. W tym przypadku gazy oczyszczano w skruberze, a wodę filtrowano przez węgiel aktywny.

Zastosowanie

Brak danych.

Ekonomia

Brak danych.

Podstawa wdrożenia

Wiedza na temat powstawania dioksyn w procesie regeneracji katalizatorów.

Przykładowe zakłady

Niektóre rafinerie unijne wprowadziły monitoring emisji dioksyn z instalacji reformingu katalizacyjnego. Techniki takie jak pułapki chlorowe oraz recyrkulacja gazu odlotowego nie są stosowane w reformingu semi-regeneratywnym z powodu użycia systemów płukania. Skuteczne techniki redukcji są stosowane w dwóch rafineriach w Szwecji (patrz par. Dane operacyjne).

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [207, TWG 2001], [268, CieGötaverken Miljö Cie 2012], [269, Axens IFP 2012]

4.7 Procesy koksowania

Pierwsze cztery techniki opisywane w niniejszej Sekcji to procesy koksowania. Podane informacje mają na celu wsparcie oceny efektywności procesów koksowania z punktu widzenia środowiska. Pozostałe techniki dotyczą oczyszczania gazu koksowniczego i stosowania procesu koksowania do niszczenia pozostałości stałych/osadów. Opisano także techniki dotyczące redukcji zanieczyszczeń wytworzonych w procesach koksowania.

4.7.1 Techniki zapobiegające emisji z koksowania opóźnionego

Opis

Opis procesu znajduje się w Sekcji [2.7](#). Poniżej przedstawiono wykaz technik, które można zastosować do zapobiegania emisji z instalacji koksowania opóźnionego.

- Zapobieganie przemieszczaniu się nieskrapających się oparów wytworzonych w procesach koksowania do systemu pochodni poprzez ich transport do jednostki separacji gazu i do sieci gazu odlotowego w rafinerii.
- Przenoszenie ciśnienia z bębnow koksowniczych do zamkniętych systemów wydmuchu, np. chłodni kominowej.
- Techniki kontroli zanieczyszczeń z bębna koksowniczego, w tym transport gazu odlotowego do kompresora gazu instalacji pochodni w celu odzyskania RFG, a nie spalania gazu, oraz przesył skroplonej wody do oczyszczalni.
- Stosowanie wody w instalacji koksowania opóźnionego w sposób opisany w Sekcji [4.7.6](#).
- Stosowanie pary wytworzonej w tym procesie do podgrzewania innych procesów rafineryjnych.
- Lepsza integracja ciepła: proces koksowania opóźnionego charakteryzuje się niskim stopniem integracji ciepła. Ciepło utrzymujące bębny w temperaturze koksowania jest dostarczane przez podgrzewanie wsadu i strumienia recyklowanego materiału w piecu. Pozostałości atmosferyczne oraz/lub próżniowe można podawać bezpośrednio do jednostki koksowania opóźnionego bez schładzania, co zwiększa stopień integracji ciepła pomiędzy różnymi jednostkami i zmniejsza koszty wymienników ciepła.
- Stosowanie gazu koksowniczego. Efektywność energetyczna instalacji koksowniczej można zwiększyć, jeżeli gaz koksowniczy jest spalany w turbinie gazowej w cyklu kombinowanym. Dodatkowe informacje na temat zastosowania RFG w takich jednostkach przedstawiono w Sekcji [4.10](#).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC, odzysk produktów oraz redukcja emisji H₂S przy stosowaniu ww. technik. Techniki te promują również ponowne wykorzystanie wody.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak danych.

Dane operacyjne

Dane operacyjne dotyczące instalacji koksowania opóźnionego można znaleźć w Sekcji [3.7](#).

Zastosowanie

Brak dostępnych danych.

Ekonomika

Standardowa inwestycja w instalację koksowania opóźnionego (wsad – pozostałość próżniowa jednokrotnego przepływu, przepustowość 1 Mt/r, koks paliwowy, w tym odzysk pary) oszacowano na 136 250 – 218 000 USD na t/r w 1998 r..

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji.

Przykładowe zakłady

W Europie stosuje się wiele procesów opóźnionych. Procesy koksowania są częściej stosowane w USA. W roku 2011, na całym świecie funkcjonowało 67 instalacji koksowania opóźnionego.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [148, Irish EPA 1993], [163, FWE 1999], [168, VROM 1999].

4.7.2 Techniki zapobiegania emisji z koksowania fluidalnego**Opis**

Opis procesu znajduje się w Sekcji 2.7. Do Jednostek koksowania fluidalnego mają zastosowanie ogólne techniki redukcji, takie jak ESP (patrz Sekcja 4.23). Inną techniką stosowaną do zapobiegania emisji lub zwiększenia integracji energetycznej w koksowaniu fluidalnym jest stosowanie gazu koksowniczego w turbinie gazowej w cyklu kombinowanym. Dodatkowe informacje o zastosowaniu RFG w jednostkach cyklu kombinowanego znajdują się w Sekcji 4.10.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Współczynniki emisji dla koksowania fluidalnego (jedn. w kg/1 000 l świeżego wsadu) podano w Tabeli 4.32.

Tabela 4.32: Współczynniki emisji dla koksowania fluidalnego

Proces	PM	SO _x (jako SO ₂)	CO	HC	NO _x (jako NO ₂)	Aldehydy	NH ₃
Jednostki koksowania fluidalnego niekontrolowane	1,5	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Koksowanie fluidalne z ESP i kotłem CO	0,0196	nd.	ni.	ni.	nd.	ni.	ni.
ni.: nieistotne nd.: niedostępne							

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak danych.

Dane operacyjne

System działa w warunkach ze złożem fluidalnym.

Zastosowanie

Brak danych.

Ekonomika

Koszty inwestycji (US Gulf Coast 1996): 10 000 – 13 200 USD za m³/d.

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji.

Przykładowe zakłady

Istnieje szereg jednostek koksowania fluidalnego na całym świecie.

Literatura źródłowa

[172, MRI 1997].

4.7.3 Techniki zapobiegania emisji z procesu kalcynacji

Opis

Krótki opis procesu znajduje się w Sekcji 2.7. Do procesu kalcynacji można stosować różne techniki zapobiegania emisji. Techniki uznane za korzystne wymieniono poniżej.

- Piece można zasilać bezpośrednio gazem koksowniczym lub frakcją drobną koksu, odprowadzając materię lotną i spalając ją w piecu.
- Gorący strumień gazu odlotowego z kalcynacji koksu benzynowego w piecach obrotowych zawiera znaczne ilości PM, które, po odzysku ciepła z gazu odlotowego, są oddzielane za pomocą urządzeń filtrujących, np. wysokowydajnych multicyklonów, filtrów workowych i ESP (patrz również Sekcja 4.7.7). Podczas kalcynacji w piecach wielopaleniskowych, techniki redukcji PM nie są stosowane z uwagi na względnie niską emisję gazów odlotowych.
- Niespalony gaz z kalcynatora jest spalany w piecu spopielenia i transportowany przez kocioł na ciepło odpadowe i system gromadzenia pyłu przed uwolnieniem do atmosfery.
- Do kalcynacji gazów odlotowych, w celu zapewnienia skutecznej redukcji NO_x, można zastosować technikę SCR (opisaną w Sekcji 4.10.4.6) i SNCR (opisaną w Sekcji 4.10.4.7).
- Koks po kalcynacji jest zrzucany do chłodni obrotowej, gdzie jest chłodzony przez bezpośredni wtrysk wody. Gazy odlotowe z chłodni są przesyłane do oczyszczania przez multicyklony i skruber mokry.
- Zgromadzoną frakcją drobną z technik redukcji pyłów przekazuje się do zbiornika z filtrami powietrza wylotowego. Zebrana frakcja drobna z cyklonów może zostać recyklowana na produkt, wykorzystana w rafinerii lub sprzedana jako produkt.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niektóre ww. techniki zwiększają integrację ciepła w instalacji kalcynacji, zmniejszając zużycie paliwa w rafinerii. Inne zmniejszają ilość PM emitowanych do powietrza, ponownie wykorzystując frakcję drobną koksu wytworzoną w procesie kalcynacji. Wartości emisji dla zakładów produkcji koksu benzynowego w trybie ciągłym przedstawiono w Tabeli 4.33. Wartości te można uzyskać stosując techniki, o których mowa powyżej.

Tabela 4.33: Wartości emisji dla produkcji koksu benzynowego (kalcynacja koksu zielonego)

Emitowany związek	Wartości dla trybu ciągłego (wartości emisji jako średnie półgodzinne w mg/Nm ³ przy 3 % O ₂ , o ile nie określono inaczej)
Emisja PM (pyłów)	20 – 60 (w emisji z kotła - dziennie – bez korekty O ₂) 40 – 150 (w emisji z kotła/chłodnicy łącznie - dziennie – bez korekty O ₂)
Elementy PM (pyłu): Ni, V i ich związki (wyrażone jako całkowity Ni i V)	3 - 15
NO _x (jako NO ₂)	450 – 875 (bez techniki redukcji NO _x) (bez techniki redukcji SO ₂)
SO _x (jako SO ₂)	1 100 – 2 300 ⁽¹⁾ 300 – 700 ⁽²⁾
CO	100
HC (wyrażony jako węgiel całkowity) (1) Jako średnia dzienna. (2) Jako średnia dzienna dla koksu niskosiarkowego.	20

Biorąc pod uwagę dodatkowe, oszczędzające energię urządzenia oraz przedział temperaturowy, przy zastosowaniu SCR lub SNCR można uzyskać dodatkową znaczną redukcję NO_x.

Brak przykładów użycia technik SCR do instalacji kalcynacji w UE.

Dane operacyjne

Dane operacyjne dotyczące kalcynatorów koksu benzynowego znajdują się w Sekcjach 2.7 i 3.7.

Prędkość przepływu gazu odlotowego z kalcynatora (3 % O₂, gaz suchy) wynoszą pomiędzy 1,8 Nm³ i 3 Nm³ na tonę wsadu (prędkość podawania wsadu mokrego do kalcynatora). Różnice zależą od rodzaju koksu oraz gazu odlotowego (możliwe połączenie emisji z chłodnicy i kotła).

Dodatkowe dane na temat emisji NO_x, SO_x, oraz pyłu do powietrza z kalcynatora dla niektórych obiektów w Europie (dane z monitoringu) przedstawiono wraz z informacjami o technikach i warunkach eksploatacji w Tabeli 4.34.

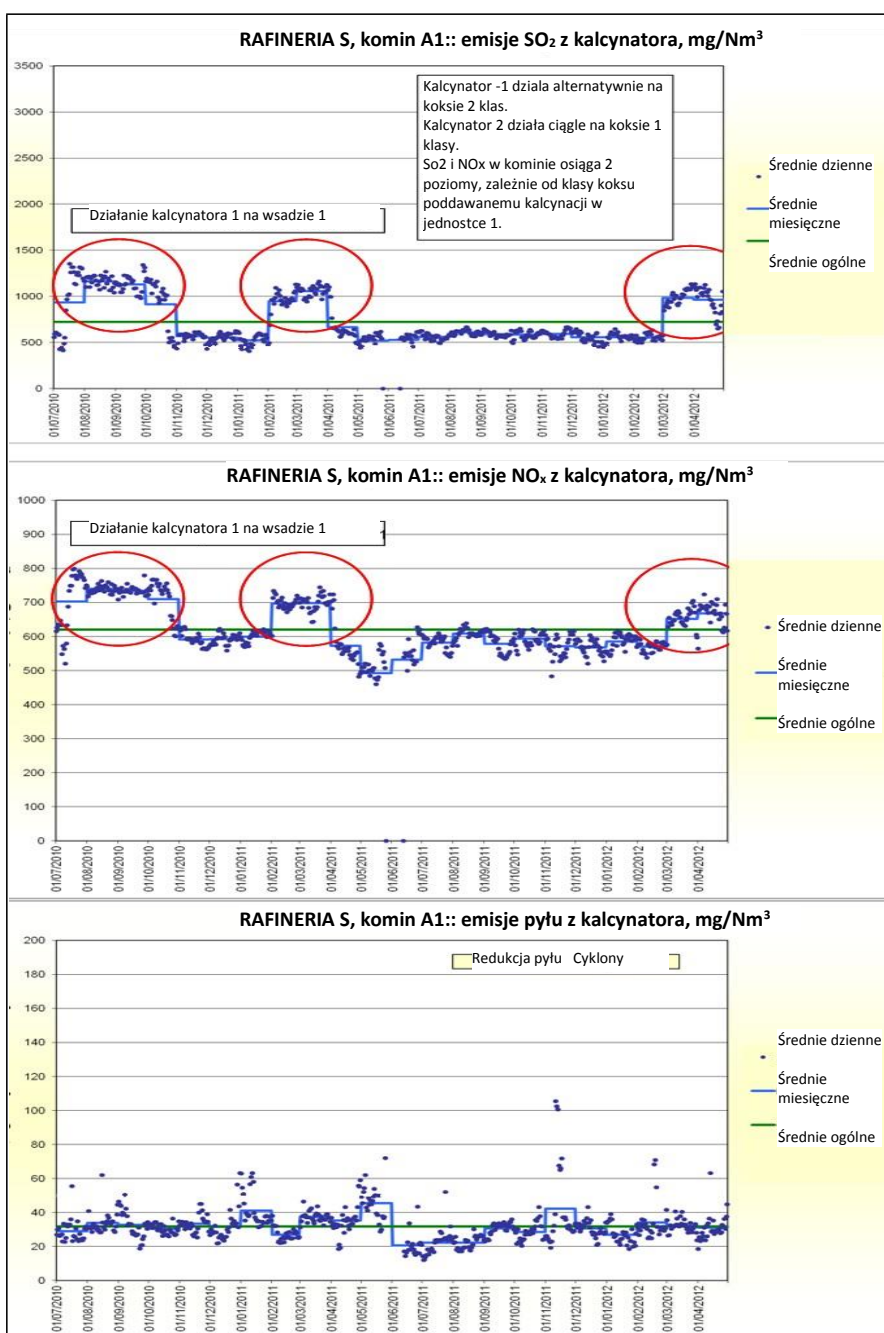
Tabela 4.34: Emisje do powietrza z próby kalcynatorów w rafineriach w Europie

Kod emisji z kalcynatora w rafinerii	Rodzaj kalcynatora	Rodzaj koksu zielonego	Wdrożone techniki	SO ₂		NO _x		Pył	
				Min. miesiąc	Maks. miesiąc	Min. miesiąc	Maks. miesiąc	Min. miesiąc	Maks. miesiąc
SA1 Wspólny dla 2 kalcynatorów	Piec obrotowy	2 różne klasy: anodowy i grafitowy	Cyklony	600	1 200	500	750	28 ⁽¹⁾	62 ⁽¹⁾
SB1	Piec obrotowy	Jedna klasa	Cyklony	1 500	2 200	280	380	55 ⁽¹⁾	152 ⁽¹⁾
G	Palenisko obrotowe (płytkowe)	Zaw. siarki: 1,6 %	Cyklony + ESP	2 100	2 500	280	380		<20
K	Piec obrotowy	nd.	Cyklony + ESP	2 000 ⁽²⁾	2 300 ⁽²⁾	370 ⁽²⁾	430 ⁽²⁾		<10

Wszystkie stężenia wyrażone jako mg/Nm³ przy zawartości tlenu 3 %.
 (1) Dla rafinerii S, emisja pyłów skonwertowana z rzeczywistych 8 % O₂.
 (2) Dla rafinerii K, wszystkie wartości skonwertowane z rzeczywistych 7 % O₂.
 Źródło: CONCAWE 2012

Rys. 4.29 przedstawia zmienność emisji do powietrza w perspektywie długoterminowej SO₂, NO_x oraz pyłów z dwóch kalcynatorów ze wspólnym kominem (SA1 w Tabeli 4.34) oraz działających na 2 klasach koksu (o różnej zawartości siarki). Emisje SO₂ i NO_x zależą w dużej mierze od rodzaju koksu, w przeciwieństwie do emisji pyłów (technika redukcji wdrożona wyłącznie dla pyłów).

W odniesieniu do wtórnych technik redukcji NO_x zaraportowano, że 1 rafineria wdrożyła kalcynator wyposażony w technikę SNCR. Wartości dzienne wynoszą poniżej 350 mg/Nm³. [146, TWG DE 2012]



Rys. 4.29: Zmienność emisji do powietrza: przykłady dwóch kalcynatorów (piece obrotowe) ze wspólnym kominem

Zastosowanie

Technika stosowana do koksu wyprodukowanego w instalacji koksowania opóźnionego i fluidalnego.

Zastosowanie technik do redukcji PM łączy się z rodzajem stosowanego kalcynatora: pieca obrotowego lub paleniska obrotowego (płytkowego). Tabela 4.34 pokazuje, że cyklony wielostopniowe są używane najczęściej, oraz że ESP można zainstalować dla obu rodzajów procesów.

Brak przykładów technik redukcji dla SO_x w kalcynatorach w krajach UE.

Brak technik pierwotnych stosowanych do redukcji NO_x w kalcynatorach.

Jeśli chodzi o wtórne techniki redukcji NO_x , jedna rafineria wyposażona w SNCR uzyskuje wartości dzienne $< 350 \text{ mg/Nm}^3$. [146, TWG DE 2012]

Ekonomia

Wstępna, skrócowa ocena modernizacji SCR w dwóch piecach do kalcynacji przyniosła następujące koszty szacunkowe:

- Projekt N°1: koszty kapitałowe 24,24 mln EUR, koszty eksploatacji 0,920 mln EUR/r (2007 r.); szacowana ilość zredukowanych NO_x 601 t/r (7 450 EUR /t dla 15-letniego okresu eksploatacji, stopa 12 %) dla redukcji rzędu 85 %;
- Projekt N°2: koszty kapitałowe 20,8 mln EUR, koszty eksploatacji 0,71 mln EUR/r (2007 r.); szacowana ilość zredukowanych NO_x 563 t/r (6 672 EUR/t dla 15-letniego okresu eksploatacji, stopa 12 %) dla redukcji rzędu 85 %.

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji. Dla niektórych zastosowań, koks zielony wytworzony w instalacji koksowania opóźnionego wymaga kalcynacji przed użyciem lub sprzedażą.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w Europie i na całym świecie. Piece wielopaleniskowe powszechnie stosowane do spalania odpadów. Większość obiektów prowadzących kalcynację koksu korzysta z pieców obrotowych. Ostatnie dwie wybudowane instalacje kalcynacji to piece obrotowe.

Literatura źródłowa

[90, COM 2011], [167, VDI 2000], [174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001], [245, M. H. F. Services 2001], [Kwestionariusz nr 42].

4.7.4 Flexicoking

Opis

Krótki opis procesu produkcji znajduje się w Sekcji 2.7. Wybrane techniki, które można stosować do zapobiegania emisji z flexicokingu, obejmują:

- Proces flexicokingu charakteryzuje się wysokim stopniem integracji ciepła. Jedynym źródłem ciepła w procesie jest gazyfikator, w którym koks jest częściowo utleniany. Pozostałe ciepło w gazie koksowniczym jest odzyskiwane przez produkcję pary. Efektywność energetyczną można zwiększyć spalaniem gazu koksowniczego w turbinie gazowej w jednostce cyklu kombinowanego. Patrz Sekcja 4.10.
- Koks z pieców jest niepotrzebny. W przeciwieństwie do procesu koksowania opóźnionego emisje nie powstają. Nie są również wytwarzane odcieki. Ponadto eliminacja związków siarki z gazu koksowniczego jest bardzo prosta. Ok. 84 – 88 % w/w wsadu węglowodorowego jest odzyskiwana jako węglowodory, a pozostała część przekształcana na CO , CO_2 i H_2O .
- Gaz koksowniczy z grzejnika jest przesyłany przez zestaw cyklonów w cel usunięcia frakcji grubej koksu, a następnie chłodzony parą wysokoprężną i przez podgrzewanie wody zasilającej kocioł. Ok. 75 % frakcji drobnej koksu przechodzącej przez 2 etapy cyklonów grzejnika jest odzyskiwanych w cyklonach trójstopniowych. Prawie cała frakcja drobna koksu przedostająca się przez cyklony trójstopniowe jest oczyszczana w skruberze Venturi. Ścieki ze skrubera Venturiego są oczyszczane parą z zaabsorbowanego siarkowodoru i amoniaku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Korzyści dla środowiska z opisanych technik obejmują:

- wzrost efektywności energetycznej procesu flexicokingu;
- mniejsza ilość wytwarzanych odpadów w porównaniu z koksowaniem opóźnionym;
- zapobiegnięcie emisji PM, siarkowodoru i amoniaku.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak danych.

Dane operacyjne

Dane operacyjne dla flexicokingu można znaleźć w Sekcjach 2.7. i 3.7.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu. Ponieważ produkty flexicokingu są odmienne od produktów z innych procesów koksowania (np. brak produkcji koksu), przy wdrażaniu tej opcji należy uwzględnić wymogi dla produktów rafineryjnych.

Ekonomika

Standardowe koszty inwestycyjne (dla US Gulf Coast 1996): 15 100 – 19 500 USD za m³/d.

Podstawa wdrożenia

Wdrożenie zależy od strategii produkcji obiektu.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w Europie (Holandia, Grecja), USA (Teksas, Kalifornia) oraz innych krajach (Japonia, Wenezuela).

Literatura źródłowa

[183, HP 1998], [209, Pozo 2000].

4.7.5 Stosowanie szlamów olejowych oraz/lub odpadu jako wsadu do instalacji koksowania**Opis**

W rafineriach z instalacją koksowania, szlamy olejowe, osady z oczyszczalni i odpady można niszczyć w instalacji koksowania (opóźnionego, fluidalnego lub flexicokingu). Jeżeli produkowany jest koks, jego jakość powinna być odpowiednia (w kontekście dalszego stosowania jako paliwo w/poza rafinerią lub do innych celów). Szlam olejowy można przesłać do instalacji koksowania, gdzie staje się jednym z produktów rafineryjnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja ilości szlamu oraz/lub odpadów w rafinerii. Rafineria z instalacją koksowniczą jest w stanie znacznie zmniejszyć produkcję szlamu olejowego. Wymogi dotyczące wysokiej jakości koksu mogą jednak ograniczyć takie zastosowanie.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Standardowo, jakość wytwarzanego koksu ulega obniżeniu.

Jeżeli osady z oczyszczalni są stosowane jako wsad do instalacji koksowania, część wody wymaga usunięcia (np. w drodze parowania próżniowego lub wydmuchu). Takie działanie pozwala na maksymalizację ilości pozostałości.

Zastosowanie

Należy zachować równowagę pomiędzy ilością szlamu odpadowego wysyłanego do instalacji koksowania i wymogami jakościowymi koksu. Koksowanie można ulepszyć zwiększając ilość przetwarzanego szlamu.

Ilość wsadu stałego zależy od zawartości substancji stałych w szlamie, zwykle 2 – 10 %. Ładunek przekraczający 40 kg bezolejowych suchych substancji stałych na tonę koksu jest uznawany za typowy.

Ogólnie rzecz ujmując, instalacje koksowania to atrakcyjne miejsce przetwarzania szlamu olejowego, z zastrzeżeniem, że udział szlamu do wsadu jest utrzymywany na poziomie poniżej 1 – 2 %, zależnie od wymaganej jakości koksu oraz funkcjonalności instalacji.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Podstawa wdrożenia

Redukcja produkcji odpadów w rafinerii.

Przykładowe zakłady

Stosowanie szlamu jako wsadu jest, w czasie opracowywania dokumentu (2010 r.), praktykowane w rafineriach, w których nie produkuje się wysokiej jakości koksu.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995].

4.7.6 Stosowanie wody w procesie chłodzenia/obróbki

Opis

Woda stosowana w operacjach chłodzenia/obróbki jest stale recykulowana z upustem do oczyszczalni rafineryjnej. Osadzanie i filtrowanie w filtrze próżniowym umożliwia ponowne wykorzystanie wody, co powoduje powstanie „pętli zamkniętej”. Strumienie ścieków można wykorzystać jako wodę uzupełniającą do splukiwania oraz obróbki wodą. Woda zebrana w kondensatorze oraz woda z odprowadzania z mokrego koksu zielonego powinna być wykorzystywana do płukania bębna koksowniczego lub do wiercenia. Ten rodzaj chłodzenia nie jest stosowany w żadnym innym procesie w rafinerii z powodów środowiskowych. Dodatkowe informacje na temat chłodzenia bezpośredniego (splukiwania) znajdują się w Sekcji 2.8.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycie wody w rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Procesy obróbki i chłodzenia powodują emisję par (częściowo recyklowanych we frakcjonatorze głównym), znaczne straty energii, duże zużycie wody i jej poważne zanieczyszczenie. Odprowadzanie wody z obróbki do odsalacza może powodować zwiększenie ilości substancji stałych w ściekach, tak więc najlepiej jest przechowywać wodę z instalacji koksowania osobno.

Dane operacyjne

Ilość wody uzupełniającej zależy od strat z tytułu parowania, produktów koksowania oraz użycia wody w innych procesach lub odprowadzaniu do oczyszczalni, tj. ok. 10 – 20 m³/h dla jednostki koksowania opóźnionego o przepustowości 10⁶ t/r.

Zastosowanie

W instalacjach koksowania opóźnionego. Ponowne użycie wody podlega ograniczeniom w zakresie jakości koksu.

Podstawa wdrożenia

Ponowne użycie wody jest typowe dla procesu koksowania opóźnionego i wymaga optymalizacji w ramach systemu gospodarki wodnej rafinerii.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów na całym świecie.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.7.7 Przenoszenie i składowanie koksu

Opis

Do redukcji emisji PM, które mogą pojawić się podczas przenoszenia koksu (zielonego i kalcynowanego) nadaje się kilka technik.

- Zakładając, że koks zielony jest mokry, przenoszenie pomiędzy zbiornikiem na wsad i wlotem do kalcynatora nie stanowi problemu. Istnieje możliwość, że fragmenty otworu wlotowego mogą wyschnąć, ale jest to mało prawdopodobne, gdyż koks jest zwykle bardzo mokry i pokryty węglowodorami reszkowymi, które zwiększają lepkość. Można rozważyć budowę osłon wokół otworu wlotowego. Konstrukcję należy zaprojektować z należytą starannością. Całkowite zamknięcie wlotu oraz powiązanych instalacji do przenoszenia to kolejna opcja. Otwory są bardzo duże i takie zamknięcia mogą być bardzo kosztowne. Należy wdrożyć program monitoringu i ocenić, czy taka opcja jest niezbędna lub pożądana.
- Skruszenie koksu w kruszarce z podwójnym wałkiem i transport do zbiornika pośredniego to kolejna technika. Wagony kolejowe są ładowane ze zbiornika pośredniego. Takie podejście pozwala na gromadzenie, filtrowanie i odwodnienie koksu przed składowaniem.
- Inną opcją jest natrysk kalcynowanego koksu cienką warstwą oleju, przylepiającego pył do koksu. Użycie oleju jest ograniczone jego przydatnością do dalszego przetwarzania. Opcja z olejem zmniejsza problemy z rozładunkiem.
- Przykrycie i zmniejszenie ciśnienia na przenośnikach taśmowych.
- Stosowanie systemów zasysania do ekstrakcji lub gromadzenia pyłu.
- Stosowanie zamkniętego systemu gorącego wydmuchu.
- Osłonięcie obszarów załadunku i utrzymanie dodatniego/ujemnego ciśnienia, wydmuch prze filtry workowe. Alternatywnie, systemy ekstrakcji pyłu można włączyć do instalacji załadunku.
- Transport pneumatycznie zebranej frakcji drobnej z cyklonów do zbiornika z filtrami powietrznymi. Systemy gromadzenia pyłu z filtrami workowymi w instalacjach przenoszenia, składowania i ładowania. Zebrany pył zawracany do składowania w systemie zamkniętym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Eliminacja emisji pyłu (zawierającego metale) do powietrza z tej części procesu podczas rutynowych działań i składowania koksu.

Dane operacyjne

Zbiornik składowania działa jako bufor w przebiegu procesu i umożliwia kontrolę załadunku do wagonów kolejowych.

Zastosowanie

Olejowanie koksu (patrz pkt. 3 powyżej) jest czasami stosowany do koksu fluidalnego i kalcynowanego, ale sporadycznie używany w koksowaniu opóźnionym.

Gromadzenie i recykling frakcji drobnej koksu (patrz pkt. 8 powyżej) jest najczęściej stosowany w kalcynatorach, instalacjach koksowania fluidalnego i flexicokingu.

Ekonomika

Zakładane koszty inwestycyjne ok. 30 mln EUR dla standardowej jednostki koksowania o przepustowości 1,5 Mt/r dla systemu składowania.

Podstawa wdrożenia

Redukcja wysypywania się koksu. Jeżeli koks benzynowy jest transportowany bezpośrednio z jednostek do koksowania do wagonów kolejowych, może dojść do przepełnienia wagonów, obniżenia jakości rozsypanego koksu, i zwiększenia ilości substancji stałych w ściekach.

Redukcja emisji PM z systemu składowania instalacji koksowania.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[156, MCG 1991], [167, VDI 2000], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001].

4.7.8 Techniki redukowania emisji do powietrza

Niniejsza Sekcja wskazuje, kiedy można stosować techniki redukcji i opisuje techniki stosowane do redukcji ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza.

4.7.8.1 Redukcja ilości pyłów w procesach koksowania

Opis

Gazy odlotowe i gaz koksowniczy z procesów koksowania zawierają frakcje drobną koksu (w tym metale). Systemy gromadzenia pyłów są stosowane we wszystkich sekcjach procesu koksowania, aby zapewnić oczyszczenie:

- gazu koksowniczego;
- gazu wytwarzanego podczas chłodzenia koksu w kalcynatorze;
- gazów odlotowych ze spopielenia w kalcynatorze, również zawierających frakcję drobną koksu. Gorące gazy odlotowe przechodzą przez kocioł na ciepło odpadowe wyposażony w system gromadzenia pyłów.

Poza technikami redukcji PM stosowanymi w FCC (cyklony lub ESP, Sekcja 4.5.5), w procesach koksowania można stosować też filtry workowe.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągane poziomy emisji PM (wartości oparte o uśredniony monitoring ciągły) z kalcynatorów i chłodni mieszczą się zwykle w przedziale 20 – 150 mg/Nm³ (patrz [Tabela 4.33](#)). Najbardziej efektywne zakłady (np. OMV w Burghausen, DE) osiągają 10 – 20 mg/Nm³ z elektrofiltrami (ESP) [28, Tebert i wsp. 2009].

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcje [4.5.5](#) i [4.23.4](#).

Dane operacyjne

Patrz Sekcje [4.5.5](#) i [4.23.4](#). Zastosowanie ESP do kontroli emisji PM z kalcynatorów koksu benzynowego niesie ze sobą pewne trudności w osiągnięciu dolnego pułapu przedziału emisji. Główną przyczyną jest to, że koks jest bardzo dobrym przewodnikiem, przez co jego powierzchnia trudno się ładuje, co utrudnia wychwycenie pyłów przez ESP.

Zastosowanie

Patrz Sekcje [4.5.5](#) i [4.23.4](#). Wysokowydajne cyklony są łatwiejsze do zastosowania niż ESP.

Ekonomika

Koszty zastosowania filtrów workowych to ok. 5 mln EUR. Cyklony kotła kalcynatora kosztują ok. 225 000 EUR (1999 r.). Dane dla innych rodzajów systemów są niedostępne. Badanie ekonomiczne przeprowadzone w rafinerii w UE w roku 1992 wykazały, że koszty zastosowania ESP w kalcynatorze są wysokie.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji pyłów w kalcynatorze.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w rafineriach w Europie: np. 4 instalacje koksowania w Niemczech i kolejne cztery w Hiszpanii.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995], [249, Balik i wsp. 1991], [221, Italy 2000], [210, Shawcross 2000], [167, VDI 2000], [207, TWG 2001], [28, Tebert i wsp. 2009], [77, REF TWG 2010].

4.7.8.2 Techniki redukcji SO₂**Opis**

Tlenki siarki są emitowane podczas procesów koksowania, zwłaszcza w procesach kalcynacji. Główną opcją redukcji emisji dwutlenku siarki w procesie jest użycie wsadu o jak najniższej zawartości siarki. W praktyce, wsad niskosiarkowy jest używany z powodów jakościowych, ponieważ znaczna ilość siarki pozostaje w produkcie. Opcja ta nie jest zawsze możliwa, co powoduje znaczne ilości emisji SO₂, zwłaszcza podczas kalcynacji. W kontroli emisji tlenków siarki można zastosować te same techniki redukcji, co w jednostkach FCC (patrz Sekcje [4.5.6](#) i [4.23.5.4](#)), za wyjątkiem dodatku katalizatora DeSO_x.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stężenia SO₂ rzędu 25 – 300 mg/Nm³ przy stosowaniu technik, o których mowa w Sekcjach [4.5.6](#) i [4.23.5.4](#).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcje [4.5.6](#) i [4.23.5.4](#).

Dane operacyjne

Brak danych z rafinerii stosujących techniki redukcji SO₂ w kalcynatorze. Inne zastosowania, patrz Sekcje [4.5.6](#) i [4.23.5.4](#).

Zastosowanie

Zwykle stosowana do gazów odlotowych z kalcynatora.

Ekonomia

Patrz Sekcje [4.5.6](#) i [4.23.5.4](#).

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji SO₂.

Przykładowe zakłady

Brak przykładów zastosowania ww. technik oraz powiązanych emisji zareportowanych do TWG.

Literatura źródłowa

[221, Italy 2000] i odniesienia w Sekcji [4.10.6](#).

4.7.8.3 Techniki redukcji NO_x

Opis

Jak stwierdzono w Sekcji 4.7.3, technika SCR (opisana w Sekcji 4.10.4.6) i SNCR (opisana w Sekcji 4.10.4.7) można zastosować do redukcji NO_x z gazów odlotowych z kalcynacji. Ilość przykładów i danych jest jednak bardzo ograniczona.

Dane operacyjne

Brak szczegółowych danych z monitoringu z rafinerii stosujących techniki redukcji NO_x w kalcynatorze.

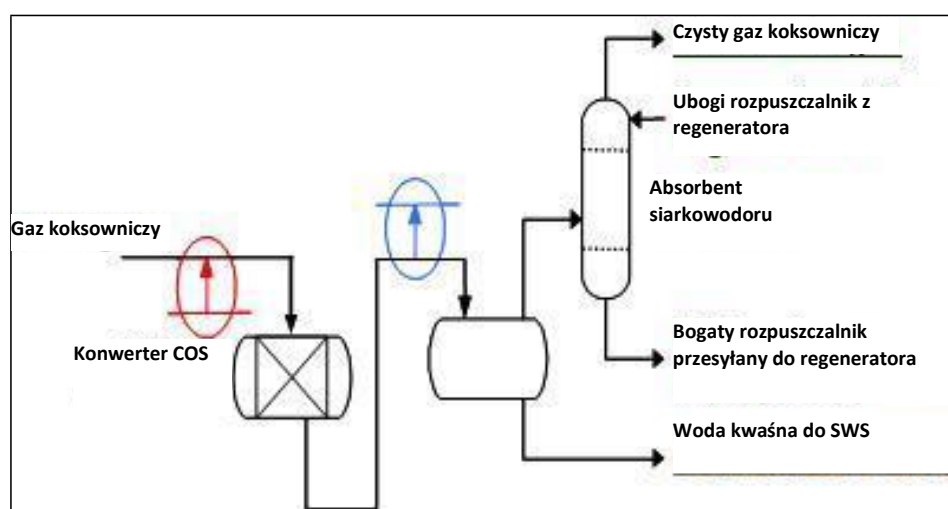
Zastosowanie i przykładowe zakłady

Brak zastosowania techniki SCR na terenie UE. Jedna rafineria z Niemiec raportuje użycie techniki SNCR dla dwóch kalcynatorów.

4.7.8.4 Oczyszczanie gazu koksowniczego

Opis

Po oczyszczeniu gazu koksowniczego z PM i odzyskaniu części ciepła, gaz jest podgrzewany i przepuszczany przez złożo katalizatora w konwerterze COS, gdzie COS jest konwertowany na H₂S. Gaz jest schładzany. Większość wody zostaje skroplona. H₂S jest odzyskiwany z gazu koksowniczego w instalacji oczyszczania aminami w celu odzysku siarki (patrz oczyszczanie aminami RFG w Sekcji 4.23.5.1). Czysty niskosiarkowy gaz koksowniczy może być użyty jako paliwo rafineryjne lub sprzedany jako gaz o niskiej kaloryczności. Rys. 4.30 przedstawia schemat tego procesu.



Rys. 4.30: Oczyszczanie gazu koksowniczego

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji H₂S (w przedziale pokazanym w Tabeli 4.80) i COS.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Większe użycie systemu skrubingu aminami oraz większe zużycie energii przez konwerter COS.

Dane operacyjne

Skrubing aminami, patrz Sekcja 4.23.5.1.

Zastosowanie

Skrubing aminami stosowany do wszystkich rodzajów instalacji koksowania. Konwertery COS stosowane w niektórych jednostkach.

Ekonomika

Dane dotyczące ekonomiki absorpcji H₂S za pomocą amin znajdują się w Sekcji [4.23.5.1](#).

Zastosowanie tej opcji dla istniejących jednostek koksowania jest ograniczone z powodu wysokich kosztów inwestycyjnych i eksploatacji.

Podstawa wdrożenia

Oczyszczanie gazu koksowniczego. Gaz ten jest głównym źródłem gazu rafineryjnego (po usunięciu PM, konwersji COS oraz oczyszczaniu aminami w celu usunięcia H₂S).

Przykładowe zakłady

Systemy te znajdują się w wielu instalacjach koksowania.

Literatura źródłowa

[146, TWG DE 2012], [168, VROM 1999].

4.7.9 Techniki zapobiegania emisjom do wód

Niniejsza Sekcja analizuje sposoby zapobiegania emisjom do wód. Techniki stosowane do końcowego oczyszczania wód z procesu koksowania znajdują się w Sekcji [4.24](#).

4.7.9.1 Oczyszczanie ścieków

W procesach koksowania powstaje woda kwaśna (kondensat pary). W konsekwencji, cała woda z procesu koksowania jest przesyłana do strippera wody kwaśnej (Sekcja [4.24](#)) przed przesłaniem do oczyszczalni.

4.7.9.2 Separacja oleju/frakcji drobnej koksu z wód do obróbki koksu**Opis**

Technika ta obejmuje modernizację zbiornika, w którym gromadzone są oleje/frakcja drobna koksu, za pomocą separatora płytowego zwiększającego skuteczność separacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Frakcja drobna koksu i woda wytworzona w procesie obróbki koksu są wprowadzane do zbiornika posadowionego na powierzchni płaskiej, gdzie substancje stałe i woda są oddzielane grawitacyjnie. Badania rafinerii wskazały, że technika ta zapobiega wprowadzeniu do systemu kanalizacji ponad 25 t frakcji drobnej koksu rocznie z separatora.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Dodatkowy olej/frakcja drobna koksu zebrana przez separator wymagają odpowiedniego oczyszczenia lub eliminacji.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Roczne oszczędności kosztowe związane z większym odzyskiem produktu (koks) i redukcją separacji substancji stałych z oleju/wód wynosi ok. 300 000 EUR (rafineria o przep. 7,5 Mt/r).

Podstawa wdrożenia

Redukcja ilości frakcji drobnej koksu wprowadzanej do systemu kanalizacji, lepsza konserwacja systemu kanalizacji i wyższa jakość ścieków wprowadzanych do oczyszczalni.

Przykładowe zakłady

Brak informacji.

Literatura źródłowa

[249, Balik i wsp. 1991].

4.7.10 Techniki redukcji zanieczyszczenia gleb**4.7.10.1 Kontrola i ponowne wykorzystanie frakcji drobnej koksu****Opis**

Frakcja drobna koksu jest często obecna w pobliżu jednostki koksowania i obszarów składowania koksu. Może być ona gromadzona i recyklowana przed zmyciem do kanalizacji lub odprowadzeniem poza rafinerię przez wiatr. Techniki gromadzenia obejmują zmiatanie na sucho i przesyłanie frakcji stałej do recyklingu lub utylizację jako odpad inny, niż niebezpieczny. Inne techniki obejmują stosowanie kanałów próżniowych w obszarach o wysokim zapyleniu (i węży próżniowych do zbierania ręcznego) i odprowadzaniu do małych zbiorników.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zredukowane zanieczyszczenie gleb pyłami koksu (w tym metalami). Frakcję drobną koksu można ponownie wykorzystać jako paliwo lub sprzedać (np. do produkcji cementu).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Żużycie energii elektrycznej przez kanały/węże próżniowe.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zanieczyszczeń gleb.

Przykładowe zakłady

Techniki stosowane w rafineriach w USA.

Literatura źródłowa

[249, Balik i wsp. 1991].

4.8 Systemy chłodzenia

Następujące kwestie, mające zastosowanie do rafinerii, zostały opisane i poddane analizie w BREF ICS [69, COM 2001]:

- redukcja bezpośredniego zużycia energii,
- redukcja wymogów dotyczących wód,
- redukcja unoszenia,
- redukcja emisji do wód,
- redukcja emisji do powietrza,
- redukcja emisji hałasu,
- redukcja ryzyka wycieków,
- redukcja ryzyk biologicznych.

Opis i analizy obejmują kompleksową dyskusję na temat korzyści systemów dla środowiska, wzajemnych powiązań, danych operacyjnych, zastosowania i ekonomiki. Aby uniknąć powtórzeń, niniejsza Sekcja dotycząca chłodzenia zawiera tylko tematy nieujęte w ICS BREF.

4.8.1 Segregation wód chłodzących i procesowych

Opis

Ponieważ wody procesowe są zwykle bardziej zanieczyszczone od chłodzących, należy zapewnić ich segregację. Można je mieszać tylko wtedy, gdy wody chłodzące wymagają oczyszczania (systemy recyrkulacji), i to jedynie we właściwym momencie (po oczyszczeniu wstępnym wód procesowych).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Segregacja zmniejsza zanieczyszczenie wód chłodzących olejami pochodzącymi z innych wód. Zwiększa odzysk oleju w oczyszczalniach.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak wzajemnych powiązań.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Zastosowanie

Oczyszczalnie, zaprojektowane pierwotnie pod kątem wspólnego oczyszczania wód procesowych i chłodzących, mogą wymagać modyfikacji po wprowadzeniu segregacji, tak aby skutecznie oczyszczać ścieki o mniejszym lub większym stężeniu zanieczyszczeń.

Ekonomika

W przypadku niektórych istniejących instalacji segregacja może być bardzo kosztowna.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniu wód chłodzących wodami procesowymi, zwykle bardziej zanieczyszczonymi, oraz rozcieńczenia wód procesowych przed oczyszczeniem. Niektóre aspekty zanieczyszczenia wód przez systemy chłodzenia zostały omówione w procesach OSPAR i HELCOM (region Morza Północnego i Bałtyckiego).

Literatura źródłowa

[160, Janson 1999]

4.8.2 Chłodzenie powietrzem

Opis

Patrz Sekcja 2.8 i ICS BREF.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Główną zaletą chłodzenia powietrzem jest brak wykorzystania dodatkowych mediów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Chłodzenie powietrzem wytwarza więcej hałasu niż chłodzenie wodą. Hałas wytwarzany przez wentylatory chłodnic wynosi 97 – 105 dB(A) u źródła.

Dane operacyjne

Główną wadą rozwiązania jest konieczność wygospodarowania większej ilości miejsca w porównaniu z chłodnicami wodnymi (5 – 30 m²/MW). Wymaga elektryczności, ale generuje minimalne koszty konserwacji.

Zastosowanie

Instalacje chłodzenia powietrzem mogą być wystarczające do chłodzenia w niektórych sekcjach procesu rafineryjnego. Warunki otoczenia ograniczają uzyskiwane wysokości temperatur. Warunki klimatyczne (klimat gorący lub temp. poniżej 0 °C) zwykle ograniczają użytkowanie. Ponadto, wentylatorów nie można stosować w pobliżu budynków z uwagi na zawirowania powietrza.

Ekonomika

Chłodnice powietrzne mogą być kosztowne. Minimalne koszty utrzymania.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów z rafinerii w UE.

Literatura źródłowa

[69, COM 2001], [169, Bloemkolk i wsp. 1996], [228, TWG 2000].

4.8.3 Zapobieganie wyciekom oleju do wód chłodzących

Opis

Straty oleju na skutek wycieków można zminimalizować poprzez ciągły monitoring powiązany z wykrywaniem przecieków oraz systemem naprawczym (podobnym do systemu referencyjnego dla VOC w Sekcji 3.26.1.3).

Pierwszy etap obejmuje monitoring separatorów wody chłodzącej na obecność akumulacji oleju. W przypadku jego zaobserwowania, konieczne będzie prześledzenie systemu w celu zidentyfikowania źródła wycieku i podjęcie działań naprawczych. Szczegółowe rysunki techniczne systemu i schematy mają tu kluczowe znaczenie. Śledzenie oleju również może przyspieszyć identyfikację wycieku.

Technika ta jest skuteczniejsza i bardziej efektywna przy zainstalowaniu instalacji monitorowania oleju w wodzie w różnych punktach systemu wód chłodzących. Umożliwia to szybkie wykrywanie wycieków i podejmowanie działań naprawczych. Efektywność procedury wymaga wyłączenia wymienników ciepła. Więcej informacji podano w ICS BREF.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja wycieku oleju do wód chłodzących.

Podstawa wdrożenia

Wykrycie i naprawa wycieków olejów do wód chłodzących.

Literatura źródłowa

[169, Bloemkolk i wsp. 1996], [228, TWG 2000].

4.9 Odsalanie

4.9.1 Dobre praktyki odsalania

Opis

Krótki opis odsalaczy znajduje się w Sekcji [2.9](#). Niniejsza sekcja zawiera kilka dobrych projektów instalacji odsalania:

1. odsalacze wielostopniowe i łączne zastosowanie pól AC i DC zapewniających wysoką skuteczność odsalania oraz energooszczędność;
2. recyding w odsalaczach wielostopniowych, części ścieków solankowych z odsalaczy drugiego stopnia do pierwszego stopnia, co minimalizuje ilość zużytej wody myjącej;
3. stosowanie urządzeń mieszających o małej sile tnącej do mieszania wody myjącej z odsalacza i ropy;
4. unikanie turbulencji w zbiornikach odsalaczy przez stosowanie niższego ciśnienia wody.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Większa efektywność instalacji odsalających może zmniejszyć zużycie świeżej wody myjącej. Inną korzyścią jest energooszczędność spowodowana wyższą efektywnością pola elektrycznego.

Dane operacyjne

W procesach dwuetapowych uzyskuje się 95% lub wyższą wydajność (ponad 95% soli/substancji stałych usuniętych z ropy). Ta wysoka skuteczność przynosi korzyści procesowe, ograniczenie korozji w jednostkach górnych oraz niższą dezaktywację katalizatorów, np. przez sól.

Zastosowanie

Odsalanie dwu- lub trzyetapowe jest stosowane w przypadku restrykcyjnych norm dotyczących ilości soli lub w celu zapobiegnięcia zakłóceniom procesu i zapewnienia funkcjonalności (np. gdy pozostałości ciężkie są przetwarzane w procesach konwersji katalitycznej).

Podstawa wdrożenia

Większa efektywność procesów odsalania.

Literatura źródłowa

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000].

4.9.2 Ulepszenie procesu separacji oleju/wody przed odprowadzeniem do oczyszczalni ścieków

Opis

Można zastosować następujące techniki:

- Transfer ścieków z jednostek odsalania do osadnika, gdzie następuje dalsza separacja oleju i wody. Olej można odzyskać bezpośrednio w systemie słopowym.
- Wybór optymalnych sterowników na poziomie interfejsu. Posługując się funkcją ciężaru właściwego i ilości przetworzonej ropy można wybrać najdokładniejsze poziomy czujników dla wypieracza, sondy pojemnościowej lub detektorów fal radiowych. Dokładność kontroli na poziomie interfejsu ma kluczowe znaczenie dla sprawności odsalacza.
- Usprawnienie separacji oleju/wody można uzyskać za pomocą środków “nawilżających”, których celem jest usunięcie oleju z zanieczyszczeń stałych, zwykle odpowiedzialnych za znaczne ilości oleju w wodzie.
- Stosowanie nietoksycznych, biodegradowalnych, niepalnych, demulgowanych środków chemicznych do aktywacji koalescencji kropeł wody.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ww. systemy zwiększają separację oleju/wody, redukują ładunek oleju w oczyszczanych ściekach oraz pozwalają na zawrócenie go do procesu. Redukują również powstawanie szlamu olejowego (patrz Sekcja 4.9.3). Zastosowanie pierwszej techniki pozwala na redukcję oleju przesyłanego do separatorów API o 10 – 20%. Druga technika pozwala na oddzielenie ok. 5 – 10 % ropy z fazy wodnej.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Niektóre z zaproponowanych technik wymagają użycia substancji chemicznych.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Usprawnienie separacji oleju/wody.

Literatura źródłowa

[221, Italy 2000].

4.9.3 Usprawnienie separacji substancji stałych/wody - oleju.**Opis**

Substancje stałe wprowadzane do jednostki destylacji ropy mogą wiązać się z olejem i tworzyć dodatkowe emulsje i szlamy. Ilość substancji stałych usuniętych z jednostki odsalania powinna zatem być jak największa. Celem jest minimalizacja ilości substancji stałych na wyjściu z odsalacza. W tym celu można zastosować kilka technik:

- Stosowanie urządzeń mieszających o małej sile tnącej do mieszania wody myjącej z odsalacza i ropy.
- Stosowanie wody pod niskim ciśnieniem w odsalaczu w celu uniknięcia turbulencji.
- Wymiana dysz wodnych na zgrabiarki. Powodują one mniejsze turbulencje podczas usuwania osadzonych substancji stałych.
- Fazę wodną (zawiesinę) można oddzielić w separatorze płytowym pod ciśnieniem. Można też zastosować odsalacz hydrocyklonowy i instalację do odolejania z hydrocyklonem.
- Ocena efektywności systemu spłukiwania szlamu. Spłukiwanie szlamu jest operacją, w której faza wodna w odsalaczu jest mieszana w celu uzyskania zawiesiny i usunięcia substancji stałych zakumulowanych na dnie zbiornika. Czyszczenie zwiększa skuteczność odsalaczy w normalnym trybie eksploatacji, w szczególności w długich cyklach.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dzięki zastosowaniu ww. technik, zawartość oleju w wytworzonym szlamie można zmniejszyć, a zwiększyć separację szlamów z fazy wodnej.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zastosowanie ww. technik zwiększa wytwarzanie szlamu w rafinerii. Przy zawartości osadów dennych na poziomie 0,015 % w/w, można uzyskać 1 500 t szlamu /r z rafinerii o przepustowości 10 Mt/r.

Zastosowanie

Jeżeli osady denne, zawiesina i woda mają kluczowe znaczenie w procesach dolnych, odsalacze wyposaża się w system spłukiwania dna w celu usunięcia osadzonych substancji stałych.

Podstawa wdrożenia

Zwiększenie separacji oleju i wody przez usunięcie substancji stałych zakumulowanych na dnie zbiornika odsalacza.

Przykładowe zakłady

Odsalacze z instalacjami do usuwania osadu są częstym rozwiązaniem. Odsalacze pozostałości atmosferycznych spotyka się sporadycznie, ale ich liczba rośnie wraz ze złożonością rafinerii w kontekście konwersji pozostałości. W kilku rafineriach odsalacze wyposażono w systemy spłukiwania dna (patrz Rys. 2.11).

Literatura źródłowa

[221, Italy 2000].

4.9.4 Ponowne wykorzystanie wody w instalacji odsalania**Opis**

Proces odsalania odgrywa istotną rolę w gospodarce ściekami w rafinerii (patrz Sekcja 4.15.4). Woda stosowana w innych procesach może być ponownie wykorzystana w odsalaczu. Przykładowo, jeżeli jako wodę myjącą do odsalacza używa się wodę kwaśną po strippingu, zawarty w niej amoniak, siarczki i fenole mogą zostać powtórnie wchłonięte przez ropę.

Jako wodę myjącą do odsalacza można wykorzystać następujące strumienie wody procesowej:

- Wodę zakumulowaną w bębnie jednostki destylacji ropy, z wykle 1 – 2 % w/w wsadu ropy z iniekcji pary.
- (niepoddany strippingowi) kondensat pary z instalacji suszenia lekkiego i ciężkiego gazu olejowego oraz górnego destylatora próżniowego (ok. 3,4% w/w wsadu).
- Wodę kwaśną poddaną strippingowi oraz inne strumienie wody z procesów niezawierających substancji stałych. Skruber lub woda do płukania jest brudna i wymaga separacji ropy i substancji stałych przed oczyszczaniem biologicznym oraz/lub ponownym wykorzystaniem jako woda myjąca w odsalaczu. Woda kwaśna jest kierowana do stripera i oczyszczana w nim przed ponownym użyciem oraz/lub końcowych oczyszczeniem w oczyszczalni ścieków.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dzięki takiemu użyciu wody rafineria zmniejsza ładunek wody kierowanej do oczyszczalni oraz zużycie wody.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Należy unikać recyklingu strumieni wód, które mogą tworzyć emulsję, z powodu pogorszenia separacji oleju/wody w odsalaczu, co prowadzi do nadmiernej ilości oleju w wodzie. Strumieni o wysokiej TDS nie należy stosować jako wody myjącej do odsalacza z uwagi na mniejszą zdolność do ekstrakcji soli z ropy.

Zastosowanie

Przykłady ścieków, które mogą tworzyć emulsje w odsalaczu, to: jednostki wydmuchu asfaltu, instalacje hydrokrakingu, koksowania (frakcja drobna może stabilizować emulsje), jednostki głębokiej konwersji (nierozpuszczalne siarczki metali stabilizujące emulsje) oraz jednostki alkilacji HF (osady korozyjnego fluorku). Ponowne wykorzystanie wody z odsalacza jako wody myjącej stosuje się raczej w nowych, niż istniejących rafineriach.

Ekonomia

Należy przeanalizować koszty gromadzenia, oczyszczania, pompowania i przesyłu wody.

Podstawa wdrożenia

Rafineria może zmniejszyć ilość wody przesyłanej do oczyszczalni oraz zmniejszyć ogólne zużycie wody.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.9.5 Stripping solanki z instalacji odsalania

Opis

Technika ta składa się ze strippingu solanki z instalacji odsalania z węglowodorów, związków kwaśnych i amoniaku przed przesłaniem solanki do oczyszczalni. Odzyskane węglowodory można mieszać z kilkoma strumieniami rafineryjnymi. Zwiększenie skuteczności strippingu olejów z emulsji można uzyskać przez iniekcję kwasów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zawartości węglowodorów, siarki lub amoniaku (w zależności od pH) w ściekach wytworzonych w odsalaczu. Przykładowo, emisję benzenu można zmniejszyć o 95 %.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W technice używana jest para, dodatkowe kwasy i inne substancje chemiczne.

Zastosowanie

Wstępne oczyszczanie solanki z odsalacza stosuje się zwykle podczas przetwarzania bardzo ciężkiej ropy.

Dane operacyjne

W rafinerii o przepustowości 8,7 Mt/r w jednostce przetwarzania ropy generowane są ścieki o przepływie 1,3 m³ / min. zawierające 90 kg fenoli dziennie.

Zrzut wody z instalacji odsalania zawiera maks. 20 ppm benzenu, a jakość wody myjącej z odsalacza jest równoważny 4 – 8 % v/v ładunku ropy. Zrzut z dna instalacji strippingu, o poziomie benzenu w granicach 20 ppb, jest kierowany do oczyszczalni. Zbiornik odolejania solanki jest zainstalowany za kolumną strippingu i gromadzi swobodny olej z odsalacza. Instalacja tego systemu w rafineriach pozwala na redukcję 90% fenoli.

Ekonomika

Brak informacji.

Podstawa wdrożenia

Technika pozwala na redukcję benzenu w ściekach, zmniejszając emisję VOC (benzenu) w oczyszczalni.

Przykładowe zakłady

Brak informacji.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [164, Noyes 1993].

4.10 System energetyczny

Jak wspomniano w dziale Zakres, niniejszy dokument nie analizuje technik produkcji energii wykorzystujących paliwa konwencjonalne. Innymi słowy, dane dotyczące emisji, zużycia mediów, wzajemnego oddziaływania, itp. związane z paliwami komercyjnymi (gaz ziemny, olej paliwowy, itp.) można znaleźć w LCP BREF [7, COM 2006].

System energetyczny jest bardzo istotny z punktu widzenia środowiska. Mimo że zakłady produkujące ciepło są kluczową i integralną częścią większości procesów rafineryjnych, systemy te są bardzo podobne i dlatego zostały ujęte w tej horyzontalnej, przekrojowej sekcji. Niniejsza sekcja zawiera szczegółową analizę systemów energetycznych właściwych dla rafinerii tj. jedynie technologii operujących (częściowo lub w pełni) na paliwach rafineryjnych. Jeżeli rafineria korzysta z paliw komercyjnych, znajdujących się na rynku otwartym (np. gazu ziemnego, oleju paliwowego), poziomy emisji uzyskiwane w takiej technice (np. turbiny gazowe, kotły), podano w LCP BREF [7, COM 2006]. Techniki redukujące zużycie energii w procesie lub aktywności zostały omówione w innych Sekcjach niniejszego dokumentu, ponieważ redukcja zużycia energii jest uznawana za korzyść dla środowiska. Kwestie w stylu możliwości integracji systemu energetycznego w rafinerii oraz współdzielenia energii przez różne procesy/działania omówiono w tej Sekcji.

Kampanie dotyczące usprawniania spalania, instalacji koncepcji alternatywnych (turbiny gazowych, CHP, rozprężarki, lepszej integracji ciepła) oraz przejście na czyste paliwa to niektóre przykłady technik rozpatrywanych przy ustalaniu BAT. Przykładowo, przejście z ciekłego paliwa rafineryjnego na gaz ziemny zredukuje nie tylko emisje SO₂, ale także PM (w tym metali) i NO_x. Wszystkie środki redukujące zużycie energii przyniosą efekt w postaci redukcji emisji do powietrza, w tym CO₂. Jeżeli techniki końca rury redukujące emisje prowadzą do wyższego zużycia energii i wzrostu emisji CO₂, jest to ujęte we wzajemnych powiązaniach pomiędzy komponentami. Niniejszą Sekcją można zatem podzielić na cztery grupy technik. Pierwsza obejmuje systemy gospodarki energią, w tym ogólne techniki redukujące zużycie energii. Druga grupa obejmuje techniki rozpatrywane przy wyborze i oczyszczaniu paliw stosowanych w rafinerii. Trzecia grupa składa się z technik produkcji energii, które mogą zapewnić dobrą efektywność środowiskową z użyciem różnych paliw oraz instalacji niezbędnych do wdrożenia technik. Ostatnia grupa (4.10.4 - 4.10.6) obejmuje techniki redukcji kontrolujące emisje do powietrza i mające zastosowanie dla systemów energetycznych.

Tabela 4.35 podsumowuje i pokazuje główne oddziaływania związane z technikami analizowanymi w niniejszej Sekcji.

Tabela 4.35: Potencjalny wpływ technik rozpatrywanych przy ustalaniu BAT w zakresie systemu energetycznego na emisję głównych zanieczyszczeń

Sekcja	Techniki rozpatrywane dla systemu energetycznego	CO ₂ (*)	NO _x	PM (**)	SO ₂	Ścieki	Pozostałości	Energia
1	Gospodarka energią	↓	↓	↓	↓			↓
2	Paliwa rafineryjne: rodzaje i oczyszczanie		↓	↓	↓		↓	
3	Techniki produkcji energii	↓						↓
4	Techniki redukcji tlenków azotu		↓					
5	Techniki redukcji PM			↓				
6	Techniki redukcji tlenków siarki				↓			

↓spadek wzrost
 (*) Emisje CO₂ zależą od rodzaju stosowanej energii, ale ogólnie są zgodne wraz ze zmianami w zużyciu energii.
 (**) PM dla pyłu całkowitego, bez podziału na frakcje.

4.10.1 Zarządzanie energią

Dobry projekt i zarządzanie systemami energetycznymi to istotne aspekty minimalizacji oddziaływania rafinerii na środowisko, z uwzględnieniem wysokiej integralności i wzajemnych zależności pomiędzy większością procesów. Ogólnym celem jest dostosowywanie zmiennej produkcji i zużycia paliw w procesach i instalacjach do najniższych kosztów ekonomicznych i środowiskowych. Niniejszą Sekcję należy postrzegać jako integrację wszystkich technik przedstawionych poniżej, ponieważ wzrost efektywności energetycznej rafinerii można uzyskać przez techniki oszczędzania energii, a także techniki integracji ciepła i odzysku.

4.10.1.1 Zarządzanie efektywnością energetyczną

4.10.1.1.1 Zwiększenie efektywności energetycznej

Opis

Stałe dostosowywanie produkcji i zużycia do najniższych kosztów jest realizowane na wszystkich poziomach organizacyjnych i wymaga zapewnienia na najwyższym stopniu zarządzania. Gospodarka energią może stanowić element systemu zarządzania rafinerią. Ogólnie rzecz biorąc, odpowiednimi ramami zarządzania jest system norm ISO 1400 lub EMAS [215, Demuyneck 1999] i EN ISO 50001 dotyczących systemów zarządzania energią. Aby zapewnić ciągle usprawnienia, można ustanowić systemy oficjalnego raportowania danych dotyczących zużycia energii. Audyty energetyczne to jeden z elementów takiego systemu. Zaleca się, aby w trosce o stałe usprawnienia, rafinerie korzystały z najlepszych praktyk i uczestniczyły w rankingach/analizach porównawczych. Technika rozpatrywaną przy ustalaniu BAT jest również roczny plan inwestycyjny w sprawie redukcji zużycia energii.

Innym sposobem na dopasowanie produkcji i zużycia jest próba zwiększenia efektywności energetycznej w rafinerii. Bardziej efektywne rafinerie lepiej wykorzystują produkowaną w niej energię. Ocenę efektywności można przeprowadzić za pomocą kilku metodologii, w tym współczynnika efektywności energetycznej Solomona (najbardziej szczegółowa), jednostkowego zużycia energii oraz (mniej dokładna i najprostsza metoda), współczynnika zużycia energii do ilości przetwarzanego wsadu (metody opisane pokrótce w Sekcji 3.10.1). Dane z metodologii Solomona są również dostępne w tej Sekcji. Są one dostępne w postaci kontekstowej. Zrozumienie danych wymaga zapoznania się z koncepcjami bazowymi (analitycznymi) będącymi własnością Solomona.

Techniki zwiększające efektywność energetyczną omówiono w kolejnych Sekcjach tego rozdziału.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wzrost efektywności energetycznej rafinerii ma bezpośredni wpływ na redukcję emisji do powietrza i pośredni na wytwarzanie ścieków i odpadów. Niższe zużycie paliw lub większa energooszczędność zwiększa prawdopodobieństwo wystarczających dostaw gazu rafineryjnego dla całej rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W gromadzeniu danych dotyczących efektywności energetycznej wg Solomona z rafinerii odnotowano pewne trudności, głównie z powodu uznania ich za poufne przez rafinerie, jak i przez autora badania (Solomon Associates). Ponadto, Solomon Associates nie przedstawił TWG danych dotyczących metodologii stosowanej do obliczenia danych. Ustalono także, że nie wszystkie rafinerie uczestniczą w badaniu, często z różnych przyczyn (np. kosztów, niskiej pewności danych), w tym że nie wszystkie rafinerie uczestniczą w nim co roku.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu. Kompleksowe zużycie energii w rafineriach oznacza, że w niektórych z nich można dokonać znacznych redukcji zużycia. Spójne i dobrze zarządzane działania oparte o podejście zintegrowane do redukcji zużycia energii, usprawnione działania,

dobra konserwacja, zarządzanie i selektywne inwestycje to dobre praktyki, które należy stosować w tym kontekście.

Ekonomika

Zużycie energii może stanowić ok. 50 – 65 % całkowitych kosztów eksploatacji rafinerii (50 % to typowa wartość dla kosztów eksploatacji w USA, 65% zaraportowano w wybranych krajach UE w sektorze rafineryjnym). Skutkiem powyższego, redukcja zużycia energii lub wzrost efektywności energetycznej zmniejsza całkowity koszt eksploatacji.

Podstawa wdrożenia

Wzrost efektywności energetycznej rafinerii z uwagi na zmniejszenie kosztów eksploatacji.

Przykładowe zakłady

Wiele rafinerii wdrożyło system zarządzania energią; rafinerie tworzą roczne raporty dotyczące zużycia energii i uczestniczą w analizach porównawczych zużycia energii. Globalne badania rynkowe prowadzone na wielu rafineriach (konfiguracjach/wydajnościach) w oparciu o Równoważną Wydajność Destylacji (EDC) udowodniły swą skuteczność w zakresie porównywania efektywności energetycznej.

Literatura źródłowa

[68, Worrell i wsp. 2005], [77, REF TWG 2010], [168, VROM 1999], [228, TWG 2000].

4.10.1.2 Techniki integracji/odzysku ciepła

4.10.1.2.1 Techniki projektowe

Opis

Działania usprawniające integrację i odzysk ciepła oraz zwiększające efektywność zostały omówione ogólnie w dokumencie referencyjnym dotyczącym efektywności energetycznej (ENE) [66, COM 2009]. Techniki mające zastosowanie do rafinerii obejmują (m.in.):

- Środki ogólne zmniejszające zużycie energii, w tym zoptymalizowana integracja ciepła oraz lepsza wydajność pieców, w połączeniu ze spalaniem sterowanym komputerowo. Takie działanie obniża zużycie paliwa na t przetworzonej ropy.
- Instalacja kotłów na ciepło odpadowe w jednostkach grzewczych.
- Instalacja rozprężarek/instalacji odzysku energii np. w jednostce FCC (patrz Sekcja 2.5).
- Większe powierzchnie wymienników ciepła, w których zimny strumień jest podgrzewany strumieniem ciepłym pochodzącym bezpośrednio z procesu.
- Bezpośredni wsad złożony z „półproduktów” przetwarzany bez chłodzenia i składowania. Z punktu widzenia energooszczędności odzyskanie ciepła odpadowego produktów gorących z jednostki destylacji ropy jest zawsze korzystniejsze niż ich chłodzenie na potrzeby przechowywania i użycie w procesach dolnego strumienia.
- Zrównoważenie systemu pary i RFG.
- Optymalizacja produkcji energii (patrz Sekcja 4.10.3).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Integracja cieplna systemów procesowych zapewnia, że znaczna ilość ciepła wymaganego w różnych procesach jest dostarczana w drodze wymiany ciepła pomiędzy strumieniami podgrzewanymi i chłodzonymi. W rafinerii należy maksymalizować integrację ciepła tak, aby zminimalizować same czynności podgrzewania i chłodzenia. Dzięki temu dużą ilość produktów można sprzedawać (zamiast spalania). Techniki integracji/odzysku ciepła skutkują niższą emisją CO₂, NO_x, PM i SO₂ (patrz Sekcja 3.10.3 – emisje do powietrza z systemu energetycznego).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wymiana ciepła pomiędzy procesami zakłada transfer zakłóceń z jednego procesu do drugiego, co może mieć negatywny wpływ na bezpieczeństwo i wymagać instalacji systemów kontroli stabilności.

Zastosowanie

Ciepło odpadowe, nisko/-średnioprężne, niskotemperaturowe, jest zbędnym elementem w rafinerii. Działania na rzecz odzysku ciepła odpadowego w tej postaci jest bezcelowe, jeżeli nie ma dla niego dodatkowego zastosowania. Opcje wykorzystania takiego ciepła należy poddać szczegółowym analizom. Identyfikacja i wykorzystanie opcji wspólnego wykorzystania energii poza rafinerią jest często trudną kwestią wymagającą znalezienia partnerów.

Ekonomia

Maksymalizacja integracji ciepła w zakładzie jest ekonomicznie uzasadniona i powoduje minimalizację wymogów dotyczących ogrzewania i obciążenie systemu chłodzenia. Integracja/odzysk ciepła dają możliwości oszczędności kosztowych (50% całkowitych kosztów eksploatacji w rafinerii), ale przy analizie integracji należy uwzględnić koszty wymienników ciepła i systemu rurociągów.

Tabela 4.36 przedstawia różne przykłady inwestycji zwiększających powierzchnię wymienników ciepła (dodatkowych) w istniejących jednostkach, oraz, jeśli dostępne, okresy zwrotu.

Tabela 4.36: Przykładowe inwestycje w zwiększenie wymiany cieplnej w rafineriach w UE

Ref (¹)	Rodzaj jednostki	Odzysk energii	Koszty inwestycji (EUR) (rok)	Okres zwrotu (lata)
[14]	Destylacja atmosferyczna	10 t/h pary	1,2 mln	-
[26]	Górny debutanizator	5,3 MW	200 000 (2003)	<1.5
[39]	Uwodornienie ol. nap.	2 000 TEP/r	2,5 mln (2006)	6
	Uwodornienie ol. nap.	400 TEP/r	400 000 (2006)	4
	Destylacja ropy	6 600 TEP/r	3 mln (2006)	6
⁽¹⁾ Nr referencyjny kwestionariusza				

Podstawa wdrożenia

Oszczędności kosztowe dzięki redukcji zużycia paliwa.

Przykładowe zakłady

Techniki powszechnie stosowane w rafineriach.

Literatura źródłowa

[66, COM 2009], [160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001].

4.10.1.2.2 Techniki kontroli procesów i utrzymania

4.10.1.2.2.4 Zarządzanie parą oraz redukcja zużycia pary

Opis

Para stosowana do strippingu, tworzenia pary, atomizacji i śledzenia jest zwykle tracona w ściekach i powietrzu. Para wykorzystywana do wytwarzania energii mechanicznej i/lub elektrycznej i ogrzewania jest zwykle odzyskiwana w postaci kondensatu w systemach kondensatu HP, MP i LP i gromadzona w zbiorniku. Optymalizację zastosowania pary i redukcję jej zużycia prowadzi się za pomocą kilku technik.

- Redukcja ilości strippingu parą, jeżeli nie jest ściśle niezbędny, stanowi nie tylko część zrównoważonego zarządzania energią, ale jest także opcją zmniejszenia powstawania ścieków. Stripping parowy jest zwykle stosowany w celu uzyskania odpowiedniej temperatury zapłonu, usprawnienia frakcjonacji i odpowiedniego rozkładu produktów. W celu zmniejszenia ładunku wody kwaśnej podawanej do SWS i redukcji oczyszczania chemicznego w systemach górnych, można stosować stripping produktów ubocznych, zwłaszcza pozostałości lekkich, a także stosować strippery boczne zamiast parowych. Większość pary stosowana jest do strippingu dna kolumny, którego nie da się podgrzać innymi sposobami, tak więc redukcja kondensatu pary jest ograniczana tak, czy inaczej; oprócz tego, stripping działa o wiele lepiej z użyciem pary, niż podgrzewania, głównie z powodu ucieczki bardziej lotnej frakcji.
- W przypadku dostępności gazu obojętnego, np. N₂, w cenach konkurencyjnych, można go wykorzystać zamiast pary do strippingu, zwłaszcza do pozostałości lekkich.
- Optymalizację produkcji pary można uzyskać przez odzysk ciepła odpadowego w kotłach na ciepło odpadowe (WHB lub CHP) z gorących gazów odlotowych (np. w kominach) i gorących strumieni produktów (w powiązaniu z technikami opisanymi w Sekcji 4.10.1.2).
- Niektóre obiekty raportują ciekawe inicjatywy związane z regularnie prowadzonymi programami weryfikacji instalacji dużej liczby zaworów pary skroplonej, zwykle instalowanych w rafineriach. Programy te składają się z rankingu wszystkich zaworów w odniesieniu do zużycia pary, a także oceny wszystkich zaworów krytycznych z punktu widzenia procesu i perspektywy ekonomicznej. Program obejmuje również działania na rzecz wykrywania wycieków i napraw („pułapki parowe”).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zużycia pary zmniejsza ogólne zużycie energii, minimalizuje ilość skroplin, co ma pozytywny wpływ na ilość wytwarzanych ścieków. Zmniejszenie zużycia energii do produkcji pary prowadzi do mniejszego zapotrzebowania na energię, a co za tym idzie, niższych emisji do powietrza.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych.

Dane operacyjne

W rafinerii we Francji w roku 2008 uruchomiono program „pułapki parowej” obejmujący systematyczne mapowanie systemów zaworów spustowych (20 000 urządzeń). W czasie opracowywania dokumentu (2010 r.), rocznie oszczędza się ok. 30 t pary. To samo podejście zastosowano w rafinerii w Wielkiej Brytanii, gdzie od roku 2008 funkcjonuje dedykowany zespół redukujący straty pary do powietrza o ok. 50 000 t/r.

Ekonomika

Ww. program niesie ze sobą całkowite roczne koszty inwestycyjne szacowane na 450 000 EUR.

Podstawa wdrożenia

Podstawą wdrożenia są oszczędności energii oraz powiązany spadek emisji do powietrza i wód.

Przykładowe zakłady

Techniki stosowane w niektórych rafineriach.

Literatura źródłowa

[221, Italy 2000], [Kwestionariusze n° 16 i 45].

4.10.1.2.2.4 Inne techniki

- Stosowanie wysokowydajnych pomp i sprężarek.

- Stosowanie pomp ciepła.
- Niższa temperatura powłok i większe turbulencje powierzchni przenoszących ciepło.
- Zastosowanie zaawansowanej kontroli procesu do optymalizacji zużycia energii.
- Izolacja termiczna budynków i jednostek procesowych (minimalizacja strat ciepła z tytułu promieniowania cieplnego).
- Optymalizacja recyklingu gazu, temperatur eksploatacji, ciśnienia i poziomu ciśnienia pary.
- Minimalizacja produkcji olejów słopowych oraz ich przetwarzania.
- Utrzymywanie powierzchni wymiany ciepła w czystości lub ich regularne czyszczenie (dobre utrzymanie – patrz Sekcja 4.10.3.1)
- Naprawa wycieków i przeciekających „pułapek parowych” (patrz Sekcja 4.10.1.2.2.1).
- Większe powierzchnie wymienników ciepła w nowych sekcjach istniejących rafinerii („dodatkowe wymienniki”). W przypadkach montażu dodatkowych wymienników: przekierowanie strumieni procesów pośrednich i zdefiniowanie ciśnienia i ładunku pary.

4.10.2 Paliwa rafineryjne: rodzaje i oczyszczanie

Jak wspomniano powyżej, dokument przedstawia szczegółową analizę paliw rafineryjnych wytwarzanych w rafinerii. Użycie paliw rynkowych, np. LPG, paliw komercyjnych i oleju gazowego w rafineriach jest z techniką do rozważenia, którą można by było umieścić w tym rozdziale BREF, ale zostało ono dokładnie przeanalizowane w LCP BREF [7, COM 2006], wraz z możliwymi do uzyskania poziomami emisji.

4.10.2.1 Zwiększenie wykorzystania gazu

Opis

Alternatywą dla redukcji emisji SO_2 , NO_x , CO_2 i metali z rafinerii jest wymiana lub zmniejszenie wykorzystania ciekłych paliw rafineryjnych na korzyść LPG (często produkowanego na miejscu), RFG (produkowanego przez niektóre techniki konwersji) lub gazu ziemnego (ze źródeł zewnętrznych). Większemu użyciu gazu towarzyszy zwykle kontrola systemu RFG w kontekście limitów ciśnienia w sposób zapewniający odpowiednią elastyczność systemu, a także uzupełnianie RFG z paliw czystych, np. LPG lub gazu importowanego. W takich przypadkach należy wdrożyć zaawansowane środki kontroli optymalizujące wydajność RFG.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Opalane kotły i piece wytwarzają znaczne emisje CO_2 , SO_2 , NO_x i PM, w szczególności wtedy, gdy wykorzystywany jest ciężki olej paliwowy. Kotły gazowe w zasadzie nie wytwarzają PM i jedynie niewielkie ilości SO_2 , gdy gaz rafineryjny jest oczyszczany w skruberze aminowym. Emisje NO_x są również niższe, niż w przypadku kotłów olejowych.

Z powodu niskich stężeń SO_2 w gazach odlotowych z kotłów gazowych, temperaturę emisji w kominie można obniżyć do $150\text{ }^\circ\text{C}$ (korozja w punkcie rosy jest mniejsza lub zanika). Niższa temperatura gazu odlotowego przekłada się na większą efektywność energetyczną i redukcję emisji CO_2 .

Pełne przejście na opalanie gazem spowodowałoby drastyczną redukcję emisji SO_2 , CO_2 i NO_x , a także redukcję ilości metali ciężkich. Ponadto, wykorzystanie gazu powoduje jedynie niewielkie emisje pyłu i bardzo niskie emisje SO_2 , ponieważ część gazów rafineryjnych jest oczyszczana w skruberze aminowym (patrz kolejna Sekcja). Emisje siarki są o wiele niższe w przypadku stosowania czystego RFG zamiast destylatu np. samochodowego oleju gazowego, tj. 10 – 20 razy niższe niż w przypadku niskosiarkowego (1%) tradycyjnego oleju paliwowego.

Paliwa gazowe uwalniają zwykle mniej NO_x na jednostkę energii w porównaniu do paliw ciekłych, zwłaszcza ciekłych paliw rafineryjnych. Paliwa gazowe uwalniają nie tylko termiczne NO_x ; emisje NO_x zależą w dużej mierze od składu paliwa gazowego. Spalanie oleju powoduje wyższe emisje NO_x z kilku powodów, w tym zwłaszcza z powodu zawartości azotu (patrz Sekcja 4.10.2.3), potrzeby zrównoważenia emisji NO_x i PM oraz wymogów projektowych dla spalania w połączeniu z gazem. Informacje szczegółowe na temat uzyskiwanych wartości emisji znajdują się w [Tabeli 4.39](#) i [Tabeli 4.42](#).

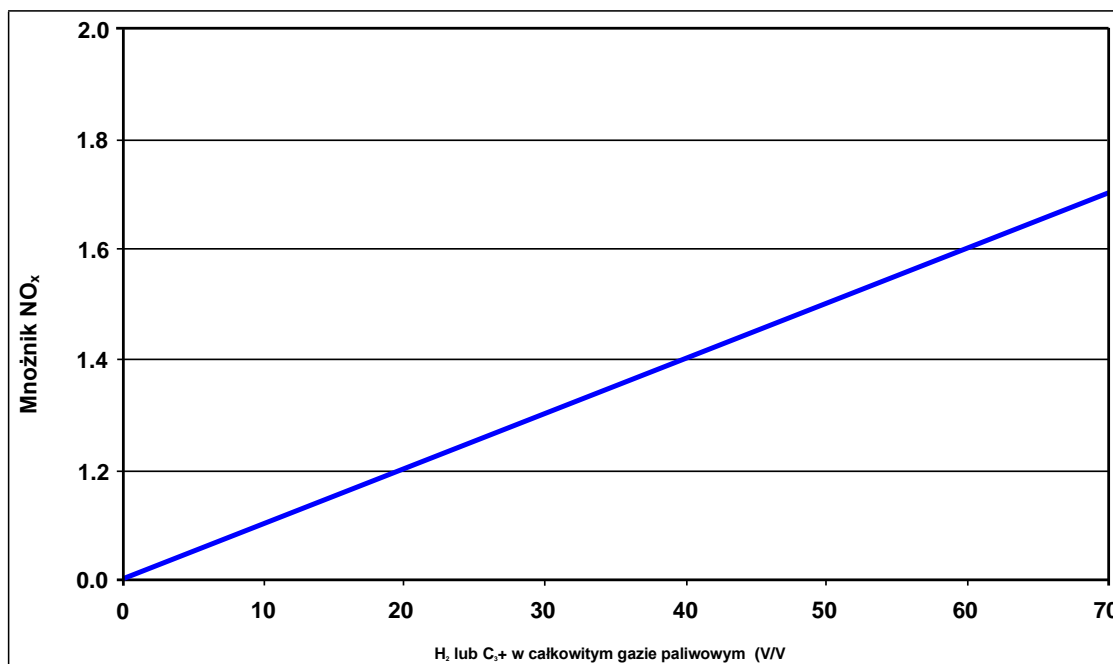
Podsumowanie korzyści z przejścia na pełne opalanie gazem przedstawiono poniżej.

- Istotna redukcja emisji SO_2 z systemu energetycznego. Emisje z użycia gazu rafineryjnego będą bardzo niskie. Przy użyciu gazu ziemnego – praktycznie zerowe. Wkład w „bańkę” rafineryjną będzie przede wszystkim związany z emisją z innych źródeł (SRU, jednostki FCC, pochodnie, etc.)
- Emisja PM, w tym metali ciężkich, ulegnie zmniejszeniu.
- Poziomy NO_x uzyskiwane zwykle ze spalania gazu zostaną zmniejszone do poziomów osiąganych zwykle dla spalania gazu na potrzeby produkcji energii. W konsekwencji, głównymi emitentami w rafinerii staną się inne źródła, np. instalacje krakingu katalitycznego.
- Redukcja emisji CO_2 będzie spowodowana głównie niższą zawartością węgla w gazie, jego wyższą kalorycznością oraz efektywnością (dalsze chłodzenie gazów odlotowych).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Uznaje się, że paliwo reszkowe zastąpione przez gaz, powoduje nadwyżkę pozostałości, którą należy uwzględnić w rozwiązaniu zintegrowanym dla systemu paliwowego rafinerii. Paliwa reszkowe można spalać poza rafinerią. W takim przypadku, wytworzone w ten sposób emisje są w zasadzie przenoszone na zewnątrz, a nie redukowane. Ponadto, konwersja frakcji ciężkich na produkty lekkie oraz wartości docelowe obniżonego poziomu siarki w paliwach wymaga dostarczenia dodatkowej energii, co prowadzi do nieuniknionego wzrostu emisji CO_2 , chyba że istnieje możliwość jego wychwytu.

W przybliżeniu, emisje NO_x można wyliczyć ze zużycia wodoru, najcięższych węglowodorów gazowych oraz paliw reszkowych zawierających azot wiążący się z paliwami. Paliwa bogate w wodór powodują wyższe temperatury płomienia, co prowadzi zwykle do wyższych poziomów NO_x . Mimo, że nie cały azot w paliwie jest emitowany w postaci NO_x , udział NO_x z paliw może mieścić się w przedziale od nieistotnego, jak w przypadku sprzętu zasilanego gazem ziemnym, do wielokrotności udziału termicznych NO_x dla sprzętu produkującego paliwa rafineryjne. RFG może zawierać aminy (związki azotu) oraz inne związki. W literaturze stosuje się współczynniki korekcji dla emisji NO_x będące funkcją zawartości azotu związanego w ciężkich olejach paliwowych. Dobrym przykładem materiałów referencyjnych jest dokument wytycznych ‘Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A’ (BEES) opublikowany przez holenderskie organy właściwe w roku 1987. Współczynnik korelacji (stosowany wyłącznie do instalacji istniejących) zaproponowany w BEES przedstawiono na [Rys. 4.31](#).



Rys. 4.31: Wpływ składu RFG na emisję NO_x (wyłącznie dla istniejących instalacji)

Współczynnik korekcji zaproponowany w dokumencie BEES jest kombinacją dwóch współczynników pomnożonych przez siebie wzajemnie. Pierwszy dotyczy zawartości wodoru, a drugi węglowodorów o liczbie atomowej węgla wyższej niż 3.

Niezależnie od powyższego, zależności liniowej pomiędzy powstawaniem NO_x a zawartością wodoru w paliwach gazowych nie można tu zastosować bezpośrednio: zmienność emisji wiąże się z różną jakością gazu, ilością gazu oraz rodzajami instalacji. [267, ECN 2012]

Dodatkowe informacje na temat technik konwersji frakcji ciężkich na RFG można znaleźć w Sekcji 4.10.3.4: Sekcjach dotyczących koksowania i procesu hydrokonwersji.

Zastosowanie

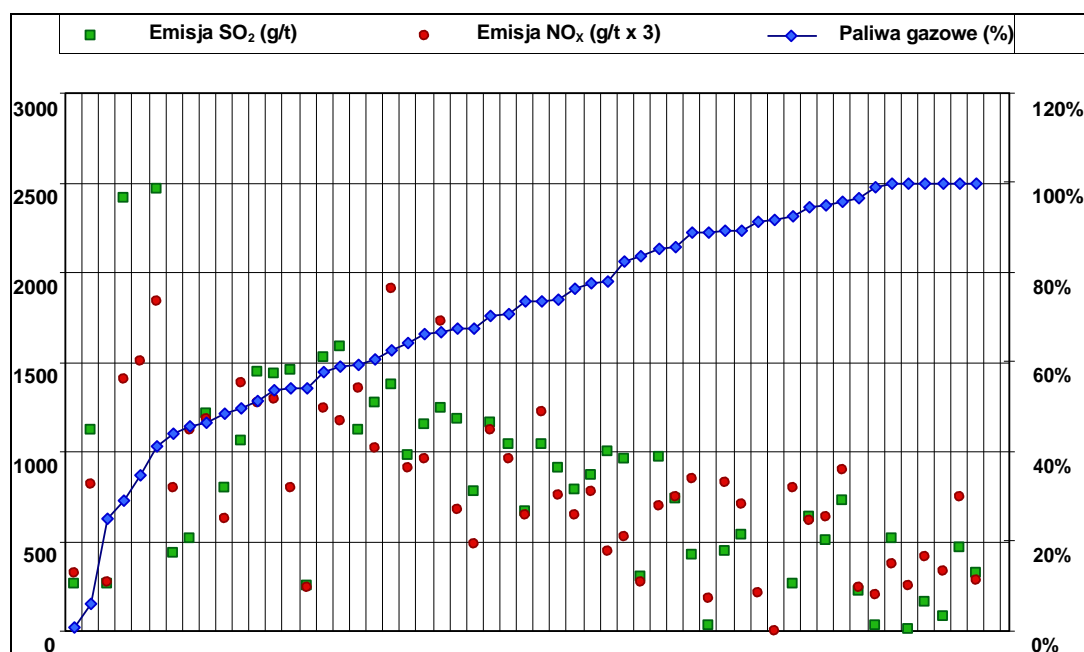
Przejęcie z paliw ciekłych na paliwo gazowe wymaga modernizacji procesów i podłączenia do sieci gazowej. Niektóre gazy są stosowane lokalnie, np. w procesie powstawania lub procesach towarzyszących, ale większość rafinerii działa w oparciu o przyłącze RFG, przez który RFG jest dostarczany i przesyłany do użytkowników. We współczesnych rafineriach, sieć zasilająca w RFG należy starannie „zrównoważyć” pod kątem podaży i popytu; niezbędną elastyczność uzyskuje się poprzez kontrolę produkcji (tj. przepustowości instalacji reformingu, parowanie LPG). Ważna jest zależność od systemu pochodni. RFG zawiera zwykle gaz otrzymywany z odzysku z pochodni. W przypadku przekroczenia górnej granicy ciśnienia, system może również uwalniać nadmiar gazu do pochodni. Zastosowanie technik energooszczędności (patrz Sekcja 4.15.1.2) może pokryć zapotrzebowanie rafinerii za pomocą gazu rafineryjnego produkowanego wewnątrz.

US EPA zawarła ostatnio szereg porozumień (tzw. umowy cywilne lub dekrety uznaniowe) z dużymi spółkami na poziomie rafinerii lub całego przedsiębiorstwa, których celem jest minimalizacja lub zaprzestanie stosowania paliw stałych i ciekłych we wszystkich kotłach i grzejnikach w rafineriach [25, Pham i wsp. 2009]. Wg takich porozumień, stosowanie paliw stałych/ciekłych jest dozwolone wyłącznie w okresach niedoboru gazu ziemnego.

Obecnie liczne rafinerie w Europie również przechodzą w całości na gaz o podobnych warunkach eksploatacji.

Dane operacyjne

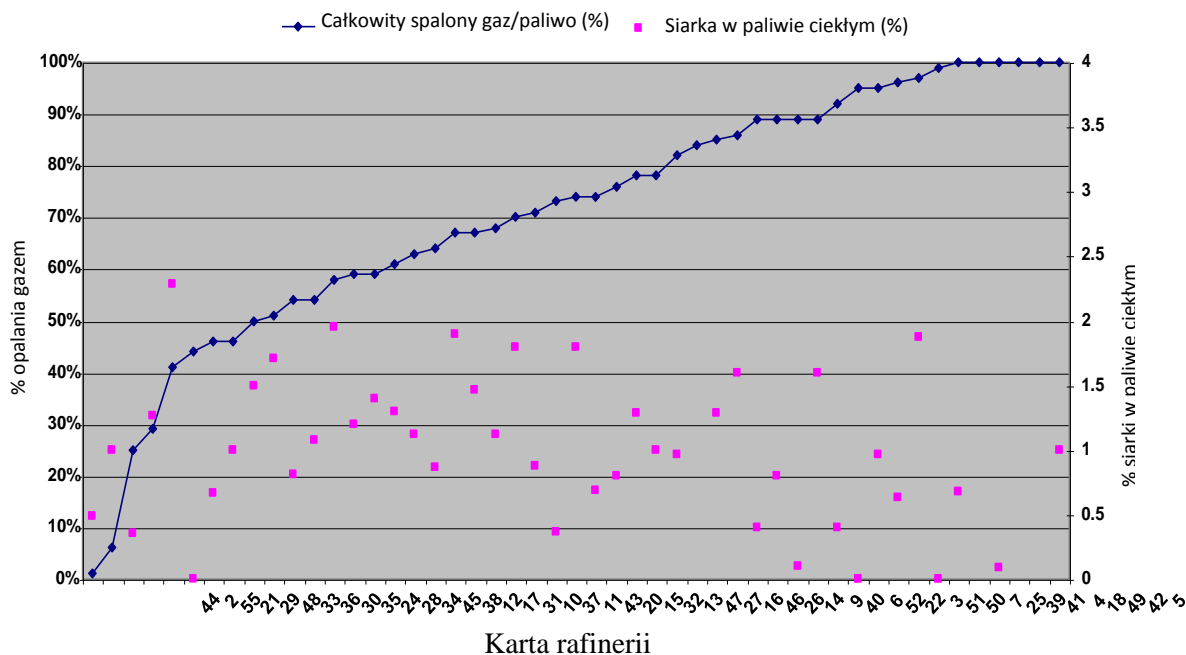
Na Rys. 4.32 przedstawiono wyraźną korelację pomiędzy paliwami gazowymi spalanyymi w mieszance energetycznej rafinerii, a poziomami emisji NO_x i SO_2 uzyskiwanymi na próbie 55 rafinerii w Europie w latach 2007 – 2008.



Rys. 4.32: Zależność pomiędzy składem mieszanki paliwowej a jednostkowymi emisjami NO_x i SO_2 dla próby rafinerii europejskich

Rys. 4.33 przedstawia bieżące wykorzystanie gazu i oleju w systemach energetycznych rafinerii europejskich wchodzących w skład próby. Z danych wynika, że w roku 2008, średni odsetek opalania gazem wynosił 75 %, a olejem ciekłym ok. 25 %. W przypadku opalania olejem, odpowiednia średnia zawartość siarki wynosiła 1,06 %.

Informacje te są spójne z badaniem CONCAWE dotyczącym emisji dwutlenku siarki [139, CONCAWE 6/11 2011] i wykazującym spadek zastosowania oleju z 28,5 % w roku 1998 do 19,1 % w roku 2006, a także średnią zawartość siarki rzędu 1,33 % w roku 2006.



Rys. 4.33: Odsetek opalania gazem i zawartość siarki w oleju w próbie danych TWG na rok 2008

Ekonomika

Koszt przejścia na gaz może sięgnąć 30 mln EUR rocznie dla rafinerii 10 Mt/r.

W przypadku użycia LPG zamiast oleju paliwowego, przybliżony koszt kapitałowy jest niski (ponowne spalanie), a przybliżony roczny koszt eksploatacji wynosi 120 EUR/t paliwa (różnica kosztów pomiędzy LPG i olejem paliwowym). Koszty eksploatacji mogą się znacznie różnić w zależności od pory roku oraz ceny LPG na rynku.

W przypadku użycia gazu ziemnego zamiast oleju paliwowego, przybliżony koszt instalacji wynosi ok. 4 mln GBP. Przybliżony roczny koszt eksploatacji waha się od poniżej 50 EUR/t do powyżej 100 EUR/t (różnica kosztów pomiędzy gazem ziemnym i olejem paliwowym). Ponownie, koszty operacyjne mogą znacznie się różnić w zależności od pory roku oraz rynku. Dane kosztowe dotyczące przejścia na gaz ziemny z badania CONCAWE 6/11 przedstawione w Tabeli 4.60 (dla porównania z mokrym skruberm gazowym), wahają się od 75 do 150 EUR/t równoważnika oleju paliwowego (FOE) rocznie.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji CO₂, NO_x, SO₂ i PM (w tym metali).

Przykładowe zakłady

W roku 2008, połowa rafinerii w UE wykorzystywała do opalania gaz (RFG + NG) w 75 %.

Kilka rafinerii w Europie stosowało ponad 25% ciężkich paliw ciekłych na potrzeby własne.

Literatura źródłowa

[7, COM 2006], [64, CONCAWE 2010], [168, VROM 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [218, HMIP UK 2000].

4.10.2.2 Oczyszczanie rafineryjnego paliwa gazowego

Opis

Niektóre gazowe paliwa rafineryjne (RFG) mogą być paliwami bezsiarkowymi u źródła (tj. z reformingu katalitycznego i izomeryzacji) lub zawierać siarkę u źródła (większość pozostałych procesów, tj. destylacja ropy, kraking oraz wszystkie procesy hydroodsiarczania). W tym ostatnim przypadku, strumień gazu jest zwykle oczyszczany za pomocą skrubingu aminowego z H_2S przed uwolnieniem do systemu RFG. Dodatkowe informacje o skrubierach aminowych znajdują się w Sekcji 4.23.5.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Jak pokazano w Tabeli 4.80 w Sekcji 4.23.5.1, RFG oczyszczane aminami można kontrolować do poziomu osiągającego, w zależności od ciśnienia w skrubierze aminowym, od 2 – 15 do 20 – 220 $mg\ H_2S/Nm^3$. Poziomy te pozwalają uzyskać 5 – 35 $mg/Nm^3\ SO_2$ przy 3 % O_2 w gazie odlotowym, przy czym górna granica H_2S wynosi 220 mg/Nm^3 przy maksymalnej zawartości wodoru 45 % (Źródło: [36, CONCAWE 4/09 2009]).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Możliwość wystąpienia wąskiego gardła w systemie skrubingu aminami. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 4.23.5.1.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.23.5.1. W roku 2010, oczyszczanie RFG aminami skorygowano do poniżej 25 – 35 ppmv (średnia roczna) w różnych rafineriach w USA [25, Pham i wsp. 2009] w celu spełnienia norm emisji SO_x nałożonych na piece i kotły.

Należy pamiętać, że gaz paliwowy może zawierać inne związki siarki, takie jak merkaptany (z krakingu termicznego) lub COS (z jednostek FCC i flexicokingu, patrz Sekcja 4.7.8.4), nieusuwane za pomocą skrubierów aminowych.

W badaniu CONCAWE 04/09 zidentyfikowano, że skład RFG (bez związków siarki) ma wpływ na stężenie SO_2 w gazie odlotowym. Pełne produkty spalania RFG to CO_2 , H_2O , SO_2 i N_2 oraz pozostałości O_2 z powietrza spalania. Pomiar SO_2 w gazie odlotowym jest wykonywany *na sucho*. Objętość pary wodnej jest usuwana i dlatego stężenie SO_2 jest wyższe. RFG składa się przeważnie z wodoru i węglowodorów lekkich (C1, C2, C3). Podczas spalania powstaje woda.

Oznacza to, że dla stałego stężenia H_2S w RFG uzyskanego przez oczyszczanie aminami oraz/lub mieszanie, z powodu tworzenia się wody podczas procesu spalania stężenia SO_2 mierzone w gazie odlotowym będą różne i zależne od składu RFG (bez związków siarki).

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Patrz Sekcja 4.23.5.1.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zawartości siarki w gazie odlotowym z rafinerii.

Przykładowe zakłady

Oczyszczanie RFG w skrubierach aminowych stosuje się powszechnie we wszystkich rafineriach.

Literatura źródłowa

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [221, Italy 2000].

4.10.2.3 Uwodornianie ciekłych paliw rafineryjnych

Opis

Zawartość azotu, siarki, PM i metali w paliwie stosowanym w rafineriach determinuje ropa wykorzystywana w rafinerii oraz jednostki procesowe, przez które przechodzi. Ciekłe paliwa rafineryjne powstają w różnych procesach, jednostkach destylacji ropy, destylacji parowej, krakingu termicznym, krakingu katalitycznym i hydrokrakingu pozostałości. Za wyjątkiem tego ostatniego, zawartość siarki w pozostałościach można kontrolować wyłącznie za pomocą doboru wsadu. Ogólnie rzecz biorąc, ciekłe paliwo rafineryjne może zawierać jedną lub więcej ww. frakcji i mieć różną zawartość siarki. Tabela 4.37 przedstawia zawartość siarki, azotu i metali różnych frakcji nadających się do użycia jako ciekłe paliwo rafineryjne.

Tabela 4.37: Zawartość siarki, azotu i metali we frakcjach stosowanych jako ciekłe paliwa rafineryjne

Frakcje stosowane jako ciekłe paliwa rafineryjne	Pochodzenie ropy	S (%)	N (%)	Metale (%)
Pozostałości atmosferyczne	Morze Północne	0,6 – 1,1	0,03 – 0,32	0,03 – 0,06
Pozostałości atmosferyczne	Bliski Wschód	2,3 – 4,4		0,04 – 0,06
Pozostałości próżniowe	Morze Północne	1,1 – 1,8	0,18 – 0,58	
Pozostałości próżniowe	Bliski Wschód	3,6 – 6,1		0,07 – 0,13
Pozostałości po krakingu	Bliski Wschód	3,5 – 6,5		

W oparciu o reakcje hydrogenacji, uwodornienie paliw może zmniejszyć zawartość siarki, azotu i metali we frakcjach rafineryjnych. Uwodornienie paliw ciekłych może zmniejszyć zawartość siarki do 0,03 – 1 %. Dodatkowe informacje o uwodornieniu, patrz Sekcja 2.13. Ta technika jest techniką stosowaną przed spalaniem i oczyszcza wsad przed jego zastosowaniem.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

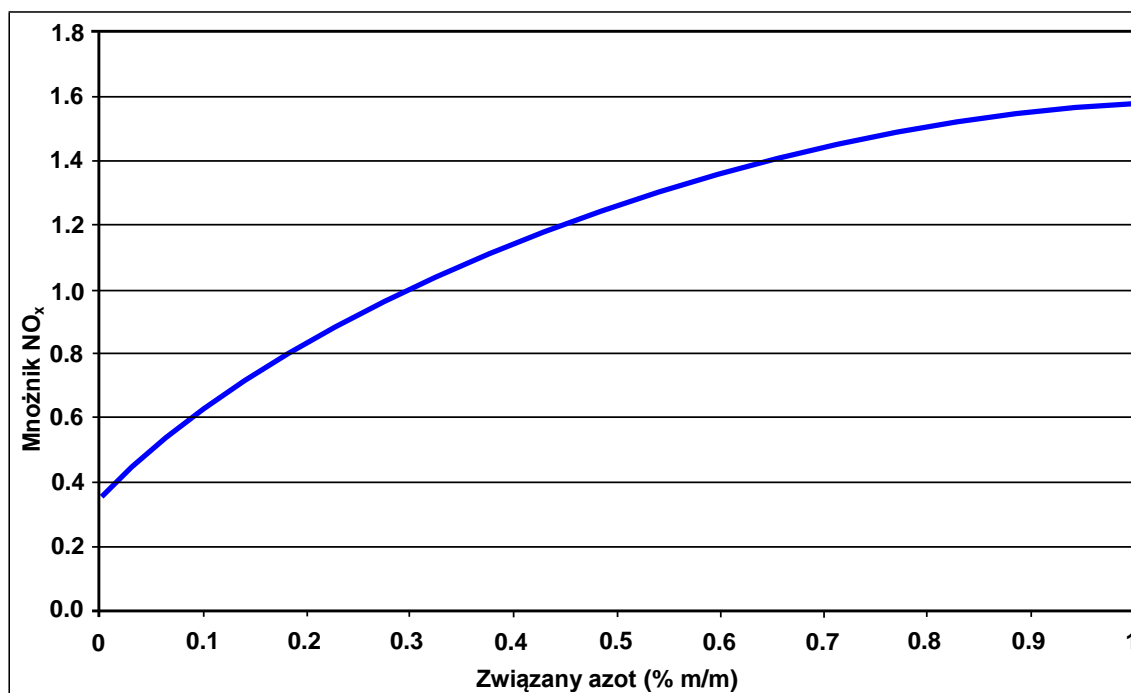
Uwodornianie wsadu zmniejsza zawartość azotu, siarki i metali we wsadzie, co z kolei redukuje emisję SO₂, NO_x i PM. Obliczono, że przejście na olej paliwowy o zawartości siarki 1% lub mniej, umożliwiło brytyjskim rafineriom redukcję emisji SO₂ o 19 – 64 %. Inną korzyścią przejścia na paliwo niskosiarkowe jest redukcja strat ciepła w kominie gazu odlotowego (konieczne inwestycje w dodatkowe wymienniki ciepła) z powodu minimalnej lub zaniku korozji w punkcie rosy.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Uwodornienie paliw jest bardzo energochłonnym procesem, zużywającym wodór i prowadzącym do wzrostu emisji CO₂. W procesie powstają także ścieki i odpady (zużyty katalizator) (patrz Sekcja 3.13).

Dane operacyjne

W literaturze dostępne są współczynniki korekty emisji NO_x wyrażone jako funkcja zawartości azotu związanego w ciężkich olejach paliwowych. Uznany materiał referencyjnym są wytyczne 'Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES) opublikowany przez holenderski organ właściwy w roku 1987r. Współczynnik korelacji (mający zastosowanie wyłącznie do istniejących instalacji) zaproponowany w raporcie BEES przedstawiono na Rys. 4.34.



Rys. 4.34: Wpływ stężenia związanego azotu na emisję NO_x ze spalania oleju paliwowego

Dodatkowe informacje na temat wydajności i zużycia mediów do uwodornienia znajdują się w Sekcji 2.13 i 3.13.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Intensywne uwodornianie jest bardzo kosztowne i powoduje wzrost kosztów ciekłych paliw rafineryjnych. Tabela 4.38 przedstawia przykład kosztów procesu odsiarczania ciekłych paliw rafineryjnych.

Tabela 4.38: Koszty odsiarczania ciekłych paliw rafineryjnych

Wydajność rafinerii	5 Mt/r
Paliwa używane w rafinerii	120 000 t/r ciekłych paliw rafineryjnych 180 000 t/r rafineryjnego gazu paliwowego
Ilość emitowanych gazów odlotowych	1,68 x 10 ⁹ Nm ³ /r
Emisja siarki	5 000 mg/Nm ³ (dla ciekłych paliw rafineryjnych o 3 % S) stanowiących 8 400 t/r (750 mg/Nm ³ z uwodornianiem)
Wydajność odsiarczania	Do 85 %
Koszt inwestycyjny (EUR)	100 – 300 mln
Koszty eksploatacji (EUR/r)	20 – 50 mln

Podstawa wdrożenia

Optymalizacja konfiguracji rafinerii.

Przykładowe zakłady

Ilość gazu rafineryjnego spalane przez rafinerie w porównaniu z paliwem ciekłym, w kategoriach spalonych MW, wynosi standardowo 50% gazu do 40% paliwa ciekłego. Dane z brytyjskiego rejestru publicznego na rok 1996 pokazują, że w niektórych rafineriach ilość spalane oleju paliwowego wynosi ok. 60 %.

Literatura źródłowa

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999], [192, Ademe 2001], [218, HMIP UK 2000].

4.10.3 Techniki produkcji energii

Niniejsza sekcja zawiera wszystkie rodzaje technik produkcji energii w rafineriach. Poziomy emisji związane z technikami są różne od tych podanych w Rozdziale 3 dokumentu, ponieważ niniejszy rozdział zawiera tylko dobre poziomy efektywności środowiskowej. Rozdział obejmuje również techniki zapobiegania emisjom w produkcji energii.

4.10.3.1 Piece i kotły**Opis**

Podstawowe środki opisane w niniejszej sekcji dla pieców i kotłów podano poniżej (patrz również LCP BREF [7, COM 2006]):

- Instalacja jednostek wstępnego podgrzewania powietrza spalania, które mogą zwiększyć wydajność pieca (o ponad 5%).
- Optymalizacja działania pieca i wydajności spalania w drodze zaawansowanej kontroli zmiennych eksploatacji (wskaźnika powietrze/paliwo dla mieszanki paliwowej, unikanie strat ciepła przez optymalizację nadmiarowego powietrza).
- Stosowanie wysokowydajnych termicznie kotłów/pieców z dobrymi systemami kontroli (np. odcinanie tlenu).
- Minimalizacja strat ciepła przez gaz odlotowy (np. minimalizacja strat ciepła przez niespalone gazy (H₂, CO) lub pozostałości, tj. straty przy zapłonie).
- Ciągły monitoring temperatury i stężenia O₂ w gazie odlotowym umożliwiające optymalizację spalania. Można uwzględnić monitoring CO.
- Utrzymanie wysokiego ciśnienia w kotle.
- Wstępne podgrzewanie paliwa podawanego do kotłów.
- Wstępne podgrzewanie wody zasilającej kocioł parą (patrz także Sekcja 4.10.3.2).
- Zapobieganie kondensacji gazu odlotowego na powierzchniach.
- Minimalizacja zapotrzebowania własnego przez stosowanie wysokowydajnych pomp, upustów i innego sprzętu.
- Optymalizacja warunków spalania.
- Techniki kontroli emisji CO poprzez:
 - sprawne działanie i kontrolę
 - stałe dostarczanie paliwa ciekłego do ogrzewania wtórnego
 - dobre mieszanie gazów odlotowych
 - dopalanie katalityczne.
- Regularne usuwanie kamienia z grzejników na gorąco oraz konwencjonalne czyszczenie na gorąco (oczyszczanie suche).
- Regularne czyszczenie powierzchni grzejnych (wydmuchiwanie sadzy) dla paliw ciekłych lub mieszanki paliwowej.
- Osłony ceramiczne chroniące rury procesowe przed utlenieniem i zapobiegające nakładaniu się kamienia.
- Stosowanie wysokoemisyjnych materiałów ogniotrwałych zwiększających transfer ciepła, np. stosowanie osłon ceramicznych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Tabela 4.39 - 4.46 przedstawiają osiągalne poziomy emisji po wdrożeniu środków podstawowych w piecach i kotłach dla każdej substancji zanieczyszczającej. Niektóre techniki, takie jak palniki z niską emisją NO_x, odsiarczanie gazu odlotowego i inne zostały omówione później. Wartości w tabelach podano w mg/Nm³, dla trybu ciągłego (średnie półgodzinne), 3% zawartości tlenu w gazie odlotowym, o ile nie określono inaczej. Dla gazu, niższe wartości w przedziałach odnoszą się do spalania gazu ziemnego. Ciepłe paliwa rafineryjne odnoszą się do skrakowanych pozostałości termicznych, próżniowych, itp.

Tabela 4.39: Zakładane emisje CO z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie

Źródło	Gaz	Ciepłe paliwo rafineryjne (*)
Piece procesowe	5 – 80	20 – 100
Kotły	5 – 80	20 – 100
Silniki	10 – 150	

(*) Dla paliw ciekłych, stężenie poniżej 50 mg/Nm³ uzyskuje się w temp. powyżej 800 °C, z wystarczającym czasem retencji.
Źródło: [228, TWG 2000]

Tabela 4.40: Zakładane emisje NO_x z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie

Źródło	Gaz	Ciepłe paliwo rafineryjne	
		0,3 % N	0,8 % N
Piece procesowe	80 – 120 ⁽¹⁾	280 - 450	280 – 450
Kotły	250 w niektórych przypadkach modernizacji instalacji ⁽²⁾	300 – 450	350 – 600
Silniki	250 – 400	nd.	nd.

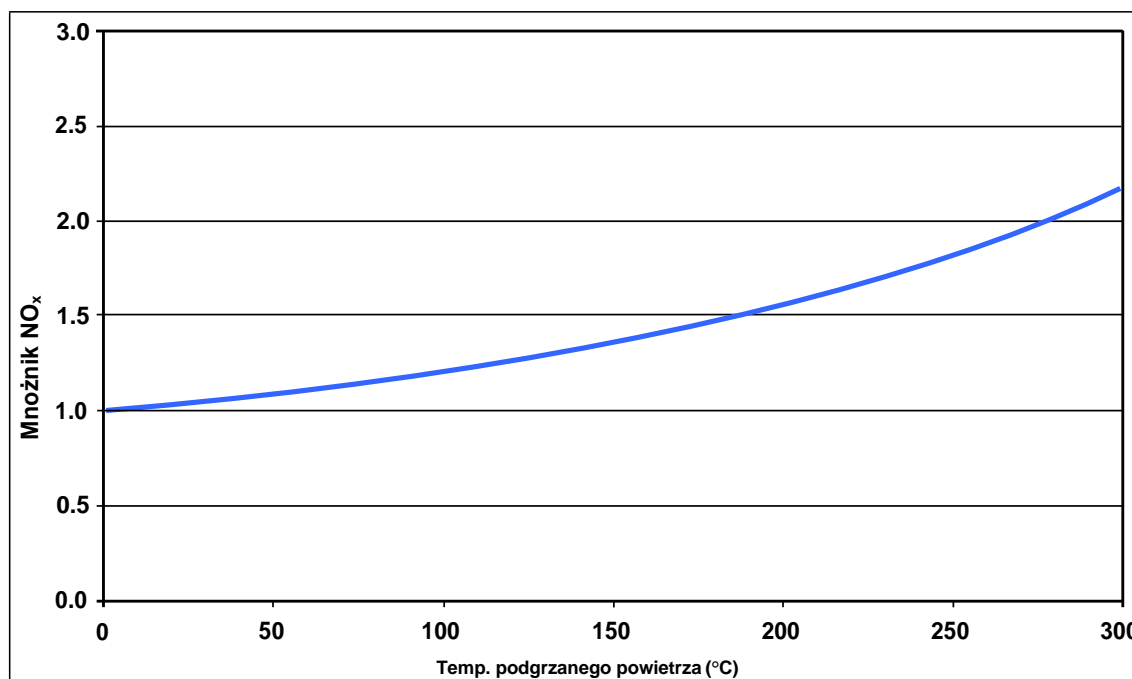
(1) Dane TWG 2010 (patrz również Tabela 4.46 dla mieszanek paliwowych). Wielkość emisji wynika z wielu czynników, w tym optymalizacji spalania i projektu palników.
(2) Dane TWG 2010, kwestionariusz nr 14 (patrz Tabela 4.46)

Tabela 4.41: Zakładane emisje PM z pieców i kotłów o optymalnym palniku i projekcie

Źródło	Gaz	Ciepłe paliwo rafineryjne
Piece i kotły	<1	20 – 250

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wstępne podgrzewanie powietrza zwykle zwiększa produkcję NO_x. W literaturze dostępne są współczynniki korekty emisji NO_x wyrażone jako funkcja zawartości azotu związanego w ciężkich olejach paliwowych. Uznany materiał referencyjnym są wytyczne 'Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES) opublikowany przez holenderski organ właściwy w roku 1987r. Współczynnik korelacji (mający zastosowanie wyłącznie do istniejących instalacji) zaproponowany w raporcie BEES przedstawiono na Rys. 4.35.



Rys. 4.35: Wpływ podgrzewania powietrza na emisję NO_x w opalaniu gazem paliwowym (wyłącznie dla istniejących instalacji)

Współczynnik stosowany jest bezpośrednio dla jednostek opalanych gazowym paliwem rafineryjnym i dotyczy wyłącznie wzrostu produkcji termicznych NO_x. W przypadku opalania olejem paliwowym lub mieszanką paliwa ciekłego/gazu, współczynnik ten należy stosować po uprzednim skorygowaniu azotu związanego w paliwie do zera (patrz Rys. 4.34 w Sekcji 4.10.2.3), w celu uniknięcia podwójnego naliczania wzrostu NO_x z powodu konwersji azotu zawartego w paliwie.

Dane operacyjne

Wydajność termiczna kotłów i grzejników opalanych bezpośrednio gazem wynosi ok. 85%. W przypadku wstępnego podgrzewania powietrza i chłodzenia produktów spalania (gazu odlotowego) w punkcie rosy, wydajność termiczna może wzrosnąć do 90 – 93 %.

Montaż osłon ceramicznych na rurach pieców procesowych zmniejsza średnie zużycie paliwa o ok. 3% (np. w piecach reformingu katalitycznego i destylacji próżniowej). 2% zaobserwowano po montażu wysokoemisyjnych osłon ceramicznych na materiały ogniotrwałe ścianek pieca reformingu. W obu przypadkach, powiązana redukcja emisji NO_x wynosiła ok. 30% dla pieców wyposażonych w konwencjonalne palniki i 5% dla pieców z palnikami o niskiej emisji NO_x.

Zastosowanie

Większość technik przywołanych w tej sekcji ma ogólne zastosowanie. Należy jednak uwzględnić pewne ograniczenia w modernizacji istniejących jednostek, w szczególności w przypadku osłon ceramicznych. Stosowanie tej techniki do pieców opalanych w 100% ciężkimi paliwami ciekłymi nie jest zalecane.

Ekonomika

Montaż osłon ceramicznych na rurach i ściankach pieca reformingu katalitycznego o wydajności 0,5 Mt/r i pieca destylacji próżniowej o wydajności 2,1 Mt/r wynosi ok. 0,2 – 1,4 mln EUR za piec (2004 r.). Okres zwrotu szacuje się na od 6 miesięcy, z uwzględnieniem wzrostu produktywności (wydajności oraz/lub długości cyklu) do 2 lat, uwzględniając zużycie energii.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zużycia energii oraz powiązanych emisji z procesów wymagających produkcji ciepła lub pary.

Przykładowe zakłady

Wszystkie ww. techniki są powszechnie stosowane w licznych piecach procesowych na całym świecie. W przypadku osłon ceramicznych, technikę tą zastosowano na ponad 30 piecach od roku 2000, m.in., w Australii, Kanadzie, Niemczech, Włoszech, Meksyku, Japonii i USA.

Literatura źródłowa

[7, COM 2006], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [177, WRA 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000], [Kwestionariusz nr 25].

4.10.3.2 Turbiny gazowe**Opis**

Opis turbin gazowych znajduje się w LCP BREF [7, COM 2006]. Krótki opis można znaleźć też w Sekcji 2.10. Wybrane techniki stosowane do turbin gazowych w celu redukcji emisji do powietrza wymieniono poniżej:

- wtrysk pary;
- turbiny gazowe z gazem wylotowym jako powietrzem spalania;
- zoptymalizowane przekształcenie pary w energię elektryczną (największa możliwa różnica ciśnień w turbinie parowej, wytworzenie pary o wysokiej temperaturze i ciśnieniu, wielokrotne podgrzewanie pary);
- inne techniki podstawowe, takie jak palniki z niską emisją NO_x, o których mowa w Sekcjach 4.10.4.1 - 4.10.4.3;
- stosowanie wysokowydajnych turbin poprzez, np., optymalizację projektu turbin, redukcję ciśnienia pary na wyjściu w turbinie przeciwcisnieniowej do możliwie jak najniższego poziomu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Tabela 4.42 przedstawia poziomy emisji osiągalne przy zastosowaniu środków podstawowych dla turbin gazowych.

Tabela 4.42: Zakładane emisje do powietrza z turbin gazowych przy użyciu technik podstawowych

Zanieczyszczenie	Gaz ⁽¹⁾ (mg/N)	Ciepłe paliwo rafineryjne ⁽²⁾ (mg/Nm ³)
CO	5 – 100	<50
NO _x (jako NO ₂) przy 15 % O ₂	20 – 50 (nowe turbiny) 20 – 90 (istniejące turbiny ⁽³⁾)	200 (z wtryskiem wody)
PM (przy 15 % O ₂)		<5 – 30 z redukcją
(1) Niższy przedział dotyczy opalania gazem ziemnym. (2) Olej gazowy/olej odrzutowy. (3) Niższy przedział dla palników z niską emisją NO _x (DLN). Źródło: [7, COM 2006]		

Dodatkowe środki redukcji emisji NO_x mogą spowodować spadek do 65 mg/Nm³ (15 % O₂) przy np. SCR dla istniejących turbin gazowych. Patrz Sekcja 4.10.4.7.

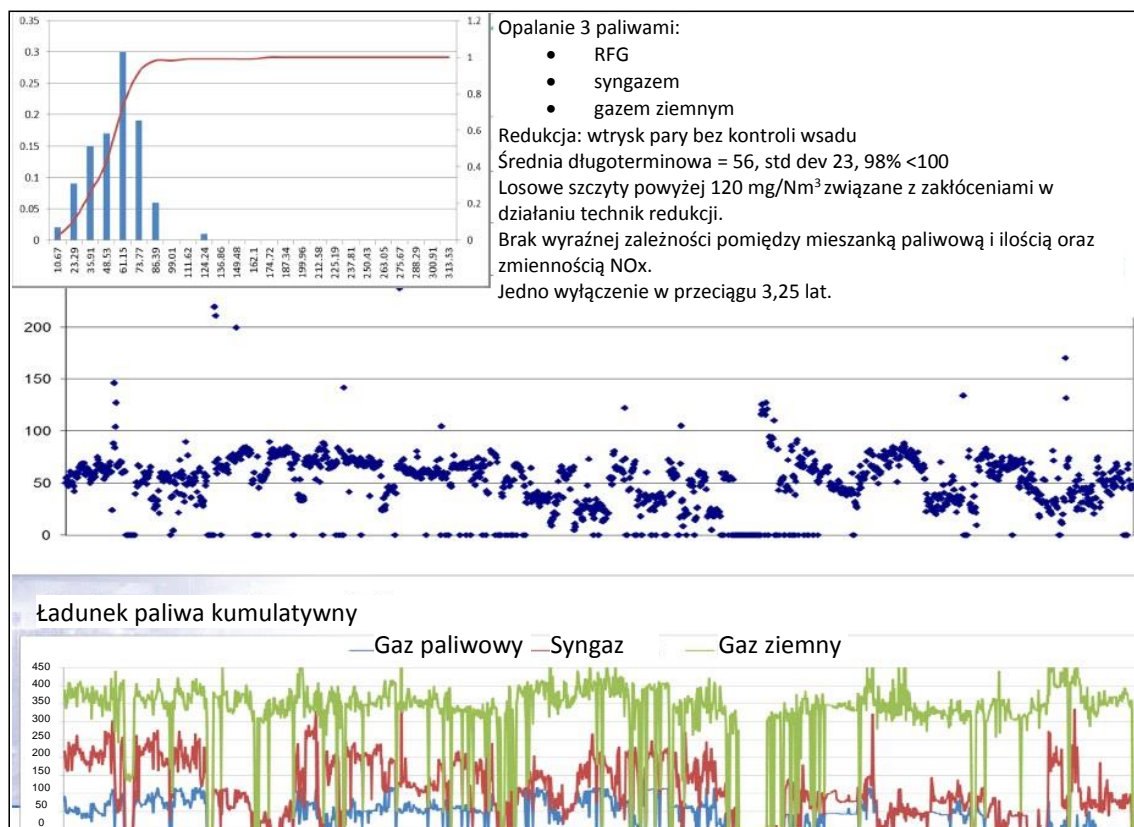
Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Tabela 4.43 przedstawia osiągalne wartości emisji dla próby turbin gazowych działających w wybranych rafineriach w Europie i stosujących co najmniej jedną technikę redukcji emisji NO_x opisaną powyżej. Dane przedstawiają minimalne i maksymalne stężenia miesięczne NO_x

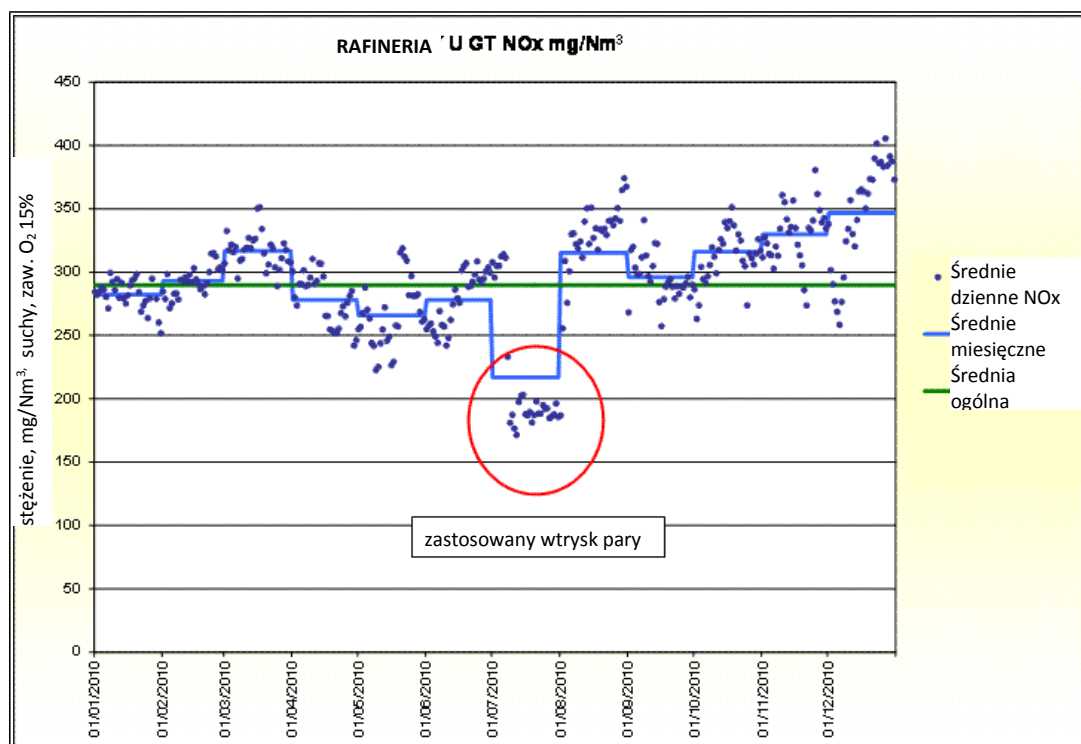
(przy 15 % O₂) z monitoringu ciągłego dla szeregu turbin gazowych w rafineriach w Europie, obecnie stosowanych technik oraz bieżących warunków eksploatacji. [145, TWG CONCAWE 2012]

Tabela 4.43: Emisje NO_x z turbin gazowych – dane z próby rafinerii w Europie

Kod rafinerii	NO _x Min. / miesiąc	NO _x Maks. / miesiąc	Wdrożone techniki – warunki eksploatacji
J2	40	70	Wtrysk pary, RFG, syngaz, zmiana mieszanki gazu ziemnego
P	52	75	Wtrysk pary, opalanie gazem odlotowym z jedn. FCC
J1	40	80	Wtrysk pary, RFG, syngaz, zmiana mieszanki gazu ziemnego
F	85	95	Wtrysk pary, opalanie gazem ziemnym
K	80	110	Redukcja szczytowej wartości wtrysku pary (zmiana wysokiego ładunku)
S	95	110	4 małe turbiny 6 MW opalane RFG/gazem ziemnym
M	110	120	Instalacja SCR. Opalanie RFG
H	85	135	Wtrysk pary zróżnicowany w okresie badań. Opalanie gazem ziemnym/RFG/destylatem pośrednim.
V	130	160	Wtrysk pary, gaz ziemny (96 %) + mieszanka RFG – emisja NO _x zależy od przetwarzanej ropy
W1	230	340	Praca w trybie częściowego załadunku: 150 mg/Nm ³
Uwaga: Wszystkie wartości stężeń podane w mg/Nm ³ przy 15 % zawartości O ₂ . Źródło: [145, TWG CONCAWE 2012]			



Rys. 4.36: Dienne różnice emisji do powietrza z turbin gazowych stosujących 3 paliwa (przykład z rafinerii J-GT A -170 MW)



Rys. 4.37: Wpływ zastosowania wtrysku pary na turbinę gazową działającą na mieszance gazu ziemnego jako RFG (75 % RFG)

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wtrysk pary standardowo generuje wyższe emisje CO i węglowodorów. Para, jeśli jest niedostępna w rafinerii, wymaga wytworzenia.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu. Iniekcja pary ma zastosowanie szczególnie w przypadku stosowania paliw o wysokiej zawartości wodoru (H₂). [145, TWG CONCAWE 2012], [266, Chiesa i wsp. 2003].

Ekonomika

Wtrysk pary zastosowany do turbiny o wydajności 85 MW_e. Niekontrolowane emisje NO_x rzędu 500 mg/Nm³ przy 15 % O₂ do 50 – 80 mg/Nm³ przy 15 % O₂. Koszt inwestycji (1998): 3,4 mln EUR (w tym koszt produkcji pary). Koszt eksploatacji: 0,8 mln EUR (bez kosztów kapitału).

Podstawa wdrożenia

Technika procesowa stosowana do produkcji elektryczności.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w rafineriach. Szereg rafinerii posiada, lub instaluje turbiny gazowe w cyklu kombinowanym (CCGT) zaprojektowane w celu produkcji pary i elektryczności dla rafinerii. Instalacja taka ma zwykle na celu zastąpienie, częściowo lub w całości, stare instalacje kotłowe zasilane olejem, obniżenie kosztów eksploatacji i zależność od innych generatorów. Ostatni przykład (grudzień 2011 r.) modernizacji 6 turbin gazowych w zakładzie LNG Qatargas (Katar) opiera się o system z palnikami o niskiej emisji NO_x umożliwiający osiągnięcie pułapu emisji poniżej 25 ppm (<50 mg/Nm³).

Literatura źródłowa

[7, COM 2006], [145, TWG CONCAWE 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [266, Chiesa i wsp. 2003].

4.10.3.3 Instalacje kogeneracji (CHP)**Opis**

Krótki opis znajduje się w Sekcji 2.10.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dla kombinacji rafineria / inne generatory energii elektrycznej (OPG), zastosowanie koncepcji CHP pozwala na obniżenie zużycia energii oraz emisji CO₂. W OPG, zużycie paliwa i powiązane emisje obniżą się, ale w rafinerii zużycie paliwa i emisji może wzrosnąć. Rafineria generująca własną parę i energię (bez importu z OPG) może skorzystać na kogeneracji. W takich przypadkach, korzyści dla środowiska obejmują zmniejszone zużycie paliwa oraz redukcję powiązanych emisji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak wykrytych wzajemnych powiązań.

Dane operacyjne

Większość turbin wymaga stabilnej mieszanki paliwa, zapewniającej stabilność płomienia. Są one projektowane głównie tak, aby spalać gaz ziemny. Komponenty RFG mogą się znacznie różnić, zwłaszcza w przypadku produkcji nadwyżki wodoru, tj. np. przy tymczasowym wyłączeniu jednostki uwodorniania, kiedy to nadmiar wodoru jest wysyłany do systemu paliwa gazowego. Problemy te można zwykle rozwiązać przy zawartości wodoru w paliwie do 70 %.

Zastosowanie

Metoda ogólnego zastosowania. Koncepcja kogeneracji pary i energii może być zastosowana do kotłów opalanych np. ciekłym paliwem rafineryjnym. Można je zaprojektować tak, aby wytwarzały

parę wysokoprężną. Ciśnienie spada następnie w rozprężarce / turbosprężarce. Inne techniki stosowane przy CHP to ekonomizacja i optymalizacja kontroli powietrza dodawanego do paliwa.

Podstawa wdrożenia

Produkcja pary i elektryczności wykorzystywanych w lub poza rafinerią.

Przykładowe zakłady

Szereg rafinerii posiada, lub obecnie instaluje turbiny gazowe w cyklu kombinowanym (CCGT) lub instalacje kogeneracji (CHP). Instalacja taka ma zwykle na celu zastąpienie, częściowo lub w całości, stare instalacje kotłowe zasilane olejem, obniżenie kosztów eksploatacji i zależność od innych generatorów.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999].

4.10.3.4 Gazyfikacja olejów ciężkich lub koksu (IGCC)

Opis

Zintegrowana gazyfikacja paliwa (IGCC) jest techniką, której celem jest produkcja pary, wodoru (opcjonalnie) (patrz Sekcja 2.14) oraz energii elektrycznej z różnych rodzajów paliwa niskiej klasy z możliwie jak największą efektywnością konwersji. Dodatkowe informacje podaje Sekcja 2.10.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Gaz syntetyczny (syngaz) produkowany w tym procesie ma zawartość siarki w granicach 0,01 – 0,05 % i może być stosowany jako RFG w produkcji wodoru, paliwa lub substancji chemicznych. Woda zawierająca cząstki sadzy jest filtrowana, a osad z filtra jest poddawany kontrolowanemu spalaniu. Proces ten jest w zasadzie autotermiczny; ciepło ze spalania jest wystarczające do odparowania wilgoci z osadu z filtra.

IGCC jest wysoce zintegrowanym i efektywnym procesem dostarczającym energię, wodór i parę. Ponadto, umożliwia zużycie pozostałości ciężkich i wsadu lub nawet szlamu rafineryjnego, z zastrzeżeniem, że ten ostatni stanowi < 1% wsadu. Systemy oczyszczania gazu gorącego mogą zwiększyć wydajność systemu i obniżyć jego koszty. Emisje do atmosfery wynoszą: SO₂: 50 mg/Nm³, NO_x: 65 mg/Nm³ przy 3 % O₂, PM: 5 mg/Nm³ i CO: 10 – 30 mg/Nm³.

Emisje z IGCC są o wiele niższe w porównaniu z konwencjonalnymi instalacjami energetycznymi/parowymi. Stężenie SO₂ w kominie wylotowym z rafinerii jest niższe o 80%, ale emisje CO₂ są wyższe.

Wykorzystywanie produktów ubocznych i pozostałości w celu sprostania zapotrzebowaniu na paliwo jest nie tylko efektywne kosztowo, ale i korzystne dla środowiska – rafineria wykorzystuje potencjalne odpady, które zostałyby spalone w pochodniach bez odzysku energii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W niektórych przypadkach mogą pojawić się trudności ze spalaniem wytworzonego niskokalorycznego gazu. Ścieki są zwykle wysyłane do oczyszczalni w rafinerii. Mogą one zawierać duże ilości metali, w tym V, Cr lub Ni oraz PAH.

Dane operacyjne

Wymogi dotyczące mediów w procesach gazyfikacji to 1 800 – 4 900 kWh/t energii oraz 1 140 kg/t pary. Sadza stanowi 50 – 75 % w/w pozostałości V₂O₅, i jest sprzedawana podmiotom odzyskującym metale. Instalacja IGCC jest wyposażona w niezbędne systemy pomocnicze, w tym wody chłodzącej (system mieszany z otwartym obiegiem wody morskiej dla dużych

użytkowników i zamknięty obieg wody czystej dla pozostałych), sieci wody zdemineralizowanej, powietrza, azotu i gazu paliwowego, system przeciwpożarowy, pochodnie, system przechowywania, energii elektrycznej, budynki, itp.

IGCC jest technologią o dużej elastyczności rozruchowej, wyłączeniowej i pracy w trybie ładunku częściowego, w zależności od stopnia integracji pomiędzy sekcjami. Standardowo, systemy wykorzystujące wymienniki ciepła są bardziej wydajne od tych stosujących chłodzenie wodą; koszt kapitałowy systemu z wymianą ciepła jest wyższy i niesie ze sobą ryzyko osadzenia. Zapobieganie powstawaniu pyłów wymaga eliminacji sadzy i osadów filtrowych (nawet przy 80 % wilgotności) z uwagi na toksyczność pozostałości.

Zastosowanie

Technika ta może stanowić alternatywne rozwiązanie dla usuwania siarki po uwodornianiu (patrz Sekcja 4.10.2.3). Podczas normalnej pracy rafinerii, instalacje gazyfikacji jednostki IGCC mogą przekonwertować praktycznie wszystkie pozostałości (atmosferyczne, próżniowe, po krakingu lekkim lub smoły termiczne) na ciepło i energię. Wsad taki może charakteryzować się wysoką zawartością siarki.

Ekonomika

Tabela 4.44 przedstawia dane dotyczące ekonomiki dwóch instalacji IGCC w rafineriach w Europie.

Tabela 4.44: Ekonomika 2 instalacji IGCC w rafineriach w Europie

Wydajność		Mt/r
Paliwo stosowane w rafinerii	120 000 ciekłe 180 000 gazowe	t/r
Ilość gazu odlotowego powstała w rafinerii	$0,68 \times 10^9$	Nm ³ /r
Emisje SO _x (jako SO ₂) przed zastosowaniem IGCC	5 000 (dla ciekłego paliwa rafineryjnego o 3 % S)	mg/Nm ³
Ładunek emisji SO _x	8 400	t/r
Efektywność procesu pomierzona jako zawartość siarki w paliwie gazowym	0,01	%
Koszty inwestycji	200 – 400	Mln EUR
Koszty eksploatacji	20 – 40	Mln EUR/r

Wielkość IGCC		MW
Wydajność kogeneracji netto	47,2	%
Koszty inwestycji	648	Mln EUR
Charakterystyka wsadu	Gęstość: 1,05 – 1,1	kg/dm ³
	Lepkość: 100 – 3 500	cts przy 150 °C
	Siarka: 3,5 – 7	%
	Metale: 300 – 800	ppm
	Wartość grzewcza: 8 800 – 9 200	kcal/kg

Przykładowe zakłady

Koncepcja IGCC jest dość nowa w elektrowniach. Mimo, że główne elementy instalacji IGCC tj. jednostki gazyfikacji, separacji powietrza, oczyszczania gazu i cykl kombinowany to dobrze znane techniki, stosowane w przeszłości osobno do różnych zastosowań i z różnymi wsadami, sama idea integracji (I w IGCC) jest nową koncepcją. Zgazowywanie oleju jest procesem stosowanym od lat. Gazyfikacja pozostałości ciężkich, wg zasad IGCC, jest nowa. Obecnie w rafineriach w Europie działają co najmniej 4 instalacje IGCC. Inne są w fazie projektowania/budowy. Gazyfikacja węgla, również wykorzystująca koncepcję IGCC, jest nowa i stosowana jedynie w kilku zakładach.

Literatura źródłowa

[151, Sema, Sofres 1991], [221, Italy 2000], [232, Italy 1996].

4.10.3.5 Kocioł ze złożem fluidalnym

Opis

Alternatywną metodą dla użycia ciężkich pozostałości olejowych lub koksu benzynowego jest spalanie w kotle ze złożem fluidalnym z iniekcją wapienia w celu wychwycenia siarki.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ok. 90 % zawartości siarki w paliwie jest wychwytywane, a ok. 50% wapnia w wapieniu jest stosowane do absorpcji siarki.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Powstały siarczan wapnia i nieskonwertowany tlenek wapnia, wraz z niklem i wanadem z paliwa, są zrzucane z kotła jako pozostałość stała, wykorzystywana jako kruszywo drogowe, lub składowana na składowisku.

Systemy takie charakteryzują się niższą wydajnością wychwytu siarki niż gazyfikacja i nie produkują wodoru. Wydobycie i transport wapienia, a także utylizacja pozostałości może nieść ze sobą ograniczenia środowiskowe. Z tego powodu, gazyfikacja może okazać się korzystniejsza w perspektywie długoterminowej.

Zastosowanie

Połączenie kotłów ze złożem fluidalnym z odasfaltowaniem siarki w górnej części instalacji lub koksovaniem opóźnionym może być najbardziej efektywnym kosztowo rozwiązaniem dla rafinerii z jednostką FCC i niedoborem pary/energii.

Ekonomika

Zwykle tańsze rozwiązanie od gazyfikacji.

Podstawa wdrożenia

Redukcja powstawania odpadów stałych.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999].

4.10.4 Techniki kontroli i redukcji ilości tlenków azotu

Techniki redukcji emisji NO_x można podzielić na 2 kategorie. Techniki podstawowe, obejmują techniki kontroli NO_x , w tym zmiany w zakresie wstępnego spalania i samego spalania. Techniki wtórne obejmują oczyszczanie gazu odlotowego po spalaniu lub techniki redukcji NO_x . Dodatkowe informacje na temat technik redukcji NO_x znajdują się w Sekcji 4.23.3. Techniki podstawowe i wtórne zostały opisane w niniejszej sekcji. Rodzaje kontroli i redukcji NO_x rozpatrywane dla systemów energetycznych podsumowano w Tabeli 4.45.

Tabela 4.45: Techniki kontroli i redukcji NO_x rozpatrywane dla systemów energetycznych

Rodzaj techniki	Opalane palniki	Kotły	Turbiny gazowe
Środki podstawowe (techniki kontroli)	Palniki o niskiej emisji NO_x Palniki o ultraniskiej emisji NO_x Dopalanie	Recyrkulacja g. odlot. Palniki o niskiej emisji NO_x Palniki o ultraniskiej emisji NO_x Dopalanie	Inst. spalania o niskiej emisji - NO_x Wtrysk pary Wtrysk wody Inst. spalania o niskiej emisji - NO_x
Środki wtórne (środki redukcji)	SCR SNCR	SCR SNCR	SCR

4.10.4.1 Palniki o niskiej i ultraniskiej emisji NO_x

Opis

Palniki o niskiej emisji NO_x, zarówno ze stopniowaniem powietrza, jak i paliwa, mają na celu redukcję temperatur szczytowych, stężenia tlenu w strefie spalania pierwotnego oraz czasu rezydencji w wysokich temperaturach, zmniejszając powstające termicznie NO_x. Ponadto, w przypadku palników ze stopniowaniem paliwa, warunki podstechiometryczne wytworzone przez płomień wtórny po uzupełnieniu paliwa powodują redukcję chemiczną NO_x do N₂ przez NH₃, HCN i rodniki CO.

Palniki o ultraniskiej emisji NO_x stymulują wewnętrzny lub zewnętrzny ponowny obieg gazów odlotowych do podstawowego palnika o niskiej emisji NO_x, co umożliwia spadek stężenia tlenu w obszarze spalania i dalszą redukcję NO_x, szczególnie skuteczną w palnikach wykorzystujących paliwo. Dalsze informacje o projektach i właściwościach palników znajdują się w sekcji Sekcja 3.4.1.6 dokumentu LCP BREF [7, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wdrożenie palnika o niskiej emisji NO_x powoduje redukcję NO_x o 40 – 60 % dla paliw gazowych i o 30 – 50 % dla paliw ciekłych w porównaniu z palnikami konwencjonalnymi o tej samej wydajności cieplnej. Odpowiednio, palniki o ultraniskiej emisji NO_x zainstalowane w grzejnikach i kotłach procesów opalanych gazem pozwalają uzyskać 60 – 75 % redukcję emisji NO_x.

W oparciu o kwestionariusze danych TWG 2008 (patrz Tabela 4.46), dane eksploatacyjne z rafinerii w krajach UE-27 przedstawiają się następująco:

- 65 – 150 mg/Nm³ dla instalacji opalanych gazem we wszystkich przypadkach, za wyjątkiem jednej starej instalacji, dla której zaobserwowano wartości rzędu 253 mg/Nm³;
- 190 – 470 mg/Nm³ dla instalacji opalanej mieszanką gazu i paliw ciekłych (wartość górna zaraportowana dla instalacji w 50% opalanych paliwem ciekłym).

Wymiana starych palników na nowe palniki o niskiej emisji NO_x wraz z wprowadzeniem systemu kontroli powietrza/paliwa, może mieć pozytywny wpływ

- wydajność procesów energetycznych, ponieważ nowe palniki mają zwykle wyższą efektywność paliwową;
- niższy hałas generowany przez instalację spalania.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

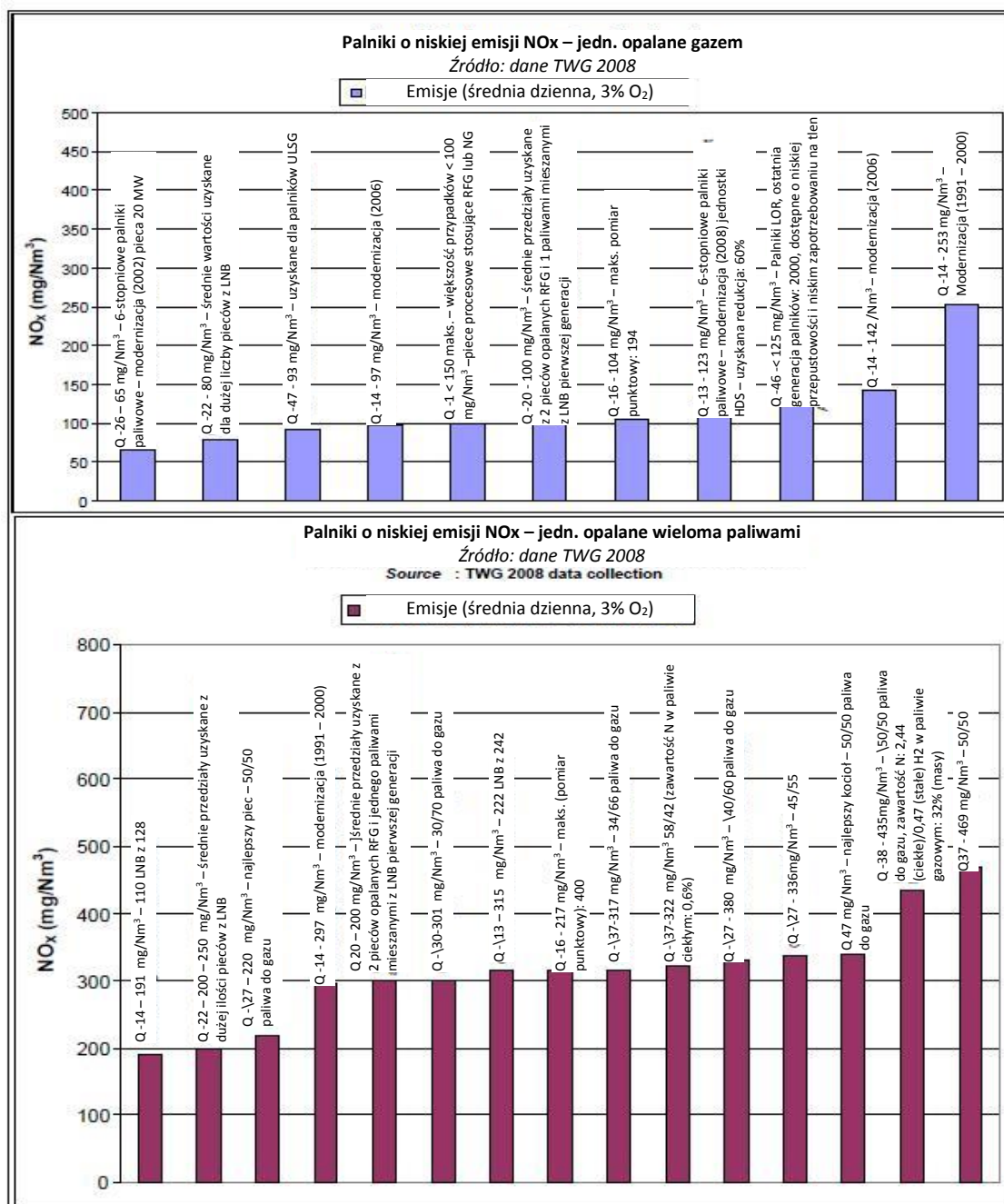
W przypadku spalania ciężkich paliw ciekłych, istnieje bezpośredni związek pomiędzy emisją NO_x a PM, tj. redukcja NO_x przy spadku temperatury płomienia prowadzi do wzrostu emisji pyłów. Rośnie także emisja CO.

Dane operacyjne

Tabela 4.46 i Rys. 4.38 przedstawiają wybrane wyniki zaraportowane z różnych rafinerii w Europie w procesie gromadzenia danych przeprowadzonym na potrzeby rewizji BREF (TWG 2008).

Tabela 4.46: Zaraportowane wyniki palników o niskiej emisji NO_x w kwestionariuszach TWG na poziomie rafinerii

Nr ref. [Kwestionariusz]	Rodzaj paliwa/palnika	Emisje (średnie dzienne) w mg/Nm ³ przy 3 % O ₂	Uwagi
[no 1]	LNB, gaz	<100	Piece procesowe używają RFG lub gazu ziemnego. Wartości <150 dla inst. krakingu parowego
[no 13]	LNB, gaz	123	6-stopniowy palnik paliwowy- modernizacja (2008) Jedn. HDS – uzysk. redukcja: 60 %
[no 14]	LNB, gaz	253 142 97	Modernizacja (1991 – 2000) Modernizacja (2006) Modernizacja (2006)
	LNB, mieszanka	297 191 315	Modernizacja (1991 – 2000) 110 LNB z 128 222 LNB z 242
[no 16]	LNB, gaz	104 (mies.)	Maks. (monitoring punktowy): 194
	LNB, mieszanka	317 (mies.)	Maks. (monitoring punktowy): 400
[no 20]	LNB, gaz	100	Średnie przedziały uzyskane dla 2 pieców zasilanych RFG i 1 piec zasilany mieszanką z LNB 1 generacji
	LNB, mieszanka	300	
[no 22]	LNB, gaz	80 – 120	Średnie przedziały uzyskane dla dużej liczby pieców wyposażonych w LNB
	LNB, mieszanka	200 – 250	
[no 26]	LNB, gaz	65	6-stopniowy palnik paliwowy- modernizacja (2002) na piec 20 MW
[no 37]	LNB, mieszanka	301 317 330 – 360 336 469 322	30/70 paliwo/gaz 34/66 paliwo/gaz 40/60 paliwo/gaz 45/55 50/50 58/42 (zawartość N w paliwie ciekłym: 0,6 %)
[no 38]	LNB, mieszanka	435	50/50 paliwo/gaz Zawartość N: 2,44 % (ciekłe)/0,47 % (stałe) H ₂ w gazie paliwowym: 32 % (w/w)
[no 39]	LNB, gaz	54	Stężenie obliczone dla grzejników próżniowych 15 mg/MJ - modernizacja (1991) Uzysk. redukcja: 80 %
	LNB, gaz	72	Stężenie obliczone dla grzejników na ropę 20 mg/MJ – modernizacja (1998) Uzysk. redukcja: 65 %
[no 46]	LNB, gaz	<125	Palniki LNB Ostatnia generacja palników: 2 000 Osiągalne przy niskiej przepustowości i niskim zapotrzebowaniu na tlen
	LNB, paliwo ciekłe	<250	
[no 47]	LNB, gaz	93	Osiągalne dla palników ULSG
	LNB, mieszanka	340	Najlepiej działający kocioł - 50/50 paliwo/gaz
	LNB, mieszanka	220	Najlepiej działający piec - 50/50 paliwo/gaz



Rys. 4.38: Zareportowana efektywność palników o niskiej emisji NO_x z jednostek opalanych gazem i wieloma paliwami (dane z Tabeli 4.46)

Przeprowadzono kompleksowe prace nad zidentyfikowaniem korelacji pozwalających wyjaśnić, w jaki sposób emisje NO_x odnoszą się do zmian parametrów eksploatacji np. rodzaju paliwa i składu paliwa (w szczególności azotu związanego w paliwie), temperatury podgrzewania wstępnego powietrza spalania i temperatury komory pieca. Dobrym przykładem jest zbiór współczynników korekcji opracowany w Holandii i udostępniony jako wytyczne krajowe dla autorów pozwoleń w roku 1987 [36, CONCAWE 4/09 2009 (Załącznik I)].

Tabela 4.47 przedstawia podsumowanie standardowych przedziałów emisji NO_x uzyskanych w rzeczywistych warunkach eksploatacji. Przedziały obejmują różne sytuacje wynikłe ze zmiennych warunków i są rozpatrywane dla powietrza spalania, którego temperaturę obniżono do temperatury powietrza atmosferycznego. \

Tabela 4.47: Standardowe przedziały emisji pomierzone w różnych warunkach eksploatacji rafinerii przy modernizacji

Paliwo	Rodzaj palnika	Emisje (średnie dzienne)	Uwagi
RFG	Palnik o niskiej emisji NO _x ze stopniowaniem powietrza/paliwa	80 – 140 ⁽¹⁾	Do powietrza spalania w temperaturze otoczenia
	Palnik o ultraniskiej emisji NO _x pierwszej generacji	60 – 90 ⁽¹⁾	Do powietrza spalania w temperaturze otoczenia
	Palnik o ultraniskiej emisji NO _x ostatniej generacji	30 – 60 ⁽¹⁾⁽²⁾	Do powietrza spalania w temperaturze otoczenia i temperaturze komory spalania <900°
Mieszanka gazu/paliwa	Palnik podwójny o ultraniskiej emisji NO _x (wyłącznie stopniowanie paliwa dla gazu)	200 – 350 ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾	Do powietrza spalania w temperaturze otoczenia. Niższe wartości osiągnięte dla 25 – 50 % opalania paliwem ciekłym (0,21 – 0,5 % zawartości azotu). Wyższe wartości osiągnięte dla 50 – 70 % opalania paliwem ciekłym (0,4 – 0,55 % zawartości azotu).
<p>(1) Niższe wartości osiągnięte przy temperaturze komory spalania <800 °C i <10 % v/v wodoru lub C3 + w składzie RFG. (2) Niższe wartości osiągnięte przy gazie paliwowym niezawierającym amoniaku lub azotu w innej postaci. (3) Niższe wartości osiągnięte przy zawartości azotu w paliwie <0,1 % (paliwo ciekłe). (4) Uwaga: jednostki w mg/Nm³ przy 3 % O₂. Źródło: [36, CONCAWE 4/09 2009]</p>			

Poniższa tabela przedstawia najnowsze przykłady użycia palników o ultraniskiej emisji NO_x w sektorze rafinacji gazu w Norwegii.

Tabela 4.48: Najnowsze przykłady użycia palników o ultraniskiej emisji NO_x w zakładach gazu ziemnego w Norwegii

Obiekt	Wydajność cieplna	Rodzaj palnika/paliwa/rok	Emisja NO _x	Uwagi
Ormen Lange	2 x 42,1 MW	Palnik o ultraniskiej emisji NO _x z recyrkulacją gazu odl. / gaz ziemny/2007	20 mg/Nm ³	Pomiar w roku 2008 w przedziale 20 – 90 mg/Nm ³ (30 – 10 MW) – emisje NO _x różnią się <i>odwrotnie proporcjonalnie do MW</i> ciepła dostarczonego do pieców
Kollsnes	18,4 MW	Palnik o ultraniskiej emisji NO _x / gaz ziemny/2012 ⁽²⁾	30 mg/Nm ³ ⁽¹⁾	
<p>(1) Wartości gwarantowane przez dostawcę dla 60 – 100 % wydajności grzejnika. (2) Grzejnik uruchomiony w roku 2012 i stosowany zamiast istniejącego. Uwaga: jednostki w mg/Nm³ przy 3 % O₂.</p>				

Zastosowanie

Nowe instalacje

Oprócz ograniczeń paliwowych (patrz poniżej), technika ta ma zastosowanie do nowych grzejników i kotłów.

Modernizacja istniejących instalacji

W porównaniu do konwencjonalnych palników, palniki o niskiej i ultraniskiej emisji NO_x o tej samej wydajności cieplnej wykazują tendencję do rozciągania długości płomienia do 50%, a średnicy do 30 – 50 %. Wymagają też więcej przestrzeni (obszar wewnętrzny, zewnętrzny i objętość) instalacji z uwagi na większe wymagania, obecność iniektorów paliwa oraz/lub

włączeniu instalacji recyrkulacji gazu w piecu oraz poza palnikiem. Ponadto, są zwykle mniej elastyczne (mniejsza wydajność) w odniesieniu do najwyższej i najniższej wartości opalania dla danych warunków eksploatacji, co niesie ze sobą ograniczenia w eksploatacji i potencjalne zagrożenia dla bezpieczeństwa.

W związku z powyższym, niektóre starsze grzejniki są wyposażane w wysokowydajne palniki, których nie można łatwo zmodernizować za pomocą nowych palników o niskiej emisji NO_x . Niektóre przykłady niezadowolających wyników zaraportowano w procesie gromadzenia danych na potrzeby oceny dokumentu BREF. Innym przykładem jest modernizacja podwójnych palników, teoretycznie zdolnych do pracy na paliwie gazowym w 100%, ale z praktycznym ograniczeniem dotyczącym maksymalnej ilości gazu związanym z ograniczeniami temperaturowymi rur w sekcji grzejnika pierwotnego i wtórnego [Kwestionariusze nr 31, 32, 37, 45].

Instalacja palników o niskiej emisji NO_x jest ogólnie możliwa, ale zależy od warunków panujących w rafinerii (np. projektu kotła i otoczenia). W niektórych przypadkach, instalacja taka wymaga istotnej modyfikacji integralności technicznej pieca w jednostce lub wymiany pieca.

Niektóre nowe palniki zostały zaprojektowane specjalnie dla istniejących zakładów i łatwo integrują się z grzejnikami gazowymi przeznaczonymi do rafinacji ropy. Rozwiązania te są oparte o obliczeniową dynamikę płynów (CFD) i charakteryzują się wysoką kompaktowością związaną z wyższą wydajnością.

Ograniczenia związane z paliwem

Zastosowanie zaawansowanych palników o ultraniskiej emisji NO_x zasilanych gazem jest ograniczone do gazów paliwowych o niskiej ilości składników cięższych od butanu oraz niskiej zawartości olefin. Ilość wytwarzanych NO_x w palnikach o ultraniskiej emisji NO_x (ULNB) zależy od zawartości tlenu, tj. od możliwości i skuteczności kontroli stężenia tlenu w komorze spalania (patrz Sekcja 4.10.3.1 i Rys. 4.35).

Ekonomika

Poniższa tabela przedstawia różne przykłady kosztów instalacji palników o niskiej emisji NO_x , pochodzących z różnych projektów modernizacji rafinerii.

Tabela 4.49: Przykłady kosztów modernizacji z użyciem palników o niskiej i ultraniskiej emisji NO_x

Projekt/odniesienie	Koszt inwestycji	Uwagi
1/dopalenie w typowym piecu na ropę naftową składającym się z 40 palników z wymuszonym ciągiem. <i>Brak odniesienia</i>	2 mln GBP (1998) Średni koszt palnika: 50 000 GPD	W tym jednoczesna modernizacja systemów powietrza piecowego, paliwowego i kontroli przez rafinerię
2/Modernizacja jednostek palnikami gazowymi o niskiej emisji NO _x : - grzejniki próżniowe - podgrzewacze ropy [Kwestionariusz nr 39]	Całkowity koszt inwestycji: - 11 mln SEK (1991) - 41 mln SEK (1998)	Z założeniem 5-letniego cyklu eksploatacji: - 25 000 SEK/t/r (80 t/r zaoszczędzonych NO _x) - 34 000 SEK/t/r (220 t/r zaoszczędzonych NO _x)
3a/Modernizacja kilku grzejników procesowych działających w: - CDU (10 Mt/r – 20 palników) - inst. krakingu termicznego (3Mt/r – 120 palników) - jednostka HDS (12 palników) z: - palnikami gazowymi o niskiej emisji NO _x - palnikami o ultraniskiej emisji NO _x	Ocena wstępna: średnie koszty ogólne + koszty projektu 152 palników (pocz. 2007 r.) Koszty palnika: - 16 200 GBP - 17 200 GBP	Bez kosztów modernizacji systemów powietrza piecowego, paliwowego i kontroli. Dla jednostki CDU: założony 5-letni cykl eksploatacji: - 639 GBP /t/r (141 t/r zaoszczędzonych NO _x) - 472 GBP /t/r (202 t/r zaoszczędzonych NO _x)
3b/Modernizacja kilku grzejników procesowych działających w jednostkach: - CDU (10 Mt/r – 20 palników) - jedn. alkilacji (0,4 Mt/r – 6 palników) - VDU (7 Mt/r – 16 + 13 palników) - HDS (12 + 12 palników) z: - palnikami o ultraniskiej emisji NO _x [Kwestionariusz nr 42]	Zaktualizowana ocena pkt. 2A powyżej (projekt wstępny): średnie ogólne koszty projektu na 79 palników (pocz. 2009 r.) Koszty palnika: - 40 000 GBP	W tym koszty modernizacji systemów powietrza piecowego, paliwowego i kontroli. Dla jednostki CDU: założony 5-letni cykl eksploatacji: - 644 GBP /t/r (202 t/r zaoszczędzonych NO _x)
4/modernizacja 20 palników o niskiej emisji NO _x w piecu do krakingu lekkiego w roku 2008 [Kwestionariusz nr 13]	Całkowite koszty palników: 140 000 EUR (7 000 EUR /palnik) Całkowite koszty instalacji: 756 000 EUR	Dodatkowe koszty instalacji palników: + średnio 37 800 EUR /palnik (+ 540 % kosztu indywidualnego palników)

Porównanie przykładów 2 i 3 w tabeli pokazuje niewielkie różnice kosztowe. Palnik o ultraniskiej emisji NO_x to opcja wysoce efektywna kosztowo przy modernizacji instalacji generujących dużą ilość energii, w porównaniu z palnikami o niskiej emisji NO_x.

Potencjalne koszty inwestycyjne i eksploatacji, wyrażone jako roczne koszty całkowite, wdrożenia tej techniki w roku 2007 w grzejnikach procesowych opalanych RFG i gazem ziemnym w rafineriach w Kolorado (USA) oszacowano następująco:

- Dla palników o niskiej emisji NO_x: 2 818 EUR (3 817 USD) /r/t zaoszczędzonych NO_x, z założeniem docelowego spadku emisji NO_x o 28 – 50 %;
- Dla palników o ultraniskiej emisji NO_x (pierwszej generacji): 4 087 EUR (5 536 USD – kurs wymiany 0,73822 na dzień 1/07/2007 r.) r/t zaoszczędzonych NO_x, z założeniem docelowego spadku emisji NO_x o 55 %;
- Dla palników o ultraniskiej emisji NO_x (ostatniej generacji): 613 – 908 EUR (831 – 1 230 USD) r/t zaoszczędzonych NO_x, z założeniem docelowego spadku emisji NO_x o 75 – 85 %.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x w połączeniu z wysoką efektywnością kosztową.

Przykładowe zakłady

Istnieje wiele zastosowań w rafineriach w Europie. W Preem Lysekil (SE), palniki o niskiej emisji NO_x są stosowane w 16 na 21 pieców i kotłów. W rafinerii Shell Gothenburg (SE), 85 % jest wyposażonych w palniki o niskiej emisji NO_x.

Literatura źródłowa

[17, Jeavons i Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009].

4.10.4.2 Suche palniki o niskiej emisji NO_x**Opis**

Dodatkowe informacje znajdują się w LCP BREF [7, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

90 % redukcja emisji NO_x w turbinach gazowych opalanych gazem ziemnym.

Główni dostawcy dostarczają turbiny gazowe wyposażone w suche NO_x z gwarancją (dla gazu ziemnego) emisji NO_x ≤ 9 do 40 ppmv (18 – 80 mg/Nm³) przy 15 % O₂ w warunkach suchych.

Tabela 4.50: Emisje NO_x osiągnięte przy suchych palnikach o niskiej emisji NO_x dla różnych rodzajów sprzętu

Rodzaj paliwa	Grzejniki	Kotły	Turbiny gazowe
RFG lub gaz ziemny	nd.	nd.	20 – 90(*)
Uwaga: dane w mg/Nm ³ przy 15 % O ₂ . (g/GJ). nd. – nie dotyczy (*) W przypadku zastosowania DLN. Źródło [7, COM 2006], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]			

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych.

Dane operacyjne

Palniki suche różnią się od zwykłych palników wydajnością wzrastającą przy wyższych obciążeniach.

Zastosowanie

Zastosowanie z turbinami gazowymi. Suche palniki o niskiej emisji NO_x nie mają zastosowania do turbin gazowych opalanych mieszanką gazu rafineryjnego zawierającą ponad 5 – 10 % v/v wodoru. Przy użyciu RFG o wysokiej zawartości wodoru do turbin gazowych, należy stosować inne, dodatkowe techniki, np., iniekcję rozcieńczalnika. [264, G. Electric 2012]

Ekonomika

Koszty inwestycji wynoszą 2,2 mln EUR (1998 r.), a koszty eksploatacji dla turbiny zewnętrznej o mocy 85MW są zerowe.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Literatura źródłowa

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]

4.10.4.3 Recyrkulacja gazu odlotowego

Opis

Zewnętrzna recyrkulacja gazu odlotowego (FGR) jest stosowana w kotłach i grzejnikach w celu zwiększenia efektu działania rozcieńczalnika i redukcji temperatury spalania. Standardowo 20% dostępnego gazu odlotowego z kotła jest mieszane ze świeżym powietrzem spalania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stosowanie zrecykulowanego gazu odlotowego w powietrzu spalania prowadzi do obniżenia tworzenia się NO_x .

Dane operacyjne

Proces trudny do kontroli, zwłaszcza podczas wyłączeń.

Zastosowanie

Stosowany do kotłów i grzejników. W przypadku modernizacji (w szczególności kotłów i pieców z wymuszonym ciągiem powietrza), FGR zwiększa obciążenie hydrauliczne i przenosi ładunek ciepła do sekcji konwekcyjnych, co nie zawsze jest praktycznym rozwiązaniem.

Ekonomika

Wyższe koszty niż przy środkach podstawowych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x z kotłów i grzejników.

Literatura źródłowa

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

4.10.4.4 Wtrysk rozcieńczalnika

Opis

Rozcieńczalniki obojętne, np. gaz odlotowy, para, woda i azot, dodawane do instalacji spalania, zmniejszają temperaturę płomienia i stężenie NO_x w gazach odlotowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kontrolę NO_x w palnikach turbin gazowych można prowadzić za pomocą iniekcji (wtrysku) pary wody, co prowadzi do zmniejszenia emisji o 80 – 90 %. Szczegółowe dane dotyczące emisji NO_x do powietrza z turbin gazowych przedstawiono Tabeli 4.43. W oparciu o dane z ciągłego monitoringu próby turbin gazowych działających w niektórych rafineriach w Europie, przedstawiono wyniki uzyskane przy stosowaniu wtrysku rozcieńczalnika - Tabela 4.51.

Tabela 4.51: Emisje NO_x uzyskane przy stosowaniu turbin gazowych z wtryskiem rozcieńczalnika

Rodzaj paliwa	Emisje NO_x z turbin gazowych
RFG	40 – 120
Uwaga: dane w mg/Nm^3 przy 15 % O_2 .	
Źródło: [145, TWG CONCAWE 2012]	

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Jeżeli do produkcji pary wymagana jest dodatkowa energia, może to powodować wyższe emisje i zmniejszenie wydajności systemu. Przykładowy debet energetyczny płynący ze zwiększenia produkcji pary w celu zmniejszenia stężeń NO_x zaraportowano dla jednostki 109 MW: zużycie pary rzędu 13,7 t/h wymaga 11 MW paliwa (3 GJ paliwa na tonę pary).

Dane operacyjne

Stosowanie pary powoduje wyższą korozję systemu, niż użycie azotu.

Dane z ciągłego monitoringu próby turbin gazowych działających na mieszance RFG w wybranych rafineriach w Europie i wykorzystujących wtrysk pary wahają się pomiędzy 40 – 120 mg/Nm³ przy 15 % O₂. Patrz Tabela 4.43.

Zastosowanie

Wtrysk pary i wody jest powszechnie stosowany w turbinach gazowych w nowych instalacjach i modernizacjach. Jest też stosowany do grzejników i kotłów. Pojawiają się trudności techniczne związane z tryskiem wody do kotłów i pieców. Rozcieńczanie azotem jest stosowane wyłącznie wtedy, gdy azot dostępny jest w rafinerii.

Ekonomika

Koszty kapitałowe wtrysku pary i wody są niższe od SCR, co sprawia, że technologia ta jest opcją pierwszego wyboru przy redukcji NO_x. SCR jest stosowana pomocniczo w celu uzyskania wyższej redukcji NO_x. Produkcja pary o wysokiej czystości generuje wysokie koszty operacyjne. Dodatkowo powstają też wysokie koszty eksploatacji związane z wymianą łopat turbiny.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Przykładowe zakłady

Produkty uboczne zawierające azot z instalacji separacji powietrza w projektach zgazowywania pozostałości stosowane jako rozcieńczalnik do turbiny gazowej umożliwiający redukcję NO_x. W rafinacji przeważa stosowanie wtrysku pary.

Literatura źródłowa

[145, TWG CONCAWE 2012], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001].

4.10.4.5 Stopniowanie paliwa (dopalanie)

Opis

Stopniowanie paliwa, zwane także dopalaniem, jest oparte o tworzenie różnych stref w piecu przez stopniowanie (wtrysk) paliwa i powietrza). Celem procesu jest redukcja emisji powstałych NO_x i przekształcenie ich z powrotem do azotu. Technika ta jest uzupełnieniem chłodzenia płomienia, reakcji, w której w rozpad uczestniczą rodniki organiczne. Dodatkowe informacje znajdują się w LCP BREF [7, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Uzyskiwane poziomy <200 mg/Nm³ równoważnika NO₂ przy opalaniu gazem charakteryzującym się największą skutecznością redukcji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Dodatkowe zużycie energii (szacowane na ok. 15%, bez odzysku energii).

Zastosowanie

Technika ta jest stosowana do pieców lub kotłów, ale pozostaje silnie związana z palnikami. Jest często stosowana przy opalaniu gazem. Do paliw mieszanych lub ciekłych wymagany jest specjalny projekt palnika.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Literatura źródłowa

[163, FWE 1999].

4.10.4.6 Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)

Opis

Patrz Sekcja 4.23.3.2 poniżej.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W rafinacji ropy, redukcja NO_x z 25 % do 70 % wykazana w korzystnych warunkach dla pełnowymiarowych instalacji spalania.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne powiązania opisane w Sekcji 4.23.3.2 poniżej.

W szczególnym kontekście rafinacji ropy, należy odnotować poniższe wzajemne powiązania:

- Efekt uboczny w postaci tworzenia się siarczków amoniaku podczas spalania paliw zawierających siarkę, np. ciekłych paliw rafineryjnych. Osady siarczkowe powodują zanieczyszczenia i korozję instalacji chłodniczych. Siarczek amoniaku może powodować emisję aerozoli z komina i zwiększyć emisję PM.
- Przechowywanie i stosowanie gazowego lub ciekłego amoniaku bezwodnego stanowi duże zagrożenie. W przypadku konieczności składowania, należy przeprowadzić ocenę ryzyka i wdrożyć stosowne środki zapobiegawcze. Jeżeli jest to technicznie możliwe, należy składować ciekły roztwór amoniaku (25%). Temperatura gazu odlotowego spada po wstrzyknięciu mocznika lub amoniaku, co dodatkowo obniża możliwości odzysku energii.

Dane operacyjne

Tabela 4.52 przedstawia przykłady danych operacyjnych dla trzech kotłów działających w rafineriach ropy naftowej.

Tabela 4.52: Emisje NO_x ze zmodernizowanych jednostek SNCR dla różnych kotłów rafineryjnych

Odniesienie [Kwestionariusz]	Wydajność	Rodzaj paliwa	% N w paliwie ciekłym	% paliwa ciekłego/razem	Stężenie na wlocie	% redukcji NO_x	Uwagi
[nr 13]	98 MW	Mieszane	0,40 – 0,50	30 – 95	244 – 810	25 – 40	40 % uzyskane dla jednostkowego obciążenia kotła
[nr 15]	45 MW	Mieszane	0,34 – 0,45	80 – 95	667 – 877	25 – 30	Uwalnianie się amoniaku >15 ppm dla redukcji >30 %
[nr 15]	45 MW	Mieszane	0,34 – 0,45	70 – 90	568 – 780	25 – 30	

Uwaga: emisja w mg/Nm^3 przy 3 % O_2 (gaz suchy). Dane referencyjne dla ciągłego systemu monitoringu [nr 13].
Źródło: [36, CONCAWE 4/09 2009.]

Dane są spójne z testem mocznikowym wykonanym w latach 2008-2009 w rafinerii we Francji dla kotła 99 MW. Dla strumienia gazu odlotowego o przepływie 104 t/h zawierającym 600 – 800 mg/Nm^3 (3 % O_2 suchy) NO_x , początkowy wtrysk mocznika wynosił 150 – 200 l/h, co odpowiada ok. 1kg mocznika na kg oczyszczanych NO_x . Uzyskana redukcja NO_x wynosiła 35 – 45 %, o stężeniach w przedziale 380 – 400 mg/Nm^3 . Po zaobserwowaniu perforacji rur na skutek korozji, wtrysk zmniejszono, a następnie go zaniechano w celu modyfikacji i optymalizacji warunków wtrysku.

W rafinerii Gothenburg ST1 (SE) zaraportowano, że jednostka SNCR z 1 kotłem (45 MW) uzyskuje następujące wskaźniki redukcji:

- od 300 do 150 mg/Nm^3 dla spalania gazu;
- od 1 100 do 550 mg/Nm^3 dla spalania oleju.

Zastosowanie

SNCR wymaga temperatur o następującym przedziale:

- 850 – 1 000 °C, dla amoniaku i amoniaku kaustycznego (optymalna 870 °C);
- 800 – 1 100 °C, dla mocznika (optymalna 1 000 °C).

Modernizacja istniejących kotłów i pieców może być ograniczona z uwagi na brak wystarczającego czasu rezydencji (0,2 – 0,5 s w obszarze wtrysku) w wymaganych przedziałach temperaturowych.

Zastosowanie techniki SNCR w istniejących piecach i kotłach wymaga starannej lokalizacji wtrysku i obszaru mieszania, odpowiedniej temperatury i wielkości, w celu uzyskania wystarczającej redukcji NO.

Zastosowanie komplikuje także sytuacja, w której oczyszczane gazy odlotowe pochodzą ze spalania ciężkich olejów paliwowych o wysokiej zawartości siarki, w której uwalnianie się amoniaku prowadzi do powstawania osadów siarczku amoniaku.

Przy modernizacji powstaje zapotrzebowanie na przestrzeń, zwłaszcza w odniesieniu do przechowywania amoniaku i instalacji wtryskowych.

Ekonomika

Tabela 4.53 przedstawia ekonomikę zastosowania SNCR do oczyszczania gazów odlotowych z procesów spalania z różnych źródeł. Dane kosztowe dla SCR i SNCR stosowanych w jednostkach spalania dla różnych wielkości i skuteczności redukcji przedstawiono w Tabeli 4.55.

Tabela 4.53: Przykłady i główne współczynniki kosztowe dla selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR)

Wartości odpowiadające instalacji o wydajności 100 GJ/h – modernizacja istniejących	Grzejniki i kotły opalane mieszkanką gazu rafineryjnego	Kotły opalane resztkowym olejem
Spadek ppm przy 3 % O ₂	50	100
Koszty inwestycyjne (1998) (Mln EUR)	0,4 – 0,5	0,4 – 0,9
Roczne koszty eksploatacji (bez kosztów kapitałowych) (Mln EUR)	0,025	0,05 – 0,07

Wydajność rafinerii	5	Mt/r
Zużycie paliwa	120 000 (ciekłe paliwa rafin.) 180 000 (rafin. gaz paliwowy)	t/r
Ilość gazu odlotowego	3 10 ⁹	Nm ³ /r
Skuteczność SNCR	60 – 80	%
Emisje NO_x (jako NO₂)	200	mg/Nm ³
Inwestycje	3 – 5	Mln EUR
Koszty eksploatacji	0,2 – 1	Mln EUR/r

Parametry kosztowe		EUR/jedn.	EUR/r
Godziny pracy (h/r)	8 000		
Inwestycje (EUR)	1 090 093		
Wskaźniki dla wydatków rocznych:			
Liczba lat	15		
Stopa odsetkowa (%)	6		
Kwota spłaty rocznej z odsetkami (EUR/r)	112 239		
Proporcjonalne koszty inwestycji z odsetkami			112 239
Koszty konserwacji – zużycia (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Koszty konserwacji – zużycia (EUR/r)	21 802		
Koszty konserwacji – zużycia			21 802

Parametry kosztowe		EUR/jed.	EUR/r
Energia elektryczna (kWh/h)	40	0,07 EUR/kWh	20 930
Powietrze (Nm ³ /h)	1 200	0,01 EUR/Nm ³	118 602
Ciekły NH ₃ (kg/h)	83.15	0,25 EUR/kg	169 201
Koszty całkowite			442 774
Uwaga: Instalacja oczyszczania gazu odlotowego o przepływie 250 000 Nm ³ /h na wyjściu z jednostki produkcji energii w rafinerii powoduje redukcję emisji NO _x rzędu 500 mg/Nm ³ w odniesieniu do rzeczywistej zawartości tlenu i dla stężenia gazu czystego rzędu <200 mg NO _x /Nm ³ .			

Potencjalne koszty inwestycyjne i operacyjne wdrożenia techniki w roku 2007 dla grzejników procesowych w rafineriach w Kolorado (USA) oszacowano na 3 644 EUR (4 936 USD – kurs wymiany 0,738 22 na dzień 1/07/2007 r.) rocznie na tonę zaoszczędzonych NO_x z założeniem docelowego spadku emisji NO_x na poziomie 43 – 60 %. Inne dane zebrane podczas badań zastosowania w rafinerii we Francji (patrz szczegóły w pkt. dane operacyjne) wykazały niższe koszty, przedstawione w Tabeli 4.54 poniżej.

Tabela 4.54: Ocena kosztowa modernizacji instalacji SNCR wtryskiem mocznika dla kotła rafineryjnego o wydajności (2009)

Koszty modernizacji inst. SNCR mocznikiem dla kotła 99 MW	Koszty (EUR)	Uwagi
Koszt inwestycji	500 000	Rok projektu - 2009
Koszty operacyjne:	539 000	(bez kosztów
W tym:		kapitałowych)
Mocznik 200 l/h	376 000	
Wynajem sprzętu	100 000	
Energia na utrzymanie inst. odparowania (40 % mocznika w wodzie)	55 000	EUR 190/t – 1980 t/r
Stężenie na wejściu: 700 mg/Nm ³	8 000	
Stężenie na wyjściu: 420 mg/Nm ³		37,7 kg/h (bez
Redukcja 40 % NO _x : 330 t/r		kosztów kapitałowych)
Koszty jednostkowe na 2009	EUR/t NO_x	
	1 935	

Tabela 4.55: Dane kosztowe dla technik redukcji NO_x w jedn. spalania (SCR i SNCR)

Redukcja NO _x w jednostkach spalania (zakładana wydajność SNCR 30%)																
Punkt bazowy				SNCR					SCR							
				Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR
				%	%	%/r	tys. €/r		%	%	%/r	tys. €/r				
				30%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64				
	Ciepło	Olej	Stack NO _x	Emisja NO _x	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Emisje NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR		
	MW	% Cal. MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	€/tNO _x		
Jedn. 1	289	72%	450	315	328	2.9	730	2 225	70	924	18.3	2 445	2 645	2 876		
Jedn. 2	179	75%	450	315	204	2.2	496	2 434	70	574	13.7	1 788	3 117	3 492		
Jedn. 3	123	31%	356	250	111	1.7	368	3 318	55	312	10.9	1 401	4 491	5 136		
Jedn. 4	254	30%	351	245	225	2.7	657	2 923	54	634	16.9	2 247	3 546	3 889		
Jedn. 5	76	45%	425	298	81	1.3	251	3 099	66	229	8.2	1 025	4 483	5 245		
Jedn. 6	51	77%	450	315	58	1.0	187	3 218	70	163	6.5	799	4 890	5 811		
Jedn. 7	158	21%	305	213	122	2.0	448	3 684	47	343	12.7	1 649	4 807	5 425		
Jedn. 8	89	10%	250	175	56	1.4	285	5 075	39	158	9.0	1 138	7 185	8 346		
Jedn. 9	215	5%	227	159	123	2.4	573	4 658	35	346	15.3	2 010	5 804	6 434		
Jedn. 10	170	0%	200	140	86	2.1	475	5 533	31	242	13.3	1 728	7 142	8 028		
Jedn. 11	63	0%	200	140	32	1.2	219	6 873	31	90	7.3	915	10 173	11 989		
Jedn. 12	46	0%	200	140	23	0.9	172	7 438	31	65	6.0	746	11 453	13 662		
Redukcja NO _x w jednostkach spalania (zakładana wydajność SNCR 40%)																
Punkt bazowy				SNCR					SCR							
				Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR
				%	%	%/r	tys. €/r		%	%	%/r	tys. €/r				
				40%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64				
	Ciepło	Olej	Stack NO _x	Emisja NO _x	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Emisje NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR		
	MW	% Cal. MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	€/tNO _x		
Jedn. 1	289	72%	450	270	437	2.9	730	1 669	70	924	18.3	2 445	2 645	3 522		
Jedn. 2	179	75%	450	270	272	2.2	496	1 825	70	574	13.7	1 788	3 117	4 277		
Jedn. 3	123	31%	356	214	148	1.7	368	2 488	55	312	10.9	1 401	4 491	6 289		
Jedn. 4	254	30%	351	210	300	2.7	657	2 192	54	634	16.9	2 247	3 546	4 762		
Jedn. 5	76	45%	425	255	108	1.3	251	2 324	66	229	8.2	1 025	4 483	6 423		
Jedn. 6	51	77%	450	270	77	1.0	187	2 413	70	163	6.5	799	4 890	7 116		
Jedn. 7	158	21%	305	183	162	2.0	448	2 763	47	343	12.7	1 649	4 807	6 643		
Jedn. 8	89	10%	250	150	75	1.4	285	3 806	39	158	9.0	1 138	7 185	10 220		
Jedn. 9	215	5%	227	136	164	2.4	573	3 494	35	346	15.3	2 010	5 804	7 879		
Jedn. 10	170	0%	200	120	115	2.1	475	4 150	31	242	13.3	1 728	7 142	9 830		
Jedn. 11	63	0%	200	120	43	1.2	219	5 155	31	90	7.3	915	10 173	14 682		
Jedn. 12	46	0%	200	120	31	0.9	172	5 579	31	65	6.0	746	11 453	16 730		
Redukcja NO _x w jednostkach spalania (zakładana wydajność SNCR 50%)																
Punkt bazowy				SNCR					SCR							
				Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)		Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR
				%	%	%/r	tys. €/r		%	%	%/r	tys. €/r				
				50%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64				
	Ciepło	Olej	Stack NO _x	Emisja NO _x	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SNCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SNCR	Emisje NO _x na wyjściu	NO _x usunięte (por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego)	Koszty roczne: Pkt. bazowy do SCR	Efektywność kosztowa: Pkt. bazowy do SCR	Przyrostowy wskaźnik efektywności kosztowej: SNCR do SCR		
	MW	% Cal. MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tNO _x	€/tNO _x		
Jedn. 1	289	72%	450	225	547	2.9	730	1 335	70	924	18.3	2 445	2 645	4 542		
Jedn. 2	179	75%	450	225	339	2.2	496	1 460	70	574	13.7	1 788	3 117	5 516		
Jedn. 3	123	31%	356	178	185	1.7	368	1 991	55	312	10.9	1 401	4 491	8 111		
Jedn. 4	254	30%	351	175	375	2.7	657	1 754	54	634	16.9	2 247	3 546	6 142		
Jedn. 5	76	45%	425	213	135	1.3	251	1 859	66	229	8.2	1 025	4 483	8 283		
Jedn. 6	51	77%	450	225	97	1.0	187	1 931	70	163	6.5	799	4 890	9 177		
Jedn. 7	158	21%	305	152	203	2.0	448	2 210	47	343	12.7	1 649	4 807	8 567		
Jedn. 8	89	10%	250	125	94	1.4	285	3 045	39	158	9.0	1 138	7 185	13 180		
Jedn. 9	215	5%	227	114	205	2.4	573	2 795	35	346	15.3	2 010	5 804	10 161		
Jedn. 10	170	0%	200	100	143	2.1	475	3 320	31	242	13.3	1 728	7 142	12 678		
Jedn. 11	63	0%	200	100	53	1.2	219	4 124	31	90	7.3	915	10 173	18 934		
Jedn. 12	46	0%	200	100	39	0.9	172	4 463	31	65	6.0	746	11 453	21 576		

Źródło: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Przykładowe zakłady

Proces jest stosowany do grzejników i kotłów zakładów rafineryjnych. Doświadczenia z zastosowania instalacji SNCR do grzejników opalanych olejem są ograniczone. W badaniu z USA wykazano, że SNCR jest techniką stosowaną rzadziej, niż SCR do kontroli NO_x i że tylko 12 na 150 kotłów/grzejników w 8 rafineriach stosuje tę technikę. Przykładowo, w UE, technika SNCR została zastosowana w jednym kotle w rafinerii Shell w Gothenburgu (SE).

Literatura źródłowa

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Kwestionariusz nr 13].

4.10.4.7 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)**Opis**

Patrz Sekcja 4.23.3.3 poniżej.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

SCR może zredukować NO_x o 80 – 95 % w kotłach i grzejnikach w rafineriach oraz jest stosowana do oczyszczania gazów odlotowych z turbin gazowych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne powiązania opisano w Sekcji 4.23.3.3.

W kontekście rafinerii ropy naftowej, należy zwrócić uwagę na następując powiązania.

- Podobnie jak w przypadku techniki SNCR, może wystąpić efekt uboczny w postaci tworzenia się siarczków amoniaku podczas spalania paliw zawierających siarkę, np. ciekłych paliw rafineryjnych. Osady siarczkowe powodują zanieczyszczenia i korozję instalacji chłodniczych. Siarczek amoniaku może powodować emisję aerozoli z komina i zwiększyć emisję PM.
- Podobnie jak w przypadku techniki, Przechowywanie i stosowanie gazowego lub ciekłego amoniaku bezwodnego stanowi duże zagrożenie. W przypadku konieczności składowania, należy przeprowadzić ocenę ryzyka i wdrożyć stosowne środki zapobiegawcze. Jeżeli jest to technicznie możliwe, należy składować ciekły roztwór amoniaku (25%).

Dane operacyjne

W rafinerii Shell (SE), zainstalowano jednostkę SCR w kotle 68 MW (1998 r.). Stosowany jest olej paliwowy. Emisje NO_x wynoszą 16 mg/MJ (55 mg/Nm³, 3 % O₂). Redukcja NO_x wynosi ok. 94%, emisja amoniaku wynosi poniżej 5 ppm. W zakładzie Preem Lysekil (SE) zainstalowano jednostkę SCR do instalacji FCC (patrz Sekcja 4.5.4.1). W rafinerii Preem w Gothenburgu (SE) zainstalowano 2 jednostki SCR, jedną na instalacji reformingu oraz jedną na jednej z dwóch jednostek destylacji ropy.

W elektrowni STEAG (rafineria TOTAL Mitteldeutschland w Niemczech), 3 grzejniki olejowe (każdy wytwarzający 160 t/h pary -100 bar - 505 °C, zużycie 12 t/h ciężkiego oleju paliwowego przy 3.7 % S) zostały wyposażone w instalację SCR (wysokopyłową); emisja NO_x nie może przekroczyć 150 mg/m³. Tabela 4.56 poniżej przedstawia dane dotyczące tego szczególnego przykładu.

Tabela 4.56: Stężenie gazu w jednostce produkcji energii rafinerii TOTAL Mitteldeutschland

Parametry (średnia roczna 2009 r.)	Gaz surowy	Gaz czysty
Obj. gazu odlot., mokry (m ³ /h, 7 % O ₂)	171 690	188 249
Temperatura (°C)	<180	<76
Pył (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	220	<10
NO _x jako NO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	800	<150
SO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	<4 100	
SO ₃ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	650	<10
SO _x jako SO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)		<220

Ponadto, CONCAWE podaje 2 inne zestawy danych dotyczące instalacji SCR w rafineriach, z których jeden dotyczy grzejnika opalanego mieszanką gazu/oleju, a drugi 4 kotłów opalanych mieszanką gazu i oleju. W obu przypadkach wskaźnik redukcji wynosi 80 – 82 %, co daje stężenie na wylocie rzędu 90 – 120 mg/Nm³ (3 % O₂).

Ostatni przykład instalacji SCR zaraportowano dla turbiny gazowej 19 MW w rafinerii we Francji. Po wznowieniu działania w roku 2009 r., wstępne wyniki wykazały spadek NO_x o 80% w porównaniu z wcześniejszymi stężeniami (maks. spadek do 350 mg/Nm³). Nowe stężenia maksymalne nie przekraczały 65 mg/Nm³ (15 % O₂). Odnotowano 2 % stratę energii.

Zastosowanie

Sekcja 4.23.3.3 poniżej przedstawia założenia ogólne dotyczące ograniczeń zastosowania techniki SCR do istniejących instalacji spalania, zwłaszcza w kontekście dostępnej przestrzeni, temperatury i spadku ciśnienia..

W przypadku kotłów i grzejników w rafineriach opalanych paliwami ciężkimi, popioły lotne zawierają tlenki metali, sadzę i koks. Nieoczyszczone popioły lotne wykazują stężenia rzędu 100 – 600 mg/Nm³ (o najwyższych wartościach zbliżonych do pozostałości próżniowych). Zastosowanie SCR w takich warunkach może prowadzić do zatkania przewodów popiołami lotnymi i siarczkami. Potencjalny opad siarczków jest ogólnie wyższy w przypadku pozostałości próżniowych z uwagi na wysoką zawartość siarki (2,5 – 4 %).

Skuteczność usuwania NO_x będzie zależec od podlegającego redukcji stężenia NO_x na wejściu. Nawet w optymalnych warunkach termicznych pojawiają się ograniczenia techniczne dotyczące możliwej do uzyskania redukcji i stężeń na wyjściu, głównie z powodu warunków mieszania oraz kinetyki substancji chemicznych.

Ekonomika

Koszty instalacji jednostki SCR mogą się różnić w zależności od rodzaju paliwa, objętości gazów odlotowych oraz wymaganej redukcji NO_x.

W przypadku nowych instalacji energetycznych, przedział kosztów może wynosić 25 – 110 EUR/kW. Koszty utrzymania są minimalne, większość z nich jest związana ze zużyciem NH₃.

W przypadku modernizacji, 2 przykłady zastosowania techniki SCR w jednostkach wytwarzania energii rafinerii przedstawiono w Tabeli 4.57 i Tabeli 4.58. Zastosowanie jednostki SCR do oczyszczania gazów odlotowych w elektrowni oszacowano dla gazu surowego (Tabela 4.58) i czystego (Tabela 4.57). Te dwa rodzaje kosztów dotyczą rafinerii TOTAL Mitteldeutschland (ww.), dla których dane przedstawiono w Tabeli 4.56.

Tabela 4.57: Główne czynniki kosztowe dla instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) z gazem czystym

Szczegółowe dane kosztowe (gaz czysty) w 1998	Ilość	EUR/jedn.	EUR/r
Godziny pracy (h/r)	8 000		
Inwestycje (EUR)	3 270 278		
Wskaźniki wydatków rocznych:			
Liczba lat	15		
Stopa odsetkowa (%)	6		
Kwota spłaty rocznej z odsetkami (EUR/r)	336 717		
Proporcjonalne koszty inwestycji z odsetkami			336 717
Ilość katalizatora (m ³)	20		
Trwałość (lata)	15		
Regeneracja katalizatora (m ³ /r)	1.33	14 535 EUR/m ³	
Średnia regeneracja katalizatora (EUR/r)	19 379		
Katalizatory			19 379
Koszty konserwacji – zużycia (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Koszty konserwacji – zużycia (EUR/r)	65 406		
Koszty konserwacji – zużycia			65 406
Spadek ciśnienia (mbar)	35		
Energia na podgrzanie (MJ/h)	11 806,67	3,63 EUR/GJ	343 210
Energia elektryczna (kWh/h)	610	0,07 EUR/kWh	319 187
Ciekły NH ₃ (kg/h)	46,20	0,25 EUR/kg	94 001
Koszty całkowite (1998)			1 177 900
Uwaga: Instalacja oczyszczania gazów odlotowych o przepływie 250 000 Nm ³ /h dla odpylonych gazów odlotowych na wylocie z jednostki wytwarzania energii w rafinerii o redukcji emisji NO _x rzędu 500 mg/Nm ³ względem rzeczywistej zawartości tlenu i stężenia gazu czystego <100 mg NO _x /Nm ³ .			

Tabela 4.58: Główne czynniki kosztowe dla instalacji selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) z gazem surowym

Szczegółowe dane kosztowe (gaz surowy) w 1998	Ilość	EUR/jedn.	EUR/r
Godziny pracy (h/r)	8 000		
Inwestycje (EUR)	2 180 185		
Wskaźniki wydatków rocznych:			
Liczba lat	15		
Stopa odsetkowa (%)	6		
Kwota spłaty rocznej z odsetkami (EUR/r)	224 478		
Proporcjonalne koszty inwestycji z odsetkami			224 478
Ilość katalizatora (m ³)	35		
Trwałość (lata)	8		
Regeneracja katalizatora (m ³ /r)	4.38	14 535 EUR/m ³	
Średnia regeneracja katalizatora (EUR/r)	63 589		
Katalizatory			63 589
Koszty konserwacji – zużycia (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Koszty konserwacji – zużycia (EUR/r)	43 604		
Koszty konserwacji – zużycia			43 604
Spadek ciśnienia (mbar)	8		
Energia na podgrzanie (MJ/h)	0	3,63 EUR/GJ	0
Energia elektryczna (kWh/h)	160,07	0,07 EUR/kWh	83 753
Ciekły NH ₃ (kg/h)	46,20	0,25 EUR/kg	94 001
Koszty całkowite (1998)			509 425
Uwaga: Instalacja oczyszczania gazów odlotowych o przepływie 250 000 Nm ³ /h dla odpylonych gazów odlotowych na wylocie z jednostki wytwarzania energii w rafinerii o redukcji emisji NO _x rzędu 500 mg/Nm ³ względem rzeczywistej zawartości tlenu i stężenia gazu czystego <100 mg NO _x /Nm ³ .			

Tabela 4.59 przedstawia inny przykład kosztów modernizacji dla pieca instalacji reformingu w szwedzkiej rafinerii Preem, również w roku 1998.

Tabela 4.59: Koszty inwestycyjne instalacji techniki SCR w piecu instalacji reformingu (1998)

	Dane	Uwagi
Moc	68 MW	Całkowita moc cieplna inst. reformingu
Wydajność (projektowa)	90 %	Zaprojektowany dla niskich temp.: 185 °C Emisja amoniaku 5 ppm
Wydajność (operacyjna)	91 %	Wartość uzyskana do roku 2009 W 2009: 75 % w tym jednomiesięczny przebieg konserwacyjny
Koszt inwestycji (1998)	3,2 mln EUR	

Dane kosztowe dla technik SCR i SNCR stosowanych w jednostkach spalania dla różnych wielkości i skuteczności redukcji przedstawiono w Tabeli 4.55.

Ponadto, potencjalne koszty inwestycyjne i eksploatacji wdrożenia tej techniki w roku 2007 dla istniejących kotłów i grzejników procesowych w rafineriach w Kolorado (USA) oszacowano na 2000 – 6054 EUR (2 708 - USD 8 201) rocznie na tonę zaoszczędzonych NO_x, przy docelowej redukcji emisji NO_x rzędu 70 – 90 % (kurs wymiany 0,738 22 na dzień 1/07/2007).

Modernizacja turbiny gazowej 19 MW w rafinerii we Francji generuje następujące koszty:

- Całkowite koszty budowy (2008 r.): 7 mln EUR;
- Koszty roczne: 200 000 EUR.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Przykładowe zakłady

W zakresie rafineryjnych systemów energetycznych, SCR jest stosowana w turbinach gazowych, kotłach, grzejnikach, w tym instalacji reformingu benzyny ciężkiej, pary, jednostkach destylacji ropy naftowej i destylacji próżniowej, krakingu termicznego i uwodorniania. Raport z rafinerii w USA wskazuje, że 20,7 % (lub 31 kotłów/grzejników) na 150 instalacji kotłów/grzejników w 8 rafineriach stosuje SCR jako technikę kontroli. W tym samym badaniu wskazano, że instalacje SCR zostały zastosowane do 4 turbin w 8 analizowanych rafineriach.

Literatura źródłowa

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE 4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Kwestionariusz nr 9].

4.10.4.8 Utlenianie w niskich temperaturach

Opis

Patrz Sekcja 4.23.3.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji NO_x o 90 – 95 %, stężenie na wyjściu zredukowane do 10 ppm. Patrz Sekcja 4.23.3.1.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Utlenianie w niskich temperaturach (LoTO_x) powinno być powiązane z nowymi lub istniejącymi jednostkami skrubingu, generującymi ścieki wymagające odpowiedniego oczyszczania. Należy uwzględnić wzrost ładunku azotanów w istniejących oczyszczalniach, a także koszty związane z kontrolą azotanów. Produkowany kwas azotowy wymaga neutralizacji zasadami stosowanymi w sekcji skrubingu.

W celu utlenienia NO_x do rozpuszczalnych tlenków wyższych, należy dostarczyć ozon. Ozon powinien być wytwarzany na miejscu za pomocą generatora, zużywającego tlen i energię elektryczną.

Dane operacyjne

Usuwanie NO_x jest bezpośrednio związane z tempem wtrysku ozonu. Można go regulować w czasie rzeczywistym w odniesieniu do docelowego stężenia NO_x na wyjściu. Stężenie NO_x na wyjściu można regulować zmieniając ustawienia sterownika systemu. Zaraportowane wartości wykazały, że poziom kontroli ustalono na 20 ppm, tak aby zachować zgodność z warunkami pozwolenia.

Zastosowanie

Proces LoTO_x wymaga optymalnej temperatury powyżej 150 °C i nie potrzebuje ciepła do utrzymania efektywności operacyjnej, co umożliwia maksymalny odzysk ciepła z gazu odlotowego. Technika ma zastosowanie do nowych i zmodernizowanych jednostek.

W przypadku modernizacji, może pojawić się konieczność budowy osobnej wieży w celu zapewnienia wymaganego dodatkowego wtrysku ozonu i etapu reakcji. Z tą technologią wiąże się emisja ozonu z komina. Należy uwzględnić odpowiedni projekt procesów dodatkowych związanych z produkcją ozonu i bezpieczeństwem pracowników.

Zastosowanie techniki może ograniczyć konieczność dodatkowego oczyszczania ścieków. Należy także pamiętać o wystarczających dostawach ciekłego tlenu na potrzeby produkcji ozonu. Zastosowanie tej techniki może także wymagać znacznej ilości miejsca..

Ekonomika

Brak dostępnych danych.

Podstawa wdrożenia

Zapotrzebowanie na bardzo niską emisję NO_x w przypadku instalacji wyposażonych w system skrubingu mokrego lub prowadzących oczyszczanie za pomocą takiego skrubingu.

Przykładowe zakłady

Zgłoszono przykłady zastosowania od roku 1997 w USA w dwóch niewielkich kotłach gazowych (Kalifornia) i jednej elektrowni węglowej o mocy 25 MW (Ohio).

Literatura źródłowa

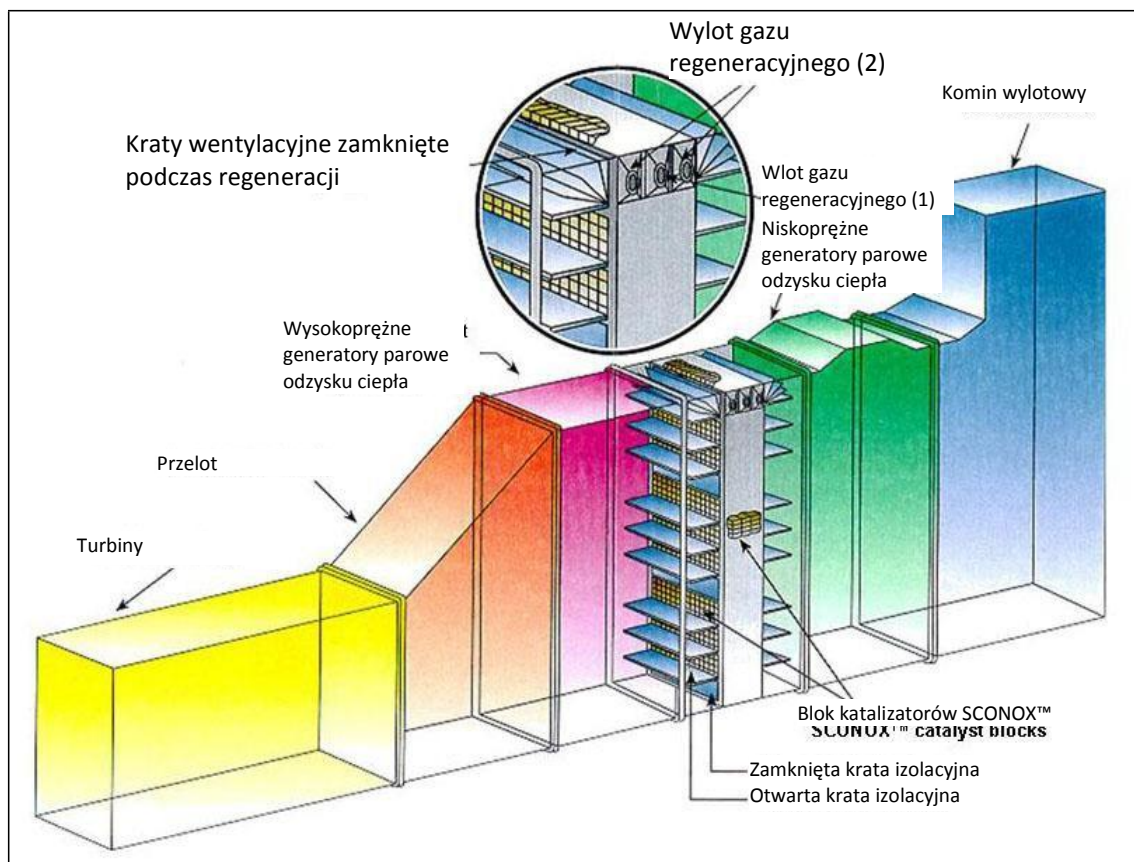
[18, Confuorto 2007].

4.10.4.9 Redukcja katalityczna CO i NO_x

Opis

Technologia wykorzystuje pojedyncze złożo katalizatora zawierającego platynę z węglanem potasu (K₂CO₃) działającego w dwóch cyklach: utleniania/absorpcji i regeneracji. Katalizator działa poprzez jednoczesne utlenianie CO na CO₂ i NO na NO₂, a następnie absorpcję NO₂ na powierzchnię przez wykorzystanie warstwy absorbującej węglanu potasu. Regeneracji katalizatora towarzyszy przepuszczenie kontrolowanej mieszanki gazów regeneracyjnych przez powierzchnię katalizatora w warunkach beztlenowych. Gazy regeneracyjne to para, wodór i dwutlenek węgla. W konsekwencji, azotany są redukowane do azotu. Kolejna warstwa katalizatora jest wymagana do redukcji emisji SO₂ oraz zachowania katalizatora redukującego CO i NO_x w przypadku obecności siarki w paliwie.

Ponieważ cykl regeneracji powinien mieć miejsce w środowisku beztlenowym, sekcję katalizatora przechodzącą regenerację należy odizolować od gazów odlotowych. System uzupełniają zestawy krat wentylacyjnych, jednej w górnej części sekcji regeneracji i jednej w dolnej części. W cyklu regeneracji kraty zamykają się a zawór otwiera się wpuszczając do sekcji gaz regeneracyjny.



Rys. 4.39: Schemat systemu katalizatora

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dzięki zastosowaniu tej techniki, turbiny gazowe o cyklu złożonym wytwarzają bardzo niskie emisje NO_x . Jednocześnie, system redukuje emisje CO i niemetanowe LZO (VOC). System nie wykorzystuje amoniaku. W połączeniu z techniką usuwania siarki za pomocą katalizatora, system ten można, w razie potrzeby, wykorzystać do redukcji związków siarki z gazów odlotowych. Można uzyskać następujące pułapy emisji:

- Emisje NO_x poniżej 2 ppm (4 mg/Nm³ jako NO_2 w warunkach standardowych 0 °C; 1 013 mbar);
- współczynnik konwersji CO na CO_2 wynosi 90 %;
- eliminacja niemetanowych lotnych związków organicznych (NMVOC) powyżej 90 % przy 315 °C;
- eliminacja formaldehydu i aldehydu octowego odpowiednio w 97 % i 94 % w 150 °C.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Katalizator jest podatny na osadzanie siarki w gazach odlotowych i może wymagać dodatkowego katalizatora absorbującego siarkę. System emituje CO_2 , H_2O , N_2 oraz śladowe ilości SO_2 do komina. Z powodu maskowania i zatrucia katalizatora, wymagane jest jego czyszczenie co rok lub 6 miesięcy wodą dejonizowaną oraz roztworem węgla potasu (K_2CO_3). Zużyte ciecze do oczyszczania można zneutralizować i usunąć przez system kanalizacji. Są one bezpieczne dla wody i gleb. Metale ciężkie ze zużytego katalizatora mają wartość resztkową i można je odzyskać. Brak utylizacji odpadów powstałych ze zużytego katalizatora.

Dane operacyjne

System wymaga energii elektrycznej do systemów kontroli, zaworów i siłowników, gazu ziemnego do produkcji gazu regeneracyjnego i pary do produkcji gazu regeneracyjnego i jako nośnika rozcieńczalnika. Standardowy spadek ciśnienia wynosi pomiędzy 8,5 a 15 mbar. System działa skutecznie w przedziale temperatur od 150 °C do 370 °C. Zapotrzebowanie na media dla turbiny gazowej 25 MW to para (333 – 389 °C): 1 590 kg/h i gaz ziemny: 14 kg/h.

US EPA wyraziła swe zaniepokojenie (pismo z dnia 19 listopada, 1999 r.) niepewnościami technicznymi płynącymi z wykorzystania takiej techniki, zwłaszcza w dużych turbinach ICCT.

Zastosowanie

Technika ma zastosowanie do nowych i zmodernizowanych instalacji. System działa efektywnie w przedziale temperatur od 150 °C do 370 °C i nie ogranicza działania turbiny gazowej. Taką jednostkę można zainstalować za kotłem lub w generatorze pary systemu odzysku ciepła w tej samej sekcji, co konwencjonalny system SCR.

Ekonomika

Przedstawione szacunki kosztowe odnoszą się do standardowej elektrowni opalanej gazem w cyklu łącznym o mocy 400 MW. Dane z szacunków zostały oparte o wymiar czasu pracy 8 000 h/r i redukcję NO_x z 25 ppm do 5 ppm (50 do 10 mg/Nm³ jako NO₂ w warunkach standardowych 0 °C; 1 013 mbar), co jest w przybliżeniu równe eliminacji ok. 666 ton NO_x rocznie. Dane obejmują koszty inwestycyjne, eksploatacji i utrzymania oraz pośrednie koszty roczne.

Koszt	Mln EUR	Zakres
Inwestycyjny	19,2	Dostawa, budowa i odbiór/uruchomienie
Eksploatacji i utrzymania	1,6	Utrzymanie ogólne; Zużycie pary i gazu ziemnego w cyklu regeneracji; Spadek ciśnienia w jednostce (ok. 10 mbar) (konwersja na zużycie energii); Średni koszt roczny wymiany katalizatora (7-letni okres eksploatacji katalizatora dla wiodącego strumienia); Utylizacja/regeneracja katalizatora.
Uwaga: Dodatkowe pośrednie koszty roczne wykonawcy wyłączono.		

Redukcja NO_x z 25 ppm do 2 ppm (50 do 4 mg/Nm³ jako NO₂ w warunkach standardowych 0 °C; 1 013 mbar) przyczyni się do wzrostu kosztów inwestycji z uwagi na konieczność zastosowania dodatkowego katalizatora. Wzrosną też koszty eksploatacji i utrzymania z powodu większego zużycia gazu ziemnego i pary oraz wyższego spadku ciśnienia.

Drugi przykład podaje koszty instalacji rzędu 6,2 mln EUR dla zastosowania tej techniki do turbiny gazowej o mocy 25 MW. Szacowane koszty eksploatacji to ok. 0,42 mln EUR/r, w tym utrzymania, pary i gazu ziemnego, spadku ciśnienia w systemie oraz koszty wymiany katalizatora.

Podstawa wdrożenia

Zapotrzebowanie na bardzo niską emisję NO_x oraz ograniczenie zastosowania sprzętu do kontroli zanieczyszczeń powietrza wykorzystującego amoniak, zwłaszcza w zakładach znajdujących się na obszarach gęsto zaludnionych.

Przykładowe zakłady

Istnieją przykładowe zastosowania w USA, w małych elektrowniach gazowych - przykładowo, turbina spalania o mocy 32MW w obiekcie Federal Cold Storage Cogeneration w Kalifornii.

Literatura źródłowa

[91, JEA 2008], [207, TWG 2001], [211, Power 2000].

4.10.5 Techniki redukcji pyłów

Ładunek PM (zawierających metali) z instalacji spalania rafinerii jest zwykle dość niski, chyba że spalane są ciężkie pozostałości. Ilość pyłów można zmniejszyć za pomocą wielu metod, w tym elektrofiltrów (ESP), filtrów workowych i skrubingu mokrego, opisanych w Sekcji 4.23.4.

4.10.5.1 Przejście na paliwa o niskiej zawartości pyłów**Opis**

Rafineryjny gaz paliwowy oraz poddane uwodornieniu ciekłe paliwa rafineryjne zawierają mniej pyłów niż ciężkie ciekłe paliwa rafineryjne. Przejście na te paliwa ma pozytywny wpływ na redukcję emisji PM. Uzyskane poziomy emisji PM, oraz wzajemne oddziaływania, dane operacyjne, dane dotyczące zastosowania i ekonomiki zostały opisane w Sekcjach 4.10.2 i 4.10.3.1).

4.10.5.2 Atomizacja pary na potrzeby paliw ciekłych**Opis**

Wtrysk pary przy spalaniu ciekłych paliw rafineryjnych prowadzi do atomizacji i obniżenia stężenia pyłów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W gazie odlotowym ze spalania ciekłych paliw rafineryjnych w starszych piecach zawartość PM może wynosić od 500 do 1 000 mg/Nm³. W nowych optymalnych palnikach z atomizacją pary, sięga ona 20 – 250 mg/Nm³ (patrz Sekcja 4.10.3.1). W przypadku kotłów, wszystkie dane są, średnio, niższe. Przedział 150 – 500 mg/Nm³ to typowy przedział dla paliw ciekłych (zawartość pyłów) i zainstalowanych palników (o niskiej emisji NO_x z atomizacją pary).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zwiększona atomizacja oleju paliwowego zmniejsza wielkość kropeł i prowadzi do wzrostu intensywności spalania, a w efekcie do wyższej temperatury płomienia i wzrostu emisji NO_x.

Zastosowanie

Wtrysk pary w piecach/kotłach szeroko praktykowany przy użyciu paliw ciekłych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji PM.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999].

4.10.5.3 Elektrofiltry (ESP)**Opis**

Dodatkowe informacje, patrz Sekcja 4.23.4.2.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dzięki ESP można uzyskać emisję pyłów (PM) na poziomie <10 – 50 mg/Nm³ z redukcją powyżej 95 %. Wydmuchiwanie sadzy jest czynnością przeprowadzaną w regularnych odstępach czasu w celu usunięcia sadzy zakumulowanej na instalacjach pieców i hamującej poprawne działanie.

Podczas wydmuchiwania, zawartość PM w gazie wylotowym może osiągnąć wartości rzędu 2 000 mg/Nm³. ESP i podobne techniki usuwania pyłów zainstalowane w normalnych warunkach eksploatacji skutecznie redukują emisję PM do akceptowalnego poziomu. ESP pracujące w piecach procesowych uzyskują zwykle wyższe średnie stężenia z powodu wydmuchiwania sadzy.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, usuwanie pyłów oraz, w niektórych przypadkach, emisja amoniaku. Informacje szczegółowe, patrz Sekcja 4.23.4.

Dane operacyjne

Informacje dodatkowe przedstawia Sekcja 4.23.4.

Zastosowanie

ESP są powszechnie stosowane w jednostkach FCC, elektrociepłowniach i piecach spopielania. ESP mogą nie nadawać się do niektórych PM o wysokiej elektrooporności. Można je instalować w nowych i istniejących instalacjach, co wymaga wystarczającej przestrzeni.

Ekonomika

Standardowe koszty kapitałowe instalacji ESP wynoszą od 1 do 3,8 mln EUR.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji PM i metali lub innych substancji niebezpiecznych w nich zawartych.

Przykładowe zakłady

Mokre elektrofiltry są najczęściej stosowanym urządzeniem do redukcji emisji PM w procesach spalania ciężkich olejów paliwowych. W rafineriach, ESP stosowane są w jednostkach FCC, krakingu olejów ciężkich i pozostałości. Mogą być także wykorzystywane do oczyszczania emisji ze spalania ciężkich paliw ciekłych lub stałych..

Literatura źródłowa

[151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Austria 1998].

4.10.6 Techniki redukcji tlenków siarki

Uwalnianie tlenku siarki jest bezpośrednio związane z zawartością siarki w RFG oraz olejach paliwowych. Technik redukcji emisji tlenku siarki to optymalizacja paliwa, jego odsiarczanie (uwodornianie opisano w Sekcji 4.10.2.3) lub odsiarczanie gazów odlotowych. Im niższa zawartość siarki w paliwie, tym niższa emisja dwutlenku siarki. W tej sekcji opisano techniki wychwytu SO₂ z gazu odlotowego po spalaniu lub odsiarczania gazu odlotowego oraz wykorzystania dodatków. Informacje ogólne na temat tych technik przedstawiono w Sekcji 4.23.5.4.

4.10.6.1 Dodatki paliwowe

Opis

- Technika 1: Stosowanie wapna lub wapienia jako dodatku do paliw w celu wychwytu tlenków siarki.
- Technika 2: Stosowanie dodatków magnezowych do hamowania utleniania SO₂ do SO₃. Magnez łączy się z pentatlenkiem wanadu wytwarzanym podczas spalania paliw ciekłych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Technika 1: Technika redukuje emisje SO₂ o ok. 90 %. Niezbędne jest zastosowanie 100 % wapienia przekraczającego ilość stechiometryczną.

- Technika 2: Celem tej techniki nie jest redukcja emisji SO_x , ale redukcja ilości SO_3 w smudze w celu zmniejszenia jej widzialności.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

- Technika 1: Mieszanka wapienia/gipsu wymaga utylizacji.
- Technika 2: Brak zauważalnych efektów.

Dane operacyjne

Technika 2: Prędkość wtrysku ok. 1 l na każde 5,6 t spalanego paliwa ciekłego.

Zastosowanie

- Technika 1: W przypadku konwencjonalnych kotłów i pieców rafineryjnych, wtrysku wapna i wapienia do piecu w celu wychwytu siarki nie stosuje się. Jeżeli grzejniki i kotły są wyposażone w złożo fluidalne lub złożo obrotowe umożliwiające spalanie koksu benzynowego lub asfaltów ciężkich powstałych w procesie odasfaltowania rozpuszczalników, wtrysk wapna/wapienia do pieca można zastosować jako technikę redukcji.
- Technika 2: Technikę tą zastosowano jako próbną (2008) w rafinerii w Europie w celu zmniejszenia widzialności smugi z dwóch z 6 kotłów. W roku 2010 techniki zaprzestano, ponieważ obiekt nie był w stanie udokumentować usprawnień pod względem ilościowym.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji tlenków siarki.

Literatura źródłowa

[151, Sema, Sofres 1991], [Kwestionariusz nr 45].

4.10.6.2 Procesy odsiarczania gazu odlotowego

Opis

The techniki, które można rozważyć do zastosowania przy odsiarczaniu gazu odlotowego obejmują zastosowanie mokrego skrubera z wapieniem, procesu Waltera, Wellmana – Lorda, procesów SD, AI, SNO_x oraz skrubingu wodą morską. Szczegółowe informacje o tych procesach znajdują się w Sekcja 4.23.5.4.

Ekonomika

Najnowsze dane kosztowe dotyczące użycia mokrego skrubera gazowego w porównaniu z zastąpieniem paliwa (wymiana rafineryjnego oleju paliwowego na gaz ziemny) przedstawiono w Tabeli 4.60 (dane z [139, CONCAWE 6/11 2011]).

Tabela 4.60: Dane kosztowe dotyczące technik redukcji SO₂ w jednostce spalania: porównanie mokrego skrubera gazowego oraz zamiany rafineryjnego oleju paliwowego (RFO) na gaz ziemny

Redukcja SO ₂ w jednostkach spalania (zamiana RFO na gaz ziemny po kosztach 75€/tFOE)															
Punkt bazowy		Zamiana RFO na gaz ziemny							Instalacja mokrego skrubera gaz.						
									Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP (50MW)			
		Koszt netto gazu ziemnego (koszt zamienionego RFO €/tFOE)							75	%	%	%TEC/r	tys. €/r		
		(w tym koszt roczny projektu dostawy gazu do rafinerii)							90%	7.4%	4%	433			
	Ciepło spalane	Olej	S w oleju	Emisje SO ₂	Emisje SO ₂	Usunięty SO ₂ (w por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (w por. do pkt. bazowego)	Koszt roczny: pkt baz. do gazu	Efektywność kosztowa: pkt. baz. do gazu	Emisja SO ₂	Usunięty SO ₂ (w por. do pkt. bazowego)	Całk. koszt. budowy (w por. do pkt. bazowego)	Koszt roczny: pkt baz. do skrubera	Efektywność kosztowa: pkt. baz. do skrubera	
	MW	% Całk. MW	%	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/r	M€	tys.	€/tSO ₂	mg/Nm ³	t/r	M€	tys. €/r	€/tSO ₂	
Jedn. 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	nd.	12	2 334	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Jedn. 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	nd.	7	2 446	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Jedn. 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	nd.	2	1 056	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Jedn. 4	254	30%	0,9%	569	118	964	nd.	4	4 642	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Jedn. 5	76	45%	0,9%	777	102	429	nd.	1	4 642	78	444	15,4	2 408	5 418	
Jedn. 6	51	77%	0,4%	531	10	224	nd.	2	10 212	53	205	12,2	1 828	8 901	
Jedn. 7	158	21%	0,5%	191	16	232	nd.	1	8 337	19	228	24,0	4 103	17 961	
Jedn. 8	89	10%	1,1%	209	21	141	nd.	522	3 714	21	141	17,0	2 705	19 179	
Redukcja SO ₂ w jednostkach spalania (zamiana RFO na gaz ziemny po kosztach 100€/tFOE)															
		Koszt netto gazu ziemnego (koszt zamienionego RFO €/tFOE)							100	%	%	%TEC/r	tys. €/r		
		(w tym koszt roczny projektu dostawy gazu do rafinerii)							90%	7.4%	4%	433			
Jedn. 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	nd.	16 121	3 112	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Jedn. 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	nd.	10 416	3 261	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Jedn. 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	nd.	3 002	1 407	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Jedn. 4	254	30%	0,9%	569	118	964	nd.	5 964	6 189	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Jedn. 5	76	45%	0,9%	777	102	429	nd.	2 654	6 189	78	444	15,4	2 408	5 418	
Jedn. 6	51	77%	0,4%	531	10	224	nd.	3 045	13 617	53	205	12,2	1 828	8 901	
Jedn. 7	158	21%	0,5%	191	16	232	nd.	2 584	11 116	19	228	24,0	4 103	17 961	
Jedn. 8	89	10%	1,1%	209	21	141	nd.	696	4 951	21	141	17,0	2 705	19 179	
Redukcja SO ₂ w jednostkach spalania (zamiana RFO na gaz ziemny po kosztach 150€/tFOE)															
		Koszt netto gazu ziemnego (koszt zamienionego RFO €/tFOE)							150	%	%	%TEC/r	tys. €/r		
		(w tym koszt roczny projektu dostawy gazu do rafinerii)							90%	7.4%	4%	433			
Jedn. 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	nd.	24 181	4 669	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Jedn. 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	nd.	15 624	4 892	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Jedn. 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	nd.	4 503	2 111	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Jedn. 4	254	30%	0,9%	569	118	964	nd.	8 946	9 284	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Jedn. 5	76	45%	0,9%	777	102	429	nd.	3 981	9 284	78	444	15,4	2 408	5 418	
Jedn. 6	51	77%	0,4%	531	10	224	nd.	4 568	20 425	53	205	12,2	1 828	8 901	
Jedn. 7	158	21%	0,5%	191	16	232	nd.	3 875	16 673	19	228	24,0	4 103	17 961	
Jedn. 8	89	10%	1,1%	209	21	141	nd.	1 044	7 427	21	141	17,0	2 705	19 179	

Źródło: [139, CONCAWE 6/11 2011]

4.10.7 Wydajność technik redukcji w jednostkach spalania a zmienność emisji

Tabela 4.61 przedstawia uzyskane wartości emisji wyrażone jako minimalne i maksymalne stężenia miesięczne (przy 3 % O₂) zaobserwowane z monitoringu ciągłego dla szeregu jednostek spalania w rafineriach w Europie dla SO₂, NO_x oraz pyłu oraz określenie warunków eksploatacji lub obecnie stosowanych technik dla tych jednostek.

Dane zawarte w Tabeli 4.61 zostały oparte o wartości dzienne dla przedziału czasowego od 1 do 4 lat, w tym dla roku 2011. [145, TWG CONCAWE 2012]

Na podstawie danych oraz warunków eksploatacji i stosowanych technik, określono główne czynniki wpływające na emisję do powietrza z jednostek spalania:

- Dla emisji SO₂ głównym czynnikiem jest zawartość siarki w paliwie: ilość siarki (S) przechodząca przez jednostki spalania wynika z:

- zawartości siarki w oleju (zawartość siarki w oleju paliwowym może różnić się w czasie);
 - zawartości siarki w gazie;
 - proporcji oleju do gazu.
- W przypadku emisji NO_x należy rozważyć kilka czynników:
 - warunki eksploatacji palnika i kotła (np. projektu palnika, wydajności pieca, wstępnego podgrzewania powietrza);
 - obciążenie (intensywność opalania/moc znamionowa);
 - skład paliwa (np. zawartość H_2 , wartość grzewcza);
 - zawartość azotu (N) w paliwie stosowanym do opalania olejem;
 - wdrożone techniki redukcji.
 - Emisje pyłów zależą głównie od:
 - rodzaju paliwa;
 - warunków eksploatacji palnika i pieca;
 - obciążenia.

Ponadto, badanie przeprowadzone w roku 2012 na liczbie wielopieczowych jednostek spalania (ponad 50 MW) działających w rafineriach we Włoszech potwierdza, że dzienna zmienność emisji SO_2 i NO_x jest bezpośrednio związana z proporcją wykorzystania oleju opałowego do rafineryjnego gazu paliwowego w związku z zapotrzebowaniem rafinerii na energię oraz zawartością siarki w oleju paliwowym.

Wg badania, zmienność współczynnika użycia oleju/gazu paliwowego zmienia się w zależności od obiektu i zakładu, prowadząc w konsekwencji do dużej zmienności emisji SO_2 i NO_x do powietrza. [278, TWG-IT 2012]

Tabela 4.61: Dane dotyczące emisji z próby jednostek spalania w wybranych rafineriach w Europie

Obiekt i jedno sztka	Wspólny komin	Moc, MW	Paliwo	zawartość H ₂ w RFG % v/v	Technika	NO _x		SO ₂		PM		Uwagi
						Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	
Obiekt J Piec B	tak	130	Gaz	0 - 90	LNB ze stopniowaniem powietrza	200	250					Zmienne właściwości paliwa i obciążenie. Piec jest podłączony do wspólnego komina, ale posiada osobny analizator NO _x . Zmienne warunki eksploatacji wpływają na stężenia NO _x : <u>duże zróżnicowanie</u> przy obciążeniu (50 – 100 %) i ogólnym składzie gazu: zawartość H ₂ (0 – 90 % H ₂).
Obiekt J Piec A		160	Gaz	5 - 26	LNB	80	90					
Obiekt J Piec E		66	Gaz	12 - 47	LNB	200	300					Emisja NO _x zmienia się wraz z temperaturą podgrzewania powietrza, ładunkiem i zawartością wodoru w paliwie. Brak danych dot. zawartości wodoru w paliwie.
Obiekt J Piec F		66	Gaz	12 - 47	LNB	180	300					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec G		55	Gaz	12 - 47	LNB	140	300					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec H		66	Gaz	12 - 47	LNB	70	250					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec I		66	Gaz	12 - 47	LNB	120	180					Patrz poprzedni komentarz t - J Piec E
Obiekt J Piec J		66	Gaz	12 - 47	LNB	60	230					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec K		55	Gaz	12 - 47	LNB	80	130					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec P		37	Gaz	30-60	LNB	70	140					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec Q		40	Gaz	30-60	LNB	140	180					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt J Piec R		40	Gaz	30-60	LNB	60	130					Patrz poprzedni komentarz - J Piec E
Obiekt G	kilka		Gaz		LNB, konwencjonalne	200	250					Wspólny komin dla kilku pieców. Spalanie RFG.
Obiekt B Komin 1	8 pieców	296	Gaz	20 - 45	LNB i/lub ULNB	80	100					Efekt uśrednienia dla łącznej emisji gazu odlotowego z 8 pieców może powodować niskie zróżnicowanie stężeń NO _x .

Obiekt i jedno sztka	Wspólny komin	Moc, MW	Paliwo	zawartość H ₂ w RFG % v/v	Technika	NO _x		SO ₂		PM		Uwagi
						Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	
Obiekt B Komin 3	5 pieców	86	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	180	220					Brak informacji na temat rzeczywistego zróżnicowania w czasie. Założono, że przyczyną wyższych emisji w pierwszej połowie jest paliwo (uśrednienie może skompensować zmiany w eksploatacji poszczególnych pieców).
Obiekt B Komin 2	5 pieców	90.2	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	230	290					
Obiekt B Komin 4	3 piece	112	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	160	210					Wspólny komin. 3 piece (20,8, 25.7 i 66 MW). Niższe stężenie NO _x przy niskim obciążeniu największego pieca.
Obiekt B Komin 5	3 piece	110	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	120	155					
Obiekt B Komin 6	1	6	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	90	175					
Obiekt B Komin 7	1	21.5	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	180	300					
Obiekt B Komin 8	1	10	Gaz		LNB i/lub ULNB	135	230					
Obiekt B Komin 9		24	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	180	335					
Obiekt B Komin 10		18	Gaz	22,5 - 50,5	LNB i/lub ULNB	170	220					
Obiekt B Komin 11	1	16	Gaz		LNB i/lub ULNB	230	305					
Obiekt B Komin 12	1	29	Gaz		LNB i/lub ULNB	100	125					
Obiekt B Komin 13	1	106	Gaz		LNB i/lub ULNB	190	235					Oscylacji z początku roku nie da się wyjaśnić ładunkiem, warunkami eksploatacji lub jakością paliwa.
Obiekt V Jednostka 4			Gaz		LNB	40	70					Brak dostępnych informacji o ładunku lub warunkach eksploatacji.
Obiekt V Jednostka 5			Gaz		LNB	50	90					Brak informacji o ładunku lub warunkach eksploatacji. Obciążenie zmienne, obejmuje przerwy konserwacyjne.
Obiekt V Jednostka 6			Gaz		LNB	105	145					Jednostka pracująca na niskim obciążeniu.

Obiekt i jednostka	Wspólny komin	Moc, MW	Paliwo	zawartość H ₂ w RFG % v/v	Technika	NO _x		SO ₂		PM		Uwagi
						Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	
Obiekt W Zakład 5			Gaz		LNB	120	200					Działa również przy wyłączeniu instalacji spalania, ew. konieczność dostarczenia pary
Obiekt W Zakład 6			Gaz		LNB	135	200					
Obiekt W Zakład 7			Gaz		LNB	130	160					
Obiekt N		164	RFO+VRO			420	510					Ilość NO _x zmienna przy spalaniu oleju. VRO to próżniowy olej reszkowy.
Obiekt G	4		VGO+RFG		Standardowe palniki	250	370	120	650			VGO to próżniowy olej reszkowy.
Obiekt AZ	3	185	1 – 3 % S w oleju, 0,015 % S w gazie					400	1 500			Monitoring: Obliczono z zawartości S w paliwie.
Obiekt AY CDU piec	1	254	olej 0,75 – 3 % gaz 0,03 %					750	1 700			Monitoring: Obliczono z zawartości S w paliwie.
Obiekt AY Kocioł 7			olej 0,75 – 3 % gaz 0,03 oil					<100	1 500			Monitoring: Obliczenia związane z pomiarem zawartości S w paliwie lub CEM dla obu systemów.
Obiekt AY Kocioł 5		49	olej 0,75 – 3 % gaz 0,03 oil					<100	1 550			Monitoring: Obliczenia związane z pomiarem zawartości S w paliwie lub CEM dla obu systemów.
Obiekt AZ		200	olej 0,75 – 1 % gaz 0,05 %					600	1 000			Monitoring: Obliczenia związane z pomiarem zawartości S w paliwie.
Obiekt N		164	25 – 50 % oleju VRO+RFG					900	1 250			Zawartość S w oleju paliwowym i ilość spalanego oleju określa emisję SO ₂
Obiekt U Jednostka 1		100	83 % oleju, 1,9 % S, 0,3 % N			250	480	1 500	2 800	25	70	<u>Podejrzenie błędu danych w czerwcu</u> ponieważ poziom SO ₂ jest wysoki a NO _x niski w tym samym czasie. Stężenia PM niższe i mniej zmienne w 2. połowie roku. SO ₂ i NO _x także niższe: możliwa różnica w mieszance paliwowej lub rekaliibracja miernika przejrzystości.
Obiekt U Jednostka 2		164	Olej 13 % - 35 % w czasie			180	315	750	1 300	10	55	Emisje SO ₂ z sierpnia – 0 danych. Trzy okresy różnych proporcji oleju/gazu odzwierciedlone odmiennymi seriami stężeń SO ₂ , NO _x i pyłów w czasie.

Obiekt i jednostka	Wspólny komin	Moc, MW	Paliwo	zawartość H ₂ w RFG % v/v	Technika	NO _x		SO ₂		PM		Uwagi
						Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	Min. miesięczne	Maks. miesięczne	
Obiekt U Jednostka 3		280	61 % FO 1,9 % S 03 % N			350	550	1 600	2 300	35	65	Serie czasowe sugerują zmiany mieszanki paliwowej.
Obiekt V Jednostka 1		34	19 % oleju, RFO: 1,77 % w/w S			47	325	177	1 210	25	48	Dane skorygowane (pierwotne dane uśrednione zawierały brakujące dane w rodzaju stężeń zerowych)
Obiekt V Jednostka 2		321	Standard: 14 % oleju paliwowego, 86 % gazu. RFO: 1,77 % w/w S			72	265	55	415	1	13	Jednostka w ciągu roku częściowo przeszła na gaz. Dane skorygowane (pierwotne dane uśrednione zawierały brakujące dane w rodzaju stężeń zerowych). Zaraportowane wartości PM i SO ₂ są bardzo niskie po przejściu na gaz, co może wynikać z problemów z analizatorem lub kalibracją związaną z wysokimi emisjami ze spalania oleju
Obiekt V Jednostka 3		337	25 % RFO- 75 % RFG, RFO: 1,77 % w/w S			150	360	450	1 100	2	45	Serie czasowe sugerują częściowe (lub pełne) przejście na RFG po kwietniu (patrz V jedn. 2).
Obiekt W Jednostka 1			60 % RFO		LNB	380	490	-	-	-	-	
Obiekt W Jednostka 2			33 % RFO			280	360	-	-	-	-	
Obiekt W Jednostka 3			40 % RFO			320	400	400	1 100	19	44	Dodano serie czasowe dla SO ₂ . Średnie czasowe sprawdzone pod kątem wpływu wartości brakujących/zerowych.
Źródło: [145, TWG CONCAWE 2012]												

4.11 Eteryfikacja

4.11.1 Destylacja katalityczna

Opis

Proces destylacji katalitycznej łączy w reakcję i frakcjonację w jednej jednostce. Wymaga 2 reaktorów, z których jeden jest reaktorem ze złożem stałym. Ostateczna konwersja następuje w kolumnie destylacji katalitycznej. Reaktory wykorzystują katalizator z wymiennikiem jonów kwasowych (żywica jonowymienną). Dalsze informacje znajdują się w Sekcji 2.11.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Większa efektywność procesu konwersji zmniejsza zużycie energii w systemie na tonę wytworzonego produktu.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Technika wymaga dodatkowego reaktora. Katalizator podczas instalacji należy przechowywać na wysokościach. Wymiana katalizatora może powodować zagrożenia dla bezpieczeństwa.

Dane operacyjne

Korzyści z procesu, w którym katalizator znajduje się w kolumnie destylacji, obejmują pełną konwersję izoolefin. Eteryfikację można zastosować do produkcji MTBE, ETBE lub TAME. 98 % konwersja izobutyleny jest typowym zjawiskiem. Wskaźnik konwersji dla ETBE jest nieco niższy niż dla MTBE. W przypadku TAME osiągalna jest konwersja izoamylenu >95 %.

Standardowe zapotrzebowanie na media na m ³ produktu	Przedział zależny od technologii licencjodawcy	Jedn.
Energia elektryczna	1,3 – 3,1	kWh
Para (10,3 barg)	600 – 1 150	kg
Para (3,4 barg)	100 – 1 150	kg
Woda chłodząca ($\Delta T = 17^\circ C$)	1,5 – 4	m ³

Ekonomika

Koszty inwestycyjne: 18 850 EUR za m³/d produktu MTBE.

(Kalkulacja kosztowa oparta o kurs wymiany z 1999 r. dla EUR = 1,168 0 USD, dla przepustowości 1 500 bpsd i kosztów 3 500 USD za bpsd MTBE.)

Przykładowe zakłady

Technika powszechnie stosowana.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [183, HP 1998].

4.11.2 Zapobieganie zakłóceniom pracy biologicznej oczyszczalni ścieków

Opis

Ścieki z produkcji MTBE i TAME zawierają metanol, kwas mrówkowy i etery. Te związki, lub ich produkty rozkładu, są toksyczne dla fauny oczyszczalni biologicznej. Dlatego też należy zapobiegać ich wprowadzaniu do bioreaktora w wysokich stężeniach. Proce ten ułatwia stosowanie zbiorników lub planowanie produkcji w celu dawkowania przepływu do oczyszczalni.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zawartość metanolu, kwasu mrówkowego i eterów w ściekach powstałych w procesach eteryfikacji wymaga kontroli zapobiegającej zakłóceniom pracy bioreaktora w oczyszczalni.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Wdrożenie techniki nie jest kosztowne.

Podstawa wdrożenia

Uniknięcie zakłóceń pracy bioreaktora.

Literatura źródłowa

[210, Shawcross 2000].

4.11.3 Zapobieganie wyciekom związków rozpuszczalnych w wodzie**Opis**

Etery wytworzone w procesach eteryfikacji są wysoce rozpuszczalne w wodzie. W przypadku wycieku, mogą zanieczyścić glebę, wody deszczowe i gruntowe. Techniki te mogą stanowić element programu zapobiegania, wykrywania i kontroli zanieczyszczeń gleby i wód gruntowych (patrz 4.25.1).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja ryzyka zanieczyszczenia wód eterami i alkoholami stosowanymi w procesach.

Podstawa wdrożenia

Uniknięcie zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych eterami.

Literatura źródłowa

[247, FEI 2001].

4.12 Procesy separacji gazu

Proces separacji gazu jest względnie prosty, a poziomy temperatury niewystarczająco wysokie do wytworzenia pary. W instalacji gazu nie należy spodziewać się dużego wzrostu wydajności, ale na skutek ponownego podgrzewania może wzrosnąć integracja ciepła, zwłaszcza w górnych częściach instalacji, co przekłada się na oszczędności w zakresie bezpośredniej wydajności cieplnej instalacji separacji gazu. Dodatkowe informacje dotyczące gospodarki energią zawiera Sekcja 4.15.1.2.

4.12.1 Redukcja emisji rozproszonych

Opis

Instalacje gazowe przetwarzają związki lekkie, co zwiększa prawdopodobieństwo emisji rozproszonych. Stosowanie podwójnych uszczelnień mechanicznych na pompach, kompresorach i siłownikach zmniejsza emisje VOC, podobnie jak stosowanie szczelnych zaworów. Temat ten opisano jako środek zintegrowany w Sekcji 4.23.6.1, ponieważ emisje rozproszone pojawiają się we wszystkich procesach rafineryjnych. Ww. wzmianka wynika z tego, że stosowanie związków lekkich prowadzi do względnie wysokich poziomów emisji rozproszonych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stosowanie technik umożliwia znaczną redukcję emisji rozproszonych, w tym VOC, H₂S oraz innych związków siarki.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcja 4.23.6.1.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.23.6.1.

Zastosowanie

Patrz Sekcja 4.23.6.1.

Ekonomika

Patrz Sekcja 4.23.6.1.

Podstawa wdrożenia

Redukcja strat produktu.

Przykładowe zakłady

Programy minimalizacji emisji VOC są obecne w wielu rafineriach w Europie i poza nią.

Literatura źródłowa

Patrz Sekcja 4.23.6.1.

4.12.2 Zapobieganie emisji wonnego LPG

Przechowywanie i transport substancji wonnych stosowanych w produkcji LPG ujęto w EFS BREF [5, COM 2006]. Dawkowanie substancji wonnych do LPG wymaga odpowiedniego przeprowadzenia w celu zapobiegnięcia powstawaniu emisji do środowiska. Technikę tą omówiono w Sekcji 2.21.

4.13 Procesy, w których zużywany jest wodór

4.13.1 Procesy hydroodsiarczania

Opis

Patrz Sekcja 2.13.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zawartości siarki różnych frakcji. Nowoczesne techniki redukują zawartość siarki w destylatach do < 10 ppm. Przykładowo, zastosowanie jednoetapowej hydratacji z użyciem katalizatora Co/Mo (30 – 40 bar) destylatów pośrednich zmniejsza zawartość siarki o ponad 90 % (do ok. 100 ppm), w zależności od produktu, zawartości S we wsadzie i warunków reakcji. W przypadku wzrostu zapotrzebowania na paliwa dieslowe, do produkcji należy użyć dodatkowe związki (np. LCO z jednostki FCC). Wsad taki zawiera wiele związków aromatycznych wymagających hydratacji w restrykcyjnych warunkach (wysoka temperatura, ciśnienie, wysokoaktywne katalizatory i procesy dwuetapowe).

Olej napędowy o wymaganej specyfikacji można uzyskać w konwencjonalnych jednostopniowych jednostkach uwodornienia, obniżając godzinową szybkość objętościową przepływu cieczy (LHSV) z 3,7 w jednostkach konwencjonalnych do 0,8 – 1,1, stosując dodatkowy reaktor i katalizatory najnowszej generacji dostępne dla jednostek uwodorniania oleju gazowego. Przetwarzanie rosyjskiej mieszanki o zawartości S 1,3 % w/w i pośredniej zawartości siarki na wyjściu z jednostki odsiarczania rzędu 0,12%, pozwala na uzyskanie rafinatu o zawartości siarki 8 ppm w normalnych warunkach eksploatacji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, powstawanie ścieków, odpadów i emisji do powietrza.

Dane operacyjne

Jednostki uwodorniania oleju gazowego wymagają dodatkowej płukanki aminowej pod wysokim ciśnieniem w strumieniu recyklingu wodoru, pozwalającej utrzymać czystość wodoru w zawracanym strumieniu i eliminację węglowodorów ze świeżego wsadu. Jednostka działa przy ciśnieniu 45 bar, wykorzystując 40 Nm³ wodoru/t oleju gazowego. Okres eksploatacji wynosi 30 miesięcy.

Zastosowanie

Zastosowanie do destylatów – od benzyny ciężkiej do pozostałości ciężkich.

Ekonomika

Szacowane koszty instalacji procesu odsiarczania ropy (dla jednostki 132 m³/h) wynoszą 47 mln EUR. Inne dane szacunkowe dla systemu odsiarczania pozostałości w jednostce uwodorniania na potrzeby przygotowania wsadu resztkowego do jednostki krakingu katalitycznego przedstawiono poniżej.

Przepustowość wsadu, Mt/r	3,8
Długość cyklu, dni	335
Współczynnik eksploatacji	0,92
Inwestycje na miejscu, mln EUR	272
Całkowite koszty zewnętrzne (30 % na miejscu), mln EUR	82
Koszty katalizatora na 1 ładunek, mln EUR	10
Uwaga: 2. kwartał 1995 r. US Gulf Coast	

Podstawa wdrożenia

Redukcja zawartości siarki we wsadzie w celu spełnienia specyfikacji unijnych: bieżąca wielkość siarki wynosi 10 mg/kg (10 ppm) wg Dyrektywy 2009/30/WE.

Przykładowe zakłady

Wiele procesów odsiarczania w rafineriach.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997].

4.13.2 Destylacja katalityczna**Opis**

Destylacja katalityczna do odsiarczania benzyny w procesach dwustopniowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja ponad 95% zawartości siarki w benzynie z jednostki FCC zawierającej 1 800 ppm siarki. Ten rodzaj techniki zużywa mniej energii niż konwencjonalne procesy odsiarczania.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, powstawanie odpadów, ścieków i emisji do powietrza.

Zastosowanie

Metoda o pełnym zastosowaniu. Technika może być również wykorzystywana do redukcji benzenu w reformacie.

Ekonomika

Proces dwustopniowy zaprojektowany do oczyszczania 7 950 m³/d benzyny z jednostki FCC zawierającej 1 800 ppm siarki. Wydajność na poziomie 95%. Koszty inwestycyjne oszacowano na ok. 20 mln EUR.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zawartości siarki w benzynie w celu spełnienia specyfikacji unijnych: bieżąca wielkość siarki wynosi 10 mg/kg (10 ppm) wg Dyrektywy 2009/30/WE.

Przykładowe zakłady

Co najmniej jedna instalacja destylacji katalitycznej do odsiarczania 7 950 m³/d benzyny z jednostki FCC w Europie. W roku 2010, w Federacji Rosyjskiej, zaprojektowano jednostkę FCC o przepustowości 1,26 Mt/r z opatentowanym procesem destylacji katalitycznej spełniającym wymogi emisji Euro-5.

Literatura źródłowa

[191, UBA Austria 1998].

4.13.3 Technologia wymiany katalizatora w strumieniu do przetwarzania wsadu o wysokiej zawartości metali**Opis**

Głównym celem procesu jest wydłużenie okresu eksploatacji katalizatora w reaktorze ze złożem stałym poprzez utrzymanie wysokich parametrów hydrometalizacji. Katalizator utrzymuje także wysoką aktywność w zakresie hydroodsiarczania/hydrometalizacji i hydroodsiarczania oraz usuwania pozostałości węgla Conradsa.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wymiana katalizatora w strumieniu zwiększa odsiarczanie pozostałości w rafinerii i zmniejsza ilość powstających ścieków.

Dane operacyjne

Temperatura działania reaktora: 390 °C, 138 bar (2 000 psi).

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Wydłużenie okresu eksploatacji katalizatora w procesach uwodorniania.

Przykładowe zakłady

Do roku 1997 istniało 15 przykładów wymiany katalizatora w strumieniu na całym świecie.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997].

4.13.4 Hydrogenacja dienów lekkich

Opis

Hydrogenacja dienów lekkich ma na celu produkcję bardziej stabilnego strumienia rafineryjnego i tworzenie się gum w górnej części instalacji. Proces przekształca dieny w użyteczne olefiny. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 2.13.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W procesie zredukowane są straty kwasu w dolnej części instalacji (np. w jednostce alkilacji). Standardowy poziom dienów w produkcie z jednostki hydrogenacji selektywnej może sięgać 25 - 1 ppm.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Niskie zużycie energii.

Dane operacyjne

Działanie w fazie ciekłej w warunkach niskiej temperatury oznacza, że w większości przypadków nie ma zapotrzebowania na media, zwłaszcza jeśli wsad i wodór są dostępne. Ogrzewanie lub chłodzenie jest ograniczone do przypadków o względnie wysokich stężeniach dienów we wsadzie. Standardowy okres eksploatacji pow. 2 lat bez potrzeby regeneracji lub wymiany katalizatora..

Zastosowanie

Projekt jednostki jest bardzo prosty. Większość z nich jest projektowana do redukcji dienów poniżej 6 ppm w produkcie.

Ekonomika

Projekt jednostki jest prosty i wymaga niskich inwestycji kapitałowych i kosztów eksploatacji. Koszt katalizatora w porównaniu z kosztami instalacji jest niski. Inwestycje kapitałowe, w tym koszty katalizatora, są niewielkie i zwykle mieszczą się w przedziale 0,6 – 1,2 mln EUR. Koszty inwestycyjne (w oparciu o ostatnio ukończony projekt) wynoszą ok. 3 mln EUR dla zakładu o przepustowości 100 000 t/r.

Podstawa wdrożenia

Redukcja tworzenia się gum w procesach w dolnej części instalacji. Elastyczność i minimalne koszty techniki czynią ją użytecznym narzędziem procesowym.

Literatura źródłowa

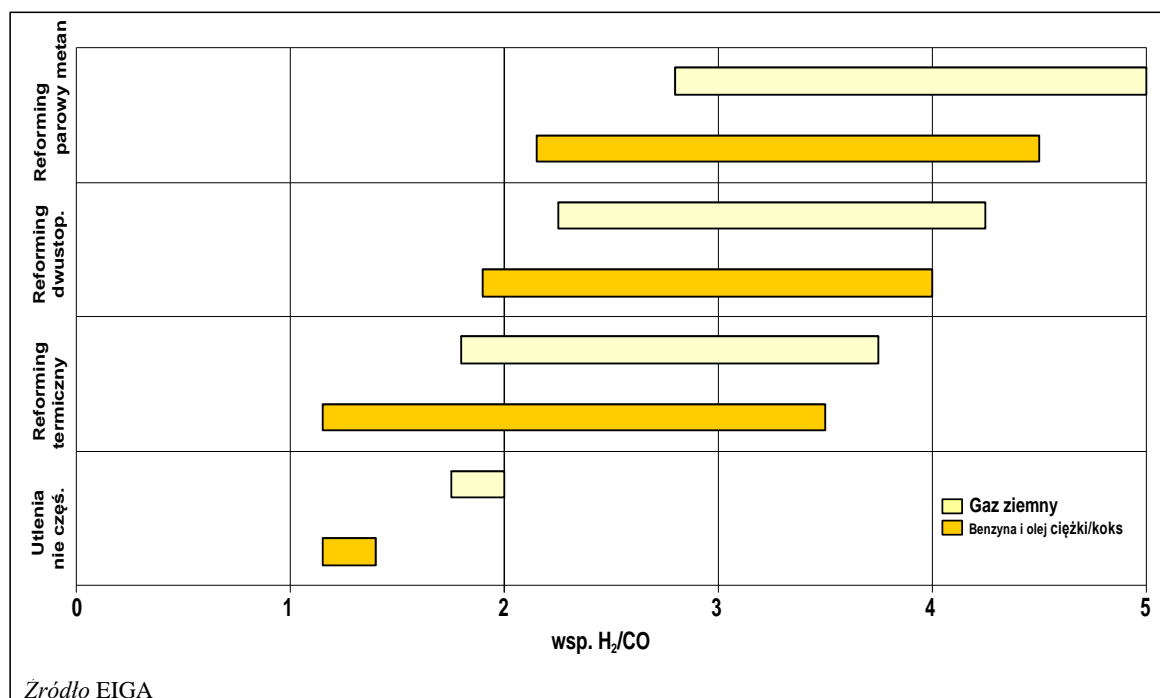
[175, Meyers 1997], [204, Canales 2000].

4.14 Produkcja wodoru

Wodór jest istotnym pierwiastkiem przyczyniającym się do redukcji emisji SO_2 jako kluczowy odczynnik w jednostkach uwodorniania o kluczowym znaczeniu dla odsiarczania i uszlachetniania wsadu pośredniego i produktów końcowych.

Produkcja wodoru z wykorzystaniem bogatego w węglowodory wsadu wymaga, przede wszystkim, konwersji wsadu do gazu syntetycznego bogatego w tlenki węgla i wodór. Produkcja gazu syntetycznego może odbywać się z użyciem takich technik, jak reforming parowy (patrz Sekcja 4.14.1), reformingu termicznego gazu (GHR) (patrz Sekcja 4.14.2) oraz utleniania częściowego (patrz Sekcja 4.14.4). Rys. 4.40 przedstawia współczynnik H_2/CO dla różnych dostępnych technik produkcji wodoru.

Jak wspomniano w Sekcji 2.14, produkcja wodoru nie jest przeprowadzana wyłącznie w sektorze rafineryjnym. Dlatego też informacje sektorowe zawarte w tym rozdziale należy, w razie potrzeby, uzupełnić informacjami z innych dokumentów BREF, np. LVIC-AAF [92, COM 2007].



Rys. 4.40: Współczynnik H_2/CO dla procesów produkcji wodoru dostępnych w rafineriach

4.14.1 Reforming parowy metanu

Opis

Opis tego najczęściej stosowanego procesu przedstawia Sekcja 2.14.

Instalacja reformingu parowego musi dostarczać duże ilości ciepła w wysokiej temperaturze do reakcji reformingu parowego poprzez spalanie paliwa, czego efektem są potencjalne, duże straty ciepła w gazie odlotowym. W wyniku tego, wiele rafinerii odzyskuje ciepło w ramach procesu integracji. Wartości przedstawione na Rys. 4.40 nie uwzględniają jednak, w ramach podejścia ogólnego, potencjalnej redukcji emisji do powietrza uzyskiwanej z koprodukcji. Wszystkie procesy przedstawione na Rys. 4.40 można wykorzystać w rafinerii do eksportu pary, eliminując potrzebę dedykowanej produkcji pary w innym miejscu, co przekłada się bezpośrednio na oszczędności energii i emisji CO_2 . Ponadto, w przypadku istnienia klientów na CO_2 , pojawia się zapotrzebowanie z takich sektorów, jak rolnictwo, żywność i napoje, lub

przemysł chemiczny – dwutlenek węgla można zatem produktywnie wykorzystywać, a nie tylko emitować.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Wyłącznie lub głównie z perspektywy procesu produkcji wodoru, reforming parowy metanu jest korzystny zarówno z punktu widzenia wielkości produkcji, jak i zużycia energii (patrz [Rys. 4.40](#) przedstawiający przedziały wielkości produkcji, pod postacią współczynnika wodoru do tlenku węgla, dla różnych procesów). Ponadto, reforming parowy metanu zmniejsza potencjalne emisje CO₂ dzięki stosowaniu lżejszego wsadu.
- Reforming parowy gazu ziemnego generuje niewielką ilość węgla. Jeśli technika ta jest dostępna, maksymalizacja użycia zewnętrznego metanu importowanego do rafinerii do produkcji wodoru zamiast produkcji ciepła mogłoby stać się opcją preferowaną przy konieczności zwiększenia produkcji wodoru.
- Reforming parowy metanu wymaga zwykle ok. 10 – 15 % dodatkowego powietrza, przy czym wartość minimalna jest ograniczana z powodów bezpieczeństwa. Ta względnie niewielka ilość jest podstawowym środkiem redukcji emisji NO_x.
- Ponieważ technika ta jest procesem zamkniętym, obowiązek monitoringu nadmiarowej zawartości s O₂ i/lub CO w gazie odlotowym z SMR daje możliwość lepszej kontroli i redukcji emisji CO i niespalonych węglowodorów.
- Proces reformingu parowego metanu wymaga bardzo głębokiego odsiarczania wsadu zapobiegającego zatruciu katalizatora. W wyniku tego, gaz odlotowy z PSA jest praktycznie bezsiarkowy. Ponieważ tworzy on do 90% paliwa, powoduje to spadek emisji SO_x – będą one zależęły wtedy wyłącznie od zawartości siarki w paliwie dodatkowym.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wybór systemu odzysku ciepła może mieć istotny wpływ na produkcję NO_x, ponieważ oddziałuje on zarówno na ilość spalanego paliwa, jak i temperaturę płomienia. Wstępne podgrzewanie powietrza spalania zmniejsza opalanie, ale ponieważ produkcja NO_x zwiększa się wraz z temperaturą płomienia, ogólne stężenie NO_x wzrośnie, ograniczając ich ogólną redukcję przepływu NO_x. Inne metody zmniejszania spalania, np. reforming wstępny lub reforming termiczny gazu (patrz Sekcja [4.14.2](#)), nie mają wpływu na temperaturę płomienia i redukują opalanie bez zwiększania stężenia NO_x, a tym samym produkcję NO_x. Produkcja CO₂ także ma istotne znaczenie. Na każdą tonę wytworzonego H₂ powstaje ok. 10 ton CO₂, w tym CO₂ związana z produkcją pary. Wartość ta może zależeć od strategii produkcji pary. Inne powiązania, takie jak emisje SO_x lub wody, są minimalne, głównie z powodu stosowania paliwa o niskiej zawartości siarki.

Dane operacyjne

Połączenie wysokich temperatur i ciśnienia powoduje obostrzenia dla instalacji reformingu parowego, wymagające produkcji rur z kosztownych stopów. Komora pieca musi być wystarczająco duża, aby podać transferowi dużej ilości ciepła z gazu odlotowego do rur. Te czynniki sprawiają, że instalacja reformingu parowego jest największym i najdroższym elementem sprzętu w zakładzie produkcji wodoru. Wielkość jednostki oznacza, że jej ogrzewanie i chłodzenie jest czasochłonne, co czyni je najdłuższym elementem procedury rozruchu i wyłączenia.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Koszty eksploatacji zależą od rodzaju stosowanego wsadu i zużycia energii (wsad + paliwo – eksport pary). Wartości mieszczą się w przedziale 3 - 3,4 Gcal/1 000 Nm³ (12,5 – 14,2 kJ/Nm³).

Podstawa wdrożenia

Dodatkowe zapotrzebowanie na wodór jest coraz częstszym i ważniejszym czynnikiem zwiększającym wydajność uwodorniania w rafinerii i umożliwia spełnienie wymogów w zakresie redukcji SO_x i poziomu siarki określonych w normach jakości dla produktu gotowego.

Przykładowe zakłady

Istnieje wiele przykładów instalacji reformingu parowego metanu w rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[56, EIGA 2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [163, FWE 1999].

4.14.2 Reforming termiczny gazu (GHR)**Opis**

Reforming termiczny gazu (GHR) wykorzystuje kompaktową jednostkę podgrzewaną ciepłem odpadowym o wysokiej temperaturze, pochodzącym z surowego syngazu, często z wykorzystaniem reaktorów z wymiennikiem ciepła umieszczonym za konwencjonalnym generatorem gazu syntetycznego. GHR można też w pełni zintegrować z generatorem syngazu.

Odzyskane ciepło jest stosowane w GHR do stymulacji endotermicznych reakcji reformingu, a także do produkcji pary w kotle parowym. Skutkiem powyższego, jednostka produkcji wodoru w instalacji GHR produkuje mniej nadmiarowej pary niż konwencjonalna jednostka produkcji syngazu z instalacją reformingu parowego lub reaktora utleniania częściowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

GHR zmniejsza zużycie energii w procesie produkcji gazu syntetycznego. Nadaje się ona szczególnie do rafinerii niewymagających produkcji pary wysokoprężnej do innych jednostek produkcji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Przy stosowaniu GHR para z jednostki produkcji wodoru jest wytwarzana w niewielkich ilościach lub wcale. W zależności od konfiguracji systemu energetycznego, produkcja pary w innych jednostkach może się zwiększyć. Korzyści płynące ze stosowania GHR należy zatem zbilansować z redukcją pary implikowaną przez system produkcji pary oraz/lub dodatkowym zużyciem energii i emisjami do powietrza, które będą towarzyszyć większej produkcji pary w jednostce produkcji wodoru.

Dane operacyjne

GHR umożliwia odzysk ciepła z gazu procesowego na potrzeby reakcji reformingu endotermicznego w dodatkowym reaktorze. Jednostkę GHR można projektować na wiele sposobów. Wiele rafinerii wykorzystuje jedynie niewielką, dodatkową ilość wsadu (tj. 10 – 20%). Wyniki ekonomiczne są bardzo zróżnicowane. Przykładowe wdrożenie techniki GHR obejmuje specjalny wymiennik ciepła wypełniony wysokoaktywnym katalizatorem.

Restrykcyjne warunki eksploatacji (wysoka temperatura) wymagają starannego projektowania. Z uwagi na wyższą temperaturę ścianek wymiennika ciepła w porównaniu z konwencjonalnymi kotłami parowymi oraz zmniejszoną atmosferą gazową, pojawia się wysokie prawdopodobieństwo ciężkiej i wewnętrznej korozji stopów i powstawania pyłów metali. Poza ryzykiem awarii instalacji wymiany ciepła, powstałe cząstki metali i węgla akumulują się w kondensacie, co może mieć wpływ na działanie rafinerii. Dlatego też przy stosowaniu technologii GHR należy uwzględnić szczególne wymagania BHP oraz niezawodności/dostępności.

Integracja technologii GHR w jednostce produkcji syngazu wymaga specjalnych procedur rozruchu, działania i wyłączenia, a co za tym idzie specjalnej eksploatacji pozwalającej na utrzymanie okresu przydatności katalizatora.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu. Stosowanie GHR do redukcji pary należy ocenić względem innych opcji, które mogą obejmować użycie nadmiarowej pary do wytwarzania energii lub mocy dla sprzętu obrotowego. GHR może stanowić atrakcyjną alternatywę w przypadkach,

w których para wysokoprężna nie jest zużywana przez inne jednostki poza jednostką produkcji gazu syntetycznego.

Ekonomika

Ekonomika zależy w dużej mierze od konfiguracji rafinerii. Z uwagi na restrykcyjne warunki stosowania reformingu termicznego gazu (wysoka temperatura, atmosfery korozyjne), typowe wdrożenie – opisane powyżej, tj. specjalny wymiennik ciepła z wysokoaktywnym katalizatorem – stanowi znaczny wydatek inwestycyjny.

Podstawa wdrożenia

Wodór jest coraz częściej potrzebny do uwodorniania w rafinerii.

Przykładowe zakłady

GHR jest nowym, alternatywnym rozwiązaniem, stosowanym już komercyjnie np. w produkcji amoniaku i metanolu. W rafinacji, GHR jest zwykle stosowany do zwiększenia przepustowości istniejących tradycyjnych jednostek produkcji wodoru opartych o SMR.

Literatura źródłowa

[56, EIGA 2009].

4.14.3 Częściowe utlenianie

Opis

Jednostka IGCC pełni także funkcję dostawcy wodoru, jeżeli wodór jest usuwany z syngazu (po usunięciu siarki), a wsad reaguje w wysokich temperaturach z tlenem. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji [2.14](#), [2.10](#) oraz [4.10.3.4](#).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Gazyfikacja koksu

System odsiarczania ze złożem stałym z wykorzystaniem regenerowanego żelazianu cynku jako absorbentu został przebadany jako element oczyszczania gazu odlotowego metodą zgazowania. W takim systemie, osiągnięty pułap siarki w oczyszczanym gazie wynosi 10 – 20 ppm. Gaz wyjściowy zawiera także śladowe ilości amoniaku (poniżej 5%) i cyjanowodoru (HCN) oraz pochodne azotu we wsadzie. Stosowanie wapienia w instalacji gazyfikacji redukuje poziom tych związków. Amoniak nie jest usuwany przez żelazian cynku w zewnętrznym procesie odsiarczania. W przypadku obecności zasad we wsadzie, niektóre mogą odparować w gazyfikatorze. Są one usuwane przez absorbent zasad lub przez chłodzenie gazu przechodzącego przez filtr. PM w gazie są usuwane przez filtr barierowy do poziomu poniżej 5 ppm.

Gazyfikacja olejów ciężkich

Kolejną korzyścią dla środowiska z gazyfikacji jest redukcja olejów ciężkich, które, stosowane w inny sposób, mogą bardziej zanieczyścić środowisko. Patrz również Sekcja [4.10.3.4](#).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Częściowe utlenianie wymaga jednostki produkcji tlenu (95 – 99% czystości), co zwiększa koszty.

Dane operacyjne

Standardowo, jednostka IGCC posiada sekcję oczyszczania wody w następujących instalacjach:

- odzysku sadzy, przez zmywanie benzyną ciężką i recykling mieszanki benzyny ciężkiej /sadzy w sekcji gazyfikacji oraz/lub przez filtrację;
- wstępnego oczyszczania wody w celu usunięcia substancji stałych (węgla, metali, soli) przez filtrację przed oczyszczaniem w oczyszczalni biologicznej, tj. oczyszczaniu szarej wody (GWT).

Oczyszczanie wody szarej (GWT) ma na celu oczyszczanie strumienia ścieków z jednostki ekstrakcji węgla skroplonym gazem syntetycznym oraz regenerację amin z systemu górnego: woda z oczyszczania wody szarej jest wysyłana następnie do oczyszczalni biologicznej. GWT może obejmować oczyszczanie fizyczne i chemiczne, usuwanie cyjanków oraz metali ciężkich. Woda jest następnie przesyłana do strippera wody kwaśnej, w którym usuwane są siarczki, amoniak i dwutlenek węgla.

Strumienie gazu są zmywane w celu usunięcia zanieczyszczeń. Oczyszczanie gazu jest przeprowadzane przez następujące jednostki pomocnicze:

- zmywania wodą i czasami olejem w celu usunięcia sadzy i PM;
- reaktor do usuwania COS lub cyjanków w drodze hydrolizy;
- jednostka absorpcji gazu kwaśnego aminami lub równoważny system oraz produkcja siarki pierwiastkowej z H_2S w jednostce Clausa.

Zastosowanie

Względne koszty produkcji wodoru obejmują zwykle koszty wsadu. Głównym problemem z inwestycjami w jednostce gazyfikacji są koszty kapitałowe i eksploatacji. Atrakcyjność komercyjna rozwiązania wymaga jego zastosowania na dużą skalę. Standardowe wymogi dotyczące produkcji substancji chemicznych to produkcja ponad 200 MW_e energii elektrycznej przez IGCC lub użycie wodoru, tlenku węgla i pary na dużą skalę.

Ekonomika

Ogólnie przyjęte koszty inwestycyjne jednostki IGCC w przedziale 200+ MW_e wynoszą 1 300 – 1 700 EUR za kW, przy efektywności termicznej ok. 40% i redukcji emisji siarki rzędu 99 %. Zapotrzebowanie na energię w rafinerii wynosi średnio poniżej 80 MW_e. Inwestycja w jednostkę IGCC zależy często od możliwości eksportu nadwyżki wytworzonej energii. Cennym produktem z gazyfikacji jest też para wysokoprężna. Istnieją przykłady mniejszych jednostek gazyfikacji stosowanych w rafineriach.

Względne koszty produkcji wodoru w procesie obejmują zwykle koszty wsadu. Reforming parowy metanu wytwarza zwykle wodór po niższych kosztach, niż w przypadku utleniania częściowego oleju paliwowego.

Podstawa wdrożenia

Koszty produkcji wodoru, redukcja wytwarzania olejów ciężkich, eksport energii oraz produkcja gazu syntetycznego jako wsadu dla przemysłu petrochemicznego to główne podstawy wdrożenia instalacji reformingu termicznego gazu.

Przykładowe zakłady

Co najmniej 5 procesów gazyfikacji w rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [221, Italy 2000].

4.14.4 Oczyszczanie wodoru

Opis

Informacje o procesach oczyszczania znajdują się w Sekcji 2.14. Niektóre techniki stosowane do jednostek oczyszczania wodoru zwiększające efektywność środowiskową podano poniżej:

- Stosowanie kilku złóż absorbentu, okresowo zmieniając strumień gazu z jednego zbiornika do drugiego w celu umożliwienia regeneracji adsorbentu poprzez redukcję ciśnienia i splukiwanie, uwalniając zaadsorbowane związki. Gaz po desorpcji jest w razie możliwości stosowany jako paliwo.

- Stosowanie systemów PSA wyłącznie do oczyszczania wodoru w celu zmniejszenia redukcji emisji do powietrza.
- Stosowanie gazu odlotowego z PSA jako gazu paliwowego w piecu reformingu zamiast paliw o wyższym współczynniku C/H.
- Stosowanie techniki membran, pozwalającej na uzyskanie oczyszczania na poziomie 80 % v/v.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ponowne wykorzystanie gazu odpadowego jako paliwa w procesie.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Z powodu strat wodoru w gazie odlotowym z jednostki PSA, instalacja reformingu oraz przedni zespół instalacji PSA są większe, niż w jednostce skrubingu mokrego. Instalacja PSA zużywa mniej pary i nie wymaga ciepła do ponownego podgrzewania kotła. PSA jest jednostką energochłonną z uwagi na systemy próżniowe/ciśnieniowe.

Dane operacyjne

System PSA jest w pełni automatyczny i generuje produkty o wysokiej czystości. Jednostka PSA jest prostsza w obsłudze od systemu skrubingu mokrego, ponieważ nie posiada instalacji obrotowych. W konwencjonalnym procesie wytwarzany jest wodór o maks. czystości 97 – 98 % v/v, natomiast w procesie PSA wytwarzany jest wodór o czystości pomiędzy 99,9 % v/v i 99,999 % v/v. Pozostałości gazu produktowego to głównie metan i mniej niż 10 ppm CO. Niektóre dane dotyczące zużycia mediów w systemie PSA to: 3 700 Nm³/h przy zawartości H₂ co najmniej 85 % i ciśnieniu od 37 do 47 bar. Strumień produktów: 2 400 Nm³/h oczyszczonego H₂ o stężeniu co najmniej 99,5 %, temperatura: 45 °C, ciśnienie: 35 bar; gaz odlotowy: 1 300 Nm³/h, P: 3 bar, T: 30°C, zawiera 60 % H₂, 1,4 % H₂S i 40 % związków C₁-C₆ o wyższych punktach wrzenia.

Podstawa wdrożenia

Oczyszczanie wodoru. Wybór pomiędzy systemem PSA i systemem skrubingu zależy od wymaganej czystości produktu, niezawodności i ekonomiki procesu. Dodatkowe inwestycje w system PSA w zakładach o dużej przepustowości można zamortyzować niższymi kosztami eksploatacji. System PSA produkuje wodór o wyższej czystości.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów, ponieważ system PSA jest powszechnie stosowany.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [182, Ecker 1999], [221, Italy 2000].

4.15 Zarządzanie zintegrowaną rafinerią

Sekcja ta ma taką samą strukturę, jak Rozdziały 2 i 3 i zawiera działania w zakresie zarządzania zintegrowaną rafinerią nieujęte w innych sekcjach. Pierwszymi technikami do rozpatrzenia są działania z zakresu zarządzania środowiskiem i techniki zarządzania mediami.

4.15.1 Narzędzia zarządzania środowiskiem

4.15.1.1 System zarządzania środowiskiem

Opis

Formalny system wykazujący zgodność z celami środowiskowymi.

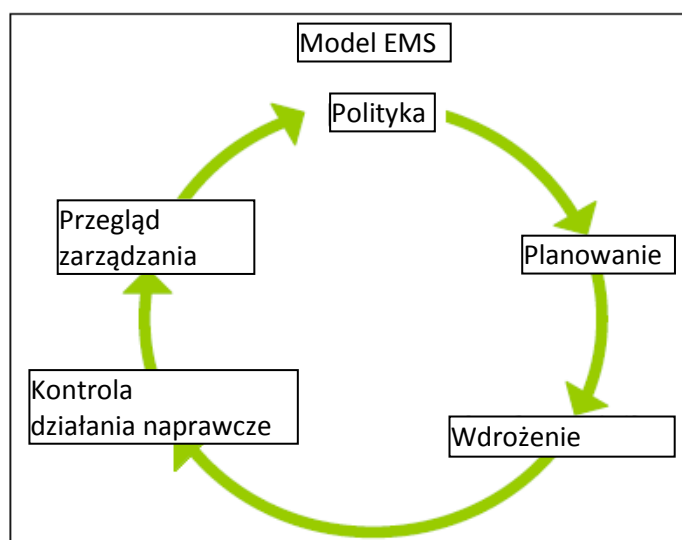
Opis techniczny

Dyrektywa definiuje „techniki” (w definicji „najlepszych dostępnych technik”) jako „zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, budowana i utrzymywana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji”.

W odniesieniu do powyższego, system zarządzania środowiskiem (EMS) jest technikom pozwalającą operatorom instalacji rozwiązywanie problemów środowiskowych w systematyczny i widoczny sposób. EMS są najbardziej skuteczne, gdy stanowią integralny element strategii zarządzania i obsługi instalacji.

EMS koncentruje uwagę operatora na efektywności środowiskowej instalacji; w szczególności poprzez zastosowanie jednoznacznych procedur obsługi dla normalnych i innych niż normalne warunków eksploatacji oraz poprzez określenie odpowiedzialności.

Wszystkie skuteczne EMS obejmują koncepcję stałych usprawnień, oznaczającą, że proces zarządzania środowiskiem jest procesem ciągłym, a nie projektem, który można zakończyć. Istnieją różne projekty procesu, ale większość EMS jest oparta o cykl planuj – wykonuj – sprawdzaj – działaj (powszechnie stosowany w innych aspektach zarządzania). Cykl ma charakter iteratywnego modelu dynamicznego, w którym zakończenie jednego cyklu płynnie przechodzi w początek następnego (patrz [Rys. 4.41](#)).



Rys. 4.41: Model ciągłych usprawnień w EMS

System EMS może składać się z następujących elementów:

1. Zobowiązania do zarządzania, w tym kierownictwa;
2. Definicji polityki środowiskowej, obejmującej stałe usprawnienia instalacji przez zarząd;
3. Planowania i ustanowienia niezbędnych procedur, celów i wartości docelowych, w tym planowanie finansowe i inwestycyjne;
4. Wdrożenia procedur ze szczególnym uwzględnieniem:
 - (a) struktur i odpowiedzialności
 - (b) szkoleń, świadomości i kompetencji
 - (c) komunikacji
 - (d) zaangażowania pracowników
 - (e) dokumentacji
 - (f) efektywnej kontroli procesów
 - (g) programów utrzymania
 - (h) gotowości i reagowania na sytuacje awaryjne
 - (i) zapewnienia zgodności z prawodawstwem w zakresie ochrony środowiska;
5. Kontroli efektywności i podejmowania działań naprawczych ze szczególnym uwzględnieniem:
 - (a) monitoringu i pomiarów – patrz także dokument dotyczący ogólnych zasad monitoringu [46, COM 2003]
 - (b) działań naprawczych i zapobiegawczych
 - (c) prowadzenia rejestrów i dokumentacji
 - (d) niezależnego (jeżeli jest to praktyczne) audytu wewnętrznego i zewnętrznego w celu ustalenia, czy EMS jest zgodny z planowanymi założeniami i został poprawnie wdrożony i prowadzony;
6. Przeglądu EMS oraz jego odpowiedności, adekwatności i efektywności przez kierownictwo;
7. Regularnego sporządzania deklaracji środowiskowych;
8. Walidacji przez jednostkę certyfikacyjną lub zewnętrznego weryfikatora EMS;
9. Monitoringu rozwoju czystszych technologii;
10. Uwzględniania oddziaływania na środowisko ewentualnego odbioru instalacji na etapie projektowania nowego zakładu oraz w ciągu jego cyklu życia;
11. Regularnego stosowania wytycznych sektorowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

EMS promuje i wspiera ciągłe usprawnienia efektywności środowiskowej instalacji. Jeżeli instalacja charakteryzuje się dobrą efektywnością środowiskową, EMS pomaga operatorowi utrzymać wysokiego poziomu efektywności.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Brak danych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak zgłoszonych. Regularna analiza początkowego oddziaływania na środowisko i zakresu usprawnień w kontekście EMS stanowi podstawę oceny najlepszych rozwiązań dla wszystkich komponentów środowiska.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Opisane powyżej elementy można zastosować do wszystkich instalacji objęte zakresem tego dokumentu. Zakres (np. poziom szczegółowości) oraz charakter EMS (np. znormalizowany lub nieznormalizowany) będzie zależał od charakteru, skali i złożoności instalacji oraz zakresu jej oddziaływania na środowisko.

Ekonomika

Dokładne określenie kosztów i korzyści ekonomicznych wdrożenia i utrzymania skutecznego EMS jest trudne. Istnieją także korzyści ekonomiczne będące efektem stosowania EMS, różne w zależności od sektora.

Koszty zewnętrzne dotyczące weryfikacji systemu można oszacować na podstawie wytycznych Międzynarodowego Forum Akredytacyjnego (IAF).

Podstawa wdrożenia

Podstawy wdrożenia EMS to:

- lepsza efektywność środowiskowa;
- lepszy wgląd w kwestie środowiskowe przedsiębiorstwa, które można wykorzystać do spełnienia wymogów środowiskowych klientów, organów regulacyjnych, banków, firm ubezpieczeniowych lub innych podmiotów (np. osób mieszkających lub pracujących w pobliżu instalacji);
- lepsza podstawa decyzyjna;
- większa motywacja personelu (np. menadżerowie mają pewność, że oddziaływanie na środowisko jest kontrolowane, a pracownicy czują, że pracują w firmie odpowiedzialnej za środowisko);
- dodatkowe możliwości redukcji kosztów eksploatacji i poprawy jakości produktu;
- lepszy wizerunek firmy;
- niższe koszty ubezpieczenia od odpowiedzialności cywilnej, ubezpieczeniowe i koszty niezgodności.

Przykładowe zakłady

Systemy EMS są wdrażane w instalacjach w całej UE.

Literatura źródłowa

[93, DG Środowisko 2010], [94, ISO 2010], [95, ISO 2004], [96, Rozporządzenie 1221/2009].

4.15.1.2 Techniki oszczędzania energii

Spójne i dobrze zarządzane działania oparte o zintegrowane podejście do zmniejszenia zużycia energii, usprawnienia działań, dobrego utrzymania i selektywnych inwestycji to najlepsze praktyki, które należy tu uwzględnić. Lista technik rozpatrywanych przy określaniu BAT dla sektora rafineryjnego znajduje się poniżej. Jak widać, są one wzajemnie powiązane.

Opis techniki	Cel i uwagi
Zorientowanie zarządzania na energię	Zapewnienie podejmowania decyzji w sposób zintegrowany z procesami
Wdrożenie systemu raportowania zużycia energii	Mierzenie postępów i zapewnienie realizacji celów
Wdrożenie systemu zachęt do energooszczędności	Identyfikacja obszarów wymagających usprawnień
Regularne prowadzenie audytów energetycznych	Zapewnienie zgodności działań z instrukcjami
Wdrożenie formalnego planu redukcji zużycia energii	Ustanowienie celów i strategii usprawnień
Prowadzenie kampanii na rzecz usprawnienia efektywności spalania	Identyfikacja obszarów wymagających usprawnień (np. wsp. powietrze/paliwo, temperatura w kominie, konfiguracja palnika, konstrukcja pieca)
Uczestnictwo w rankingach/analizach porównawczych w zakresie zużycia energii	Weryfikacja przez niezależny organ
Przegląd integracji pomiędzy i w jednostkach i systemach	Integracja ciepła pomiędzy jednostkami w rafinerii może nie być optymalna. Analiza 'Pinch'

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wszystkie środki zmierzające do redukcji zużycia energii przynoszą efekt w postaci redukcji emisji do powietrza, w tym CO₂. Działania oszczędzające energię oddziałują na zanieczyszczenia poprzez niższe zużycie paliwa.

Zastosowanie

Zastosowanie zwłaszcza w rafineriach o bardzo wysokim jednostkowym zużyciu energii (patrz Sekcja 3.10.1).

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999], [221, Italy 2000].

4.15.2 Planowanie i kontrola produkcji**Opis**

Aby zapewnić pełne wykorzystanie kluczowych technik redukcji (w zakresie dostępności i potencjału), można zdefiniować procedury dla warunków szczególnych, w których parametry operacyjne systemu oczyszczania gazu odlotowego lub odpadów mogą mieć istotny wpływ na ogólną efektywność usuwania (np. ilość odczynnika zasadowego, temperatura robocza, przepływ gazu odlotowego, obejścia).

Procedury specjalne można zdefiniować dla szczególnych warunków eksploatacji, obejmujących zwłaszcza:

- rozruch lub wyłączenie;
- inne operacje specjalne, które mogłyby wpłynąć na poprawne funkcjonowanie systemu (np. cykliczne i wyjątkowe prace utrzymaniowe i czyszczenie pieców oraz/lub systemu oczyszczania gazów odlotowych lub też znaczne zmiany w produkcji);
- niewystarczający przepływ gazu odlotowego lub temperatura uniemożliwiająca wykorzystanie pełnej mocy systemu.

4.15.3 Zarządzanie bezpieczeństwem

Zarządzanie bezpieczeństwem w rafinerii podlega wymogom Dyrektyw Seveso II i Seveso III (odpowiednio 96/82/WE i 2012/18/UE).

4.15.4 Gospodarka wodna**4.15.4.1 Integracja strumienia wody (WSI)****Opis**

Podobnie jak przy identyfikacji możliwości oszczędzania energii, badanie Linnhoffa przeprowadza się w celu identyfikacji opcji integracji wód procesowych, ich redukcji i ponownego wykorzystania. W większości rafinerii, niektóre wewnętrzne strumienie wody są stosowane jako woda zmywająca w odsalaczach, np. woda skroplona oraz woda kwaśna po strippingu parowym. Rafinerie wykazują duży potencjał w zakresie redukcji zużycia wody i jej ponownego wykorzystania, prowadzący do obniżenia kosztów uzupełniania wody i stosowania instalacji oczyszczania „końca rury”.

Opis technicznyCel i zasady

Celem integracji strumienia wody (WSI) jest redukcja ilości wód procesowych poddawanych oczyszczaniu przed zrzutem w celu zmniejszenia kosztów eksploatacji. W ten sposób oszczędza się wysokiej jakości wodę pitną i zdemineralizowaną, drogą w niektórych lokalizacjach; redukuje się koszty inwestycyjne i bieżące dostaw wody i oczyszczania. Ponadto, WSI redukuje wielkość i oddziaływanie zrzutów ścieków na środowisko.

Celem WSI jest użycie, jeśli to możliwe, działań zapobiegawczych, redukcyjnych, recyklingu i ponownego użycia wód procesowych, deszczowych, chłodzących i zanieczyszczonych wód gruntowych, aby zmniejszyć ilość wód procesowych poddawanych oczyszczaniu. WSI należy wdrożyć w ramach planu ogólnej gospodarki wodnej w rafinerii. Celem planu jest optymalizacja zużycia i ponownego użycia wód w rafinerii.

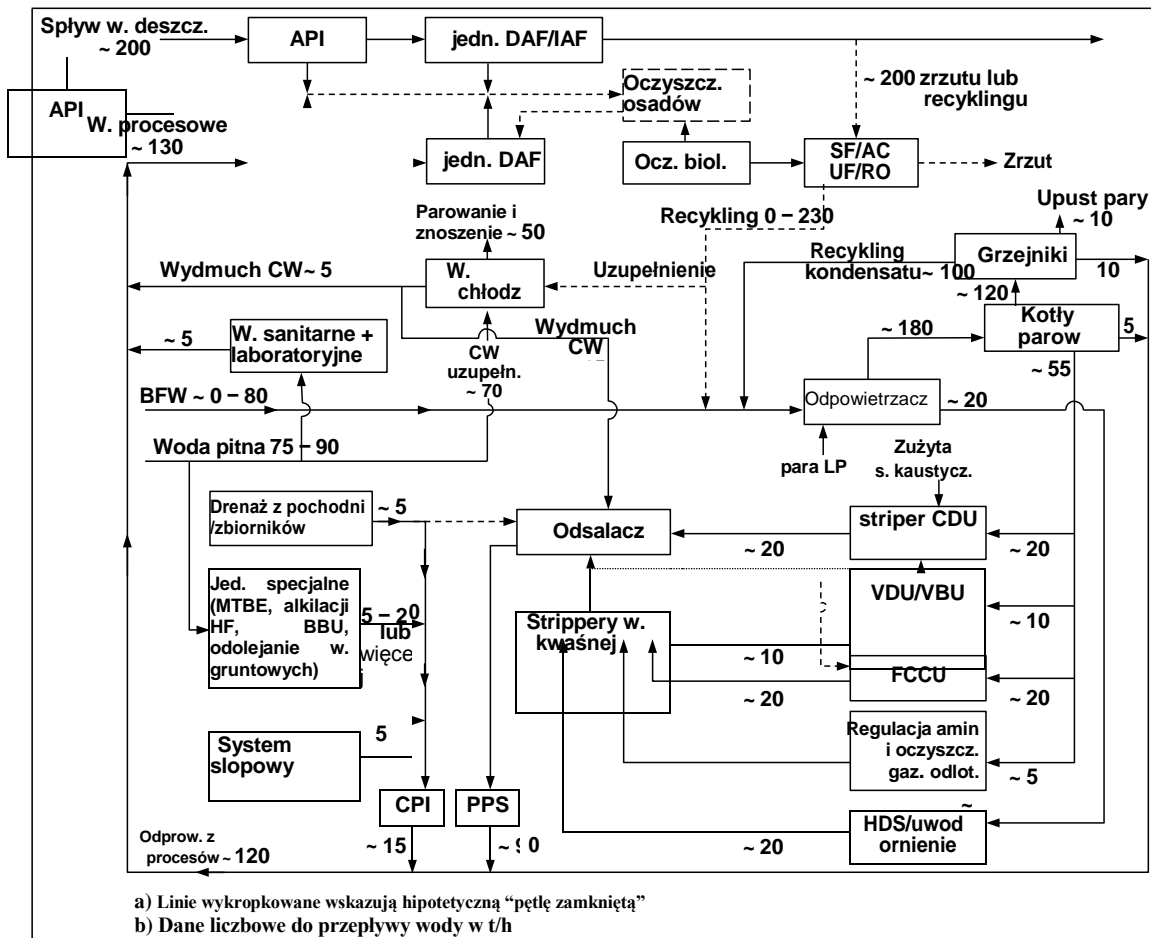
Ilość wody wykorzystywanej w procesach rafineryjnych wynosi od 0,1 do 0,6 m³ na t wsadu. Techniki rozpatrywane przy redukcji zużycia wody świeżej obejmują, m.in.:

- ponowne wykorzystanie wody kwaśnej po strippingu/bez strippingu jako wody spłukującej,
- wykorzystanie wód deszczowych jako wody procesowej.

Opis koncepcji

Koncepcja lub metodologia projektowania systemu integracji wody/ścieków dla rafinerii obejmuje inwentaryzację zapotrzebowania na wodę i produkcji ścieków dla każdej jednostki rafinerii oraz ocenienie strat wody. Inwentaryzacja umożliwia wykonanie bilansu wody w rafinerii. Zaleca się jego przedstawienie graficzne w postaci schematu blokowego, jak na Rys. 4.42. Kolejnym krokiem jest identyfikacja wszystkich możliwości redukcji ilości wody i ponowne wykorzystanie możliwie jak największej objętości wody poprzez dostosowanie (ilościowe i jakościowe) ścieków za pomocą systemu optymalizacji wód. Metodologia analizy Linnhoffa wody (water pinch) obejmuje analizę przydatności oczyszczonych ścieków do ponownego użycia. Koncepcja WSI ma na celu „zamknięcie pętli wody”.

WSI zależy przede wszystkim od konfiguracji rafinerii, jej lokalizacji, dostępności i rodzaju wody surowej, jakości ropy oraz poziomu odsalania, kosztów wody pitnej, rodzaju systemu wód chłodzących oraz dostępności wód deszczowych. W rafineriach stosuje się szereg zintegrowanych w procesach instalacji oczyszczania ścieków/wód. W obiektach tych istnieją liczne możliwości zmniejszenia zużycia wody i wzrostu jej ponownego wykorzystania.



Rys. 4.42: Przykładowy schemat integracji wód procesowych w jednostce krakingu katalitycznego w rafinerii (10 Mt/r)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Integracja strumienia wody ma na celu redukcję zużycia wody świeżej. Skutki dla środowiska podejścia koncepcyjnego schematu integracji wód procesowych są korzystne. Systemy zamknięte i pętle zamknięte ograniczają emisję węglowodorów do powietrza i zrzut do wód powierzchniowych, zmniejsza ilość odpadów w formie osadów. Kwantyfikacja redukcji zużytej wody (i strat produktów) różni się w zależności od lokalizacji, ale jest istotna (>50 %).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Redukcja ilości zrzucanej wody zmniejsza wielkość oczyszczalni ścieków, ilość zużywanej energii i substancji chemicznych oraz ilość zanieczyszczeń zrzucanych do środowiska. Dane dotyczące rzeczywistego zużycia wody świeżej podano w Sekcji 3.1.1.2, Tabela 3.3 oraz Sekcji 3.15. W oparciu o dane TWG, zużycie jednostkowe wynosi zwykle od 1,2 do 25 m³/t wsadu, z czego największa część jest stosowana do chłodzenia i zwracana do zbiorników wody świeżej.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Redukcja objętości wody może prowadzić do wyższych stężeń zanieczyszczeń wprowadzanych do oczyszczalni, ale sam proces, prawidłowo zaprojektowany, rozwiązuje ten problem. Wzrost ten może zwiększyć znaczenie jednej lub kilku substancji priorytetowych nieokreślonych w normach jakości środowiska Ramowej Dyrektywy Wodnej (WFD). Należy zwrócić szczególną uwagę na te przypadki, i np. przeprowadzić ich badanie.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Technika ma ogólne zastosowanie do istniejących zakładów, ale przy włączeniu do projektu początkowego może zwiększyć efektywność instalacji.

Ekonomika

Brak danych.

Podstawa wdrożenia

Celem większości rafinerii jest redukcja zużycia świeżej wody – z dwóch przyczyn. Po pierwsze, woda świeża, szczególnie wysokiej jakości, jest cennym zasobem, malejącym w wielu częściach Europy. W przypadku stosowania wody niższej jakości, oczyszczenie do akceptowalnych standardów wymaga również zużycia energii i substancji chemicznych. Po drugie, zużyta woda jest zrzucana.

Przykładowe zakłady

Nowo wybudowana rafineria w Tajlandii wytwarza jedynie 40 t/h wody procesowej przy przepustowości 8 Mt/r. W Europie uzyskiwane są wartości rzędu 0,5 m³ na tonę ropy naftowej.

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [164, Noyes 1993], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001].

4.15.4.2 Woda i kanalizacja**Opis**

Systemy wody i kanalizacji wymagają pełnej elastyczności w dostosowywaniu się do zmieniających okoliczności, np. nagłych opadów deszczu, pożaru, zakłóceń procesu, dodatkowych instalacji, zwiększenia wydajności oraz nowych wymogów regulacyjnych. Niezbędne jest określenie podstaw zintegrowanej gospodarki wodnej, w tym zapobiegania wyciekom oraz potencjalnego ponownego wykorzystania strumieni wody po lub bez oczyszczania. Podstawy te określa się na podstawie kompleksowej analizy ilościowej i jakościowej różnych strumieni wody i ścieków, oceny potencjału recyklingu przy zachowaniu maksymalnej niezawodności i zasad ochrony środowiska. Elastyczny projekt systemu wody i kanalizacji umożliwia integrację wody i wprowadzanie krótko- i długoterminowych zmian po zoptymalizowanym koszcie. System kanalizacji przeznaczony do transferu zanieczyszczonych wód ze zbiorników i procesów do instalacji oddzielania jest kolejną techniką wartą rozpatrzenia.

Opis techniczny

System wody i kanalizacji instalacji przemysłowej to efekt projektu konceptualnego wielu działań w ramach jednostki, połączonych w sposób umożliwiający optymalizację gospodarki wodnej. Podstawą koncepcji jest segregacja różnych strumieni wody na strumień bezolejowy, strumienie przypadkowo zanieczyszczone olejem (AOC) oraz strumienie stale zanieczyszczone olejem (COC). Ten ostatni można podzielić na strumienie o niskiej i wysokiej zawartości BOD z opcją oczyszczania biologicznego, oczyszczania ścieków i ponownego użycia (patrz Rys. 4.43).

Zastosowanie koncepcji segregacji wymaga odpowiedniego utrzymania i dyscypliny eksploatacyjnej. Decyzję o wyborze różnych kanałów dla określonych rodzajów ścieków należy oprzeć o monitoring jakości wód, w tym w strumieniach wewnętrznych i zrzucie kolektywnym. Efektywność środowiskowa i gospodarka ściekami w rafinerii wymaga stałej uwagi, szkoleń i motywacji, a także kompleksowego monitoringu (pobierania prób i analiz). Najwięcej problemów powstaje na początku, przy gromadzeniu, oddzielaniu i oczyszczaniu pierwszego zrzutu wód deszczowych od potencjalnie zanieczyszczonych powierzchni w rafinerii. Pozostała ilość wód deszczowych jest gromadzona, analizowana i zrzucana bez oczyszczania, o ile takie rozwiązanie jest akceptowalne.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie zanieczyszczeniom spowodowanym zrzutami wód z całego systemu kanalizacji rafinerii bez odpowiedniego oczyszczania.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Brak danych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wymogi energetyczne związane z pompowaniem ścieków, zależne od systemu i rafinerii.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

W istniejących rafineriach można rozpatrywać wdrożenie szeregu różnych elementów do nowego systemu wody i kanalizacji. Ponieważ systemy kanalizacji w starych rafineriach pozostają zwykle niezmieniane, zastosowanie segregacji strumieni ścieków może być ograniczone.

Ekonomika

Brak danych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja u źródła i zapobieganie wyciekom poprzez dobre utrzymanie to również kluczowe elementy redukcji emisji VOC i zapachów w jednostkach CPI, API, DAF oraz oczyszczalniach biologicznych.

Przykładowe zakłady

Segregację wód procesowych i deszczowych wprowadziło niewiele rafinerii. Jeśli tak, strumienie te są kierowane do osobnych, dedykowanych systemów oczyszczania. Zakres segregacji różni się w zależności od rafinerii (projekt lub modernizacja). Większość rafinerii stosuje wody kwaśne po strippingu lub też skroploną wodę jako wodę spłukującą w odsalaczu (patrz Sekcja 4.9). Ponowne użycie oczyszczonych ścieków (w oczyszczalni biologicznej, filtracji z odwróconą osmozą) jako źródła wody zasilającej kocioł jest technicznie możliwe. W kilku rafineriach jest stosowane oczyszczanie pierwszego zrzutu wody. Niektóre rafinerie wykorzystują zbiorniki utleniania H₂S do zapobiegania emisji substancji toksycznych i wonnych z wód procesowych przed oczyszczaniem w jednostce DAF i oczyszczaniem biologicznym.

Rys. 4.43 przedstawia schemat blokowy przykładowego systemu wody/kanalizacji w rafinerii.

Literatura źródłowa

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [223, Bakker i wsp.1994].

4.15.4.4 Woda balastowa

Woda balastowa jest zrzucana w bardzo dużych ilościach i generuje duże objętości ścieków o wysokich stężeniach soli (woda morska) i zawartości oleju. to łatwo prowadzić do zakłóceń działania istniejących systemów oczyszczania. Dlatego też ważne jest stosowanie zbiorników wody balastowej jako narzędzia równoważącego przekazywanie ścieków do oczyszczalni w sposób kontrolowany, gdy COD przyjmuje wartości poniżej 100 ppm. Z tego powodu (i ponieważ oczyszczalnie często znajdują się w oddaleniu od reszty rafinerii), wody balastowe są często oczyszczalne w osobnej oczyszczalni. Ponieważ coraz więcej tankowców jest wyposażonych w podwójny kadłub, problem wody balastowej powoli zanika.

4.15.4.5 Woda pożarowa

Wybrane techniki do rozważenia:

- System wody pożarowej może wykorzystywać wodę odzyskaną z rafinerii.
- Należy wdrożyć przepisy mające na celu redukcję potencjalnych zanieczyszczeń powstających w wyniku zwalczania pożaru (np. gromadzenie wody pożarowej w zbiorniku). Uwolnienie się wody pożarowej może doprowadzić do poważnych zanieczyszczeń. Projekt systemu zbiorników zapobiegający zanieczyszczeniu wody w sytuacji wypadków przemysłowych znajduje się w raporcie stowarzyszenia Construction Industry Research and Information Association nr 164 1996.

4.15.4.6 Zarządzanie substancjami priorytetowymi

Opis

W legislacji europejskiej (zwłaszcza Dyrektywie 2000/60/WE, Ramowej Dyrektywie Wodnej), technika ta jest strategią mającą na celu identyfikację i ograniczenie uwalniania w wodzie substancji sklasyfikowanych jako „substancje priorytetowe”.

Należy wdrożyć odpowiednią strategię zawierającą następujące etapy:

- Sporządzenie listy substancji, które mogą być uwalniane przez rafinerie.
- Ustanowienie procedur pobierania próbek na potrzeby monitoringu w normalnych warunkach eksploatacji (plan tymczasowy lub stały).
- Określenie najbardziej odpowiedniego okresu dla wdrożenia planu monitoringu tymczasowego; np. sześciomiesięcznego lub rocznego w przypadku bardzo niskich wartości.
- Analiza wyników i ustanowienie szczegółowego planu działań na rzecz redukcji emisji substancji, stanowiącego część EMS. Takie działania mogą prowadzić do dodania substancji do planu monitoringu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zgodnie z postanowieniami Ramowej Dyrektywy Wodnej, stopniowa redukcja zrzutu substancji priorytetowych w rafineriach. W przypadku priorytetowych substancji niebezpiecznych, zaprzestanie lub stopniowa eliminacja zrzutu.

Dane operacyjne

W oparciu o wyniki kampanii monitoringowej we Francji, opracowano poniższą tabelę, która może służyć do określania substancji monitorowanych w czasie sześciomiesięcznego planu przejściowego. Ostatnim krokiem jest sporządzenie listy substancji monitorowanych przez każdy zakład. W stosownych przypadkach operatorzy powinni podjąć odpowiednie działania mające na celu uzyskanie redukcji pod kontrolą organów lokalnych.

Tabela 4.62: Przykładowy monitoring substancji niebezpiecznych w zrzutach z rafinerii

Substancje	Liczba CAS ⁽¹⁾	Liczba WFD ⁽²⁾	Granica oznaczalności (µg/l)	Monitoring przejściowy ⁽³⁾
Benzen	71 – 43 – 2	4	1	Regularny wyłącznie dla zakładów wytwarzających benzen
Ksylene (o, m, p)	1 330 – 20 – 7		2	Regularny
Antracen	120 – 12 – 7	2	0,01	Regularny
Fluoraten	206 – 44 – 0	15	0,01	Regularny
Naftalen	91 – 20 – 3	22	0,05	Regularny
Benzo(a)piren	50 – 32 – 8	28	0,01	Regularny
Benzo(b)fluoraten	205 – 99 – 2	28	0,01	Regularny
Benzo(g, h, i)perylen	191 – 24 – 2	28	0,01	Regularny
Benzo(k)fluoraten	207 – 08 – 9	28	0,01	Regularny
Indeno(1, 2, 3-cd)piren	193 – 39 – 5	28	0,01	Regularny
Kadm i jego związki	7 440 – 43 – 9	6	2	Regularny
Ołów i jego związki	7 439 – 92 – 1	20	5	Regularny
Rtęć i jej związki	7 439 – 97 – 8	21	0,5	Regularny
Nikiel i jego związki	7 440 – 02 – 0	23	10	Regularny
Arsen i jego związki	7 440 – 38 – 2		5	Regularny
Cynk i jego związki	7 440 – 66 – 6		10	Regularny
Miedź i jej związki	7 440 – 50 – 8		5	Regularny
Chrom i jego związki	7 440 – 47 – 3		5	Regularny
Bifenyl	92 – 52 – 4		0,05	Dodatkowy
Fosforan tributylu	126 – 73 – 8		0,1	Dodatkowy
Heksachlorobenzen	118 – 74 – 1	16	0,01	Dodatkowy
Chloroform	67 – 66 – 3	32	1	Dodatkowy
Perchloroetylen	127 – 18 – 4		0,5	Dodatkowy

(1)CAS: Chemical Abstract Service.
(2)WFD: Ramowa dyrektywa wodna.
(3) Dodatkowy oznacza na zasadzie analizy każdego przypadku.
Źródło: [263, TWG 2010]FR Francuska strategia redukcji zrzutów substancji niebezpiecznych.

Zastosowanie

Technika stosowana do istniejących instalacji.

Ekonomika

Koszty mogą różnić się w zależności od całkowitej liczby monitorowanych substancji oraz czasu trwania wdrożonego przejściowego programu monitoringu, odpowiadającego specyfice zakładu. W niektórych substancjach może być konieczne (np. w przypadku wykrycia powszechnie występujących substancji) wprowadzenie pomiarów tych substancji w wodach surowych z rafinerii, co potencjalnie zwiększa liczbę prób i analiz. Koszty analizy tuzina substancji szacuje się (2010 r.) na 1 500 - 3 000 EUR.

Podstawa wdrożenia

Prawodawstwo unijne.

Przykładowe zakłady

We Francji, 13 zakładów.

4.15.5 Zarządzanie emisjami do powietrza na poziomie rafinerii: „podejście bańki”

Opis

Rafinerie realizują część zapotrzebowania na energię za pomocą różnych paliw gazowych i ciekłych, będących produktami ubocznymi z różnych procesów. W tym zakresie rafinerie odróżniają się od innych branż, które zwykle nabywają wszystkie paliwa z zewnątrz. Inną cechą charakterystyczną dla sektora rafinacji jest złożoność rafinerii, która obejmuje, w nowoczesnej rafinerii, liczne wzajemne zależności pomiędzy punktami emisji związane ze wsadem, rodzajami procesów oraz różnicami w warunkach eksploatacji w kontekście rodzajów i wymogów dotyczących jakości produktów. Ponadto, rafineria, na potrzeby różnych jednostek i w różnym czasie, korzysta z różnych paliw produkowanych wewnątrz.

Jedną z najczęściej stosowanych w zarządzaniu emisjami do powietrza na poziomie rafinerii technik jest tzw. „podejście bańki”, które można opisać w sposób następujący.

„Podejście bańki” jest narzędziem generycznym określającym i porównującym poziomy emisji osiągnięte lub zakładane na poziomie rafinerii, w tym w zidentyfikowanych jednostkach spalania i jednostkach procesowych, oraz dla danych substancji lub parametrów. Jak wynika z Rys. 4.44, podejście to obejmuje wszystkie emisje łącznie, emitowane przez „wirtualny wspólny komin”.



Rys. 4.44: Pojedynczy „wirtualny komin” w „podejściu bańki”

Podejście to może mieć uzasadnienie w zakładach rafineryjnych gdzie potrzebna jest pewna elastyczność dla osiągnięcia odpowiednich korzyści środowiskowych. Podejście elastyczne jest spowodowane przez następujące problemy/czynniki:

- znany stopień kompleksowości zakładów rafineryjnych, z dużą ilością jednostek procesowych i energetycznych, często wzajemnie powiązanych przez wsad i źródło energii;
- częste (np.: co tydzień, lub nawet codziennie) regulowanie procesów w zależności od jakości otrzymanej ropy;
- techniczna konieczność w wielu zakładach utrzymywania spalania pozostałości rafineryjnych jako paliw energetycznych i częstego regulowania zakładowej mieszanki paliwowej zgodnie z wymaganiami procesu;
- potrzeba umożliwienia, kwantyfikacji i monitoringu redukcji emisji z rafinerii netto dla obiektów, w których kontrola instalacji nie może być zrekompensowana w inny sposób.

W oparciu o wymianę informacji w TWG, przedstawiono propozycję zharmonizowanej metodologii obliczania bańki, znajdującą się w Załączniku 8.6. Przykład ten umożliwia określenie wartości emisji do powietrza na poziomie rafinerii w oparciu o BAT. Jest też metodą obliczenia stężenia równoważnego SO₂ i NO_x (mg/Nm³), stosowaną do określania ładunku całkowitego (np. ton rocznie). Podejście zakłada wstępnie, że całościowy efekt dla środowiska powinien być co najmniej tak efektywny, jak gdyby cele BAT-AEL zostały zrealizowane dla każdego procesu.

Technika obejmuje założenie, w systemie zarządzania rafinerią, odpowiednich celów, dedykowanych procedur i instrumentów monitoringu umożliwiających operatorowi:

- określenie wartości docelowych emisji na poziomie rafinerii;
- ciągły monitoring efektywności środowiskowej rafinerii względem wyznaczonych celów ;
- optymalizację wymogów dotyczących zapotrzebowania energetycznego oraz związanych z nim emisji do powietrza;
- identyfikację najbardziej efektywnych kosztowo lokalizacji zastosowania technik nowych lub końca rury w celu dalszej redukcji emisji;
- lepsze przygotowanie się i identyfikację trudności modernizacyjnych;
- maksymalizację dostępności i stabilności procesów redukcji i instalacji.

Opis techniczny

Podejście „bańki”, będące najczęściej stosowaną techniką zarządzania rafinerią, opisane w Załączniku 8.6, opiera się na następujących założeniach.

Parametr „bańki”

Parametr „bańki” rozpatrywany dla danej rafinerii będzie zależeć od celu, w jakim narzędzie to jest wykorzystywane. Do celów BAT, stosuje się metodologię przedstawioną w Załączniku 8.6, opracowaną tak, aby obejmowała, w razie potrzeby, wszystkie źródła emisji ciągłej z rafinerii: tj. instalacje spalania, krakingu katalitycznego, jednostki odzysku siarki, kalcynacji koksu oraz inne procesy.

Substancje lub parametry „bańki”

Niektóre organy właściwe rozpatrują objęcie techniką wszystkich głównych parametrów jednocześnie (CO, PM, NO_x, SO₂ i VOC, jeśli obecne), tak aby określić zużycie energii i emisje do powietrza z rafinerii w spójny sposób i umożliwić pewną elastyczność na poziomie zakładu dla parametrów często niezależnych od siebie.

W kontekście prac przeglądowych dotyczących niniejszego SO₂ i NO_x zostały uznane za dwa parametry, które muszą być traktowane priorytetowo we wspólnej metodologii BAT-AEL, dla których dostarczono wystarczająco pomocnych informacji i danych.

W związku z tym, metodologia określona w Załączniku 8.6 koncentruje się na SO₂ i NO_x i została oparta o dostępne, dostarczone dane. Informacji o innych zanieczyszczeniach (np. PM, CO) nie załączono.

Okres uśredniania

Rozważany okres uśredniania zależy od celu, w jakim bańka jest używana. W konkretnym kontekście tego dokumentu, proponowana metodologia bazuje przede wszystkim na rocznej średniej, ponieważ długi okres uważany jest za najbardziej odpowiedni dla odzwierciedlenia najlepszych wyników osiąganych w normalnych warunkach pracy i dający wystarczająco czasu i elastyczności, aby uwzględnić odpowiednie poprawki surowców, procesów i paliwa.

Wydajna kontrola rocznej „bańki” wymaga bardzo częstego lub ciągłego trybu monitorowania wszystkich rozważanych emisji. Z długookresowej „bańki” można łatwo wyprowadzić krótkookresową, przy użyciu wyników monitorowania.

Obliczenie „bańki”

„Bańka” na poziomie rafinerii jest sumą dwóch elementów.

Pierwszy element odnosi się do systemu energetycznego, w tym uwzględniającego przynajmniej piece, kotły, centralny CHP lub zwykle elektrownie i turbiny gazowe. Element ten zależy od przedziałów stężeń AOL zakładanych dla każdej kategorii instalacji podczas stosowania BAT. Drugi element dotyczy jednostek procesowych, w tym o przynajmniej FCC, jeśli obecna, oraz SRU. Element ten zależy od odpowiednich stężeń AEL lub zakresów jednostkowych zakładanych emisji w każdej z nich, jeśli stosowana jest BAT.

W kontekście tego dokumentu i w celu wyrażenia znaczących AEL na poziomie zakładu, określenie bańki zawsze powinno opierać się na stężeniu i zakresach emisji jednostkowych oczekiwanych we wszystkich rozważanych instalacjach przy stosowaniu BAT oraz powinno zawierać następujące etapy:

- Etap 1: wyczerpujące zidentyfikowanie i geograficzne mapowanie wszystkich uwzględnionych źródeł;
- Etap 2: określenie objętości gazów odlotowych z każdego uwzględnionego źródła;
- Etap 3: określenie masy emitowanej przez każde uwzględnione źródło;
- Etap 4: określenie związanego z „bańką” reżimu monitorowania.

Szczegóły obliczeń oraz niezbędne informacje o każdym etapie podano w Załączniku 8.6.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapewniając elastyczność w redukcji emisji z rafinerii, „bańka” koncentruje się na korzyściach dla środowiska (zmniejszenie emisji ogólnych), a nie na zachowaniu zgodności indywidualnych źródeł.

Przykłady realizacji celów środowiskowych poprzez różne środki redukcji udostępniono poniżej.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Przykład 1 to rafineria z niewielką jednostką FCC, zużywającą obecnie 32 % paliwa ciekłego do opalania, i jednostką SRU o efektywności odzysku 98 %. Opcje uznane za potencjalnie przydatne do redukcji emisji siarki to:

- zamiana paliwa ciekłego na gaz ziemny;
- wykorzystanie dodatków redukujących siarkę (SRA) w jednostce FCC;
- instalacja mokrego skrubera gazowego w jednostce FCC;
- modernizacja jednostki oczyszczania gazu odlotowego z odzyskiem siarki, która może dwukrotnie powiększyć skuteczność wybranego procesu.

Całkowita „bańka” (SO₂) wynosi 1 165 mg/Nm³ (przy 3 % O₂), w tym:

- 795 mg/Nm³ z systemu spalania;
- 2 500 mg/Nm³ z jednostki FCC;
- oraz 19 000 mg/Nm³ z jednostki SRU.

System spalania generuje 88% gazu odlotowego, jednostka FCC 11%, a SRU 1 %.

Wg masowego natężenia emisji, system spalania generuje 60 %, jednostka FCC 24 % a SRU 16 % całkowitego SO₂.

Tabela 4.63 przedstawia skutek zastosowania różnych opcji kontroli. W tej rafinerii, podstawowa wydajność SRU jest ograniczona, co implikuje maksymalne wykorzystanie SRA w jednostce FCC, który wymaga regeneracji. Uwzględniono dwie wielkości zastąpienia paliwa ciekłego w celu odzwierciedlenia faktu, że nie jest to paliwo komercyjne i że należy rozważyć wprowadzenie konwersji.

Opcja 1 obejmuje środki dotyczące wszystkich 3 źródeł (spalanie, FCC i SRU), w tym zastąpienie części paliwa ciekłego, wprowadzenie SRA w celu uzyskania 30% redukcji i modernizacji jednostki SRU dla gazu odlotowego poniżej punktu rosy. Wybór wynika z tego, że istniejąca jednostka jest jednostką Clausa o dwóch złożach, w której instalacja jednostki SuperClaus nie przyniesie korzyści ekonomicznych. Dzięki modernizacji można uzyskać 31% redukcję masowego natężenia emisji.

Opcja 2 dotyczy wyłącznie eliminacji paliwa ciekłego. Pozwala na uzyskanie 42% redukcji masowego natężenia emisji.

Opcja 3 zakłada modernizację jednostki SRU do instalacji SCOT, co pozwala na uzyskanie 16% redukcji emisji.

Opcja 4 dotyczy emisji ze skrubingu z jednostki FCC i uzyskanie 21% redukcji emisji.

Opcje 5, 6, 7 i 8 obejmują działania łączone oparte o pełnej zamianie paliwa na gaz ziemny, uzupełnione o działania w jednostkach FCC (5), SRU (6, 7) oraz FCC i SRU (8). Uzyskana poprawa redukcji emisji wynosi od 7 % (5) do 15 % (7) przy samej zamianie paliwa.

Tabela 4.63: Przykład opcji redukcji emisji SO₂ w zarządzaniu rafinerią

% objętość gazu odlotowego	100 %	88 %	11 %	1 %	Działania łączne
	Całk. bańka mg/Nm ³	Spalanie mg/Nm ³	FCC mg/Nm ³	SRU mg/Nm ³	
Bieżąca sytuacja	1 165	795	2 500	19 000	FCC: 32 % opalanie paliwem ciekłym - SRU 98
Opcja 1	802	583	1 750	9 700	Częściowa zamiana paliwa + FCC SRA 30 % + SRU 99 %
Opcja 2	675	239	2 500	19 000	Pełna zamiana paliwa
Opcja 3	984	795	2 500	990	SRU 99.9 %
Opcja 4	917	795	250	19 000	Skruber FCC 90 % redukcja SO ₂
Opcja 5	593	239	1 750	19 000	Zamiana paliwa i FCC SRA 30 %
Opcja 6	582	239	2 500	9 700	Zamiana paliwa i SRU 99 %
Opcja 7	495	239	2 500	990	Zamiana paliwa i SRU 99,9 %
Opcja 8	500	239	1 750	9 700	SRU 99 % , FCC SRA 30 % i zamiana paliwa

Uwaga: przykład 1: 32% opalania olejem, mała jednostka FCC, SRU 98 %.
Źródło: [125, CONCAWE 2011]

Przykład 2 pokazuje, w jaki sposób można rozpatrywać opcje kontroli NO_x. System spalania w rafinerii składa się z wielu małych jednostek ze wspólnymi kominami. Temperatura gazów odlotowych w kominie jest zbyt niska, aby wprowadzić SCR do systemu spalania. SRU generuje

nieznaczne emisje NO_x . W takim przypadku, kontrola systemu spalania składa się z pełnego przejścia na gaz i modernizację systemu palników (Opcja 1), co zredukuje emisję NO_x o 58%. Środki dotyczące obu źródeł emisji NO_x (Opcja 3) obejmują częściową zamianę paliwa i instalację SNCR w jednostce FCC, co pozwoli na 35% redukcję. Środki dla samej jednostki FCC (Opcja 2) są mało efektywne i przynoszą jedynie 11% redukcję.

Tabela 4.64: Przykładowe opcje redukcji emisji NO_x w zarządzaniu rafinerią

	Całk. bańka mg/Nm ³	Spalanie mg/Nm ³	FCC mg/Nm ³	
Bieżąca	501	492	600	
Opcja 1	210	161	600	Zamiana paliwa ciekłego + LNB
Opcja 2	446	492	100	FCC SCR 84 %
Opcja 3	327	332	300	Częściowa zamiana paliwa + LNB + FCC SNCR (50 %)
Uwaga: Przykład 2: 32 % opalanie olejem, mała jednostka FCC. Źródło: [125, CONCAWE 2011]				

Powyższe 2 przykłady wskazują na istnienie kilku sposobów redukcji emisji całkowitej z rafinerii o różnej efektywności.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Jeżeli proces optymalizacji jest oceniany i przeglądany jedynie pod kątem stężeń równoważnych ustanawianych na poziomie rafinerii, a nie jednostki, może to teoretycznie doprowadzić do potencjalnie wyższych emisji w kominach dolnych (np. SRU). Pomimo umieszczenia wszystkich źródeł w „bańce”, mogą pojawić się dodatkowe ograniczenia dla źródeł emisji, np. z dolnych kominów, podyktowane lokalnymi wymogami jakości powietrza.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Technika o pełnym zastosowaniu, pod warunkiem że generujące emisje jednostki i procesy są wyposażone w systemy monitoringu ciągłego, w tym monitoringu pomiarów emisji lub parametrów procesu (patrz Załącznik 8.6).

Ekonomika

Monitoring emisji w ramach limitu określonego dla „bańki” nie różni się od monitoringu źródeł indywidualnych. Ma on 2 cele:

- zapewnienie lepszej ochrony całego środowiska poprzez stałą świadomość całkowitej wielkości emisji oraz możliwość jej kontroli;
- oraz dostarczenie danych pomiarowych/obliczeniowych w celu udokumentowania zgodności z określonymi indywidualnymi wartościami granicznymi.

Monitoring „bańki” wymaga zgromadzenia wszystkich informacji niezbędnych do oceny emisji z rafinerii w sposób automatyczny, co pozwoli na uzyskanie pełnego i dokładnego obrazu. Technika ta zakłada połączenie różnych rodzajów informacji uzyskanych na różne sposoby, np. prób analitycznych, ciągłych danych z czujników, pomiarów dyskretnych z interpolacją.

Podejście to wymaga zdolności połączenia tych informacji przez system gromadzenia danych w rafinerii i generowania raportów w określonych odstępach czasu, co pozwoli na dynamiczne zarządzanie. Jest to bardzo podobny system do tego, który należy wdrożyć w celu uzyskania pozwolenia na emisję z danego źródła.

W związku z tym, dodatkowe koszty monitoringu w ramach „bańki” powinny być niewielkie i związane z generacją formalnych danych informacyjnych, wykorzystywanych do raportowania, w tym danych dotyczących emisji w czasie rzeczywistym

Podstawa wdrożenia

Zarządzanie i redukcja emisji do powietrza oraz powiązana z nimi efektywność kosztowa.

Przykładowe zakłady

Liczne rafinerie w Europie wdrożyły pełne systemy zarządzania i monitoringu emisji SO₂, NO_x, PM i CO na poziomie całej rafinerii.

Przykłady zarządzania emisjami do powietrza w dwóch rafineriach w Belgii opisano w raporcie EIPPCB z dnia 17/05/2011. Podejście brytyjskie, polegające na definiowaniu wartości emisji SO₂ do powietrza w oparciu o wymogi krótkoterminowe jakości powietrza przedstawiono w raporcie EIPPCB z dnia 16/11/2011.

Literatura źródłowa

[65, COM 2003], [77, REF TWG 2010], [90, COM 2011], [98, COM 2010], [125, CONCAWE 2011], [126, CONCAWE 2011], [127, France 2010].

4.15.6 Określenie i dostosowanie się do niekorzystnych warunków meteorologicznych

Opis

Dyrektywa 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy definiuje i ustanawia cele dla jakości powietrza atmosferycznego stworzone w celu uniknięcia, zapobiegania lub redukcji negatywnemu oddziaływaniu na zdrowie ludzi i środowisko i zapewniające, że informacje o jakości powietrza są dostępne publicznie. W określonych, niekorzystnych warunkach meteorologicznych, szczytowe stężenia zanieczyszczeń są wykrywane w otoczeniu rafinerii nawet wtedy, gdy działają one normalnie i stosują wszystkie techniki podstawowe i techniki redukcji zgodnie z pozwoleniem. W takich warunkach, może okazać się konieczne założenie środków i narzędzi specjalnych i dalsza redukcja i kontrola emisji, gwarantujące, że wartości graniczne stężeń w powietrzu wokół rafinerii są dotrzymywane.

W sekcji Dane operacyjne opisano szczegółowo dwa przykłady takich narzędzi. Dotyczą one wyłącznie kontroli emisji SO₂.

- Pierwszy przykład, zastosowany przez rafinerię Total w Donges (Francja), jest oparty o dzienne prognozy stężeń o największym prawdopodobieństwie osiągnięcia w większości obszarów miejskich poddanych ekspozycji. W tym celu opracowany specjalny model rozpraszania emisji dostosowany do warunków lokalnych.
- Drugi przykład odnosi się do organizacji założonej na potrzeby oszacowywania szczytów zanieczyszczeń w otoczeniu rafinerii ExxonMobil w Notre-Dame-de-Gravenchon (Francja). Organizację oparto o ocenę stężeń emisji w powietrzu w czasie rzeczywistym pomierzonych w kilku miejscach zlokalizowanych wg kierunku dominujących wiatrów.

W każdym przypadku, gdy narzędzie prognozuje prawdopodobne wystąpienie nadmiernych stężeń w powietrzu, na poziomie rafinerii są podejmowane odpowiednie działania. po pierwsze, w najbardziej energochłonnych jednostkach konieczne jest stopniowe przechodzenie na paliwa niskosiarkowe. W razie potrzeby, stosuje się stopniowe zmniejszenie produkcji lub wyłączenie.

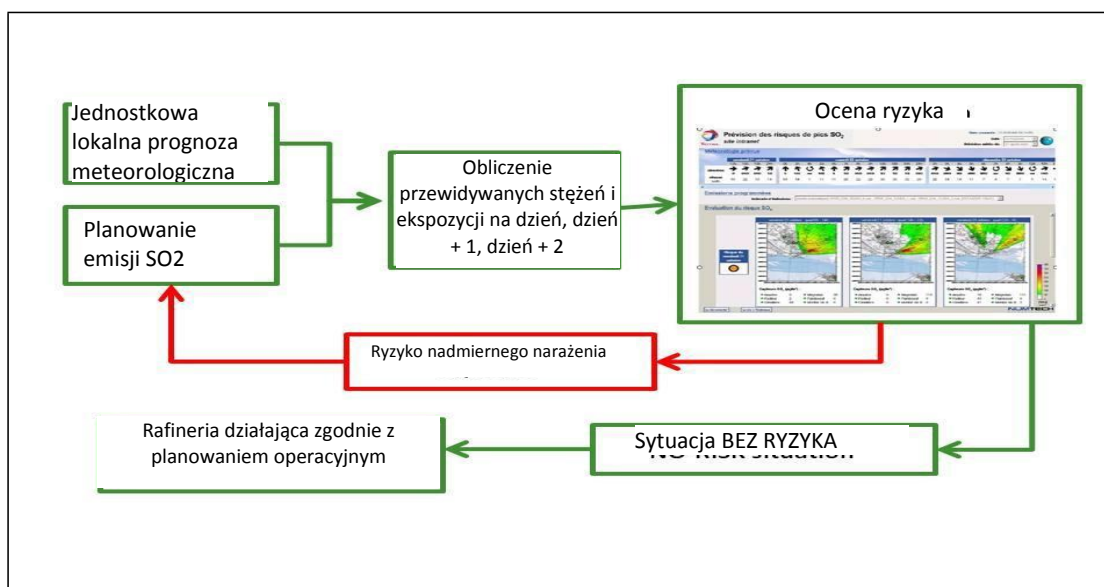
Osiągnięte korzyści dla środowiska

System meteorologiczny oparty o model został wdrożony w rafinerii Donges pod koniec roku 2006. W latach 2007 – 2008 zaraportowano pięć epizodów meteorologicznych związanych z przekroczeniem wartości granicznych stężeń SO₂ w powietrzu, w porównaniu z 28 epizodami w latach 2002 – 2005.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Przypadek Donges

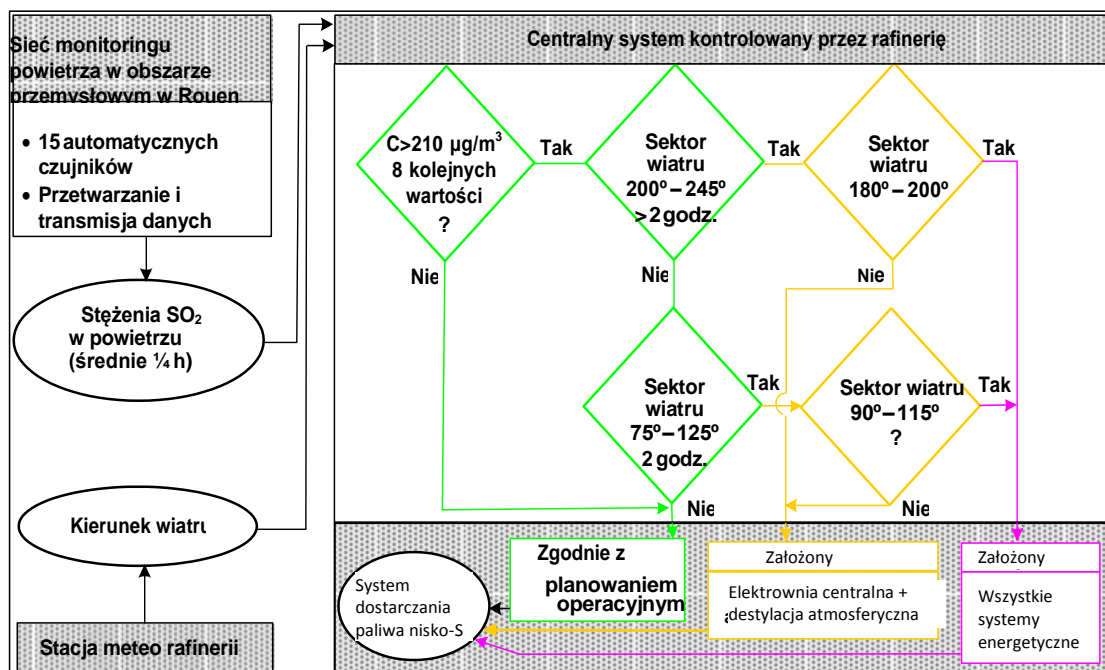
System ma charakter prognostyczny i oparty o lokalne prognozy pogody wykonywane co najmniej raz dziennie z użyciem dedykowanego oprogramowania, korygowane obliczeniami warunków meteorologicznych na miejscu w obszarach zainteresowania. Model konfigurowano początkowo za pomocą lokalnych danych historycznych i fizycznych. Stężenia prognozuje się w drodze modelowania rozproszenia emisji w oparciu o obliczone warunki meteorologiczne, natomiast główne źródła emisji opisuje się osobno. Wyniki są wykorzystywane przez departament planistyczny w rafinerii do codziennych korekt planowania operacyjnego.



Rys. 4.45: Schemat systemu zarządzania emisjami do szacowania niekorzystnych warunków meteorologicznych – przykład rafinerii Total w Donges

Przypadek Rouen

System ma charakter reaktywny i składa się z istniejącej sieci 15 automatycznych urządzeń pomiarowych wykonujących pomiary wielu parametrów w trybie ciągłym ulokowanych w obszarze miejskim i przemysłowym (nadbrzeżnym) Rouen i jest utrzymywany i obsługiwany przez lokalną organizację monitoringu powietrza non-profit. Dwa z tych urządzeń pomiarowych zostały wybrane z uwagi na lokalizację geograficzną, a wyniki z nich przetworzono zgodnie z dwoma procedurami przedstawionymi na Rys. 4.46.



Rys. 4.46: Schemat systemu zarządzania emisjami do szacowania niekorzystnych warunków meteorologicznych – przykład rafinerii Esso w Notre-Dame-de-Gravenchon

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak danych.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Systemy oparte o modelowanie lokalne wymagają obecności publicznych lub prywatnych służb meteorologicznych stale dostarczających niezbędne dane prognostyczne. Zastosowanie systemów opartych o pomiary stałe stężeń w powietrzu atmosferycznym w docelowych obszarach miejskich jest łatwiejsze, gdy istnieje możliwość wykorzystania istniejącej organizacji monitorującej jakość powietrza, działającej i utrzymującej sieć czujników.

Ekonomika

W przypadku Donges, początkowe inwestycje w rozwój systemu i konfigurację podstawową wynosiły ok. 0,45 mln EUR (2006). Roczne koszty eksploatacji ocenia się na 0,1 mln EUR/r, co obejmuje utrzymanie oprogramowania i sprzętu oraz pozyskanie codziennych prognoz meteorologicznych z odpowiednią częstotliwością i zachowaniem skali geograficznej na potrzeby obliczenia warunków wyjściowych dla systemu. Pomiary w rzeczywistości wykonane dla redukcji SO₂ w okresach epizodów meteorologicznych wykazywały się wysoką zmiennością w trakcie roku. Koszty wynosiły od 1 do 6 mln EUR w latach 2006, 2007 i 2009.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie lub ograniczanie potencjalnego narażenia na stężenia w powietrzu powyżej wartości granicznych poprzez oszacowanie lub wczesne wykrywanie niekorzystnych epizodów meteorologicznych w celu zapobieżenia i redukcji oddziaływania na zdrowie i środowisko.

Przykładowe zakłady

Szereg różnych systemów wdrożono w rafineriach we Francji (patrz powyżej). We Włoszech, podobne systemy funkcjonują od ponad 15 lat w prowincji Syrakusy (wschodnia Sycylia), na gęsto zaludnionym obszarze o czterech rafineriach i kilku zakładach chemicznych i elektrowniach. System działa w oparciu o sieć monitoringu ciągłego złożoną z 24 stacjonarnych stacji (SO_x, NO_x, PM, VOC, benzen, itp.) Składa się ze stałej stacji meteorologicznej, której wyposażenie umożliwia prognozowanie warunków inwersji termicznej oraz pogorszenia jakości powietrza. Na południu Hiszpani w rafinerii La Rabida stosuje się model uwzględniający dane rzeczywiste i meteorologiczne.

Literatura źródłowa

[39, Francuski wkład do TWG (poz. 4) 2009].

4.16 Izomeryzacja

4.16.1 Proces izomeryzacji z katalizatorem aktywowanym chlorkiem aktywnym

Opis

Dodatkowe informacje przedstawia Sekcja [2.16](#).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wyższa efektywność procesu w porównaniu z katalizatorami zeolitowymi oraz niższe temperatury reakcji (mniejsze zużycie energii).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Aktywowany chlorkiem, chlorowany katalizator tlenku glinu (zawierający platynę) wymaga dodania małych ilości chlorków organicznych w celu utrzymania wysokiej aktywności katalizatora. Jest on konwertowany na chlorowodór w reaktorze. Katalizatory aktywowane chlorkiem nie podlegają regeneracji.

Dane operacyjne

Wysokoaktywny katalizator aktywowany chlorkiem oraz chlorowany katalizator tlenku glinu zawierający platynę) funkcjonują we względnie niskiej temperaturze (150 – 175 °C i 20 barg) i dają najwyższą liczbę oktanową. Wsad do takiego reaktora musi być beztlenowy i bezsiarkowy, a także bezwodny, aby uniknąć dezaktywacji i korozji. Dezaktywacja tlenu jest nieodwracalna. Siarkę można zaadsorbować z powierzchni katalizatora. Proces desorpcji siarki z katalizatora zużywa media i energię.

Zastosowanie

Katalizator jest wysoce wrażliwy na siarkę, co wymaga odsiarczania wsadu do 0,5 ppm.

Ekonomika

Szacowane koszty inwestycji (w oparciu o ISBL, US Gulf Coast 1998): 4 150 – 10 400 EUR za m³/d. Inwestycje w instalację (na podstawie 2. kwartał 1998 r., US Gulf Coast) oszacowano dla przepustowości 1 590 m³/d świeżego wsadu na 8,8 mln EUR (±50 %).

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji.

Literatura źródłowa

[183, HP 1998], [228, TWG 2000].

4.16.2 Proces izomeryzacji zeolitowej

Opis

Szczegółowe informacje przedstawia Sekcja [2.16](#). Niektóre rafinerie wymagają wyższej liczby oktanowej z frakcji benzyny ciężkiej z instalacji jednokrotnego przepływu, niż można uzyskać z procesu izomeryzacji zeolitowej O-T. Do usuwania nieprzekonwertowanych normalnych parafin można użyć adsorpcji. Wykorzystanie mediów w tym procesie jest niskie.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W tego typu procesach nie są stosowane związki chloru. Katalizator zeolitowy i siarczanowo-cyrkoniowy można kilkakrotnie regenerować przed wysłaniem do instalacji odzysku platyny.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wyższe temperatury procesu wymagające większej ilości ciepła.

Dane operacyjne

Katalizatory zeolitowe działają w znacznie wyższych temperaturach (250 – 275°C i 28 barg) są o wiele bardziej tolerancyjne na zanieczyszczenia, mimo że poprawa liczby oktanowej jest mniejsza.

Zastosowanie

Katalizatory zeolitowe są głównie stosowane o strumieni wsadu niepoddanych uwodornieniu. Preferowane są niższe temperatury reakcji, ponieważ w niższych temperaturach notuje się wyższy wskaźnik konwersji na izomery.

Rafinerie z niewykorzystywanymi instalacjami obróbki wodorem, np. starymi instalacjami reformingu katalitycznego lub hydroodsiarczania, mogą rozważyć przekształcenie sprzętu w jednostki izomeryzacji zeolitowej jednokrotnego przepływu. Przy izomeryzacji, liczba oktanowa wzrasta od 10 do 12 dla benzyny lekkiej C₅ - 71 °C.

Ekonomika

Szacowane koszty procesu reakcji wynoszą 4 654 EUR za m³/d. W przypadku procesu absorpcji, koszty inwestycyjne to 18 900 – 25 160 EUR za m³/d. Koszty katalizatora i adsorbenta to ok. 1 700 EUR za m³/d.

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji. Wybór systemu jednokrotnego przepływu lub z recyklingiem zależy od takich czynników, jak ilość benzyny lekkiej do wymieszania w puli benzyny, wymaganej liczby oktanowej benzyny oraz dostępności innych wysokooktanowych składników mieszanki benzynowej. Jeżeli produkt izomeryzacji ma liczbę oktanową pow. 87, system recyklingu jest jedyną opcją. Wybór systemu opartego o frakcjonowanie lub absorpcję zależy od składu wsadu i w pewnym stopniu od wymogów produktów. Ogólnie rzecz biorąc, można powiedzieć że system oparty o frakcjonowanie generuje niższe koszty inwestycyjne, ale wyższe eksploatacyjne w wyniku wysokiego zapotrzebowania na energię.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [228, TWG 2000].

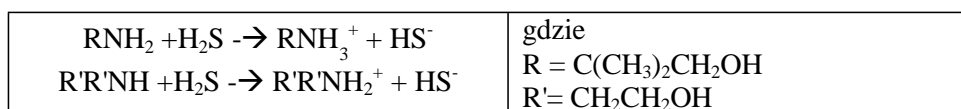
4.17 Instalacje gazu ziemnego

Jak wspomniano w Zakresie i Sekcji [2.17](#), procesy omawiane w tej sekcji są procesami stosowanymi w rafinacji gazu ziemnego. Podobnie jak w przypadku rafinerii ropy, procesy stosowane na platformach produkcyjnych nie zostały ujęte w niniejszym BREF.

4.17.1 Słodzenie gazu ziemnego aminami

Opis

W procesach, w których H_2S jest absorbowany do wodnego roztworu amin, może zachodzić wiele reakcji, głównie z powodu transferu protonów, jak przedstawiono poniżej.



Opis techniczny

Proces zilustrowano na [Rys. 4.52](#) Sekcji [4.23.5.1](#).

Jeżeli odzyskany H_2S nie jest wykorzystywany jako wsad do celów komercyjnych, jest on zwykle przesyłany do pieca spalania gazu odlotowego, w którym H_2S jest utleniany SO_2 i uwalniany do atmosfery przez komin. Dodatkowe informacje przedstawia Sekcja [4.23.5.1](#).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja stężenia H_2S w gazie ziemnym.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Patrz Sekcja [3.17](#)

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Patrz Sekcja [4.23.5.1](#).

Dane operacyjne

Odzyskany siarkowodór może zostać:

- odprowadzony w upustach,
- spalany w pochodniach gazu odlotowego lub nowoczesnych pochodniach bezdymnych,
- spalony lub
- wykorzystany do produkcji siarki pierwiastkowej lub kwasu siarkowego.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Technika o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Patrz Sekcja [4.23.5.1](#).

Podstawa wdrożenia

Zgodność ze specyfikacją dotyczącą ilości siarki w gazie ziemnym.

Przykładowe zakłady

Obecnie, proces aminowy (zwany także procesem Girdlera) jest najczęściej stosowaną metodą usuwania H_2S .

Literatura źródłowa

[99, Mandál i wsp.2005], [172, MRI 1997], [173, HMIP UK 1997].

4.17.2 Jednostka odzysku siarki

Informacje szczegółowe przedstawia Sekcja [4.23.5.2.](#)

4.17.3 Techniki redukcji emisji VOC

Podczas rutynowego funkcjonowania terminali gazu ziemnego i w innych procesach należy zapobiegać uwalnianiu się gazu ziemnego do powietrza. Techniki rozpatrywane przy redukcji emisji przedstawiono poniżej:

- minimalizacja częstotliwości pracy tłoków przez linie morskie pracujące z wysoką prędkością, tj. stosowanie „mgły”;
- minimalizacja regeneracji tłoków poprzez stosowanie odbiorników obsługujących wiele urządzeń;
- stosowanie odbiorników upustowych gazu wysokoprężnego dla niskociśnieniowej części procesu, umożliwiających odzysk gazu w drodze ponownej kompresji przed przesłaniem go do tłoków;
- minimalizacja przypadkowych wyłączeń i odprowadzania gazu z zakładu procesowego (np. w przypadku konserwacji, zakłóceń i przestawień) poprzez odpowiedni wybór i konstrukcję instalacji;
- unikanie stosowania instalacji chłodzących do kontroli punktu rosy gazu o negatywnym oddziaływaniu na środowisko (CFC);
- kondensacja i spalanie gazu w górnej części instalacji i gazu odprowadzanego ze składowania oraz jednostek regeneracji glikolu i metanolu;
- Stosowanie programu wykrywania nieszczelności i napraw opartego na analizie ryzyka (LDAR) (patrz Sekcja [4.23.6.1](#));
- utrzymywanie emisji VOC, w tym emisji rozproszonych, w przedziale 200 – 250 kg/h (300 – 350 kg/MNm³).

Literatura źródłowa

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.17.4 Techniki redukcji emisji NO_x

Emisje NO_x pochodzą z procesów spalania stosowanych w instalacjach gazu ziemnego. Techniki stosowane do kontroli i redukcji NO_x są takie same, jak te stosowane do rafineryjnego gazu paliwowego. W celu uzyskania szczegółowych wyjaśnień, patrz Sekcje [4.10.4](#) i [4.23.3](#).

4.17.5 Techniki redukcji emisji do wód

Opis

Techniki zapobiegania stosowane do redukcji zrzutów do wód obejmują:

- minimalizację i kontrolę, w miarę możliwości, ilości i poziomu zanieczyszczeń ścieków oczyszczanych na lądzie „u źródła”, tj. ścieków z działań na morzu;
- stosowanie separatora trójstopniowego do cieczy ze zbiornika szlamu w celu kontroli i minimalizacji zawartości węglowodorów w fazie ciekłej;
- oczyszczanie wody kwaśnej w jednostce strippingu wody kwaśnej (patrz Sekcja [4.24.2](#));
- separacja ścieków procesowych z jednostek regeneracji glikolu i metanolu oraz innych ścieków o wysokiej BOD/COD od innych strumieni, np. wód powierzchniowych, i oczyszczanie ich przed zrzutem do kanalizacji;
- stosowanie technik gospodarki wodnej (patrz Sekcja [4.15.4](#)).

Techniki stosowane w oczyszczalniach ścieków opisano w Sekcji [4.24](#).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągalne poziomy emisji dla sprawnych oczyszczalni z instalacją gazu ziemnego przedstawiono w Tabeli 4.65.

Tabela 4.65: Standardowa wydajność oczyszczalni ścieków w instalacjach gazu ziemnego

Parametr/składnik wody	Stężenie (ppm)	Ładunek (kg/MNm ³ wsadu) 160 m ³ /MNm ³
Ścieki		
Całkowita zawartość oleju	0,1 – 5	0,4 – 0,6
TOC	60 – 100	3,5 – 12
COD	400	
Zawiesina	25	
Fenole	0,1 - 0,5	
Uwaga: Wartości w tabeli są średnimi dziennymi.		

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.17.6 Techniki redukujące powstawanie odpadów

Opis

Techniki stosowane do redukcji powstawania odpadów obejmują:

- Zwrot katalizatorów, absorbentów, adsorbentów itp. do producentów w celu recyklingu.
- Odsalanie strumienia glikolu umożliwiające usuwanie substancji stałych i zapewniające redukcję resztkowego glikolu do minimum.
- Niektóre gazy zawierają opary rtęci w niskich stężeniach. Rtęć jest usuwana z gazu przez „zimną pułapkę” (tj. w drodze rozprężania) i odzyskiwana jako szlam zawierający rtęć. Szlam ten jest przetwarzany przez specjalistyczne firmy poprzez oczyszczanie w jednostce destylacji próżniowej.

Literatura źródłowa

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.18 Polimeryzacja

4.18.1 Redukcja emisji i stosowanie katalizatora w procesie

Opis

Informacje szczegółowe przedstawia Sekcja 2.18.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji z procesu, zużycia kwasów i w konsekwencji ilości odpadów. Sprawne jednostki polimeryzacji mogą zredukować zużycie kwasu fosforowego do 0,1 – 0,2 g/t wytwarzanego polimeru. Inne źródło podaje, że typowe zużycie katalizatora (H_3PO_4 + dodatki) wynosi ok. 1,18 kg katalizatora na tonę wytwarzanego polimeru.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak wzajemnych powiązań.

Dane operacyjne

Dostępne dane przedstawia Tabela 4.66.

Tabela 4.66: Standardowe zużycie mediów w jednostce polimeryzacji

Media	
Energia (kW/t C_5+ produkt)	20 – 28
Para (t/t C_5+ produkt)	0,7 – 1,1
Chłodzenie (m^3 /t C_5+ produkt)	4,4 – 6,0

Zastosowanie

Technika powszechnie stosowana jako proces produkcji.

Ekonomika

Proces kondensacji katalitycznej jest względnie prosty i wymaga minimalnych nakładów pracy. Jego prostotę odzwierciedlają wymogi operacyjne przedstawione w Tabeli 4.67.

Tabela 4.67: Standardowe koszty eksploatacji procesu kondensacji katalitycznej

Koszty katalizatora i procesowe (EUR/t C_5+ produkt)	5,00 – 8,20
Koszty pracy i eksploatacji (siła robocza)	1 operator-pomocnik
Standardowe koszty eksploatacji (EUR/t C_5+ produkt)	20 – 30
Inwestycje (1 995 EUR / (t/r) C_5+ produkt)	50 – 95

Wymagany 1 operator. Koszty ogólne obsługi jednostki kondensacji katalitycznej wynoszą od 16 do 22,6 EUR za m^3 C_5+ benzyny polimeryzacyjnej. Koszt obejmuje media, koszty siły roboczej, katalizatora, substancji chemicznych i opłaty eksploatacyjne, bez bezpośrednich i pośrednich kosztów kapitałowych.

Podstawa wdrożenia

Proces produkcji.

Przykładowe zakłady

Procesy polimeryzacji wprowadzono w niektórych rafineriach w Europie. Obecnie, częściej spotykane są jednostki alkilacji, mimo że instalacje polimeryzacji są tańsze.

Literatura źródłowa

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001].

4.18.2 Zarządzanie i ponowne wykorzystanie katalizatora

Opis

Do minimalizacji oddziaływania utylizacji katalizatora stosuje się 2 techniki.

- Katalizator utylizowany w procesie jest potencjalnie piroforyczny i wymaga specjalnego traktowania. Usuwanie za pomocą pary/wody zapobiega ryzyku pożaru. Katalizator przyjmuje postać stałą na miejscu, a usuwanie odbywa się ręcznie metodą wypłukiwania azotem lub, ostatecznie, poprzez dekompresję parą „wybuchową” z wychwytem pary przez system wychwytywania. Katalizator można następnie przesłać do utylizacji zewnętrznej jako odpad niebezpieczny lub oczyszczania na miejscu. Oczyszczanie na miejscu obejmuje neutralizację i związanie cementem. Materiał w takiej postaci nie jest odpadem niebezpiecznym.
- Zużyty katalizator może być wykorzystany ponownie jako nawóz lub wsad fosforowy do oczyszczalni biologicznej.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja ryzyka pożaru dzięki piroforycznym właściwościom katalizatora i zmniejszenie produkcji odpadów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak wzajemnych oddziaływań.

Dane operacyjne

Zakładana częstotliwość utylizacji do 12 razy w roku.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Oczyszczanie katalizatora i ponowne wykorzystanie związków fosforu w rafinerii.

Przykładowe zakłady

Brak szczegółowych danych.

Literatura źródłowa

[149, Ministero dell'Ambiente 1999].

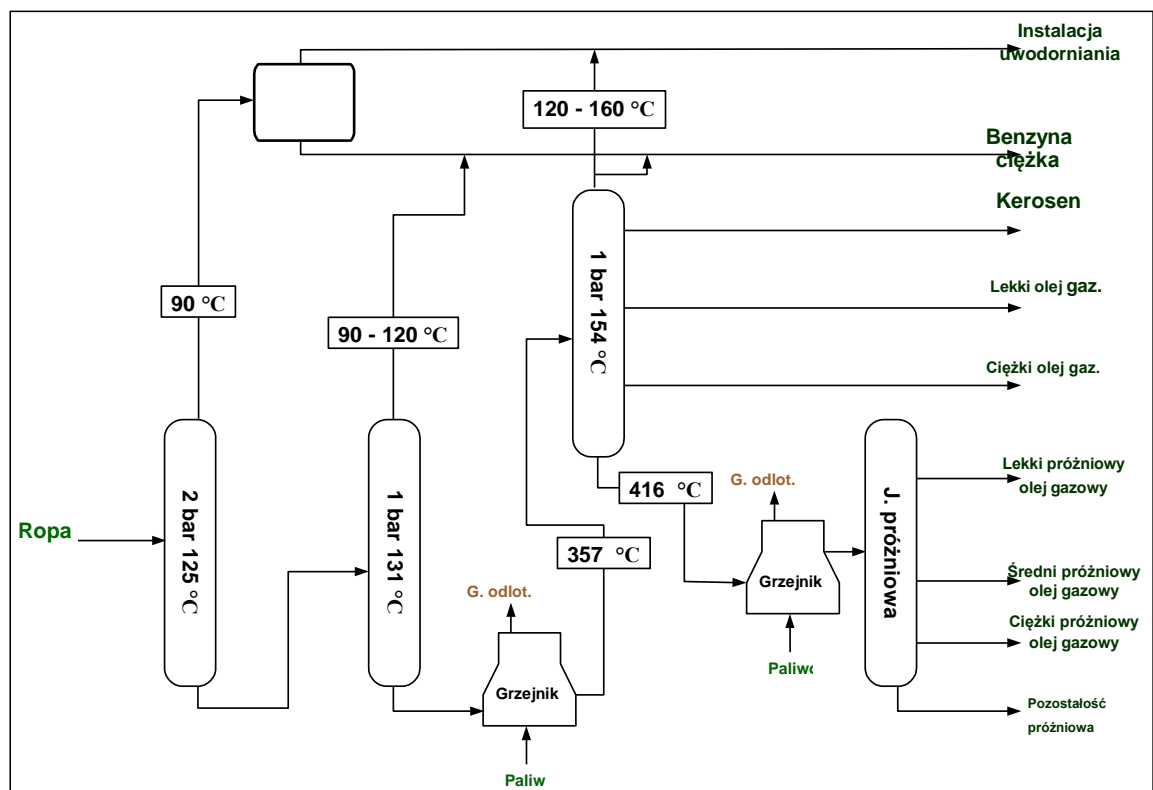
4.19 Jednostki destylacji pierwotnej

Jak wspomniano w Sekcji 3.19, jednostki destylacji atmosferycznej i próżniowej są wysoce ciepłochłonne. Technikami rozważanymi do zastosowania do pieców spalających ropę są techniki opisane w sekcji dotyczącej systemu energetycznego (Sekcja 4.10).

4.19.1 Jednostki destylacji progresywnej

Opis

Jednostka destylacji progresywnej ze zintegrowaną instalacją CDU/HVU, oszczędza do 30% całkowitego zużycie energii w tych jednostkach. Technika obejmuje destylację atmosferyczną (w górze), destylację próżniową, frakcjonowanie benzyny, stabilizację benzyny ciężkiej (jeśli wymagana) i instalację gazową.



Rys. 4.47: Schemat procesu w jednostce destylacji progresywnej

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Obciążenie grzejnika (MWh/100 t ropy) dla wydajności destylacji rzędu 10 mln t/r wynosi ok. 17,3 dla arabskiej ropy lekkiej. Dzięki destylacji progresywnej, zmniejsza się je do 10,1. Zużycie energii (ogólne zużycie energii w t paliwa równoważnego na 100 t ropy) dla dla wydajności destylacji rzędu 10 mln ton rocznie wynosi 1,7 – 2,0 dla arabskiej ropy lekkiej. Przy użyciu destylacji progresywnej, jednostka zużywa 1,15. Oszczędności energii dla rafinerii o przepustowości 9 700 000 t/r wynosi 50 000 t paliwa ciężkiego w porównaniu z technikami konwencjonalnymi.

Całkowite pierwotne zużycie energii

Dla arabskiej ropy lekkiej lub rosyjskiej mieszanki eksportowej: 1,25 t paliwa na 100 t ropy. Dla arabskiej ropy ciężkiej: 1,5 t paliwa na 100 t ropy.

Destylacja progresywna zwiększa integrację ciepła pomiędzy destylacją atmosferyczną lub próżniową. Zapobiega też podgrzewaniu pozostałości lekkich do temperatur wyższych niż jest to potrzebne do ich separacji i zapobiega utratom ciepła związanym z odprowadzaniem pozostałości

ciężkich.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak wzajemnych powiązań.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Tabela 4.68: Zużycie energii progresywnej destylacji ropy przy wykorzystywaniu tej samej jednostki do przetwarzania dwóch rodzajów ropy

	Arabska ropa ciężka (887 kg/m ³) 6,5 Mt/r			Ekofisk (810 kg/m ³) 5 Mt/r		
	Zużycie	TOE/h	TOE/100 t	Zużycie	TOE/h	TOE/100 t
Paliwo (MWh/h)	67,5	5,81	0,75	67,5	5,81	1,04
Para (t/h)	15,95	0,8	0,11	21,0	1,05	0,19
Energia (MWh/h)	6,4	1,41	0,18	6,4	1,41	0,25
RAZEM		8,02	1,04		0,27	1,48

NB: Zużycie energii definiowane wg następującej hipotezy: TOE (tona ropy równoważnej) = 11,6 MWh.
kg pary niskoprężnej = 0,581 kWh.
Wydajność elektrowni = 39 %.
Produkty przesyłane do składowania (w niskiej temperaturze).

Tabela 4.69: Standardowe zapotrzebowanie na media na t wsadu ropy w USA

Standardowe zapotrzebowanie na media na t wsadu ropy		Jedn.
Spalane paliwo	107 – 140	kWh
Energia	6,6 – 8,8	kWh
Para, 4,5 barg	0 – 17	kg
Chłodzenie wodą ($\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1,4 – 2,8	m ³

Uwaga: Dane konwertowane przy użyciu wartości średniej 1 t / 7,3 baryłek ropy.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Proces ma zastosowanie do wszystkich lub części jednostek na etapie budowy lub też w jednostkach zmodernizowanych w celu usunięcia „wąskich gardeł”. Technika obejmuje, przykładowo, dodanie kolumny wstępnego chłodzenia w celu zmniejszenia zużycia paliwa.

Ekonomia

Zmniejszone zużycie paliwa i w konsekwencji redukcja kosztów eksploatacji jednostek destylacji.

Koszty inwestycyjne (dla 11,45 Mt/r w tym destylacji próżniowej i atmosferycznej, instalacji gazowej i wieży rektyfikacyjnej): 41 000 – 55 000 EUR za t/r (US Gulf Coast 1998).

Podstawa wdrożenia

Redukcja zużycia paliwa w rafineriach.

Przykładowe zakłady

Niektóre rafinerie w Europie instalują jednostki destylacji progresywnej ze zintegrowaną jednostką CDU/HVU.

Literatura źródłowa

[177, WRA 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998].

4.19.2 Integracja ciepła w jednostkach destylacji ropy

Opis

W jednostkach destylacji ropy i innych jednostkach pojawia się tendencja do lepszej integracji ciepła. Wysokie zużycie energii w jednostkach CDU sprawia, że integracja ciepła jest konieczna. Aby zoptymalizować odzysk ciepła z kolumny destylacji atmosferycznej, stosuje się ciągły obieg dwóch lub trzech strumieni powrotnych w kilku punktach pomp górnych i pośrednich. W nowoczesnych projektach, uzyskuje się integrację z jednostką próżniową i czasami krakingu termicznego. Stosowane techniki przedstawiono poniżej.

- Optymalizacja odzysku ciepła, badanie i wdrażanie optymalnej integracji energetycznej. W ostatnich latach dokonano znacznych postępów w zakresie projektowania skutecznych sieci odzysku ciepła. Pojawiła się analiza punktów zbliżenia (Linnhoffa) służąca ocenie projektów systemów i równoważeniu kosztów inwestycji z oszczędnościami energii.
- Stosowanie analizy Linhoffa do integracji ciepła w jednostce wstępnego podgrzewania ropy. Wyższa temperatura wstępna ropy i minimalizacja strat ciepła do powietrza i wód chłodzących.
- Zwiększenie liczby pomp w kolumnie destylacji z 2 do 4. Podgrzewanie stripperów bocznych za pomocą ciepła z oleju zamiast strippingu parowego.
- Transfer ciepła w wstępnym podgrzewaniu ropy można usprawnić stosując środki przeciwdziałające osadzaniu w wymienniku ciepła. Środki te są dostępne w wielu przedsiębiorstwach chemicznych i wykazują wysoką skuteczność w zakresie wydłużania okresu eksploatacji wymienników: środki zapobiegające osadzaniu zapobiegają zatykaniu się rur wymienników, zwiększają odzysk ciepła i zapobiegają stratom hydraulicznym, zależnie od charakteru osadzania. Środki te jednocześnie ułatwiają konserwację jednostek/instalacji oraz zwiększają odzysk ciepła (efektywność energetyczną).
- Stosowanie zaawansowanych środków kontroli procesów w celu optymalizacji wykorzystania energii w jednostce destylacji ropy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Mniejsze zużycie paliwa w kolumnach destylacji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W przypadku jednostek o wysokiej integracji ciepła, kompleks rafineryjny staje się bardziej podatny na niestabilność pojedynczych jednostek.

Zastosowanie

Integracja w zmodernizowanych instalacjach zależy od dostępności miejsca i możliwości wprowadzenia zmian w dostępnym czasie wyłączenia. Za wyjątkiem sporadycznych przypadków, technika ta jest powszechnie stosowana.

Podstawa wdrożenia

Niższe zużycie energii oraz mniejsze powiązane emisje CO₂ w rafinerii.

Przykładowe zakłady

Procedury integracji ciepła są powszechnie stosowane w jednostkach destylacji ropy. Destylacja progresywna jest źródłem integracji ciepła dla destylacji próżniowej i atmosferycznej.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [174, HMIP UK 1995], [221, Italy 2000].

4.19.3 Integracja ciepła w jednostkach destylacji próżniowej

Opis

Strumienie boczne w jednostce próżniowej mają za zadanie maksymalizację integracji ciepła przy produkcji strumieni o różnych temperaturach zamiast dostosowania integracji do liczby produktów, za wyjątkiem jednostki destylacji próżniowej oleju smarnego. Uzyskanie integracji

ciepła w jednostkach destylacji ropy jest możliwe. Pozostałości atmosferyczne są zabierane bezpośrednio z jednostki destylacji ropy do pieca próżniowego, a produkty i strumienie powrotne z jednostki próżniowej są chłodzone z wykorzystaniem ropy naftowej.

Główny strumień wsadu do jednostki próżniowej to strumień dolny z jednostki destylacji ropy, tj. pozostałość próżniowa lub tzw. „long residue” (LR), dostarczana bezpośrednio w postaci gorącej lub (względnie) chłodnej ze zbiorników. Ta ostatnia opcja jest bardziej energochłonna.

Zastosowanie zaawansowanej kontroli procesu w celu optymalizacji zużycia energii w jednostce destylacji ropy.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zużycia paliwa w rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W przypadku jednostek o wysokiej integracji ciepła, kompleks rafineryjny staje się bardziej podatny na niestabilność pojedynczych jednostek..

Zastosowanie

Integracja w zmodernizowanych instalacjach zależy od dostępności miejsca i możliwości wprowadzenia zmian w dostępnym czasie wyłączenia. Za wyjątkiem sporadycznych przypadków, technika ta jest powszechnie stosowana.

Podstawa wdrożenia

Niższe zużycie energii oraz mniejsze powiązane emisje CO₂ w rafinerii

Przykładowe zakłady

Procedury integracji ciepła są powszechnie stosowane w jednostkach destylacji ropy. Destylacja progresywna jest źródłem integracji ciepła dla destylacji próżniowej i atmosferycznej.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995], [155, API 1993], [221, Italy 2000].

4.19.4 Stosowanie pomp próżniowych i skraplaczy powierzchniowych

Opis

Technika obejmuje użycie pierścieniowych sprężarek próżniowych cieczy zamiast ejektorów pary.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Pompy próżniowe i kondensatory powierzchniowe w dużej mierze zastąpiły kondensatory barometryczne w rafineriach, co wyeliminowało ścieki olejowe. Zamiana ejektorów pary na pompy próżniowe redukuje przepływ wody kwaśnej z 10 m³/h do 2 m³/h. Próżnię można wytworzyć za pomocą pomp próżniowych i ejektorów i zoptymalizować efektywność energetyczną. Inne korzyści są związane z wzajemnymi powiązaniami.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zastąpienie ejektorów pary pompami próżniowymi zwiększa zużycie energii na potrzeby wytworzenia próżni, ale zmniejsza zużycie ciepła, wody chłodzącej, energii do pomp chłodzących oraz czynników do oczyszczania wody chłodzącej. W rafinerii istnieje wiele procesów, w których nadwyżkę pary można odzyskać i wykorzystać do produkcji próżni. Analiza gospodarki energią pomoże podjąć decyzję, czy użycie nadwyżki pary do ejektorów zamiast zastosowania pomp próżniowych jest efektywniejsze, niż jej użycie do innych celów. Należy także uwzględnić niezawodność obu systemów, ponieważ ejektory są zwykle bardziej niezawodne od pomp próżniowych.

Dane operacyjne

Użycie pomp próżniowych jest energochłonne.

Zastosowanie

Może nie nadawać się do modernizowanych instalacji. W nowych jednostkach, pompy próżniowe zwykle występują łącznie (lub nie) z ejektorami pary w celu uzyskania wysokiej próżni (10 mm Hg), lub jako alternatywa na wypadek awarii ejektora.

Podstawa wdrożenia

Niższa produkcja ścieków.

Przykładowe zakłady

Obecnie pompy próżniowe są stosowane częściej niż ejektory.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.19.5 Redukcja ciśnienia próżniowego w jednostkach destylacji próżniowej

Opis

Obniżenie ciśnienia próżniowego, np. do 20 – 25 mm Hg, pozwala na redukcję temperatury na wyjściu z pieca, przy zachowaniu tego samego punktu odcięcia pozostałości próżniowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Technika ta przynosi niejakie korzyści w zakresie oszczędności energii i zmniejszania zanieczyszczeń. Korzyści dla środowiska to:

- niższy udział krakingu lub koksowania w rurach pieca;
- mniejszy kraking wsadu na lżejsze produkty;
- niższe obciążenie pieca i obniżone zużycie paliwa.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Energia (elektryczna lub para) niezbędna do wytworzenia próżni.

Zastosowanie

Zastosowanie zwykle ograniczone przez wydajność wieży, temperatury skraplającej się cieczy lub na skutek innych ograniczeń materiałowych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja obciążenia procesu destylacji próżniowej.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [221, Italy 2000].

4.19.6 Oczyszczanie gazów nieskrapających się z kondensatora ejektora próżniowego

Opis

Techniki kontroli emisji z jednostek próżniowych obejmują takie procesy jak skrubing aminowy (patrz Sekcja 4.23.5.1), kompresja do RFG i spalanie w dodatkowych piecach procesowych, lub łączne zastosowanie tych technik. Gazy z niektórych jednostek mogą zawierać znaczne ilości powietrza. Takie gazy najlepiej spala się lokalnie. Technika skrubingu aminowego wymaga ostrożności, ponieważ zanieczyszczenie węglowodorami mogą spowodować problemy z wytwarzaniem piany w jednostkach regeneracji aminowej.

Gazy nieskrapające się z kondensatorów górnych można przesyłać do oczyszczania pozostałości lekkich lub systemów RFG; kwaśnie, nieskrapające się gazy odprowadzone ze szczelnych pomp barometrycznych jednostek destylacji próżniowej należy ekstrahować i oczyszczać w sposób właściwy dla charakteru gazu kwaśnego.

Ta technika kontroli ma zastosowanie do emisji gazów nieskrapających się odprowadzanych z ejektorów lub pomp próżniowych i obejmuje wprowadzanie ich do systemów wydmuchu lub RFG oraz spalania w piecach lub kotłach na ciepło odpadowe.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kondensatory kolumny destylacji próżniowej mogą emitować $0,14 \text{ kg/m}^3$ wsadu próżniowego i zredukować go do śladowych ilości w momencie odprowadzania do grzejnika lub pieca. Redukcję zanieczyszczeń uzyskuje się, gdy strumienie gazu próżniowego (odlotowego) są kierowane do jednostki skrubingu aminowego zamiast spalania bezpośredniego w grzejniku. Kierowanie gazu próżniowego do instalacji skrubingu wymaga znacznych inwestycji z uwagi na koszty sprężarki.

Efektywność technik kontroli spalania w odniesieniu do emisji NMVOC wynosi zwykle powyżej 99%.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W technice spalania należy uwzględnić produkty spalania.

Ponowne wykorzystanie ścieków wytworzonych w górnym bębnie zwrotnym mogą mieć wpływ na pH w odsalaczu i ilości odsalanych składników.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Dane operacyjne

W kwestionariuszu 15 stwierdzono, że gazy nieskrapające się z jednostki destylacji próżniowej, kierowane do pieca, zwykle charakteryzują się niskim przepływem i wysokim stężeniem H_2S . Zakłada się, że stanowi to ok. 15% całkowitej emisji siarki z rafinerii. Obecnie realizowany jest projekt oczyszczania tych strumieni w jednostce aminowej i redukcji emisji. Podobne projekty zgłoszono dla innych rafinerii.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji zanieczyszczeń, np. w kontekście podejścia „bańki”.

Przykładowe zakłady

Stosowane w niektórych rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[171, UN/ECE 1998], [172, MRI 1997], [Kwestionariusz 15].

4.19.7 Oczyszczanie i ponowne wykorzystanie ścieków

Opis

Temat ten omówiono także w Sekcji 4.15.4. Rozpatrywane techniki obejmują:

- Ponowne wykorzystanie ścieków wytworzonych przez górny bęben zwrotny. Wodę tą można wykorzystać jako wodę do spłukiwania w odsalaczu.
- Przepuszczenie wody kwaśnej z kondensatorów jednostek próżniowych i atmosferycznych do strippera w systemach zamkniętych.
- Optymalizacja ponownego wykorzystania wody przez zastosowanie zmiękczenia strumieni bocznych w strumieniach wydmuchu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zużycia wody i ponownej absorpcji zanieczyszczeń.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Niższe zużycie wody.

Literatura źródłowa

[155, API 1993].

4.19.8 Inne techniki rozpatrywane w jednostkach destylacji atmosferycznej

Opis

Techniki do rozpatrzenia przedstawiono poniżej.

- Wtrysk amoniaku, jeśli stosowany, należy stosować w systemach zamkniętych. Dostępne alternatywne techniki neutralizacji mogą zmniejszyć ładunek amoniaku/amonu w wodzie kwaśnej i systemach odzysku siarki.
- Należy zainstalować upusty odprowadzania koksu z odpowiednimi instalacjami wychwytu pyłów; a także stosować odpowiednie metody zapobiegania emisji w procedurach oczyszczania.
- Szlam olejowy można przesłać do jednostki destylacji ropy (lub do jednostki koksovania, patrz Sekcja 4.7.5), gdzie stają się częścią produktów rafineryjnych. Technika ta zakłada przesłanie słołów lekkich do zbiorników z pływającą pokrywą (z podwójnym uszczelnieniem), a słoły ciężkie do zbiorników o nieruchomej pokrywie dachowej. Słoły ciężkie, po osadzeniu, są zwykle mieszane z paliwem ciekłym. Wymieszane słoły lekkie, po osadzeniu, można także mieszać z paliwem ciekłym lub wysłać do jednostki destylacji ropy jako element mieszanki w celu uniknięcia osadzania.
- Zawory ciśnieniowe w kolumnach górnych; emisje uwalniane z akumulatora górnego należy przesłać rurami do pochodni lub upustów.
- Stosowanie zużytej sody kaustycznej zamiast świeżej do kontroli korozji w jednostkach destylacji (dodatkowe informacje patrz Sekcja 4.20.2).
- Nowe dodatki (aminy) mogą zastąpić sodę kaustyczną przy kontroli korozji.
- Do oczyszczania ropy naftowej można stosować dodatki specjalne (tiofosforany).
- Czyszczenie liniowe (na sucho lub mokro) sekcji konwekcji grzejnika (.
- Kontrola ciśnienia: operowanie kolumną przy minimalnym możliwym ciśnieniu zmniejsza koszty energii zużytej na separację i zwiększa efektywność półek oraz ciepła parowania z instalacji parowania. Wadą jest to, że temperatura robocza przestaje pełnić funkcję wskaźnika składu.

Dane operacyjne

Przetwarzanie szlamu olejowego w jednostce destylacji ropy może spowodować problemy z odsalaczem lub osadzanie na wymiennikach ciepła kolumny destylacji.

Literatura źródłowa

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.20 Oczyszczanie produktów

Krótkie wyjaśnienie zawartych w niniejszej sekcji procesów podano w Sekcji 2.20 oraz Zakres.

4.20.1 Płuczki kaskadowe z roztworem sody kaustycznej

Opis

Ogólna redukcja zużycia sody kaustycznej w jednostkach oczyszczania mokrego jest możliwa, jeżeli połowicznie użytą sodę z jednej jednostki oczyszczania użyjemy ponownie w drugiej. Typowym przykładem takiego działania jest użycie mieszanki zregenerowanej sody kaustycznej (np. w jednostkach oczyszczania merkaptanami benzyny po krakingu katalitycznym lub w celu usunięcia H₂S lub tiofenoli) w ramach wstępnego płukania w procesie słodzenia niepoddanej działaniu katalizatora benzynie po krakingu termicznym. Przykład schematu integracji sody kaustycznej przedstawiono na Rys. 2.31.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja wykorzystania związków kaustycznych.

Dane operacyjne

Systemy wykorzystujące użytą sodę kaustyczną wymagają szczególnej uwagi w zakresie utylizacji związków siarki.

Ekonomika

Tabela 4.70: Dane dotyczące kosztów związanych z procesami słodzenia benzyny i destylatu

Produkt	Rodzaje procesów słodzenia benzyny	Szacowane koszty kapitałowe, mln EUR	Szacowane koszty eksploatacji, EUR/m ³
LPG	Ekstrakcja ⁽¹⁾	2,2	0,05
Benzyna lekka	Minalk	1,1	0,04
	Proces bezkaustyczny	1,1	0,15
Benzyna ciężka i kerosen	Konwencjonalny ze	2,6	0,18
	Proces bezkaustyczny	2,6	0,40

⁽¹⁾ W tym oczyszczanie wstępne i wtórne.

Przykładowe dane ekonomiczne dla procesu MEROX w oparciu o 1 590 m³ przepustowości dziennej dla różnych zastosowań. Koszty kapitałowe dla projektu modułowego, wytworzenia i budowy instalacji MEROX. Szacowane koszty modułu obejmują koszty dostawy, US Gulf Coast, punkt dostawy producenta. Szacowane koszty eksploatacji obejmują katalizatory, substancje chemiczne, media i koszty pracy.

Słodzenie jest tańsze od uwodorniania w kategoriach inwestycji kapitałowych i kosztów eksploatacji. Soda kaustyczna jest zwykle w pełni regenerowana i generuje niewielkie emisje.

Literatura źródłowa

[158, CONCAWE 1990], [166, CONCAWE 1999], [175, Meyers 1997].

4.20.2 Zarządzanie użytą sodą kaustyczną

Opis

Soda kaustyczna jest stosowana do absorpcji i usuwania siarczku wodoru, merkaptanów i fenoli z produktów pośrednich i końcowych. Zużyte roztwory sody z jednostek słodzenia są wonne i wymagają obróbki w systemach zamkniętych i niezbędnego oczyszczenia przed kontrolowanym uwolnieniem do kanalizacji. Ponowne użycie sody kaustycznej w rafinerii zwiększa się za pomocą kilku technik, w tym recyklingu w rafinerii lub poza nią lub usunięcia w piecach spielania.

Rozpatrywane techniki obejmują:

- Neutralizację i stripping.
- Spopielanie, które może być alternatywą dla oczyszczania ścieków z powodu na bardzo wysokie stężenie krezoli, naftenów, merkaptanów i innych związków organicznych występujących w roztworach zużytej sody kaustycznej ($COD \gg 50$ g/l).
- Transport i utylizacja suchej zużytej sody kaustycznej w sposób zapobiegający powstawaniu pyłów. Sody nie należy składować w gruntach.
- Ponowne użycie zużytej sody kaustycznej w rafinerii.
- Kontrola korozji w jednostkach destylacji ropy z użyciem zużytej sody kaustycznej zamiast świeżej. Niestabilne sole kwasu chlorowodorowego (magnezu), które nie są ekstrahowane z ropy w odsalaczu rozkładają się pod wpływem ciepła w jednostce destylowania ropy i powodują korozję. Aby jej zapobiec, do ropy naftowej wstrzykuje się niewielką ilość sody kaustycznej (sodu), powodującej neutralizację związków chlorowodorowych poprzez powstawanie stabilnego chlorku sodu. DO celów neutralizacji produktów rozkładu związków chlorowodorowych używa się często zużytej soli kaustycznej, zalecaniej też do minimalizacji ilości odpadów.
- Recykling strumieni dolnych z odsalacza ropy lub instalacji strippingu wody kwaśnej.
- Dodatek do oczyszczalni biologicznych w celu kontroli pH.
- Recykling sody kaustycznej zawierającej fenole na miejscu przez redukcję pH do momentu uzyskania nierozpuszczalności fenoli, co pozwala na ich separację fizyczną. Sodę kaustyczną można oczyścić w oczyszczalni rafinerii.
- Ponowne użycie zużytej sody kaustycznej (ogólnie klasyfikowanej jako: siarkowa, krezolowa i naftenowa) poza rafinerią:
 - w papierniach (wyłącznie siarkowa).
 - Jako surowiec do produkcji Na_2SO_3 (może wymagać segregacji).
- W zakładach odzysku substancji chemicznych, jeśli stężenia fenoli lub siarkowodoru są wystarczająco wysokie. Rafineria może zmienić przebieg procesu, aby zwiększyć stężenie fenoli w sodzie kaustycznej, aby zwiększyć ekonomiczność odzysku zanieczyszczeń.
- Regeneracja lub utlenianie zużytej sody kaustycznej przez:
 - oczyszczanie za pomocą nadtlenu wodoru;
 - użycie katalizatora ze złożem stałym;
 - powietrze pod ciśnieniem: 120 – 320°C; 1,4 – 20,4 MPa;
 - system biologiczny.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji zapachów i zużycia sody kaustycznej.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne oddziaływania zidentyfikowane w ww. technikach podano poniżej.

- Obecność sody kaustycznej w jednostce destylacji ropy może zwiększyć powstawanie koksu w jednostkach dolnych.
- Zwiększenie ilości fenoli i BTX w oczyszczanych ściekach, w wyniku czego skuteczność rozkładu w oczyszczalni biologicznej może się zmniejszyć. Może też dojść do wzrostu emisji tych związków z oczyszczalni ścieków. Merkaptany, krezole i nafteny mogą mieć niekorzystny wpływ na system oczyszczania biologicznego.

Dane operacyjne

Systemy przetwarzania zużytej sody kaustycznej wymagają szczególnej uwagi w zakresie związków siarki.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zużycia sody kaustycznej.

Przykładowe zakłady

Szereg rafinerii regeneruje zużytą sodę kaustyczną. Niektóre utylizują nadmiar sody, głównie z płukania wstępnego. Zwykle są one niewielkie i można je zutylizować przez system kanalizacji, lub przez wykonawców, np. jako wybielacz w papierniach. Niektóre rafinerie sprzedają skoncentrowaną, fenolową sodę kaustyczną w celu odzysku krezolu. Niektóre rafinerie przetwarzają fenolową sodę kaustyczną samodzielnie. Po ekstrakcji sprzedaje się odzyskany disiarczek, lub też jest on zawracany do hydrometru lub pieca spopielania.

Literatura źródłowa

[166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000], [207, TWG 2001].

4.20.3 Spalanie zanieczyszczonego powietrza z procesu słodzenia**Opis**

Zanieczyszczone powietrze odprowadzane z procesów słodzenia zawiera związki siarki o silnym zapachu. Ilość siarki w zanieczyszczonym powietrzu odprowadzanym z procesów słodzenia wynosi ok. 0,7 – 7 kg/d (stężenie disiarczku może wynosić 400 ppm) dla jednostki o przepustowości 10 000 t/d, a jej udział w gazach emisyjnych podczas spalania wynosi 0,16 – 2,48 %. Z tego powodu redukcja przed spalaniem nie jest uzasadniona i powietrze z procesów słodzenia jest spalane w lokalnych piecach.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.20.4 Zastąpienie filtracji gliną uwodornieniem**Opis**

Jeżeli pojawi się konieczność usuwania składników kolorowych i olefin, metodą pierwszego wyboru zastępującą filtrację gliną powinno być uwodornienie. Uwodornienie ulepsza kolor i zwiększa odporność na utlenianie oraz nie powoduje strat ilościowych (ilość oleju pomierzona w zużytym filtrze glinowym reprezentuje stratę najcenniejszych produktów rafineryjnych). Uwodornienie eliminuje również problem utylizacji zużytej gliny.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja powstawania odpadów.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie wodoru i energii. Patrz Sekcja 4.10.2.3.

Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.10.2.3

Ekonomika

Patrz Sekcja 4.10.2.3.

Podstawa wdrożenia

Wymogi produktowe.

Literatura źródłowa

[164, Noyes 1993].

4.20.5 Odparafinowanie katalityczne

Opis

Usuwanie parafin jest niezbędne do produkcji oleju smarnego spełniającego wymogi dotyczące niskich temperatur. Wiele procesów wymaga rozpuszczalników, chłodzenia i filtracji w celu oddzielenia parafin.

Procesy odparafinowania katalitycznego, oparte o selektywny katalizator z sitem molekularnym, wytwarzają produkt o niższej temperaturze krzepnięcia niż w przypadku odparafinowania rozpuszczalnikiem. System wytwarza składniki paliwa zamiast wosków. Krótki opis techniki znajduje się w Sekcji 2.20.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapachy i zawartość siarki w produktach wytwarzanych tą techniką są niższe niż w przypadku odparafinowania rozpuszczalnikiem. Produkty wytworzone w krakingu parafin pozostają częścią produktu.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie wodoru, zwykle 20 – 62 m³/t wsadu (100 – 300 scf/bbl).

Zastosowanie

Technika w pełni stosowana w nowych jednostkach. Odparafinowanie katalityczne jest sporadycznie stosowane w innych rodzajach procesów odparafinowania z uwagi na odmienność. Do jego zalet należy punkt krzepnięcia, ale współczynnik lepkości, w porównaniu z odparafinowaniem rozpuszczalnikiem, jest mniej korzystny.

Ekonomika

Tabela 4.71 porównuje koszty względne zwiększenia przepustowości instalacji ekstrakcji rozpuszczalnikowej z 300 kt/r do 500 kt/r poprzez budowę nowej instalacji o przepustowości 200 kt/r i wprowadzenia dodatkowo instalacji odparafinowania katalitycznego..

Tabela 4.71: Dane kosztowe dla jednostki odparafinowania katalitycznego z ekstrakcją rozpuszczalnikową o przepustowości 200 kt

Parametry kosztowe	Nowa inst. ekstrakcji rozpuszczalnikowej (200 kt/r) (% kosztów całkowitych)	Hybrydowe zwiększenie przepustowości (z 300 do 500 kt/r) (% kosztów ekstrakcji rozpuszczalnikowej)
Zmiana kapitału	36	24 – 36
Koszty stałe	20	7 – 9
Koszty zmienne	8	8
Koszty WW	35	11
Razem	100	50 – 64
Uwaga: inwestycja dla: smarnych olejów bazowych 795 m ³ /dziennie, bez hydrokrakingu paliw. Kwota całkowita (1998 US Gulf Coast): 80 mln USD.		

Podstawa wdrożenia

Produkcja destylatu o niskiej zawartości parafin.

Przykładowe zakłady

Jedna rafineria w UE wykorzystująca ten proces do produkcji destylatu o niskiej zawartości parafin.

Literatura źródłowa

[76, Hydrocarbon processing 2011], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001].

4.21 Składowanie i przenoszenie materiałów

Jak wspomniano powyżej, dodatkowe informacje o technikach rozpatrywanych przy składowaniu i przenoszeniu materiałów znajdują się w EFS BREF [5, COM 2006]. Poniższe techniki są stosowane w branży rafinerijnej.

4.21.1 Kawerny podziemne

Opis

Dodatkowe informacje o wszystkich rodzajach kawern znajdują się w Sekcji 2.21 oraz EFS BREF.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Emisje VOC z kawern podziemnych są bardzo niskie lub nie istnieją. Główne przyczyny to: niska i stabilna temperatura w kawernie, produkt pod ciśnieniem, gazy odlotowe w kawernie nie są kierowane do atmosfery, ale do innej kawerny.
- Grunt nad kawernami nie jest zagospodarowany.
- Większe bezpieczeństwo.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Należy zapobiegać wyciekom wód gruntowych do kawerny i prowadzić oczyszczanie wodami olejowymi.

Zastosowanie

Warunki geologiczne powinny być odpowiednie do budowy kawerny, tj. skały nieprzepuszczalne.

Ekonomia

Koszty budowy kawerny są o wiele niższe niż zbiorników naziemnych. W Finlandii, próg rentowności zaczyna się od 50 000 m³ w korzystnych warunkach (duża zależność od rodzaju skały i przechowywanego produktu węglowodorowego). Koszty utrzymania obliczono jako 1/6 kosztów zbiorników naziemnych.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie obecności osób niepowołanych, redukcja zużycia energii, oszczędność gruntów oraz przyczyny ekonomiczne dla dużych systemów składowania. Technika ta jest często jedną z najbezpieczniejszych metod przechowywania dużych ilości produktów węglowodorowych.

Przykładowe zakłady

Stosowane w krajach europejskich.

Literatura źródłowa

[5, COM 2006], [199, Lameranta 2000].

4.21.2 Zbiorniki z wewnętrzną pływającą pokrywą

Opis

Jak opisano w EFS BREF, zbiornik z wewnętrzną pływającą pokrywą (IFRT) posiada zarówno nieruchomą i pływającą pokrywę (lub osłonę) wewnątrz. Pokrywa w IFRT unosi się i opada wraz z poziomem cieczy i unosi się bezpośrednio na jej powierzchni (pokrywa kontaktowa) lub spoczywa na pontonach kilka cm powyżej powierzchni cieczy (pokrywa bezkontaktowa). Do kontaktowych pokryw pływających należą:

- aluminiowe panele wielowarstwowe połączone śrubami, z rdzeniem aluminiowym w postaci plastra miodu;
- płaskie pokrywy stalowe z lub bez pontonów;
- pokryte żywicą pływające panele z poliestru wzmacnianego włóknem szklanym (FRP).

Większość kontaktowych pokryw pływających stosowanych obecnie to wielowarstwowe panele aluminiowe lub płaskie stalowe.

Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 2.21 i dokumencie EFS BREF.

W IFRT można też zastąpić pierwotne/wtórne uszczelki mocniejszymi, co prowadzi do redukcji emisji VOC.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC. Zamiana zbiorników z pokrywą nieruchomą wewnętrznymi pokrywami pływającymi i uszczelkami zmniejsza parowanie z przechowywanego produktu. Skuteczność kontroli w tej metodzie waha się od 60 % do 99 %, w zależności od rodzaju dachu i uszczelki oraz rzeczywistego ciśnienia pary z przechowywanej cieczy. Zgodnie z EFS BREF, potencjalne redukcje emisji z instalacji IFRT z uszczelką pierwotną wynoszą od 62,9 % do 97,4 % (oszacowano za pomocą metody EPA AP-42).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Pojemność magazynowa netto zbiornika z pokrywą nieruchomą zmniejsza się o ok. 10%. Istnieje konieczność przeanalizowania problemów z atmosferami palnymi na etapie projektowania.

Dane operacyjne

Dane dotyczące emisji i inne przydatne informacje o IFRT dostępne w [100, API 2002].

Zastosowanie

IFRT są powszechnie stosowane w branży rafinerijnej, ale wyłącznie w zbiornikach pionowych z pokrywą nieruchomą. IFRT jest mniej skuteczna w zbiornikach o małej średnicy z uwagi na niską efektywność uszczelki pierścieniowej w małych zbiornikach. Istnieją też problemy z kompatybilnością pomiędzy składowanymi produktami i materiałami konstrukcyjnymi IFRT, np. arkuszami aluminium/pontonami i materiałami uszczelki. W przypadku stosowania oczyszczania sodą kaustyczną, korozja IFRT może doprowadzić do unieruchomienia jednostki. Inne trudności przy modernizacji to wycieki z istniejących zbiorników, wysoki stopień napełnienia, mieszanina oraz inne elementy konstrukcji.

Ekonomia

Koszty modernizacji przedstawia Tabela 4.72. Koszty zależą od średnicy zbiornika.

Tabela 4.72: Kontrola VOC przy składowaniu

Źródło emisji	Składowanie w rafinerii		
	Wewnętrzne pokrywy pływające w zbiornikach z nieruchomą pokrywą	Uszczelki wtórne/podwójne na zbiornikach z pokrywą pływającą	Inne środki kontroli emisji z pokryw (nóżki, ścianki) i opcje (malowanie)
Technologia kontroli			
Skuteczność	90 – 95 %	95 %	Ponad 95% przy uszczelkach wtórnych
Koszty inwestycyjne (mln EUR)	0,20 – 0,40 dla zb. o średnicy 20 – 60 m ⁽¹⁾	0,05 – 0,10 dla zb. o średnicy 20- 50 m ⁽²⁾	0,006 dla zb. o średnicy 50 m ⁽¹⁾
Koszty eksploatacji	Niewielkie	Wymiana co 10 lat	Niewielkie
Inne oddziaływania /uwagi	Wymaga wyłączenia zbiornika; zmniejszenie pojemności netto o 5 – 10 %	Możliwe zmniejszenie maks. pojemności zbiornika	Nieodpowiednie dla ropy wysokosiarkowej z powodu możliwości zapłonu
Odniesienia: (zainstalowane i zmodernizowane)			
(1) UN-ECE/IFARE, oraz branżowe informacje zastrzeżone.			
(2) UN-ECE/IFARE oraz branżowe informacje zastrzeżone. (UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5).			

Podstawa wdrożenia

Dyrektywa 94/63/WE (Etap 1) stanowi, że zbiorniki do przechowywania benzyny z o nieruchomej pokrywie dachowej są wyposażone w wewnętrzną pokrywę pływającą (z uszczelką pierwotną w zbiornikach istniejących i wtórną w nowych) lub są podłączone do jednostki odzysku oparów. Utylizacja oparów jest technicznie efektywną opcją, którą można zastosować np. gdy odzysk oparów jest niebezpieczny lub technicznie niemożliwy z powodu objętości zawracanych oparów.

Literatura źródłowa

[5, COM 2006], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [171, UN/ECE 1998], [207, TWG 2001].

4.21.3 Zbiorniki o nieruchomej pokrywie dachowej**Opis**

Zbiornik o nieruchomej pokrywie dachowej (FRT) może powodować emisje w sposób opisany poniżej:

- Straty przy dopełnianiu: podczas napełniania zbiornika, przestrzeń w zbiorniku wypełniona oparami w mniejszym lub większym stopniu, jest ekspozycja na atmosferę. Podczas opróżniania zbiornika, powietrze wpływające do niego wysyca się oparami, które są następnie uwalniane przy kolejnym dopełnianiu/oddychaniu. Emisje te są wyższe od emisji stałych. Technika redukcji VOC z tych zbiorników jest zwiększenie ciśnienia przez osłony ochronne.
- Straty przy oddychaniu; podczas składowania cieczy następuje emisja ze zbiornika podczas oddychania spowodowana przez różnicę temperatur w dzień i w nocy oraz zmianami ciśnienia atmosferycznego. Redukcję tych strat może zapewnić w pewnym stopniu instalacja zaworów ciśnieniowych/próżniowych i redukcja efektu termicznego przez malowanie zbiornika na jasny kolor lub montaż izolacji.
- Uwalnianie par podczas odprowadzania wody.

Techniką uznawaną za redukującą emisję ze zbiorników o nieruchomej pokrywie dachowej jest instalacja wewnętrznej pokrywy pływającej.

Należy zauważyć, że osłanianie zbiorników przez wprowadzanie gazu obojętnego jest środkiem zabezpieczającym przed atmosferami wybuchowymi, ale niezapobiegającym parowaniu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Instalacja wewnętrznej pokrywy pływającej w zbiornikach o nieruchomej pokrywie dachowej może zmniejszyć emisję VOC do 90 – 95 % (patrz [Tabela 4.72](#)).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Instalacja wewnętrznej pokrywy pływającej w zbiorniku o nieruchomej pokrywie wymaga wyłączenia zbiornika z eksploatacji i zmniejszenia pojemności netto o 5 – 10 %.

Dane operacyjne

Dane dotyczące emisji i inne przydatne informacje o FRT dostępne w [100, API 2002].

Zastosowanie

Zbiorniki o nieruchomej pokrywie dachowej są zwykle stosowane do materiałów o niskiej lotności lub nielotnych z rzeczywistym ciśnieniem oparów (TVP) poniżej 14 kPa, np. kerosenu, oleju grzewczego. Zbiorniki te można wyposażyć w wewnętrzną pokrywę pływającą, ale nie będą się nadawać do wszystkich produktów – np. zbiornik asfaltowy z wewnętrzną pokrywą pływającą nie będzie funkcjonować podczas utwardzania się asfaltu w luce pomiędzy ścianą, a pokrywą pływającą.

Ekonomika

Koszty inwestycji w instalację wewnętrzną pływającej pokrywy dachowej mogą wynosić 0,2 – 0,4 mln EUR dla zbiorników o średnicy 20 – 60 m.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC.

Literatura źródłowa

[100, API 2002], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001].

4.21.4 Zbiorniki z zewnętrzną pokrywą pływającą**Opis**

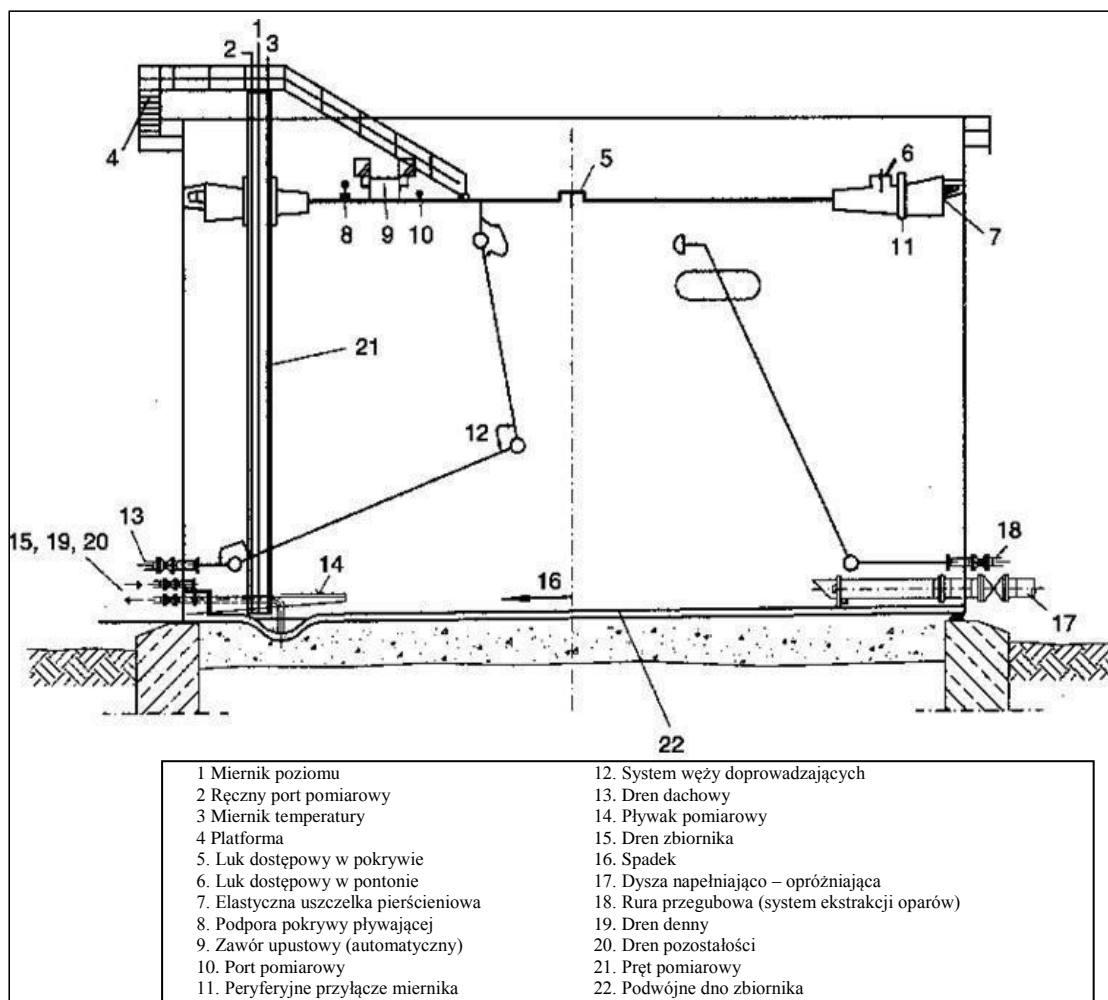
Zbiorniki z zewnętrzną pokrywą pływającą (EFRT) są stosowane do składowania ropy, produktów lekkich i pośrednich o ciśnieniu oparów pomiędzy 14 kPa i 86 kPa w normalnej temperaturze składowania. Dodatkowe informacje znajdują się w Sekcji 2.21 i w EFS BREF.

Przy zbiornikach z zewnętrzną pokrywą pływającą (EFRT), straty przy dopełnianiu i oddychaniu są o wiele mniejsze w porównaniu ze zbiornikami o pokrywie nieruchomej. Straty z oparów opisane poniżej są charakterystyczne dla tego rodzaju zbiorników i wymagają minimalizacji:

- Uszczelki pierścieniowe i emisje z mocowań, wynikające ze zmian ciśnienia oparów z powodu temperatury, oraz zmian ciśnienia atmosferycznego, działania wiatru i otworów dachowych. Emisje stałe w zbiornikach z zewnętrzną pokrywą pływającą są wyższe, niż emisje z tytułu strat.
- Straty z tytułu parowania cieczy z mokrych ścian, gdy poziom cieczy obniża się po zrzucie.
- Uwalnianie oparów podczas odprowadzania wody.
- W wielu przypadkach, w przypadku zbiornika z zewnętrzną pokrywą pływającą, emisja przez mocowania może przekroczyć straty przez uszczelki pierścieniowe, zwłaszcza w zbiornikach z uszczelkami wtórnymi. Głównym źródłem strat z mocowań są studzienki uspokajające (próbniowe lub czerpalne).

Techniki minimalizacji emisji ze zbiorników z zewnętrzną pokrywą pływającą obejmują, m.in.:

- instalację bardziej szczelnych uszczelek pierwotnych na pokrywie pływającej, np. zmiana uszczelek do oparów na uszczelki do cieczy;
- instalacja kołnierzy wokół rur, w tym pierścieni zgarniających wokół studzienek uspokajających;
- instalacja pływaków z pierścieniami zgarniającymi w rurach żłobkowanych;
- opuszczanie zbiorników z pokrywą pływającą możliwie jak najrzadziej w celu uniknięcia emisji oparów;
- uszczelnienie wszystkich otworów dachowych (np. podpór, prętów pomiarowych) za pomocą kołnierzy, uszczelek lub kompensatorów;
- instalacja dodatkowych uszczelek pomiędzy ściankami i pokrywą zbiornika (patrz Sekcja 4.21.6);
- zaprojektowanie systemu odprowadzania ze zbiorników z pokrywą pływającą tak, aby uniknąć zanieczyszczenia wód deszczowych węglowodorami.



Rys. 4.48: Przykład zbiornika o pokrywie pływającej

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Dla tej samej substancji, np. benzyny EFRT są korzystniejsze niż zbiorniki o pokrywie nieruchomej, z powodu znacznie niższych emisji do atmosfery, np. VOC. EFRT pozwala na uniknięcie 95% strat w porównaniu z FRT. Oszczędności produktowe przekładają się na korzyści operacyjne.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Potencjalnie wyższe emisje do wód niż w przypadku zbiorników o pokrywie nieruchomej, z uwagi na możliwość przenikania wód deszczowych do zbiornika przez uszczelki dachowe. Takie wody należy odprowadzić przed przesłaniem produktu do klienta z uwagi na obniżenie jakości produktu.

Dane operacyjne

Dane operacyjne dotyczące emisji i inne przydatne informacje na temat EFRT znajdują się w [100, API 2002]. Przykłady efektywności redukcji emisji (w porównaniu do zbiorników o pokrywie nieruchomej) na skutek montażu zewnętrznych pokryw pływających podano w tabelach poniżej [77, REFTWG 2010].

Tabela 4.73: Hipotetyczna robocza konstrukcja zbiornika

Produkt	Średnica (m)	Wysokość (m)	Obliczone emisje roczne (kg/r) ^(*)
Benzyna ciężka	23	14.5	3 942
Benzyna lekka	30	17	2 492
Ropa	57	16.5	5 519

(*) W uwzględnieniu uszczeltek pierścieniowych, studzienek czerpalnych/uspokajających, penetracji mocowań, bez strat z mokrych ścianek zbiornika.
Źródło: TWG 2010 DE

Tabela 4.74: Opcja uszczelnienia i zakładanej efektywności

	Konstrukcja uszczelki	Efektywność (%)		
		Benzyna ciężka	Benzyna lekka	Ropa
Przypadek 1	Podwójna uszczelka pierścieniowa (z uszczelkami wtórnymi), studzienki czerpalne/uspokajające nieuszczelnione	51,8	50	95,7
Przypadek 2	Podwójna uszczelka pierścieniowa (z uszczelkami wtórnymi), studzienki czerpalne/uspokajające uszczelnione, podpory dachowe uszczelnione	92,5	92	98,3
Przypadek 3	Podwójna uszczelka pierścieniowa (z uszczelkami wtórnymi), studzienki czerpalne/uspokajające uszczelnione, podpory dachowe z osłona uszczelnione	93,3	93	98,8
Przypadek 4	Podwójna uszczelka pierścieniowa (z uszczelkami wtórnymi z dostępem do pontonu) studzienki czerpalne /uspokajające uszczelnione, podpory dachowe uszczelnione	95,6	96,1	98,9
Przypadek 5	Potrójne uszczelki pierścieniowe, studzienki czerpalne /uspokajające uszczelnione, podpory dachowe	97,1	97,5	99,1
Przypadek 6	Potrójne uszczelki pierścieniowe, studzienki czerpalne /uspokajające uszczelnione, + podpory dachowe z	97,9	98,1	99,6

Źródło: TWG 2010 DE

Zastosowanie

Przy modernizacji, gdy wymagana jest zmiana obsługi zbiornika, akceptowalną alternatywą dla EFRT jest instalacja zbiornika o nieruchomej pokrywie z wewnętrzną pokrywą pływającą.

Ekonomika

Koszty inwestycji instalacji zbiornika o nieruchomej pokrywie do EFRT to 0,26 mln EUR za zbiornik o średnicy 20 m. Operator niezbędny do odprowadzania cieczy, co generuje koszty eksploatacji.

Podstawa wdrożenia

Dyrektywa 94/63/WE (Załącznik 1) definiuje zbiornik a pokrywą pływającą jako zbiornik o ogólnej zdolności do zatrzymywania oparów równą lub większą od 95% w porównaniu do zbiorników o nieruchomej pokrywie dachowej bez kontroli zawartości oparów (tzn. zbiornikami o nieruchomej pokrywie, posiadającymi jedynie zawory próżniowe / ciśnieniowe).

Literatura źródłowa

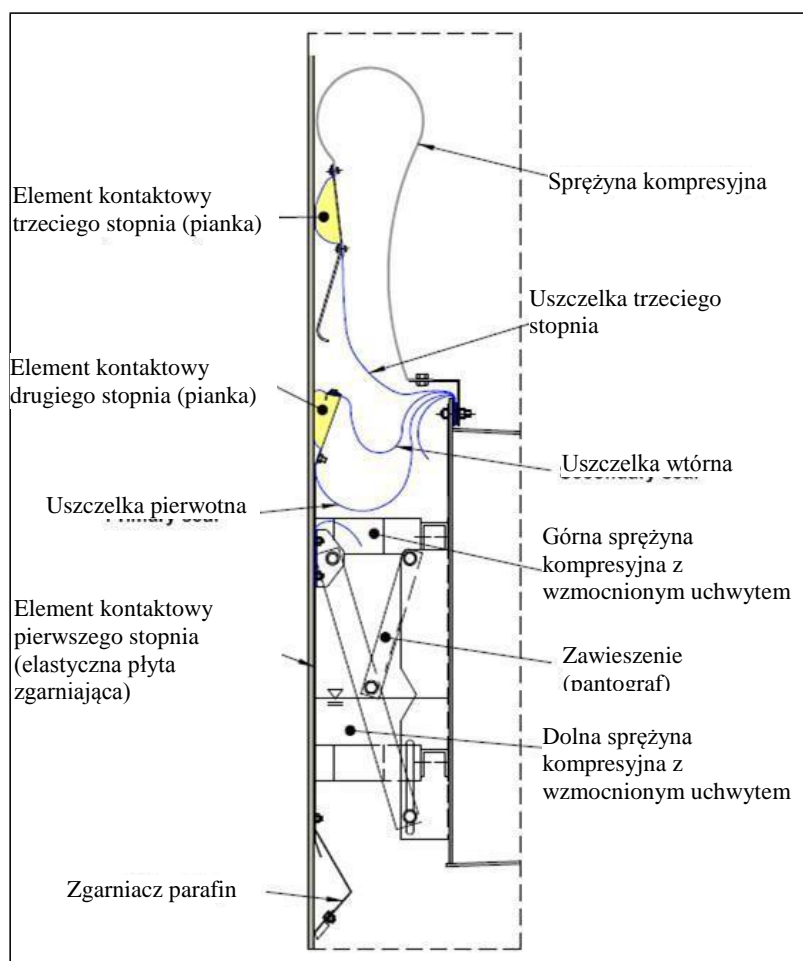
[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [100, API 2002], [142, TWG DE 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000], [201, Manduzio 2000], [207, TWG 2001].

4.21.5 Zbiorniki ciśnieniowe

Zbiorniki ciśnieniowe, takie jak cysterny lub kuliste zbiorniki ciśnieniowe są często wyposażone w zawory ciśnieniowe, odprowadzające emisje do atmosfery lub pochodni. Emisje VOC mogą pojawić się w przypadku wycieku z zaworów ciśnieniowych lub obejściowych. Patrz EFS BREF.

4.21.6 Systemy uszczelki do zewnętrznych pokryw pływających**Opis**

Dwie lub trzy uszczelki na obwodzie zewnętrznej pokrywy pływającej tworzą barierę pozwalającą na kontrolę emisji VOC ze zbiorników magazynowych. Instalacje uszczelki wtórnych to skuteczne rozwiązanie redukcji emisji. Podczas instalacji uszczelki pierścieniowych na zbiornikach z pływającą pokrywą dla produktów niezawierających parafin, drugie lub trzecie uszczelki można wyposażyć w element kontaktowy umożliwiający odprowadzanie z wewnętrznych ścianek zbiornika (funkcja uszczelki pogodowej). Preferowane są uszczelki pierścieniowe (w przeciwieństwie do nakładkowych), ponieważ umożliwiają one kontrolę emisji w przypadku awarii uszczelki pierwotnych.



Rys. 4.49: Przykład instalacji wielu uszczelki do zbiornika z zewnętrzną pokrywą pływającą w rafinerii w Niemczech

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Emisje VOC można znacznie zredukować przez instalację uszczelnień drugiego i trzeciego stopnia (wtórnych) na zbiornikach magazynowych. We wspólnym badaniu Amoco/US EPA założono, że straty VOC ze zbiorników magazynowych można obniżyć o 75 % - 95 % w porównaniu z emisjami generowanymi ze zbiornika o nieruchomej pokrywie o tej samej pojemności i bez pokrywy pływającej. Uszczelki trzeciego stopnia pozwalają na redukcję do 99% (patrz Sekcja 4.21.2). Przy zastosowaniu do EFRT, uszczelki wtórne redukują też prawdopodobieństwo przedostania się wód deszczowych do zbiornika. Uszczelki wtórne przy przechowywaniu benzyny mogą zredukować emisje VOC do 95%.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Uszczelki zmniejszają pojemność o ok. 5%.

Dane operacyjne

Dane operacyjne dotyczące emisji oraz inne przydatne informacje o uszczelkach pierścieniowych są dostępne w [100, API 2002].

Zastosowanie

Możliwość instalacji wielu uszczelnień w nowych jednostkach (podwójnych lub potrójnych) i przy modernizacji (jako uszczelki wtórne). Instalacja uszczelnień trzeciego stopnia w istniejących instalacjach niesie ze sobą duże trudności.

Ekonomia

Wyposażenie średniego zbiornika w system uszczelnień wtórnych kosztuje ok. 20 000 USD (1991). Koszty inwestycyjne: 0,05 – 0,10 mln EUR dla zbiorników o średnicy 20 – 50. Koszty eksploatacji: wymiana co 10 lat.

Podstawa wdrożenia

Dyrektywa 94/63/WE (Etap 1) opisuje uszczelki wtórne dla zbiorników z zewnętrzną pokrywą pływającą i dla nowych zbiorników z wewnętrzną pokrywą pływającą do składowania benzyny w rafineriach i terminalach.

Przykładowe zakłady

Uszczelki wtórne są powszechnie stosowane na całym świecie. W Szwecji, wszystkie zbiorniki z produktami lekkimi (ciśnienie oparów Reid > 27 kPa) są wyposażone w pokrywy z podwójnymi uszczelkami. Uszczelki trzeciego stopnia stosowane w kilku rafineriach i terminalach w Niemczech.

Literatura źródłowa

[28, Tebert i wsp.2009], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000], [207, TWG 2001].

4.21.7 Strategia składowania**Opis**

Konieczność instalacji zbiorników można często wyeliminować poprzez lepsze planowanie produkcji i ciągłość działania. Technika ta jest ściśle powiązana z Sekcją 4.15.2. Przykład wdrożenia systemu mieszania liniowego (patrz Sekcja 4.21.14).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Ponieważ zbiorniki magazynowe to jedno z największych źródeł emisji VOC, redukcja liczby zbiorników przyczynia się do redukcji emisji VOC. Zmniejszenie liczby zbiorników powoduje też redukcję ilości osadów dennych i dekantowanych ścieków.

Zastosowanie

Redukcja liczby zbiorników wymaga zwykle zmiany zarządzania produktami i produktami pośrednimi. Technikę tą zatem jest łatwiej wprowadzić w nowych jednostkach.

Podstawa wdrożenia

Wykorzystanie przestrzeni można ulepszyć redukując liczbę działających zbiorników magazynowych.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.21.8 Zapobieganie wyciekom przez dno zbiornika

Poniżej przedstawiono techniki rozpatrywane przy określaniu BAT dla zapobiegania wyciekom przez dno zbiornika. Temat ten udokumentowano szczegółowo w publikacji EEMUA 183 *'Guide for the Prevention of Bottom Leakage from Vertical, Cylindrical, Steel Storage Tanks'* (wytyczne dla zapobiegania wyciekom z den zbiorników pionowych, cylindrycznych i stalowych).

4.21.8.1 Zbiorniki z podwójnym dnem

Opis

Podwójne dno można zainstalować do istniejących zbiorników lub włączyć do projektu nowych. W przypadku modernizacji, dno zbiornika istniejącego jest zwykle używane jako dno wtórne, a piasek, żwir lub beton układa się pomiędzy nowym dnem pierwotnym i wtórnym. W takim przypadku wolną przestrzeń między dnami zmniejsza się do minimum i dlatego też dno wtórne powinno mieć taki sam spadek, jak pierwotne. Spadki dna zbiorników mogą być proste, stożkowe (od środka do obwodu) lub odwrotnie stożkowe (od obwodu do środka zbiornika). Prawie wszystkie dna zbiorników są wykonane ze stali węglowej. W przypadku instalacji podwójnego dna (w ramach modernizacji lub nowego), można wybrać materiał nowego dna. Można zainstalować wtórne dno ze stali węglowej lub nierdzewnej o większej odporności na korozję. Trzecią opcją jest użycie powłoki epoksydowej wzmocnionej włóknem szklanym na dnie stalowym.

Stosowanie zbiorników z dnem podwójnym umożliwia instalację systemu próżniowego. W takim przypadku przestrzeni pomiędzy dnami nie wypełnia się, ale pozostawia wolną i instaluje podpory stalowe (zwykle z siatki stalowej). W tym nowoczesnym systemie, odstęp pomiędzy dnami jest utrzymywany w stale monitorowanych warunkach próżniowych. Wyciek z dna pierwotnego lub wtórnego zaburza warunki próżniowe i wzbudza alarm. Badanie odciągniętego powietrza wskazuje na obecność usterki górnego dna w przypadku wykrycia obecności produktu lub oparów, lub dolnego w przypadku braku ich obecności (z zastrzeżeniem uprzedniego skażenia powierzchni pod dnami).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Instalacja dna wtórnego zbiornika to środek ochrony przed uwolnieniem substancji z powodu korozji, wadliwych spawów lub pęknięć materiału dna lub elementów konstrukcji. Poza zanieczyszczeniami, podwójne dno pozwala na wykrywanie wycieków niewidzialnych dla operatora.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W przypadku modernizacji, zastosowanie tej techniki może wydłużyć czas przestoju zbiorników podczas instalacji podwójnego dna. Instalacja taka zmniejsza pojemność zbiornika.

Dane operacyjne

Instalacja podwójnego dnia skraca czas pomiędzy kontrolami oraz liczbę oczyszczeń rocznie.

Zastosowanie

Technika stosowana do zmodernizowanych lub nowych zbiorników.

Ekonomika

Typowe koszty instalacji podwójnego dna, wg dostawców niemieckich i szwajcarskich, są następujące i obejmują montaż systemu próżniowego wykrywania wycieków:

- stal węglowa: 110 EUR /m²,
- stal nierdzewna: 190 EUR /m²,
- powłoka epoksydowa wzmacniana włóknem szklanym: 175 EUR /m².

Rafineria w Wielkiej Brytanii zaraportowała, że koszty rzeczywista instalacji podwójnego dna o pojemności 10 340 m³ wyniosły 600 000 EUR.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie wyciekom ze zbiorników magazynowych.

Literatura źródłowa

[163, FWE 1999], [197, MWV 2000].

4.21.8.2 Nieprzepuszczalne membrany izolacyjne**Opis**

Nieprzepuszczalna membrana izolacyjna stanowi ciągłą barierę uniemożliwiającą przeciekanie pod całą powierzchnią dna zbiornika. Może być alternatywą dla podwójnego dna lub montowana jako dodatkowy środek bezpieczeństwa pod dnem zbiornika. Podobnie jak w przypadku podwójnego dna, ma ona na celu przede wszystkim eliminację niewielkich, ale uporczywych wycieków, a nie zapobieganie sytuacjom awaryjnym. Kluczem efektywności membrany jest jej szczelność, niezależnie od instalacji pod płytą stalową lub betonową otaczającą i podpierającą zbiornik. Minimalna grubość membrany elastycznej wynosi 1 mm. Najczęściej stosowane są membrany o grubości 1,5 – 2 mm. Membrany muszą być odporne na działanie substancji chemicznych składowanych w zbiorniku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie wyciekom ze zbiorników magazynowych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wydłużony czas przestoju w przypadku instalacji membrany do istniejącego zbiornika.

Zastosowanie

Nieprzepuszczalne membrany izolacyjne można instalować w nowych projektach lub modernizowanych jednostkach, zwłaszcza podczas przeglądu zbiornika. Zwykle są one wyposażone w system wykrywania wycieków.

Ekonomika

Ostatnio zaktualizowane dane kosztowe (2011) od operatorów brytyjskich (źródło: UKPIA) przedstawiono w Tabeli 4.75.

Tabela 4.75: Koszty szacunkowe instalacji nieprzepuszczalnych membran izolacyjnych w różnych zbiornikach

Male zbiorniki		Średnie zbiorniki		Duży zbiornik	
3 male zbiorniki (22 m) (średnica), 20 m (wys.), wspólne obwałowanie		zbiorniki (48,5 m) (średnica), 20 m (wys.), wspólne obwałowanie		1 duży zbiornik (81 m) (średnica), 20 m (wys.), dedykowane obwałowanie	
Pojemność zbiornika m ³ (jeden zbiornik)	7 603	Pojemność zbiornika m ³ (jeden zbiornik)	36 949	Pojemność zbiornika m ³ (jeden zbiornik)	103 060
Powierzchnia zbiornika m ² (jeden zbiornik)	380	Powierzchnia zbiornika m ² (jeden zbiornik)	1 847	Powierzchnia zbiornika m ² (jeden zbiornik)	5 153
Wymagana powierzchnia obwałowania (wszystkie zbiorniki, wys. wału 2 m) (*)	4 942	Wymagana powierzchnia obwałowania (wszystkie zbiorniki, wys. wału 2 m) (*)	24 017	Wymagana powierzchnia obwałowania (wszystkie zbiorniki, wys. wału 2 m) (*)	56 683
Koszt instalacji izolacji pod dnem zbiornika					
	EUR (*)		EUR (*)		EUR(*)
Izolacja dna wału	317 755	Izolacja dna wału	1 672 754	Izolacja dna wału	4 787 890
Izolacja ścian wału	282 575	Izolacja ścian wału	621 892	Izolacja ścian wału	1038 379
Izolacja pod zbiornikami	110 079	Izolacja pod zbiornikami	535 644	Izolacja pod zbiornikami	498 195
Przesunięcie	680 904	Przesunięcie	1 021 356	Usunięcie i wymiana dna zbiornika	907 872
Koszt całkowity obwałowania	1 391 314	Koszt całkowity obwałowania dla typowej instalacji	3 851 647	Koszt całkowity obwałowania	7 232 335
Koszt całkowity zbiornika	464 150	Koszt całkowity zbiornika dla typowej instalacji	1 284 639	Koszt całkowity zbiornika dla typowej instalacji	7 232 335
Koszt wymiany dna zbiornika i instalacji nowej podbudowy					
Izolacja dna wału	317 755	Izolacja dna wału	1 672 754	Izolacja dna wału	4 787 890
Izolacja ścian wału	282 575	Izolacja ścian wału	621 892	Izolacja ścian wału	1038 379
Instalacja nowej podbudowy i wymiana dna zbiornika	1 429 898	Instalacja nowej podbudowy i wymiana dna zbiornika	2 859 797	Instalacja nowej podbudowy i wymiana dna zbiornika	1 815 744
Koszt całkowity obwałowania	2 030 229	Koszt całkowity obwałowania	5 154 443	Koszt całkowity obwałowania	7 642 013
Całkowity koszt zbiornika dla typowej instalacji					
Male zbiorniki	676 743	Średnie zbiorniki	1 718 148	Duży zbiornik	7 643 013
<p>⊙ Koszty w EUR oparte o kurs wymiany GBP w wysokości 1,13484 z dnia 25/07/2011.</p> <p>Uwaga:</p> <p>Powierzchnia pokrycia równa 110 % pojemności zbiornika dla największego zbiornika.</p> <p>Koszty dotyczące zarządzania projektem i wykonania projektu, opróżnienie i czyszczenie zbiornika wyłączono, ale założono, że koszty te stanowią 10 – 15 % kosztów całkowitych na zbiornik.</p> <p>Duże zbiorniki o średnicy >48,5m, podnoszenie zbiorników jest niemożliwe, dlatego koszty oszacowano dla usunięcia i wymiany dna.</p> <p>Koszty związane z wynajęciem powierzchni zbiornika na czas przestoju w celu wykonania prac (ok. 9 miesięcy dla zbiornika) wyłączono.</p> <p>Pokrycie ścian obejmuje mocowanie membrany na górze ścianek i uszczelnienie z powierzchnią dna (jeśli ma to zastosowanie).</p> <p>Instalacja nowej podbudowy zbiornika po usunięciu istniejącego dna może być efektywniejsze kosztowo w przypadku zbyt przepuszczalnych gruntów lub obaw, że membrana może zostać uszkodzona w przypadku przeniesienia zbiornika.</p> <p>Nie uwzględniono wzrostu stawek firmowych po modernizacji kanałów wtórnych i trzeciorzędowych.</p> <p>Wysokość obwałowania wzrasta w zależności od kształtu ścianek zbiornika. Wysokość rzędu 2 m nie uwzględnia nachylenia ścianki, co dodatkowo zwiększa powierzchnię pokrycia.</p> <p>Źródło: CONCAWE/UKPIA 2011</p>					

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniom gleb.

Przykładowe zakłady

Nieprzepuszczalne membrany izolacyjne są stosowane zamiast den podwójnych w krajach pozaeuropejskich.

Literatura źródłowa

[151, Sema, Sofres 1991], [207, TWG 2001].

4.21.8.3 Wykrywanie wycieków

Opis

Podobnie jak w przypadku kanalizacji, jedyną metodą ochrony przed zanieczyszczeniami gleb i wód gruntowych jest wykrywanie wycieków na wczesnym etapie. Wycieki przez dno zbiornika można wykryć za pomocą systemu detekcji (wykrywania) wycieków. Systemy tradycyjne składają się z portów kontrolnych, studzienek rewizyjnych i kontrolnych. Bardziej zaawansowane systemy obejmują sondy pomiarowe lub przewody impulsowe przeznaczone dla produktów, które wchodząc z kontakt z sondą lub przewodem zmieniają impedancję i wzbudzają alarm. Ponadto, powszechną praktyką jest stosowanie różnych procedur kontrolnych przy zbiornikach w regularnych odstępach czasu, w celu potwierdzenia ich szczelności. Patrz również Sekcja 4.23.6.1, Program LDAR. Wybrane techniki do rozpatrzenia obejmują:

- wyposażenie zbiorników magazynowych w alarmy przelania i w razie potrzeby automatyczne odłączanie pomp;
- instalację podwójnych den z zintegrowanymi systemami wykrywania wycieków, o ile ma to zastosowanie.

Należy pamiętać, że w oparciu o incydenty z przeszłości, należy prowadzić regularną analizę ryzyka i wydawać zalecenia mające na celu zapobiegnięcie przepełnianiu zbiorników.

Zawory ciśnieniowe w zbiornikach ciśnieniowych powinny przechodzić okresowe kontrole na obecność wewnętrznych wycieków. Można je przeprowadzać z użyciem przenośnych monitorów akustycznych, lub, w przypadku systemu odprowadzania do powietrza z dostępnym wylotem otwartym, badać za pomocą analizatora węglowodorów w ramach programu LDAR.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie zanieczyszczeniom gleb i wód gruntowych.

Zastosowanie

Sondy i przewody należy umieszczać względnie gęsto, jeżeli celem jest wykrywanie niewielkich wycieków. Kontrole, jeśli to możliwe, mogą być w niektórych przypadkach bardziej wiarygodne niż pomiary sondami.

Ekonomika

Jedna rafineria zaraportowała, że instalacja systemu wykrywania wycieków w grupie 4 zbiorników o średnicy 12 m kosztowała 55 000 EUR, a koszty eksploatacji wynoszą 4 000 EUR rocznie. Standardowe kontrole zbiorników w innej rafinerii oszacowano na 2 000 EUR/zbiornik rocznie.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniom gleb i wód gruntowych.

Literatura źródłowa

[197, MWV 2000].

4.21.8.4 Ochrona katodowa

Opis

Korozji na spodzie dna zbiornika zapobiega instalacja systemu ochrony katodowej.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie zanieczyszczeniom gleb i wód gruntowych oraz emisjom do powietrza na skutek uniknięcia korozji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Przy stosowaniu ochrony katodowej prądem (ICCP) wymaga zasilania ze źródła DC.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie korozji zbiorników i rur oraz redukcja kosztów konserwacji.

Literatura źródłowa

[101, INERIS 2008], [197, MWV 2000].

4.21.9 Obwałowanie terenu ze zbiornikami**Opis**

Podwójne dna lub nieprzepuszczalne membrany izolacyjne mają na celu ochronę przed niewielkimi, ale ciągłymi wyciekami, natomiast obwałowanie terenu ma na celu kontrolę dużych wycieków (z uwagi na bezpieczeństwo i środowisko), np. spowodowanych przerwaniem ścianek lub dużym wyciekem na skutek przepełnienia. Obwałowanie składa się ze ściany lub grobli wokół zbiornika zdolnego do pomieszczenia całkowitej zawartości zbiornika w przypadku wycieku oraz (w niektórych przypadkach) nieprzepuszczalny wał ziemny pomiędzy zbiornikiem i groblą z ubitej ziemi lub betonu zbrojonego. Wysokość jest dostosowana do pomieszczenia całej zawartości zbiornika. Jeżeli, z powodu lokalnych warunków glebowych, istnieje ryzyko straty materiału do substratu, należy wykonać izolację z asfaltu, betonu lub polietylenu o wysokiej gęstości.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie dużym wyciekom ze zbiorników składowania cieczy.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Technika może wymagać zagęszczenia gruntu, co może być postrzegane jako negatywne oddziaływanie. Badanie przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych wykazało, że skuteczność izolacji w zakresie ochrony środowiska jest ograniczona z powodu braku niezawodności i trudności kontroli lub badania szczelności. Ponadto, poza niewielkimi wyciekami zatrzymywanymi przez izolacje, należy pamiętać o wysokich kosztach ich instalacji. Z tego powodu, uznano, że inne środki zaradcze zapewniają lepszą ochronę środowiska i są bardziej efektywne kosztowo w perspektywie długoterminowej.

Zastosowanie

W niektórych przypadkach modernizacja może nie być możliwa.

Ekonomika

Niektóre rafinerie zgłosiły całkowite koszty instalacji warstwy betonowej pod 6 dużymi zbiornikami rzędu 1,3 mln EUR (0,22 mln na zbiornik), koszty uszczelnienia obwałowania asfaltem (ok. 10 zbiorników) rzędu 9,8 mln EUR, a także koszt obwałowania betonowego na poziomie EUR70 – 140/m². Jedna rafineria zgłosiła koszty instalacji 200 m nieprzepuszczalnej izolacji HDPE wokół granic konstrukcji na poziomie 150 000 EUR (EUR 750/m).

Podstawa wdrożenia

Zatrzymywanie dużych wycieków, które mogą wystąpić w zbiornikach magazynowania cieczy, jest zwykle regulowane przepisami krajowymi. Prawodawstwo obowiązujące we Włoszech przewiduje, że objętość obwałowania dla niektórych zbiorników jest niższa niż 100% objętości zbiornika. Francuskie przepisy wymagają, aby przy przechowywaniu cieczy stosować objętość obwałowania wyższą od najwyższej wartości z:

- 100 % objętości największego zbiornika;
- 50 % całkowitej pojemności zbiorników powiązanych.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995].

4.21.10 Redukcja wytwarzania osadów na dnie zbiornika

Opis

Minimalizacja osadów na dnie zbiornika przeprowadza się przez staranne oddzielanie oleju i wody pozostałych na dnie zbiornika. Do odzysku oleju z recyklingu można stosować też filtry i wirówki. Inne techniki do rozpatrzenia obejmują instalację wlotu bocznego lub mieszadeł hydrodynamicznych w zbiornikach lub stosowanie substancji chemicznych. Oznacza to, że osady podstawowe i woda są przesyłane do rafinerii odbiorczych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osady na dnie zbiornika ze zbiorników ropy naftowej stanowią duży odsetek odpadów stałych w rafinerii i są szczególnie trudne w utylizacji z powodu obecności metali ciężkich. Osady na dnie zbiornika składają się z węglowodorów ciężkich, substancji stałych, wody, rdzy i kamienia.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Transfer osadów i wody ze zbiorników ropy naftowej do rafinerii oznacza, że prawdopodobnie pojawią się one w instalacji odsalania.

Literatura źródłowa

[174, HMIP UK 1995].

4.21.11 Procedury czyszczenia zbiorników

Opis

Na potrzeby rutynowych kontroli wewnętrznych zbiorników oraz napraw, zbiorniki ropy naftowej i na inne produkty należy opróżnić, oczyścić i odprowadzić gaz. Technika czyszczenia dna zbiornika obejmuje rozpuszczenie większości osadów dennych (>90 %) za pomocą frakcji gorącego oleju napędowego w temp. ok. 50 °C, w której rozpuszcza on większość osadów dennych, a następnie jest mieszany po filtracji w zbiornikach ropy. Czyszczenie zbiorników z olejem jest tradycyjnie wykonywane przez robotników, wchodzących do zbiornika i usuwających osad ręcznie, co powoduje ich narażenie na potencjalnie wybuchowe i toksyczne atmosfery. Dostępne są także w pełni zautomatyzowane techniki czyszczenia zbiorników wykorzystujące następujące procedury:

- Instalacja sprzętu: dysz niskociśnieniowych/o dużej mocy na pokrywie zbiornika lub istniejące otwory w ściankach ponad powierzchnią cieczy.
- Osłanianie zbiorników: wtrysk gazu obojętnego i jego monitoring w celu utrzymania poziomu tlenu poniżej 8%, co zapewnia warunki bezzapłonowe.
- Usuwanie osadu i czyszczenie: osad jest odsysany i recykulowany przez dysze czyszczące, z użyciem oleju w zbiorniku jako środka czyszczącego. W razie potrzeby dodawana jest ropa lub olej oraz/lub media recykulowane są podgrzewane w celu zmniejszenia lepkości.
- Separacja i odzysk oleju: część osadu jest odseparowywana mechanicznie (instalacja dekantacji) bez dodawania substancji chemicznych.
- Splukiwanie wodą: końcowe splukiwanie gorącą wodą i odprowadzanie gazu obojętnego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Podczas czyszczenia zbiorników powstają emisje związane z wentylacją konwencjonalną lub mechaniczną. Wdrożenie określonych środków, np. instalacja pochodni mobilnych służących oczyszczaniu zbiorników na ropę i inne produkty, pozwala na zmniejszenie emisji VOC do 90 %. Techniki automatycznego czyszczenia zbiorników w systemach zamkniętych, w których atmosfera w zbiorniku olejowym jest odgazowywana, zmniejsza emisję VOC do powietrza.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Przy zastosowaniu wentylacji tradycyjnej lub wymuszonej, emisje VOC podczas czyszczenia zbiorników mogą być znacznie wyższe niż w przypadku normalnej eksploatacji zbiornika. Z powodu recykulacji wody, automatyczne czyszczenie generuje oszczędności świeżej wody i ponownego wykorzystania oleju jako środka czyszczącego. Zużycie energii do procesu

czyszczenia i wytwarzania gazu obojętnego jest wyższe niż przy czyszczeniu manualnym. Automatyczne czyszczenie redukuje ilość odpadów stałych i ciepłych. Systemy o obiegu zewnętrznym z gazem obojętnym prowadzi do zwiększenia bezpieczeństwa, ponieważ ryzyko wybuchu i narażenia personelu na substancje niebezpieczne jest o wiele niższe.

Jeżeli rafineria prowadzi własną instalację spalania osadów, może ona wykorzystywać pozostałości z czyszczenia.

Dane operacyjne

Emisje powstałe podczas czyszczenia zbiorników ropy naftowej oraz redukcja tych emisji zostały opisane szczegółowo w [222, UBA 2000]. Wykorzystanie gorącego oleju napędowego do czyszczenia den zbiorników wymaga podgrzewania. Wielkość zużycia zależy od rodzaju i wielkości zbiornika oraz rodzaju przetwarzania pozostałości. Zgodnie z informacjami od dostawcy systemów automatycznego czyszczenia zbiorników [102, ORECO 2011], zaraportowano następujące dane operacyjne.

Tabela 4.76: Standardowe zapotrzebowanie na media dla oczyszczania zbiorników ropy naftowej

	Czyszczenie automatyczne	Czyszczenie ręczne
Emisja węglowodorów	1 – 2 t	30 – 50 t
Zużycie paliwa	30 000 – 70 000 l w zależności od zapotrzebowania na podgrzewanie	20 000 – 25 000 l
Odpady spalane	20 – 50 m ³	2 000 – 5 000 m ³ w zależności od objętości do czyszczenia
Ścieki	20 – 50 m ³	Ok. 500 m ³

Uwaga: zbiornik ropy naftowej: średnica 50 – 80 m – pokrywa pływająca - 2 000 m³ szlamu olejowego.

Zastosowanie

Procedury czyszczenia zbiorników są powszechnie stosowane. Zastosowanie może być ograniczone wielkością i rodzajem zbiorników oraz rodzajem przetwarzania pozostałości.

Ekonomika

Koszty eksploatacji przedstawione w Tabeli 4.77 są typowe dla zbiorników ropy naftowej. [102, ORECO 2011].

Tabela 4.77: Szacowane koszty czyszczenia standardowego zbiornika ropy naftowej

	Czyszczenie automatyczne	Czyszczenie ręczne
Bezpośredni koszt czyszczenia	300 000	200 000
Transport odpadów	5 000	100 000
Utylizacja lub przetwarzanie odpadów	10 000	200 000
Koszty całkowite (EUR)	315 000	500 000

Uwaga: zbiornik ropy naftowej: średnica 50 – 80 m – pokrywa pływająca - 2 000 m³ szlamu

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC oraz zawartości osadów na dnie zbiornika.

Przykładowe zakłady

Przykłady zastosowań w wielu rafineriach i i zbiornikach w UE.

Literatura źródłowa

[102, ORECO 2011], [167, VDI 2000], [170, REPSOL 2001], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000].

4.21.12 Kolor zbiorników**Opis**

Z poniższych powodów preferuje się malowanie zbiorników zawierających materiały lotne na jasne kolory.

- Zapobiegnięcie zwiększeniu parowania z powodu wyższej temperatury produktu.
- Zapobieganie wzrostowi wskaźnika oddychania ze zbiorników o pokrywie nieruchomej. Zaleca się całkowity współczynnik odbicia o wartości min. 70%. Współczynnik ten można uzyskać stosując kolory o niskim współczynniku powlekania np. białym (1,0) lub aluminiowym (1,1). Inne powszechnie stosowane kolory, np. jasnoszary, mają o wiele wyższą wartość współczynnika (>1,3), co uniemożliwia uzyskanie ww. współczynnika.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W zależności od regionu geograficznego powoduje większą „widoczność” zbiorników, ale może mieć niekorzystne oddziaływanie wizualne. Podczas malowania mogą wystąpić emisje.

Zastosowanie

Malowanie pokrywy i górnej części zbiornika w środku obszaru może być prawie tak samo skuteczne jak malowanie całego zbiornika.

Podstawa wdrożenia

Stosowanie tej techniki jest także wymogiem Dyrektywy 94/63/WE dla zbiorników na benzynę, za wyjątkiem odstępstw dla obszarów wrażliwych krajobrazowo.

Literatura źródłowa

[28, Tebert i wsp. 2009], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000].

4.21.13 Inne dobre praktyki składowania**Opis**

Odpowiedni transport i składowanie materiałów zmniejsza prawdopodobieństwo rozlania, wycieków oraz innych strat powodujących powstawanie odpadów, emisji do powietrza i wód. Wybrane dobre praktyki składowania wymieniono poniżej (inne przydatne informacje dostępne w EFS BREF [5, COM 2006]).

- Stosowanie większych zbiorników zamiast bębnow. Większe zbiorniki można wykorzystywać wielokrotnie, wyposażając je w instalację wyładunku górnego/dolnego, natomiast bębny wymagają recyklingu lub utylizacji jako odpadu. W kontekście zastosowania: bezpieczna utylizacja dużych zbiorników jednorazowych może powodować trudności.
- Zmniejszenie ilości pustych bębnow olejowych. Zakupy materiałów luzem (w cysternach) lub częste stosowanie zbiorników przenośnych wielokrotnego użytku do tymczasowego składowania. Pracownicy mogą przeladowywać olej ze zbiornika przenośnego do bębnow, zbiorników lub innych pojemników wielokrotnego użytku, co zmniejsza ilość pustych bębnow i kosztów związanych z ich transportem.
- Przechowywanie bębnow niebezpośrednio na podłożu w celu zapobiegnięcia korozji na skutek wycieków lub „pocenie się” betonu.
- Zamykanie zbiorników, za wyjątkiem usuwania materiałów.

- Stosowanie monitoringu korozji, zapobieganie i kontrola rur podziemnych i den zbiorników (patrz Sekcja 4.21.8).
- Zbiorniki do składowania wody balastowej mogą powodować duże emisje VOC. Można je wyposażyć w pokrywą pływającą. Takie zbiorniki można wykorzystać jako zbiorniki wyrównujące w systemach oczyszczania ścieków.
- Przesyłanie odprowadzanych gazów ze zbiorników składowania siarki do systemów oczyszczania gazu kwaśnego lub innych.
- Gromadzenie gazów i przesyłanie ich ze zbiorników do centralnych systemów oczyszczania.
- Instalacja samouszczelniających się złączy do węży lub wdrożenie procedur odprowadzania przelotowego.
- Instalacja barier oraz/lub systemów blokad zapobiegających uszkodzeniu sprzętu na skutek przypadkowego ruchu pojazdów (drogowych lub kolejowych) podczas załadunku.
- Wdrożenie procedur uniemożliwiających manewrowanie ramionami, o ile nie zostaną one prawidłowo umieszczone w zbiorniku w celu uniknięcia rozlania przy stosowaniu ramion załadowniczych typu górnego.
- Stosowanie instrumentów lub procedur zapobiegających przepelnieniu zbiorników.
- Instalacja alertów poziomowych niezależnie od standardowego systemu pomiarowego w zbiorniku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska oraz ekonomika

Techniki	Współczynnik emisji dla NMVOC (przepustowość w g/t)	Efektywność redukcji (%)	Wielkość (średnica w m)	Koszt (EUR)
Zbiornik o pokrywie nieruchomej (FRT)	7 – 80			
Zbiornik z zewnętrzną pokrywą pływającą (EFRT)	7 – 80			
Zbiornik z wewnętrzną pokrywą pływającą (IFRT)	2 – 90			
Malowanie farbą w jasnym odcieniu		1 – 3 FRT	12	3 900
			40	25 400
Instalacja wewnętrznej pokrywy pływającej w zbiorniku o nieruchomej pokrywie		97 – 99 FRT	12	32 500
			40	195 000
Zastąpienie uszczelki pierwotnej do oparów uszczelką pierwotną do cieczy		30 – 70 EFRT 43 – 45 IFRT	12	4 600
			40	15 100
Instalacja uszczelki wtórnych w zbiorniku		90 – 94 EFRT 38 – 41 IFRT	12	3 400
			40	11 300
Modernizacja uszczelki pierwotnych, instalacja wtórnych i kontrola pokrywy (ponton i podwójna pokrywa)		98 EFRT 48 – 51 IFRT	12	200
			40	200
Instalacja pokrywy nieruchomej w zbiorniku z pokrywą pływającą		96 EFRT	12	18 000
			40	200 000
Uwaga: Kolumny dotyczące efektywności redukcji, wielkości i kosztów dotyczą technik, a nie powiązań wzajemnych. Koszty są kosztami średnimi dla dwóch średnic a efektywność redukcji są przedziałami dla techniki zastosowanej do różnych rodzajów zbiorników.				

Literatura źródłowa

[5, COM 2006], [148, Irish EPA 1993], [171, UN/ECE 1998], [196, CONCAWE 2000], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001].

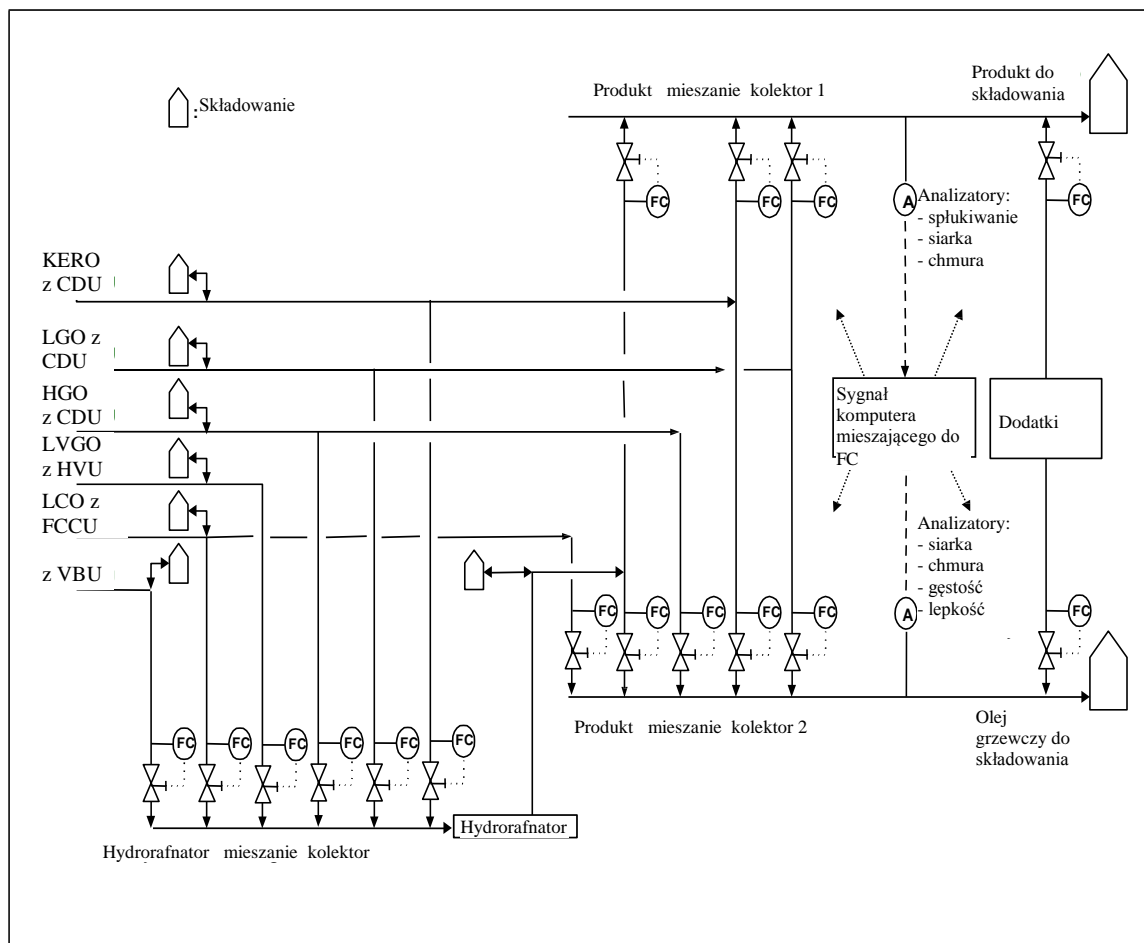
4.21.14 Mieszanie bezpośrednie

Opis

Rys. 4.50 przedstawia schemat systemu mieszania bezpośredniego olejów gazowych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Oszczędności energii uzyskane dzięki mieszaniu bezpośredniemu w porównaniu do mieszania partiami mogą być znaczne, zwłaszcza w zakresie zużycia energii. Mieszanie bezpośrednie zmniejsza całkowitą liczbę działań w zakresie obsługi wsadu i strumieni produktów, co przekłada się na rzadsze napełnianie i opróżnianie zbiorników i zmniejsza całkowitą emisję do powietrza. Instalacja zaworów i pomp z podwójnymi uszczelkami mechanicznymi i ich regularna konserwacja minimalizuje emisję rozproszoną VOC. Mieszanie bezpośrednie ma zastosowanie dla produktów o różnych specyfikacjach i ilościach i generuje znaczne oszczędności poprzez eliminację składowania pośredniego.



Rys. 4.50: Uproszczony schemat systemu mieszania bezpośredniego dla olejów gazowych (samochodowy olej napędowy i olej grzewczy)

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Systemy mieszania bezpośredniego zawierają wiele połączeń kołnierzowych i zaworów, będących potencjalnymi źródłami wycieków, w szczególności podczas konserwacji.

Dane operacyjne

Należy zachować szczególną ostrożność podczas stosowania bezpośrednich analizatorów jakości zapewniających jakość mieszanego produktu.

Zastosowanie

Optymalizacja wskaźnika mieszania w celu spełnienia wymogów specyfikacji jest, w pewnym zakresie, działaniem opartym o metodę prób i błędów, które można najskuteczniej zrealizować komputerowo. Istnieje zwykle szereg porównywalnych rozwiązań dających mniej więcej równoważny stosunek kosztów do korzyści. Programy optymalizacji pozwalają komputerowi na obliczenie optymalnego poziomu mieszania w celu zminimalizowania kosztów i maksymalizacji korzyści.

Przykładowe zakłady

Systemy mieszania bezpośredniego stosuje się standardowo do dużych ilości wsadu lub produktów.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999].

4.21.15 Mieszanie partiami**Opis**

Patrz Sekcja 2.21.

Zastosowanie

Mieszanie partiami jest stosowane przy minimalnych wymogach dotyczących przechowywania wynikających z przyczyn strategicznych, podatkowych i kontroli skarbowej, elastyczności operacyjnej i wymiarów zbiorników.

Przykładowe zakłady

Z powodów wymienionych w sekcji Zastosowanie, mieszanie partii wsadu i produktów jest realizowane w określonym zakresie.

4.21.16 Równoważenie ilości pary w procesach załadunku**Opis**

Do zapobiegania emisjom do powietrza z załadunku stosuje się różne opcje. Podczas ładowania ze zbiorników o nieruchomej pokrywie, można użyć instalacji równoważającej. Uwalniana mieszanina jest zawracana do zbiornika cieczy i zastępuje odpompowaną objętość. Opary uwolnione podczas załadunku można zawrócić do zbiornika, jeżeli posiada on pokrywę nieruchomą, gdzie można je składować przed odzyskiem lub eliminacją. System może być także stosowany na statkach i barkach.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Równoważenie pary w dużym stopniu zmniejsza objętości pary uwalniane do powietrza, a także emisję VOC do 80 %.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Z powodu parowania w zbiorniku odbiorczym podczas transferu (uwalnianie oparów przez rozlewanie), pojawia się nadwyżka oparów w porównaniu do przemieszczonej objętości cieczy. Instalacja równoważąca nie jest uznawana za skuteczny środek redukcji VOC dla większości cieczy lotnych.

Dane operacyjne

W przypadku mieszanek wybuchowych należy wdrożyć środki ochronne ograniczające ryzyko zapłonu i rozprzestrzenienia ognia. Zbiorniki powinny pozostawać zamknięte w celu zapobiegania emisjom i umożliwienia pracy pod niskim ciśnieniem. Tworzenia rezerwy ekspansyjnej i pobierania prób nie należy wykonywać przez otwarte wyloty. Zabezpieczenia przeciwwybuchowe wymagają regularnego czyszczenia, gdy opary zawierają zawiesinę (np. sadzę z niewłaściwie obsługiwanych systemów gazu obojętnego w zbiornikach).

Zastosowanie

Nie wszystkie opary mogą być gromadzone. Wiele z nich oddziałuje na wielkości załadunku i elastyczność operacyjną. Nie wolno łączyć zbiorników zawierających niekompatybilne opary. Można ich używać jedynie wtedy, gdy produkt zostaje wypompowany ze zbiornika o pokrywie nieruchomej wyposażonego w zawory ciśnieniowe/próżniowe.

Ekonomika

Wymagane koszty inwestycyjne rzędu 0,08 mln EUR na zbiornik. koszty eksploatacji są niskie.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC.

Przykładowe zakłady

Załadunek LPG. Kolejne załadunki pojemników transportowych realizowane w systemach z obiegiem zamkniętym lub przez odprowadzanie i uwalnianie do systemu RFG.

Literatura źródłowa

[166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001].

4.21.17 Środki wlewu dolnego**Opis**

Rura doprowadzająca/odprowadzająca jest połączona kołnierzem z dyszą umieszczoną w najniższym punkcie zbiornika. Rura odprowadzająca zbiornika może być podłączona do instalacji równoważenia gazu, VRU lub upustu. W tym ostatnim przypadku mogą wystąpić emisje VOC. Złącze kołnierzowe linii napełniającej jest specjalnie zaprojektowane ("złącze suche"), co umożliwia jego odłączenie przy minimalnym wycieku/emisji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC.

Podstawa wdrożenia

Dyrektywa 94/63/WE w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych (LZO) flak załadunku benzyny do cystern.

Literatura źródłowa

[156, MCG 1991], [207, TWG 2001].

4.21.18 Uszczelnienie powierzchni**Opis**

Transport materiałów w rafinerii może spowodować przypadkowe wycieki zanieczyszczające glebę, wody powierzchniowe lub podziemne. Ułożenie nawierzchni i chodników na obszarze transportu materiałów umożliwia zebranie rozlanego materiału.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie zanieczyszczeniu gleby i kierowanie wycieków do słoików. Takie działanie minimalizuje ilość powstających odpadów i umożliwia zebranie i odzysk materiału.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniom gleby i wód deszczowych.

Przykładowe zakłady

Wiele przykładów w rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[156, MCG 1991].

4.22 Kraking lekki i inne procesy przetwarzania termicznego

4.22.1 Kraking lekki

4.22.1.1 Hydrokraking lekki

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Nowa technika zwiększająca wskaźnik konwersji wsadu przez dodanie donorów wodoru i wody bez zmniejszania stabilności procesu.

Ekonomika

Koszty inwestycji (w oparciu o rafinerię ciężkiej ropy kanadyjskiej o przepustowości 750 kt/r; ograniczenia instalacji obejmują odsiarczanie, dogrzewanie i rozwiązania konstrukcyjne; 1994 US Gulf Coast). Informacje przedstawia Tabela 4.78.

Tabela 4.78: Porównanie kosztów instalacji krakingu lekkiego i hydrokrakingu lekkiego

Alternatywa procesowa	Normalny kraking lekki	Hydrokraking lekki
EUR na t/r Media, standardowo na m ³	85 000	115 000
Spalany olej paliwowy (efektywność 80 %), kg	15,1	15,1
Energia, kWh	1,9	12,0
Zużyta (wytwarzana) para, kg	15,1	30,2
Woda, proces, m ³	brak	brak
Zużycie wodoru, Nm ³	n,d,	30,2

Przykładowe zakłady

Instalację hydrokrakingu lekkiego przetestowano w jednostce krakingu lekkiego o przepustowości 2 Mt/r w rafinerii w Curaçao.

Literatura źródłowa

[183, HP 1998], [194, Winter 2000].

4.22.1.2 Instalacje krakingu lekkiego z jednostką wygrzewania

Opis

W tym procesie za piecem dodawana jest jednostka wygrzewania, tak więc kraking ma miejsce w niższych temperaturach na wyjściu z pieca i charakteryzuje się dłuższym czasem rezydencji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wielkość i właściwości produktu są podobne, ale wygrzewanie w niższych temperaturach na wyjściu z pieca jest korzystniejsze ze względu na mniejsze zużycie energii (30 – 35 %) oraz dłuższy czas eksploatacji przed wyłączeniem w celu usunięcia koksu z rur pieca (czas eksploatacji rzędu 6 – 18 miesięcy w porównaniu do 3-6 miesięcy w krakingu węgla).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Korzyści ze zmniejszenia liczby czyszczeń w instalacjach krakingu lekkiego z jednostką wygrzewania są co najmniej częściowo równoważone przez większe trudności w czyszczeniu jednostki wygrzewania.

Dane operacyjne

Okresy eksploatacji 3 – 6 miesięcy typowe dla pieców krakingowych, a 6 – 18 miesięcy dla instalacji krakingu lekkiego z jednostką wygrzewania. Zużycie paliwa ok. 11 kg FOE/t. Zużycie energii i pary podobne do krakingu węgla. Temperatura robocza ok. 400 – 420 °C na wyjściu z instalacji wygrzewania.

Przykładowe zakłady

Instalacje krakingu lekkiego z jednostką wygrzewania stosuje się w niektórych rafineriach w Europie.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001], [221, Italy 2000].

4.22.2 Jednostki termicznego oleju gazowego (TGU)**Opis**

Pełen opis jednostki termicznego oleju gazowego znajduje się w Sekcji 2.22.2.

Jednostka termicznego oleju gazowego (TGU) umożliwia konwersję pozostałości z destylacji próżniowej przez użycie dwustopniowego krakingu termicznego i separacji destylacyjnej do oleju gazowego i pozostałości benzyny ciężkiej.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W porównaniu do konwencjonalnej jednostki krakingu lekkiego, proces TGU pozwala na większą konwersję pozostałości próżniowych do lżejszych produktów. Wskaźnik konwersji wynosi ok. 40% w/w zamiast 15 % w/w, a powstałe produkty mogą być bezpośrednio waloryzowane w strumieniach pozostałości stosowanych do produkcji oleju napędowego, benzyny i benzyny ciężkiej.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Proces zwiększa zużycie energii i emisje do powietrza. Ilość energii netto potrzebnej do konwersji pozostałości próżniowych jest wysoki. Ponadto w procesie powstają dodatkowe ścieki zanieczyszczone węglowodorami wymagające oczyszczania w oczyszczalni.

Dane operacyjne

TGU działa w rafinerii OMV w Schwechat od wiosny 2009 r. Przepustowość jednostki wynosi 2 000 t/dziennie. Ciepło wymagane do procesu jest dostarczane z turbiny gazowej opalanej gazem ziemnym o znamionowej mocy cieplnej ok. 90 MW, dostarczającej 27 MW_e dodatkowej energii do sieci rafinerii, oraz pary wytwarzanej w jednostce odzysku ciepła rafinerii.

Zastosowanie

Proces ma pełne zastosowanie w nowych zakładach. Wdrożenie procesu do istniejących jednostek krakingu lekkiego jest niemożliwe.

Ekonomika

Koszty inwestycyjne wynoszą ok. 2 400 – 3 000 USD (1 900 – 2 500 EUR) za baryłkę dziennie, bez jednostek oczyszczania oraz w zależności od przepustowości i konfiguracji (postawa: Europa:: 2004 r.)

Podstawa wdrożenia

Maksymalizacja wskaźnika konwersji w zakładzie w stronę “braku pozostałości”.

Przykładowe zakłady

Ok. 12 jednostek pracujących na całym świecie. Jedna jednostka działa od roku 2009 w rafinerii OMV w Schwechat (Austria).

Literatura źródłowa

[54, Gallauner i wsp.2009], [76, Przetwarzanie węglowodorów 2011], [228, TWG 2000].

4.22.3 Zarządzanie gazem kwaśnym i ściekami

Opis

Gaz wytworzony w instalacji krakingu lekkiego może być gazem kwaśnym i zawierać związki siarki, w którym to przypadku należy zastosować proces słodzenia gazu, zwykle skrubing aminami prze odzyskiem gazu na produkty lub jego wykorzystaniem jako RFG. Gaz z krakingu lekkiego, oprócz skrubingu aminowego w celu usunięcia H_2S , jest dalej oczyszczany, aby usunąć ok. 400 – 600 mg/Nm^3 siarki merkaptanowej (w zależności od wsadu), w celu spełnienia wymogów specyfikacji w zakresie zawartości siarki w gazie paliwowym.

Skropliny wodne są zwykle kwaśne i wymagają przesłania do instalacji strippingu wody kwaśnej w systemie zamkniętym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja zawartości siarki w produktach.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Konieczne zastosowanie substancji chemicznych i mediów.

Podstawa wdrożenia

Specyfikacje dotyczące zawartości siarki w produkcie.

Przykładowe zakłady

Zarządzanie wykorzystaniem gazu kwaśnego i ścieków jest stosowane w wielu rafineriach.

Literatura źródłowa

[228, TWG 2000].

4.22.4 Redukcja powstawania koksu w instalacjach krakingu lekkiego

Opis

Podczas procesu krakingu termicznego wytwarzany jest koks osadzający się w rurach piecowych. Koks powinien być usuwany w razie konieczności. Na rynku dostępne są dodatki pozwalające na kontrolę zawartości sodu we wsadzie. Można też stosować sodę kaustyczną lub dodatki specjalne do wsadu w górze instalacji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja powstawania koksu i, w konsekwencji, zmniejszenie ilości odpadów z czyszczenia.

Podstawa wdrożenia

Technika ta jest typowo stosowana w celu uniknięcia czyszczenia.

Literatura źródłowa

[207, TWG 2001].

4.23 Minimalizacja ilości i oczyszczanie gazu odlotowego

Niniejsza Sekcja jest komplementarna z poprzednimi sekcjami Rozdziału 4 dotyczącego indywidualnych procesów produkcji lub jednostek. Zawiera informacje sektorowe dotyczące kluczowych technik zarządzania i redukcji, które są, lub mogą być wdrożone celem kontroli emisji do powietrza w rafineriach ropy naftowej i gazu.

Dla danej techniki, informacje tu przedstawione mają na celu uzupełnienie danych operacyjnych i materiałowych z poprzednich sekcji, w których zawarto jedynie wyniki uzyskane z wdrożenia techniki w danym procesie lub jednostce. Skutkiem powyższego, w tej sekcji znajdują się informacje ogólne o korzyściach dla środowiska, wzajemnym oddziaływaniu, danych operacyjnych i zastosowaniu, które nie pojawiły się w innych Sekcjach. Uzupełniając techniki, które mogą pojawić się w produkcji, ta i kolejna Sekcja opisują jednocześnie procesy końca rury dotyczące całej rafinerii i również rozważane przy ustanawianiu BAT. W tej kategorii znajdują się jednostki odzysku siarki, pochodnie oraz oczyszczanie aminami i oczyszczalnie ścieków. Techniki te omówiono poniżej.

4.23.1 Techniki redukcji CO

Opis

Kotły CO i redukcja katalityczna CO (i NO_x). Dobre środki pierwotne redukcji CO to:

- dobra kontrola operacyjna;
- stałe dostarczanie paliw ciekłych do ogrzewania wtórnego;
- dobre mieszanie gazów odlotowych;
- dopalanie katalityczne;
- katalizatory z aktywatorami utleniania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji CO. Emisje na wyjściu z kotła CO: <100 mg/Nm³. W przypadku opalania konwencjonalnego, uzyskuje się stężenie CO poniżej 50 mg/Nm³ w temperaturach pow. 800 °C, przy wystarczającym dopływie powietrza i czasach retencji (patrz Tabela 4.39).

Zastosowanie

Jednostki FCC oraz spalanie pozostałości ciężkich. (Patrz Sekcje 4.10.4.9 oraz 4.5.5).

Literatura źródłowa

[228, TWG 2000].

4.23.2 Opcje kontroli emisji CO₂

W celu uzyskania dodatkowych informacji, patrz Rozdział 6 Nowe techniki.

Opis

W przeciwieństwie do oczyszczania gazów odlotowych z SO₂, NO_x lub PM, nie istnieje wykonalna technika redukcji CO₂. Dostępne są jedynie techniki separacji CO₂, ale problemem pozostaje składowanie i recykling CO₂. Dostępne opcje redukcji CO₂ obejmują:

- efektywne zarządzanie energią (patrz Sekcja 4.15.1.2), w tym:
 - poprawa wymiany ciepła pomiędzy strumieniami rafinerii;
 - integracja procesów rafineryjnych w celu uniknięcia pośredniego wychładzania elementów (np. Sekcja 4.19.1, Jednostka destylacji progresywnej);

- odzysk gazów odlotowych i ich wykorzystanie jako paliw (np. odzysk gazów z pochodni);
- wykorzystanie ciepła gazów odlotowych;
- stosowanie paliw o wysokiej zawartości wodoru (temat omówiony w Sekcji 4.10.2);
- efektywne techniki produkcji energii (patrz Sekcja 4.10.3); oznacza to najwyższy możliwy odzysk energii ze spalania paliw;
- wychwytywanie, transport i sekwestracja (CCS – Wychwytywanie i Składowanie Węgla) emisji CO₂ (patrz Rozdział 6, Nowe techniki).

Ponieważ opcja CCS nie jest jeszcze dostępna w skali elektrowni, wybór techniki redukcji powinien być podyktowany możliwością dalszego wykorzystania CO₂.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji CO₂.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Stosowanie paliw o wysokiej zawartości wodoru redukuje emisje CO₂ z rafinerii, ale nie zmniejsza jego ilości, ponieważ paliwa te nie są dostępne dla innych użytkowników.

Dane operacyjne

Zrównoważone wykorzystanie energii wymaga dobrego zarządzania maksymalizującego odzysk ciepła i kontrolę procesów (np. nadmiaru O₂, równowagi cieplnej w zawracaniu, temperatury składowanych produktów, testów i czyszczenia sprzętu). Uzyskanie optymalnych wyników wymaga cyklicznych szkoleń operatorów i wyraźnych instrukcji.

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [196, CONCAWE 2000], [207, TWG 2001].

4.23.3 Techniki redukcji NO_x

Poziom emisji NO_x w rafinerii ropy lub gazu ziemnego zależy od mechanizmu rafinacji, rodzaju stosowanych paliw i wdrożonych technik redukcji. Ponieważ liczba źródeł emisji i wkładu źródeł do ogólnej wielkości emisji może się znacznie różnić, jedną z pierwszych rozpatrywanych technik powinna być precyzyjna kwantyfikacja i charakterystyka źródeł emisji w każdym przypadku. Dodatkowe informacje, patrz Sekcja 3.26.

Patrz także Sekcja 4.23.8 w celu uzyskania informacji o technice skojarzonej SNO_x.

4.23.3.1 Utlenianie NO_x w niskich temperaturach

Opis

Utlenianie NO_x w niskich temperaturach polega na wstrzyknięciu ozonu do gazu odlotowego w optymalnych temperaturach poniżej 150 °C w celu utlenienia nierozpuszczalnego NO i NO₂ do wysoce rozpuszczalnego N₂O₅. N₂O₅ jest usuwany w skruberze mokrym, tworząc rozcieńczone ścieki zawierające kwas azotowy, który może być wykorzystany w procesach zakładowych lub neutralizowany i uwalniany.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Utlenianie NO_x w niskich temperaturach pozwala uzyskać 90 – 95% redukcję NO_x do stałego poziomu 5 ppm. Dodatkowe korzyści obejmują w pełni wykonalny odzysk ciepła z gazu odlotowego. Cały proces jest kontrolowany, tak aby nie doszło do wtórnych emisji gazu. Z uwagi na wykorzystanie ozonu jako utleniacza, zmniejszają się także emisje CO, VOC i amoniaku.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Ozon należy wytwarzać na miejscu, na żądanie, ze składowanego O₂. Istnieje ryzyko uwolnienia ozonu.

Utlenianie w niskich temperaturach (LoTO_x) należy połączyć z nową lub istniejącą jednostką skrubingu. Powstałe ścieki wymagają odpowiedniego oczyszczania. Należy uwzględnić wzrost ładunku azotanów w oczyszczalniach, a także powiązane koszty ich kontroli. Powstały kwas azotowy wymaga neutralizacji azotami w procesie skrubingu.

Dane operacyjne

Wykorzystanie ozonu oraz niskich optymalnych temperatur procesu zapewnia stabilne warunki oczyszczania. Zużycie energii w produkcji ozonu waha się od 7 do 10 MJ/kg (2 – 2,8 kWh/kg) wyprodukowanego azotu, o stężeniu 1 – 3 % w/w suchego tlenu. Temperatura powinna wynosić poniżej 150 °C, co minimalizuje rozkład ozonu. Paliwa o dużej ilości PM mogą wymagać dodatkowych instalacji.

Zastosowanie

Opracowano proces pod nazwą SNERT (technologia redukcji emisji NO_x oparta o skrubing). Efektywność eliminacji NO_x jest bezpośrednio powiązana z wskaźnikiem wtrysku ozonu oraz regulacją jego ilości w czasie rzeczywistym względem docelowego stężenia NO_x na wyjściu. Stężenie NO_x na wyjściu można regulować zmieniając ustawienia systemu sterownika.

Proces ten można wykorzystywać jako samodzielny system oczyszczania lub też uzupełnienie do innych modyfikacji systemów spalania i dopalania, np. palników o niskiej emisji NO_x, SCR lub usuwania SO_x, jako końcowy etap uszlachetniania, w tym oczyszczania uwalnianego amoniaku. Technikę tą można stosować w istniejących zakładach.

Ekonomika

Technika wymaga niskich kosztów utrzymania i działań operatora. Względne koszty inwestycyjne i eksploatacji przedstawione przez dostawców technologii wskazują, że są one równe lub niższe kosztom systemów typu SCR.

Badanie prospektywne potencjalnej kontroli istniejących głównych źródeł przemysłowych emisji SO₂ i NO_x w Kolorado (USA) przedstawia łączne roczne dane kosztów eksploatacji i inwestycyjnych na tonę zredukowanych NO_x z wybranych sektorów przemysłowych. W rafineriach, zastosowanie (z wykorzystaniem zaktualizowanych danych ekonomicznych z US EPA na rok 2005) odnosi się do jednostek FCC o przedziale kosztów rzędu 1 391 – 1 595 EUR/t (1 884 – 2 161 USD/t – w oparciu o kurs wymiany w wysokości 0,738 22 na dzień 1/07/2007 r.). Dla porównania przedstawiono dane dla pieców suszarniczych rzędu 2 303 – 2 454 EUR/t (3 102 – 3 324 EUR/t) dla pieców wysokotemperaturowych i 1 717 – 1 963 EUR/t (2 327 – 2 659 USD/t) w sektorze cementowniczym.

Przykładowe zakłady

Proces jest stosowany w instalacjach komercyjnych w USA w takich branżach, jak wytrawianie kwasowe, wytop ołowiu, kotły parowe i węglowe. Technikę tą zastosowano też do szeregu jednostek FCC w USA (patrz Sekcja 4.5.4.5).

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Literatura źródłowa

[17, Jeavons & Francis 2008], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [242, Crowther 2001].

4.23.3.2 Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)

Opis

SNCR jest procesem niekatalitycznym usuwającym tlenki azotu z gazów odlotowych ze spalania w reakcji fazy gazowej amoniaku lub mocznika w wysokich temperaturach (pomiędzy 850 °C i 1 100 °C). Technika ta, zwana także termiczną DeNO_x, redukuje NO_x do azotu i wody. Aby uzyskać dobre mieszanie, wstrzykuje się niewielką ilość reagenta do gazu nośnego, zwykle powietrza lub pary. Informacje ogólne na temat tej techniki znajdują się w CWW BREF

[6, COM 2003] oraz LCP BREF [7, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja 25 – 70 % dająca wartości równe lub niższe od 200 mg/Nm³.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wewnętrzne ograniczenia techniki SNCR obejmują emisję niewielkich ilości nieprzereagowanego NH₃ (uwalnianie amoniaku) w strumieniu gazów odlotowych. Uwalnianie amoniaku jest zwykle rzędu 5 – 20 ppm (3 – 14 mg/Nm³), wyższe wartości wiążą się z wyższą redukcją NO_x. US EPA uznała amoniak za największego prekursora PM frakcji drobnej (zanieczyszczenie powietrza frakcją 2,5 mikrona i mniejszymi) w kraju.

Efektym ubocznym jest powstawanie siarczanów amonu podczas spalania paliw zawierających siarkę, np. ciekłych paliw rafineryjnych. Siarczany powodują osadzanie i korozję sprzętu.

Reagentami w systemie SNCR mogą być amoniak uwodniony, bezwodny lub mocznik. Składowanie gazowego lub skroplonego amoniaku bezwodnego wiąże się z dużym zagrożeniem dla środowiska. Jeśli jest to możliwe, po odpowiedniej ocenie ryzyka, należy stosować roztwór ciekły amoniaku (25%) lub mocznik.

N₂O jest produktem ubocznym z technik SNCR. Redukcja z użyciem mocznika powoduje powstanie większej ilości N₂O niż w systemach wykorzystujących amoniak. W systemach z użyciem mocznika ok. 10 % wyeliminowanego NO_x przekształca się w N₂O [103, EPA 2002].

Dane operacyjne

Wskaźnik redukcji NO_x zależy od możliwości dopasowania poniższych okien temperaturowych do minimalnego czasu rezydencji rzędu 0,2 – 0,5 s w oknie temperaturowym:

- 850 – 1 000 °C, dla amoniaku i amoniaku kaustycznego (optymalnie 950 °C);
- 800 – 1 100 °C dla mocznika (optymalnie 1 000 °C).

Wtrysk reagenta poniżej okna temperaturowego powoduje nadmierne emisje amoniaku. Wtrysk reagenta powyżej okna temperaturowego skutkuje większą emisją NO_x. W niektórych zastosowaniach sugeruje się użycie ulepszaczy chemicznych, takich jak wodór, do reakcji w niższych temperaturach, ale nie odnotowano przykładów takiego zastosowania w branży rafineryjnej.

Amoniak wytworzony w strippingu wody kwaśnej (patrz Sekcja 4.24.2) może być użyty jako reagent do DeNO_x. Powyższe zależy również od wejściowego stężenia redukowanych NO_x, ponieważ nawet w optymalnych warunkach termicznych, możliwości techniczne redukcji i stężenia na wyjściu są niższe z uwagi na warunki mieszania pyłów i kinetyki chemicznej.

Zastosowanie

SNCR jest zwykle stosowana do gazów odlotowych z grzejników i kotłów. Technika ma niewielkie wymogi przestrzenne, związane głównie ze składowaniem NH₃.

W niektórych przypadkach, ograniczenia operacyjne i fizyczne utrudniają modernizację, np. okno temperaturowe może występować w środku rurociągu kotła, co może prowadzić do osadzania się wstrzykniętych substancji chemicznych na rurach.

Ekonomika

Analiza kosztowa obejmuje początkowe koszty inwestycyjne modyfikacji pieca lub kotła, połączenie rurowe służące wstrzyknięciu reagenta, system dostarczania reagenta oraz koszty jednorazowe amoniaku lub mocznika reagującego z NO_x. Szczegółowe dane dotyczące efektywności kosztowej znajdują się w Sekcjach 4.5.4.2 i 4.10.4.6.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji tlenków azotu.

Przykładowe zakłady

Jednostki FCC, piece procesowe i kotły.

Literatura źródłowa

[103, EPA 2002], [104, Tayyeb Javed i wsp. 2006], [166, CONCAWE 1999], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000].

4.23.3.3 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)**Opis**

Znana również jako katalityczna DeNO_x. Opary amoniaku/mocznika są mieszane z gazem odlotowym przed przepuszczeniem przez katalizator w celu ukończenia reakcji. Dostępne są różne składy katalizatora dla różnych temperatur: zeolity dla 300 – 500 °C, tradycyjne metale bazowe dla 200 °C i 400 °C, oraz metale i węgiel aktywny dla najniższych temperatur (150 – 300 °C). Dodatkowe informacje na temat tej techniki znajdują się w CWW BREF [6, COM 2003] i LCP BREF [7, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

SCR jest odpowiednia dla restrykcyjnych norm emisji. W przypadku SCR, skuteczność eliminacji wynosi 80 – 95 % dla stężeń na wejściu powyżej 200 mg/Nm³. Zastosowanie SCR w kotłach i piecach gazowych daje poziomy resztkowe emisji NO_x rzędu 10 – 20 mg/Nm³. Podczas spalania pozostałości ciężkich, można uzyskać emisje <100 mg/Nm³ (3 % O₂, średnie półgodzinne, efektywność do 90 %).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Główne wzajemne powiązania przedstawiono poniżej.

- Podobnie jak przy SNCR, wewnętrzne ograniczenia techniki SCR obejmują emisję niewielkich ilości nieprzereagowanego NH₃ (uwalnianie amoniaku) w strumieniu gazów odlotowych. Uwalnianie amoniaku jest zwykle rzędu 2 – 10 ppm (1,4 – 7 mg/Nm³ w 25 °C), wyższe wartości wiążą się z wyższą redukcją NO_x i, co ważniejsze, z warunkami na “końcu rury” związanymi z katalizatorem. Należy pamiętać, że uwalnianie amoniaku zależy od wielu czynników, w tym wtrysku NH₃, aktywności katalizatora, dystrybucji gazu odlotowego i kontroli procesu.
- Zużyty katalizator wymaga odpowiedniej utylizacji.
- Podobnie jak przy SNCR, reagentami w systemie SCR mogą być amoniak uwodniony, bezwodny lub mocznik. Składowanie gazowego lub skroplonego amoniaku bezwodnego wiąże się z dużym zagrożeniem dla środowiska. Jeśli jest to możliwe, po odpowiedniej ocenie ryzyka, należy stosować roztwór ciekły amoniaku (25%) lub mocznik.
- Niewielka ilość SO₂ jest utleniana do SO₃ w katalizatorze SCR. W wystarczających ilościach SO₃ w gazie odlotowym może wpłynąć na przezroczystość smugi.
- Zwiększenie temperatury gazu odlotowego z pieca w celu uzyskania temperatury wymaganej przez katalizator może powodować dodatkowe zużycie paliwa. W takim przypadku powstają dodatkowe emisje CO₂ (patrz Dane operacyjne i Ekonomia).

Dane operacyjne

Teoretyczna ilość czynnika redukującego niezbędnego do usunięcia 1 kg NO_x zależy od proporcji NO do NO₂ w łącznym stężeniu NO_x, ponieważ stechiometria reakcji wymaga ilości 1 mol amoniaku do redukcji 1 mol NO oraz 2 moli na 1 mol NO₂. Należy zwrócić szczególną uwagę na obecność substancji osadzających się w gazie odlotowym, np. SO₃, sadzy lub pyłu. Obecność SO₃ i amoniaku może powodować powstawanie siarczanów amonu w gazie

odlotowym i spadek temperatury gazu poniżej temperatury osadzania się soli amonu. Siarczany amonu mogą mieć niekorzystny wpływ na katalizator z powodu maskowania aktywności i doprowadzić do powstawania osadów w dolnych wymiennikach ciepła. Dezaktywację katalizatora można złagodzić zapewniając, że jednostka pracuje w temperaturze powyżej temperatury osadzania się soli amonu.

Okres eksploatacji katalizatora wynosi od 4 do 7 lat dla opalania olejem i 7 – 10 lat dla opalania gazem, ale w szczególnie niekorzystnych warunkach są one krótsze. Dla katalizatora jednostki SCR opalanej wieloma paliwami, okres eksploatacji zależy od ilości najbardziej niekorzystnego paliwa. Spadek ciśnienia w złożu katalizatora prowadzi do dodatkowego zużycia energii przez system lub strat wydajnościowych w przypadku zastosowania turbiny gazowej (równoważnych 0,5 – 1 % dostarczonego ciepła).

Jeżeli technikę SCR wprowadzono poniżej jednostki skrubingu mokrego lub w zastosowaniach o niskich temperaturach gazu odlotowego, gaz odlotowy może wymagać podgrzania. Minimalna temperatura robocza jednostki SCR zależy od rodzaju katalizatora, składu i zastosowania. Wg badania w rafinerii API (Włochy) gaz odlotowy wymagany do zwiększenia temperatury (do ok. 270°C) może prowadzić do wzrostu emisji CO₂ rzędu 5 750 t/r na 100 t zredukowanego NO_x.

W rafinerii Preem Gothenburg Refinery (SE), SCR stosowana w jednostce reformingu w niskich temperaturach (185 °C) i uzyskuje redukcję NO_x na poziomie 90 %. W Preem Lysekil (SE), SCR wdrożona do jednostki FCC powoduje emisję NH₃ slip <5 ppm (<3.5 mg/Nm³), w oparciu o dane z monitoringu ciągłego w latach 2010 - 2011.

Zastosowanie

(SCR) jest stosowana do gazów odlotowych ze spalania lub procesów (np. FCC). Wdrożenie systemu SCR do istniejących instalacji rodzi trudności związane z przestrzenią, ciśnieniem i temperaturą. Często stosowane są kreatywne rozwiązania pozwalające zmniejszyć koszty modernizacji. Wyższe temperatury robocze obniżają ilość i koszty katalizatora, ale zwiększają kompleksowość rafinerii. Niższe temperatury robocze zwiększają ilość i koszty katalizatora, ale umożliwiają prostszą modernizację.

Jak do tej pory najczęściej stosuje się temperatury 200 °C - 450 °C. Temperatury te uzyskuje się zwykle przed wejściem do sekcji ekonomizera lub podgrzewacza powietrza w kotle. W gazowych piecach rafineryjnych temperatura wynosi zwykle 150 – 300°C. W zależności od zawartości siarki w gazie odlotowym stosuje się katalizator średniotemperaturowy (MT) lub niskotemperaturowy (LT) w konfiguracji z wylotem gazu resztkowego. Swój udział w rynku mają także katalizatory zeolitowe. W USA, turbiny gazowe działają w oparciu o właśnie takie katalizatory.

Skojarzone techniki usuwania SO₂ i NO_x również wykorzystują takie katalizatory, np. DeSoNO_x [7, COM 2006]. W przypadku opalania olejem, można stosować tylko katalizatory MT z uwagi na obecność siarki i PM. Katalizatory MT są powszechnie stosowane w elektrowniach węglowych, zwykle w warunkach, w których gaz odlotowy zawiera popioły lotne i SO₂ z kotła. Dwie inne konfiguracje to niski poziom pyłów/wysoki poziom SO₂ oraz niski poziom pyłów i SO₂ (konfiguracja z wylotem gazu resztkowego).

Istnieje niewiele doświadczeń związanych z użyciem SCR w jednostkach wykorzystujących jako paliwo pozostałości próżniowe. Elektrownia rafinerii TOTAL Mitteldeutschland w Niemczech wykorzystuje pozostałości próżniowe, z krakingu lekkiego i szlam z jednostki FCC jako paliwo do trzech grzejników olejowych. Instalacja SCR w konfiguracji z wysoką zawartością pyłów została zainstalowana po grzejnikach, oczyszczając gaz z NO_x do stężeń poniżej 150 mg/Nm³ (patrz Sekcja 4.10.4.7 w celu uzyskania danych szczegółowych). Niezredukowane stężenia pyłów lotnych z opalania olejem wynoszą ok. 100 – 600 mg/Nm³ (przy najwyższych wartościach pozostałości próżniowych). Jednostki SCR w takich warunkach mogą ulec zatkanie popiołami lotnymi i siarczanami. Potencjał osadzania się siarczanów jest wyższy przy pozostałościach próżniowych z uwagi na wysoką zawartość siarki (2,5 – 4 %).

Przy stosowaniu SCR do systemów gazów odlotowych należy uwzględnić spadki ciśnienia. Z tego powodu, piece z normalnym układem wtryskowym nie mogą być zastosowane do tego rozwiązania. Patrz Sekcja 4.23.8 w celu uzyskania danych na temat techniki skojarzonej SNO_x.

Ekonomika

Patrz zastosowanie w każdej Sekcji (Seksja 4.10.4.7 dotycząca systemów energetycznych, Sekcja 4.5.4.1 dot. jednostek FCC i Sekcja 4.5.4.1, Sekcja 4.7.8.3 dot. instalacji koksowania). Koszty inwestycji w nowy system SCR zależą w dużej mierze od objętości gazu odlotowego, zawartości siarki i pyłów w gazie i złożoności modernizacji. W przypadku istniejących instalacji, potencjalna lokalizacja złoża katalizatora jest często ograniczana niewystarczającą przestrzenią, co prowadzi do wzrostu kosztów modernizacji.

Instalację jednostek SCR przebadano w roku 2007 w rafinerii API (Włochy) pod kątem redukcji emisji NO_x z pieców gazowych: jedną w jednostce krakingu termicznego, z szacowanymi kosztami inwestycji (system amoniaku, sprężarka, projekt i instalacja) rzędu 2,2 mln EUR, i drugą w piecach płaszczowo-rurowych, o kosztach 3 mln EUR. Nominalna efektywność redukcji NO_x jednostek SCR wynosi 85 – 87 % (dla średnio 120 mg/Nm³ i palników o niskiej emisji do 15 mg/Nm³) oraz przepływie gazu odlotowego 55 000 Nm³/h. Projektu nie ukończono.

Tabela 4.79 przedstawia dane dotyczące efektywności kosztowej zastosowania SCR w różnych warunkach.

Tabela 4.79: Dane dotyczące efektywności kosztowej instalacji SCR w różnych jednostkach rafinacyjnych

SCR	Efektywność kosztowa w EUR/t usuniętych NO _x (w tym koszty kapitałowe 15 %)
Grzejniki i kotły opalane mieszanką gazów rafineryjnych	8 300 – 9 800 12 000 4 200 – 9 000
Kotły opalane resztkowym olejem paliwowym	5 000 – 8 000 4 500 – 10 200
Turbiny gazowe opalane gazem ziemnym lub mieszanką gazów rafineryjnych	1 700 – 8 000
Jednostki fluidalnego krakingu katalitycznego	2 800 – 3 300

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji NO_x.

Przykładowe zakłady

SCR zostały zastosowane do gazów odlotowych z jednostki FCC, turbin gazowych, kotłów i grzejników procesowych. Technika ta jest wdrażana pomyślnie w wielu zastosowaniach: elektrowniach węglowych i olejowych, spalarniach odpadów, silnikach dieslowych i gazowych, turbinach gazowych, kotłach parowych i piecach rafineryjnych (takich jak jednostki reformingu benzyny ciężkiej, reformingu parowego, jednostkach destylacji ropy i próżniowej, krakingu termicznego i uwodorniania) i jednostkach FCC. Przykłady doświadczeń z gazem odlotowym ze spalania oleju resztkowego o wysokiej zawartości siarki są rzadsze.

SCR jest stosowana powszechnie w elektrowniach w Japonii, Niemczech i Austrii oraz turbinach gazowych w Holandii i Kalifornii w USA, a także w spalarniach odpadów. Na dzień dzisiejszy, SCR są stosowane pomyślnie na całym świecie w procesach rafineryjnych w jednostkach produkcji energii i FCC. Przykładowo, jednostki SCR są powszechne w rafineriach w Japonii. W rafineriach w Europie znaleziono ponad 6 zastosowań (Austria, Holandia i Szwecja).

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010], [105, EPA 2002], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [176, R. E. Constructors 1998], [182, Ecker 1999], [200, Gilbert 2000], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000].

4.23.4 Pyły (PM)

Emisja pyłów (PM) z rafinerii obejmuje pyły obecne w gazach odlotowych z pieców, w szczególności sadzy, frakcji drobnej katalizatora emitowanej z jednostek regeneracji FCC i innych procesów katalitycznych, od transportu koksu i frakcji drobnej koksu oraz pyłów oraz popiołów powstałych ze spalania osadów. PM wytwarzane w rafinerii zawierają metale. Dlatego też redukcja zawartości pyłów zmniejsza emisję metali z rafinerii. Pyły występują w różnych frakcjach, od dużych cząstek mierzących kilka dziesiątych nanometra, do pyłów grubych powstałych przy ścieraniu katalizatora. Rozróżnia się aerozole, $<1 - 3 \mu\text{m}$ i większe cząsteczki pyłów. Unikanie frakcji drobnych $<10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) jest szczególnie ważne dla zdrowia.

Dostępne techniki usuwania pyłów można podzielić na techniki mokre, suche i ich kombinację. Standardowe techniki stosowane w rafineriach do redukcji emisji pyłów omówiono pokrótce poniżej. Główne procesy odpylania obejmują cyklony, elektrofiltry i filtry workowe. Można też stosować techniki mokre, np. skrubery, głównie do oczyszczania końcowego.

4.23.4.1 Cyklony

Opis

Zasadą separacji w cyklonach jest siła odśrodkowa, dzięki której cząstki są oddzielane od gazu nośnego. Dodatkowe informacje znajdują się w CWW BREF [6, COM 2003]. Dane dotyczące zastosowania cyklonów w jednostkach FCC są dostępne w Sekcji 4.5.5.1.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Cyklony są stosowane do redukcji stężeń pyłów w przedziale $100 - 500 \text{ mg/Nm}^3$. Nowatorski projekt cyklonu, zwany obrotowym separatorem pyłów (RPS), skutecznie usuwa cząstki $>1 \mu\text{m}$; rozwiązanie to ma jednak ograniczoną wydajność w porównaniu do konwencjonalnych cyklonów. Cyklony trzystopniowe osiągają 90% redukcję emisji pyłów ($100 - 400 \text{ mg/Nm}^3$). Nowoczesne multicyklony stosowane jako cyklony trzystopniowe osiągają 80% redukcję emisji pyłów do ok. 50 mg/m^3 .

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Cyklony są z natury wydajniejsze dla większych cząstek i nie oddzielają i nie zatrzymują najdrobniejszej frakcji emitowanego pyłu. Ponadto, zmniejszenie oddziaływania na środowisko uzyskuje się najlepiej, jeżeli zebrane pyły stałe można wykorzystać. Gromadzenie pyłów jest w zasadzie zmianą problemu z emisji powietrza na problem odpadów.

Dane operacyjne

Cyklony są projektowane dla wysokich temperatur i ciśnienia. Sprzęt do gromadzenia pyłów jest zwykle prosty w obsłudze i w pełni automatyczny. Separacja sucha nie wymaga użycia mediów. Przy usuwaniu pyłów nie są stosowane dodatki. Czasami zgromadzone odpady wymagają ponownego nawilżenia w celu zapobieżenia emisji pyłów podczas transportu.

Zastosowanie

Multicyklony stosowane w jednostkach FCC lub koksovania nie są w stanie usuwać frakcję drobną PM (PM_{10} = pył $<10 \mu\text{m}$) i dlatego są stosowane głównie do separacji wstępnej.

Podstawa wdrożenia

Strumienie gazu procesowego wymagają często oczyszczenia w celu zapobieżenia zanieczyszczenia katalizatorów lub produktów oraz uniknięcia zniszczenia sprzętu, np. sprężarek. Substancje toksyczne i inne substancje niebezpieczne (np. frakcję drobną koksu i katalizatora zawierającą metale ciężkie) należy usunąć, aby zachować zgodność z regulacjami dotyczącymi zanieczyszczeń powietrza i wymogami higienicznymi.

Przykładowe zakłady

W rafineriach, multicyklony są instalowane, często łącznie z ESP, w jednostkach FCC i RCC.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.2 Elektrofiltry (ESP)**Opis**

Podstawowa zasada działania elektrofiltra (ESP) jest bardzo prosta. Przepływający gaz jest poddawany jonizacji podczas przechodzenia pomiędzy elektrodą o wysokim napięciu i uziemioną elektrodą. Cząsteczki pyłu zyskują ładunek w generowanym polu elektrycznym i przyciągane do uziemionej elektrody. Osadzający się pył jest usuwany z elektrod mechanicznie, zwykle wibracjami (suchy ESP) lub spłukiwaniem wodą (mokry ESP).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

ESP gromadzą duże ilości pyłów zawierających bardzo drobne frakcje z dużą efektywnością. ESP pozwalają na uzyskanie poziomów $<10 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ (95 % lub wyższa redukcja wyłącznie dla wyższych stężeń na wejściu). Istnieje jednak pewne „okno” dla frakcji submikronowej (0,1 – 1 μm), dla której efektywność gromadzenia spada.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, utylizacja pyłów i w niektórych przypadkach emisje amoniaku. Ponadto, wysokie napięcie w ESP wprowadza nowe zagrożenie w rafineriach. Do niektórych instalacji można wstrzykiwać amoniak w celu zwiększenia wydajności, co jednak może powodować emisję (uwalnianie) amoniaku. Pył zgromadzony w ESP wymaga utylizacji, o ile nie znajdzie się dla niego zastosowanie.

Dane operacyjne

ESP wykorzystuje energię elektryczną. Do usuwania pyłu nie stosuje się dodatków. Czasami zgromadzony wymaga ponownego nawilżenia w celu zapobiegnięcia emisji podczas transportu..

Zastosowanie

ESP są stosowane w jednostkach FCC, procesach FGD, elektrowniach i piecach spoielania. Nie nadają się one do niektórych pyłów o wysokiej elektrooporności. Można je instalować w nowych i istniejących zakładach.

Ekonomika

Ostatnie przykłady kosztów ESP dla jednostek FCC są dostępne w Sekcji 4.5.5.2. Ogólnie rzecz biorąc, koszty utylizacji frakcji drobnej nie są uwzględniane i wymagają dodania przy oszacowywaniu kosztów całkowitych.

Podstawa wdrożenia

Strumienie gazu procesowego wymagają często oczyszczenia w celu zapobiegnięcia zanieczyszczenia katalizatorów lub produktów oraz uniknięcia zniszczenia sprzętu, np. sprężarek. Substancje toksyczne i inne substancje niebezpieczne (np. frakcję drobną koksu i katalizatora zawierającą metale ciężkie) należy usunąć, aby zachować zgodność z regulacjami dotyczącymi zanieczyszczeń powietrza i wymogami higienicznymi.

Przykładowe zakłady

W rafineriach, multicyklony i ESP są instalowane w jednostkach FCC, krakingu oleju ciężkiego i pozostałości.

Literatura źródłowa

[106, Bong-Jo Sung i wsp. 2006], [168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.3 Filtracja

Opis

Filtry tkaninowe (workowe) i przepływu wstecznego do substancji stałych (patrz także Sekcja 4.5.5.3.).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Filtry workowe i przepływu wstecznego pozwalają na uzyskanie wartości poniżej 5 mg/Nm^3 . Są one skuteczniejsze od cyklonów i ESP dla najdrobniejszych frakcji PM. Filtry przepływu wstecznego umożliwiają filtrację gwarantowaną dla PM powyżej minimalnej frakcji granulometrycznej rzędu $0,8 - 1 \text{ }\mu\text{m}$.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Podobnie jak przy wszystkich innych technikach separacji, oddziaływanie na środowisko można zmniejszyć najskuteczniej, jeżeli dla zgromadzonych pyłów stałych znajdzie się zastosowanie. Gromadzenie pyłów to zwykle zamiana problemu z emisji do powietrza na problem odpadów. W przypadku tradycyjnych filtrów workowych, okres eksploatacji filtrów jest ograniczony (1 – 2 lata) i może spowodować problemy z utylizacją. W przypadku filtrów ceramicznych/stopowych, okres eksploatacji jest o wiele dłuższy, ale filtry mogą wymagać okresowego czyszczenia chemicznego w przypadku zwiększenia częstotliwości spadków ciśnienia z powodu zatykania, co dodatkowo powoduje problem eliminacji odpadów.

Dane operacyjne

Sprzęt do gromadzenia odpadów jest zwykle prosty w obsłudze i w pełni automatyczne. Przy separacji suchej zużycie mediów jest ograniczone.

Zastosowanie

Filtry workowe są skuteczne, za wyjątkiem przypadków lepkiego pyłu lub temperatur pow. $240 \text{ }^\circ\text{C}$. W zależności od projektowanego przepływu, mogą powstawać znaczne ilości pyłów, wymagające dodatkowo dużej przestrzeni.

Filtry z przepływem wstecznym są bardziej kompaktowe i znoszą wyższe temperatury, do $800 \text{ }^\circ\text{C}$, w zależności od użytych stopów.

Filtry są stosowane do oczyszczania gazów odlotowych o przepływie $<50\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, nawet, gdy są także używane do oczyszczania wyższych przepływów w metalurgii. Nadają się do procesów o zmiennym przepływie gazów odlotowych i pyłu.

Podstawa wdrożenia

Gazy procesowe wymagają czyszczenia w celu zapobiegnięcia zanieczyszczeniu katalizatorów lub produktów oraz uniknięcia zniszczenia sprzętu, np. sprężarek i turbosprężarek. Substancje toksyczne i inne substancje niebezpieczne (np. frakcję drobną koksu i katalizatora zawierającą metale ciężkie) należy usunąć, aby zachować zgodność z regulacjami dotyczącymi zanieczyszczeń powietrza i wymogami higienicznymi

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.4 Skrubery mokre

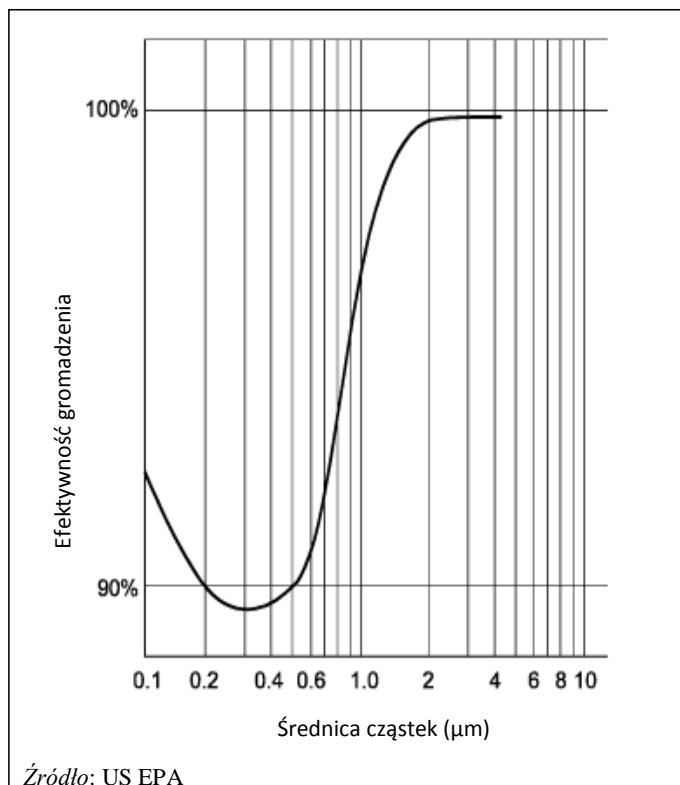
Opis

W skrubingu mokrym pył jest usuwany przez splukiwanie przeciwprądowe cieczą, zwykle wodą. Substancje stałe są usuwane w postaci szlamu. Skrubery Venturiego i krzyżowe to proste rodzaje skrubierów mokrych. Elektrodynamiczna płuczka Venturiego (EDV) redukuje emisję pyłów do 5 mg/Nm^3 . Technika ta łączy systemy Venturiego z elektrostatyczną separacją pyłów (elektrofiltrem). EDV są stosowane do oczyszczania gazu odlotowego z instalacji spalania i spopielania. Informacje szczegółowe są dostępne w WI BREF [81, COM 2006].

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Krzywą hipotetyczną (US EPA) obrazującą wielkość cząstek i efektywność zbierania w skrubierach mokrych przedstawiono na Rys. 4.51. Skrubery mokre redukują od 85 do 95% PM i osiągają stężenia

$<30 - 60 \text{ mg/Nm}^3$. Oprócz usuwania substancji stałych, skrubery mokre jednocześnie chłodzą gaz i neutralizują związki korozyjne. Wydajność gromadzenia można zwiększyć za pomocą wież z wypełnieniem lub wież półkowych kosztem większych spadków ciśnienia.



Rys. 4.51: Efektywność gromadzenia skrubera mokrego

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Oddziaływanie na środowisko można zmniejszyć najskuteczniej, jeżeli dla zgromadzonych pyłów stałych znajdzie się zastosowanie. Gromadzenie pyłów to zwykle zamiana problemu z emisji do powietrza na problem odpadów. Należy uwzględnić też wzajemne powiązania związane z wodami. Skrubery do usuwania pyłów mogą też skutecznie redukować SO_2 . Skrubing mokry wymaga energii do pompowania oraz wody i zasad.

Dane operacyjne

Sprzęt do gromadzenia odpadów jest zwykle prosty w obsłudze i w pełni automatyczny.

Zastosowanie

Wieże opryskowe charakteryzują się niskimi spadkami ciśnienia, ale nie są odpowiednie do usuwania cząstek poniżej $10 \mu\text{m}$. W piecach spalania szlamu zainstalowano skrubery Venturiego i płuczki ze złożem nieruchomym.

Ekonomika

Koszty eksploatacji rzędu $0,5 - 10 \text{ EUR} / 1000 \text{ Nm}^3$ oczyszczonego gazu odlotowego.

Podstawa wdrożenia

Gazy procesowe wymagają czyszczenia w celu zapobiegnięcia zanieczyszczeniu katalizatorów lub produktów oraz uniknięcia zniszczenia sprzętu, np. sprężarek. Substancje toksyczne i inne substancje niebezpieczne (np. frakcję drobną koksu i katalizatora zawierającą metale ciężkie) należy usunąć, aby zachować zgodność z regulacjami dotyczącymi zanieczyszczeń powietrza i wymogami higienicznymi.

Przykładowe zakłady

Skrubery znajdują się w niektórych jednostkach FCC.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.5 Inne techniki mokre**Opis**

Płuczki wirowe łączą zasadę działania cyklonu z intensywnym kontaktem z wodą, np. płuczka Venturiego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Emisja pyłów zredukowana do 50 mg/Nm³ i niższych, w przypadku użycia bardzo dużych ilości wody, np. w absorbencie stosowanym w systemie scrubingu dwustopniowego.

Dane operacyjne

Sprzęt do gromadzenia odpadów jest zwykle prosty w obsłudze i w pełni automatyczny.

Płuczki Venturiego wymagają pracy pod odpowiednim ciśnieniem i przy pełnym wysyceniu fazy gazowej wodą w celu redukcji emisji pyłów. Przy usuwaniu SO₂ niezbędny jest skrubing z sodą kaustyczną lub wapnem o pH ± 6.

Zastosowanie

Kolumny płuczające lub absorbery ze złożem stałym są stosowane w różnych procesach.

Podstawa wdrożenia

Gazy procesowe wymagają czyszczenia w celu zapobiegnięcia zanieczyszczeniu katalizatorów lub produktów oraz uniknięcia zniszczenia sprzętu, np. sprężarek. Substancje toksyczne i inne substancje niebezpieczne (np. frakcję drobną koksu i katalizatora zawierającą metale ciężkie) należy usunąć, aby zachować zgodność z regulacjami dotyczącymi zanieczyszczeń powietrza i wymogami higienicznymi.

Przykładowe zakłady

Płuczki Venturiego są najczęściej stosowane do usuwania różnych pyłów, związków kwasowych (HCl i HF) z instalacji koksowania i spielania.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999]

4.23.4.6 Kombinacja technik redukcji PM

W wielu przypadkach stosowana jest kombinacja technik, np. cyklon/ESP, ESP/Venturi/kolumna płuczająca, lub cyklon/Venturi/absorber, co prowadzi do eliminacji pyłów w 99%.

4.23.5 Techniki odzysku siarki i redukcji ilości SO₂

Siarka to nieodłączny element ropy naftowej. Część siarki opuszcza rafinerię w produktach, część jest emitowana do powietrza (co zostało opisane we wszystkich procesach), a część jest odzyskiwana w niektórych procesach (dodatkowe informacje o podziale zasobów siarki w rafinerii można znaleźć w Sekcji 1.4.1). Siarka jest problemem dla środowiska, którego nie można rozwiązać w sposób zintegrowany, jeżeli nie uwzględni się siarki związanej w produktach. Innymi słowy, obniżanie emisji z rafinerii może spowodować produkcję paliw (produktów), które potem mogą być spalane w sposób nieefektywny energetycznie, obniżając działania na rzecz środowiska podejmowane w rafineriach. Kwestia ta jest podnoszona w innych przepisach europejskich i krajowych.

Z uwagi na kwestię integracji, właściwe zarządzanie siarką powinno uwzględniać też inne tematy nieujęte w zakresie niniejszego dokumentu. Przykładowo, globalna ocena oddziaływania emisji dwutlenku siarki na środowisko powinna uwzględniać następujące elementy:

- Emisja do powietrza z procesów generujących SO_x (piece, kotły, FCC, itp.). Kwestie te zostały ujęte w tym dokumencie w każdej Sekcji dotyczącej procesów.
- Emisje do powietrza z jednostek odzysku siarki lub gazów zawierających siarkę w postaci H_2S przed spalaniem. Taka siarka jest normalnie odzyskiwana, co pokazuje Sekcja 4.23.5.2.
- Emisje do powietrza z siarki zawartej w produktach, do których stosują się bardziej restrykcyjne specyfikacje, np. benzyny, oleje gazowe, itp. Emisje te nie zostały tu ujęte, ponieważ nie wchodzi w zakres legislacji IED, ale powinny stanowić element podejścia zintegrowanego.
- Emisje do powietrza z produktów o mniej restrykcyjnych specyfikacjach (bunkry, koks, ciężkie oleje paliwowe). Standardowo produkty te (pozostałości ciężkie) zawierają duże ilości siarki. Jeśli są stosowane w sposób niewłaściwy ze środowiskowego punktu widzenia, emisje mogą spowodować nieskuteczność podejścia zintegrowanego do redukcji emisji siarki w sektorze rafineryjnym. Innym zagrożeniem dla podejścia zintegrowanego jest eksport produktów do krajów o mniej restrykcyjnej kontroli środowiskowej.
- Siarka zawarta w produktach innych niż paliwa, np. asfaltach lub smarach nie jest zwykle postrzegana jako problem.

W celu redukcji emisji SO_2 na poziomie rafinerii, operator musi wdrożyć strategię globalną i podjąć następujące rodzaje działań (wszystkie lub ich część):

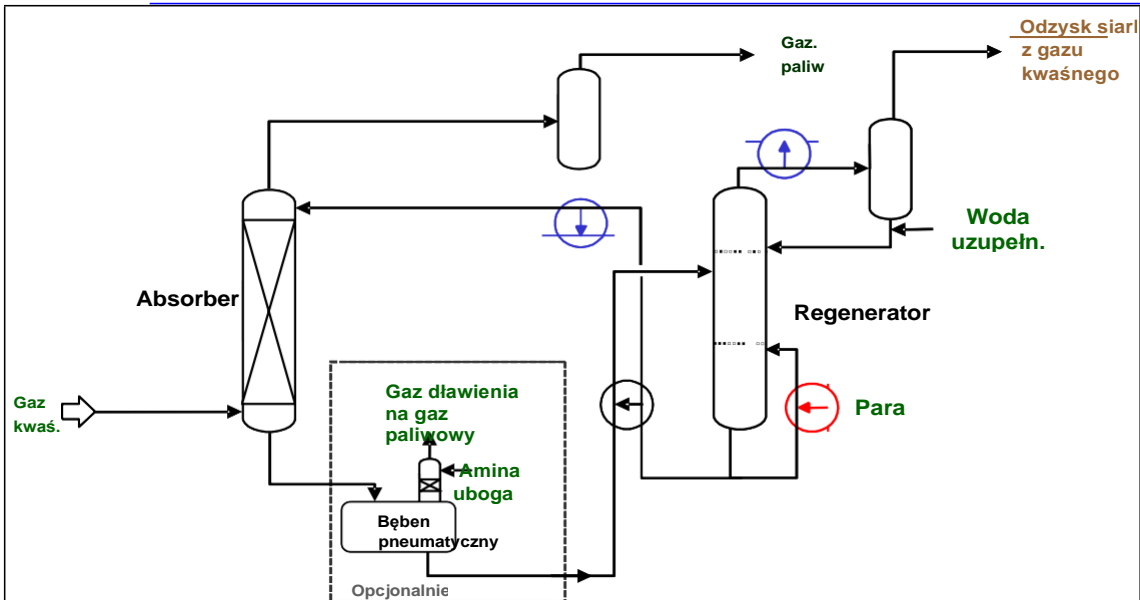
- wybór paliw i surowców o niskiej zawartości siarki, w tym:
 - zwiększenie użycia gazu bezsiarkowego lub niskosiarkowego (LPG, gazu ziemnego, itp.): patrz Sekcja 4.10, Systemy energetyczne;
 - stosowanie ropy niskosiarkowej (Sekcje 4.10);
- zwiększenie efektywności różnych technik redukcji, w tym:
 - SRU (patrz Sekcja 4.23.5.2);
 - odsiarczanie gazu paliwowego (redukcja H_2S aminami - patrz Sekcja 4.23.5.1) lub inne techniki dla FGD (patrz Sekcja 4.23.5.4 i Sekcje 4.5.6, Jednostki FCC oraz 4.10.6, System energetyczny), gazyfikacja (patrz Sekcja 4.10) lub uwodornianie (patrz Sekcja 4.13.1).

W tej Sekcji uwzględniono jedynie procesy dotyczące odzysku siarki. Patrz także Sekcja 4.23.8 w celu uzyskania informacji o technice skojarzonej SNO_x .

4.23.5.1 Oczyszczanie aminami

Opis

Przed odzyskiem siarki pierwiastkowej w SRU, gazy paliwowe (głównie meta i etan) wymagają separacji od siarkowodoru. Proces ten odbywa się zwykle przez rozpuszczenie siarkowodoru w rozpuszczalniku chemicznym (absorpcja). Najczęściej używane są aminy. Absorbenty suche, takie jak sita molekularne, węgiel aktywny, gąbki żelazna i tlenek cynku do inne rozwiązania. W procesach z rozpuszczalnikiem aminowym, rozpuszczalnik jest wpompowywany do wieży absorpcyjnej, gdzie wchodzi w kontakt z gazami, a siarkowodor jest rozpuszczany w roztworze. Gazy paliwowe są usuwane i wykorzystywane jako paliwo w piecach procesowych lub innych operacjach. Roztwór amin i siarkowodoru jest następnie podgrzewany i poddawany strippingowi parowemu w celu usunięcia siarkowodoru w postaci gazowej. Rys. 4.52 przedstawia uproszczony schemat procesu w jednostce oczyszczania aminami.



Rys. 4.52: Uproszczony schemat procesu w jednostce oczyszczania aminami

Analiza on-line zawartości H_2S w RFG opuszczającą absorber jest przekazywana do systemu kontroli procesu w celu zoptymalizowania pracy absorbera.

Główne stosowane rozpuszczalniki to MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), DGA (diglikoloamina), DIPA (diizopropanolamina), MDEA (metylodietanolamina) oraz szereg zastrzeżonych preparatów zawierających mieszanki amin z różnymi dodatkami. Przy wyborze rodzaju amin należy uwzględnić selektywność w zakresie H_2S i CO_2 .

- MEA jest powszechnie stosowana, jest niedroga i wysoce reaktywna. Jest jednak nieodwracalnie rozkładana przez takie zanieczyszczenia jak COS, CS_2 i O_2 , i dlatego nie jest zalecana w obecności gazów z jednostek krakingu.
- DEA jest droższa od MEA, ale odporna na rozkład przez COS i CS_2 i także powszechnie stosowana.
- DGA jest także odporna na rozkład przez COS i CS_2 , ale jest droższa od DEA i charakteryzuje się niekorzystną, wysoką rozpuszczalnością węglowodorów w roztworze.
- DIPA, stosowana w procesie ADIP, jest licencjonowana przez Shell. Może być stosowana do selektywnego usuwania H_2S w obecności CO_2 i skutecznie usuwa COS i CS_2 .
- MDEA jest obecnie najczęściej stosowana. Ma podobną charakterystykę do DIPA, tj. ma wysoką selektywność względem H_2S , ale nie CO_2 . Ponieważ MDEA jest stosowana w rozcieńczeniu 40 – 50 % (aktywna MDEA) w wodzie, jest energooszczędna. Z uwagi na niską selektywność względem absorpcji CO_2 , DIPA i MDEA są bardzo przydatne w absorberach aminowych gazów resztkowych w jednostce Clausa z uwagi na brak recyklingu CO_2 w tej jednostce. MDEA stosuje się jako pojedynczy rozpuszczalnik lub w zastrzeżonych mieszankach.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Siarkę usuwa się z licznych strumieni gazów odlotowych z procesów rafineryjnych (gaz kwaśny lub kwasowy) w celu zachowania zgodności z wartościami granicznymi emisji SO_x określonymi w mających zastosowanie regulacjach i odzyskania siarki pierwiastkowej do sprzedaży. Jednostka oczyszczania aminami wytwarza 2 strumienie siarki do dalszego użytku/przetwarzania w jednostkach dolnych:

- strumień gazu oczyszczanego z resztkową zawartością H_2S w przedziale określonym w Tabeli 4.80; oraz

- Strumień skoncentrowanego H₂S/gazu kwaśnego, kierowany do jednostki SRU w celu odzysku siarki (omówiony w Sekcji 4.23.5.2).

Tabela 4.80: Stężenie resztkowe H₂S uzyskiwane w RFG

Typowe ciśnienie w jednostce skrubingu aminami (bar bezw.)	Stężenie resztkowe H ₂ S (mg/Nm ³)
3,5	20 – 220
20	4 – 40
50	2 – 15

Źródło: Raport CONCAWE 4/09. Średnie dzienne.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne powiązania podsumowano w Tabeli 4.81. Należy uwzględnić zużycie energii (patrz powyżej).

Tabela 4.81: Przegląd wzajemnych powiązań w odniesieniu do wybranych aspektów oczyszczania aminami

	Źródło	Przepływ	Skład	Uwagi
Odcieki: wydmuchiwanie amin	Regenerator amin	10 – 50 t/r dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r	Rozkład amin do 50 % w wodzie	Aby nie zaburzać pracy oczyszczalni biologicznej i spełnić wymogi dla zrzutu ścieków w zakresie N-Kj, można zastosować zbiornik magazynujący lub planowanie produkcji do kontroli bardzo małych przepływów do oczyszczalni. Mikrobiologia oczyszczalni wymaga aklimatyzacji do rozkładu biologicznego amin - MDEA kilku dni, krócej dla MEA.
Odpad 1:	Filtr aminowy usuwający pozostałości	Zależny od zakładu	Osady FeS i soli	Usuwane przez jednostkę modułową instalowaną przez wykwalifikowanego wykonawcę (zwykle dostawcę filtra)
Odpad 2:	Nasycony węgiel aktywny z jednostki modułowej	Zależny od zakładu	Produkty rozkładu, pozostałości ciężkie i emulsje aminowe	Wypełnienie z nasyconego węgla aktywnego wymiana cyklicznej wymiany i utylizacji lub regeneracji.

Dane operacyjne

Wykorzystanie amin selektywnych można rozważyć, np. dla strumieni zawierających dwutlenek węgla. Należy podjąć środki w celu minimalizacji ilości węglowodorów wprowadzanych do SRU; działanie bębnowo-pneumatycznych regeneratorów wymaga kontroli w celu zapobiegnięcia akumulacji węglowodorów oraz nagłego ich uwalniania z regeneratora aminowego, co może doprowadzić do awaryjnego wyłączenia SRU.

Zużycie mediów na tonę usuniętego H₂S w jednostce oczyszczania aminami wynosi ok.:

Energia (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT = 10 °C)
70 – 80	1 500 – 3 000	25 – 35

Zwykle wymagane jest uzupełnienie świeżego rozpuszczalnika rzędu 10 – 50 t/r w celu utrzymania działania rozpuszczalnika (dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r).

Roztwory amin należy wykorzystywać ponownie, gdy tylko jest to możliwe, i jeśli konieczne, odpowiednio oczyszczać przed utylizacją. Recykling roztworów MEA: sole korozyjne, których stężenie rośnie podczas recyklingu, można usunąć za pomocą wymiany jonowej lub regeneracji termicznej. Niektóre roztwory zastrzeżone są biodegradowalne w odpowiednich warunkach.

Należy pamiętać, że procesy aminowe są wystarczająco wydajne, aby umożliwić prace konserwacyjne i pracę w warunkach awarii. Wydajność tą można uzyskać za pomocą sprzętu redundancyjnego, lub też poprzez zastosowanie dzielenia ładunku, awaryjnych skrubców aminowych lub systemów wieloskrubcowych.

Zastosowanie

Strumienie gazów odlotowych z instalacji koksowania, krakingu katalitycznego, uwodorniania i obróbki wodorem mogą zawierać wysokie stężenia siarkowodoru wymieszanego z lekkimi RFG. W takich przypadkach niezbędne jest dodatkowe oczyszczanie, np. w konwerterze COS, w celu zapewnienia odpowiedniego usunięcia siarki z gazów odlotowych z jednostek koksowania (patrz Sekcja 4.7.8.4). Ważne jest zastosowanie awaryjnych skrubców H_2S .

Ekonomika

Koszty modernizacji systemu oczyszczania aminami w rafinerii (2%) w celu uzyskania 0,01 – 0,02 % v/v H_2S w paliwie gazowym wynoszą ok. 3,75 – 4,5 mln EUR. Koszt ten jest kosztem granicznym opartym o 1998 cen i zawiera koszty sprzętu, opłat licencyjnych, podbudowy, konstrukcji, przyłączy do istniejących instalacji i odbioru. Kwota ta jest kwotą szacunkową. Na koszty mogą mieć znaczny wpływ czynniki zależne od zakładu, np. konfiguracja, dostępna przestrzeń i niezbędne modyfikacje. W niektórych przypadkach, czynniki te mogą zwiększyć koszty aż o 50 %.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zawartości siarki w gazach odlotowych.

Przykładowe zakłady

Technika stosowana powszechnie na całym świecie.

Literatura źródłowa

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [182, Ecker 1999], [207, TWG 2001].

4.23.5.2 Jednostki odzysku siarki (SRU)

Strumienie gazu bogate w H_2S z jednostek oczyszczania aminami (patrz Sekcja 4.23.5.1) i stripperów wody kwaśnej (patrz Sekcja 4.24.2) są oczyszczane w jednostce odzysku siarki (SRU), najczęściej składającej się z procesu Clausa usuwającego duże ilości siarki oraz jednostki oczyszczania gazu resztkowego (TGTU) w celu usunięcia pozostałego H_2S . Inne związki wchodzące do SRU obejmują NH_3 , CO_2 i w mniejszym zakresie różne węglowodory.

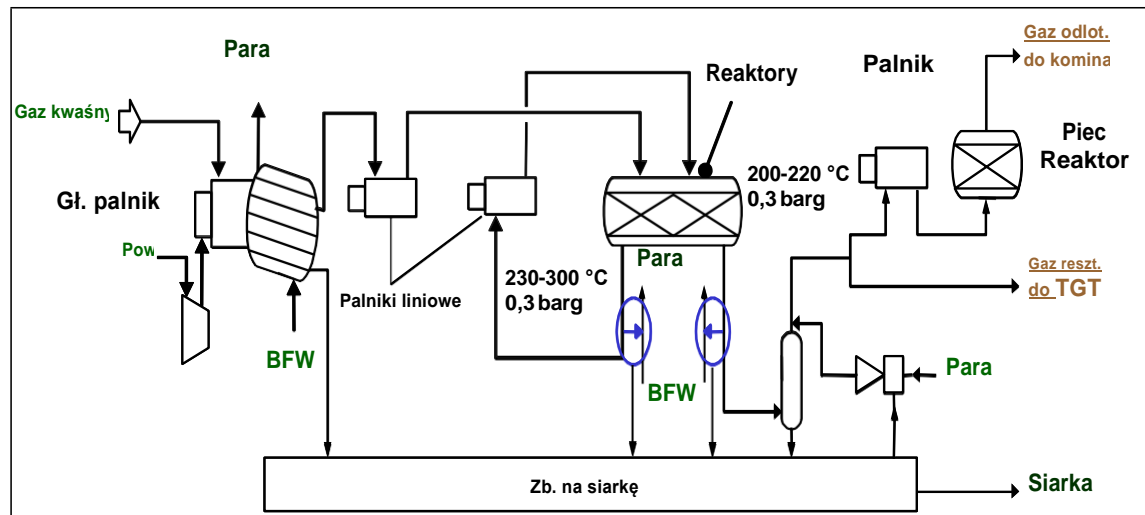
4.23.5.2.1 Większa wydajność procesu Clausa

Opis

Proces Clausa składa się z częściowego spalania gazu bogatego w siarkowodor (o 1/3 objętości stechiometrycznej powietrza) i reakcji powstałego dwutlenku siarki i niespalonego siarkowodoru w obecności katalizatora glinowego w celu wytworzenia siarki pierwiastkowej. Jak pokazano na Rys. 4.53, jednostka Clausa składa się z pieca reakcji oraz serii konwenterów i kondensatorów, gdzie:

- w reaktorze pierwotnym ma miejsce częściowe spalanie oraz część tworzenia się siarki ($2\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$);
- w różnych konwerterach katalitycznych zachodzi główna reakcja Clausa wytwarzająca siarkę ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$);
- ciekła siarka pierwiastkowa jest gromadzona z kondensatorów we wspólnym zbiorniku, jak pokazano na Rys. 4.53.

Efektym ubocznym reakcji jest produkcja siarczku karbonylu (COS) oraz disiarczku węgla (CS_2), problematycznych dla działania instalacji Clausa z uwagi na trudność konwersji do siarki pierwiastkowej i dwutlenku węgla.



Rys. 4.53: Uproszczony schemat procesu w jednostce odzysku siarki (proces Clausa)

Ogólną wydajność instalacji Clausa można zwiększyć za pomocą technologii wzbogacania tlenu (np. procesu OxyClaus). Nie ma to jednak żadnego wpływu na efektywność odzysku siarki w instalacji Clausa. Zastosowanie tego procesu może zwiększyć wydajność jednostki do 200% w istniejących jednostkach odzysku siarki Clausa, lub stanowić opcję bardziej ekonomicznego projektu nowych jednostek Clausa.

Przedstawione poniżej techniki mogą być stosowane i wdrażane do istniejących SRU w celu zwiększenia efektywności procesu Clausa.

- Usprawniony system palników i lepsze warunki spalania w celu uzyskania minimalnej temperatury 1 350 °C, pozwalającej na lepszą destrukcję amoniaku i merkaptanów w komorze spalania oraz redukcję zatykania się złoża katalizatora w jednostce Clausa przez sole amonu [Kwestionariusz n° 31].
- Proces z wysokowydajnymi katalizatorami (np. Selectox), stosowane w połączeniu z pierwszym etapem jednostki Clausa i zwiększające utlenianie H_2S do SO_2 bez płomienia, co pozwala na znaczny wzrost efektywności odzysku siarki.
- Automatyczna kontrola doprowadzania powietrza do pieca reakcji Clausa optymalizuje odzysk siarki.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

SRU jest charakteryzowana przez efektywność odzysku siarki, obliczoną jako frakcję siarki we wsadzie odzyskiwaną w ciekłym strumieniu siarki kierowanym do zbiorników gromadzenia siarki. Frakcja ta zawiera nierozpuszczony H_2S (zwykle 200 – 500 ppm w/w) wymagający usunięcia z siarki ciekłej na późniejszym etapie procesu (patrz Sekcja 4.23.5.2.4 dotycząca odgazowania siarki).

Efektywność odzysku siarki w SRU zależy ściśle od liczby reaktorów Clausa działających w łańcuchu jednostek odzysku siarki, jak pokazano w Tabeli 4.82.

Tabela 4.82: Efektywność odzysku siarki w SRU z procesem Clausa w rafineriach w Europie

Liczba reaktorów Clausa	Liczba zbiorów danych	Efektywność odzysku siarki (% przekształconego H ₂ S)		
		Obserwowany przedział	Mediana	Standard
1	n.d.	n.d.	n.d.	90
2	87	92,4 – 97,8	96,1	95 – 96,5
3	27	96,0 – 98,4	97,0	96,5 – 98

Zródła: [36, CONCAWE n°4/09 2009]

Nowe lub ostatnio zmodernizowane jednostki składają się z instalacji trzy- lub czterostopniowych (w tym SuperClaus), co oznacza, że posiadają 3 – 4 zestawy konwerterów i kondensatorów.

Ponadto, nowoczesne katalizatory utleniające (np. Selectox lub Criterion – te rodzaje są odpowiednie do aktywacji reakcji Clausa) stosowane w rafineriach północnoamerykańskich znacznie zwiększają efektywność [25, Pham i wsp. 2009], w tym:

- z 90 do 97 %; na pierwszym etapie jednostki Clausa;
- z 96 – 97 % do 99,8 – 99,9 %; dla pełnej trzystopniowej jednostki Clausa z jednostką oczyszczania gazu reszkowego redukującego związki siarki do H₂S i odzyskujący go za pomocą oczyszczania aminami. [261, Criterion 2006].

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Redukcja SO₂ prowadzi do wzrostu emisji CO₂. Przykładowo, dla instalacji Clausa o wydajności 100 t/d t, zastosowanie 3 reaktorów prowadzi do emisji 4,8 t siarki dziennie i generuje 8,5 t CO₂ dziennie. Tabela 4.83 przedstawia wielkości szacunkowe przyrostowej emisji CO₂ związanej z marginalną, przyrostową redukcją SO₂ uzyskiwaną dla różnych konfiguracji SRU+TG TU. Zakłada się, że para niskociśnieniowa wytworzona w SRU może zostać w pełni wykorzystana jako energia na potrzeby TG TU z oczyszczaniem aminami, co nie odzwierciedla jednak zużycia rzeczywistego.

Tabela 4.83: Przyrostowe emisje CO₂ dla głównych kategorii technik SRU+TG TU

Technologia SRU	Przyrostowe t CO ₂ na przyrostowe t zredukowanego SO ₂ (w porównaniu do 2-stopniowego Clausa ⁽¹⁾)
2-stopniowy Claus + 3-stopniowy Claus	0,25
2-stopniowy Claus + SuperClaus	0,25
2-stopniowy Claus + Utlenianie katalityczne	0,31
2-stopniowy Claus + TG CU pon. temp. rosy	0,55
2-stopniowy Claus + TG CU z ocz. aminami	0,75

⁽¹⁾ Dla SRU o wydajności 100 t/d zasilanej w 80 % gazem kwaśnym (95 % H₂S) i w 20 % gazem ze strippera wody kwaśnej (56 % H₂S, 43 % NH₃).

Dane operacyjne

- Kontrola proporcji wsadu/powietrza, temperatury pieca, reaktorów i kondensatorów oraz dobre odparowywanie siarki ciekłej, zwłaszcza z końcowego strumienia gazu odlotowego z kondensatora to parametry istotne dla uzyskania maksymalnego odzysku siarki. Dobra kontrola i dostępność mają kluczowe znaczenie dla techniki w kontekście realizacji założonych celów. Zastosowanie nowoczesnych systemów kontroli i monitoringu może zostać uznane za istotną technikę.

Stosowanie analizatora gazu resztkowego połączonego z systemem kontroli procesu (kontrola zwrotna) ułatwi optymalną konwersję we wszystkich warunkach eksploatacji instalacji, w tym zmian w przepustowości siarki.

- Aby uzyskać wystarczającą wydajność konfiguracji SRU dla H₂S podawanego do jednostki, należy wykorzystywać możliwie najkwaśniejszą ropę. Podwojenie wydajności SRU jest istotne przy dążeniu do uzyskania niskich emisji siarki. Wydajność powinna być wystarczająco duża, aby umożliwić konserwację co 2 lata bez zwiększania emisji siarki.
- Uzyskanie wskaźników wykorzystania zbliżonych do 100% pokazuje, jak efektywnie może działać jednostka. Wskaźniki wydajności muszą obejmować wpływ przeglądów generalnych.
- Stosowanie wydajnych pieców w strefie spalania i utrzymanie efektywnej temperatury pieca i systemów kontroli tlenu w przypadkach, gdy źródłem wsadu są gazy odlotowe ze strippera wody kwaśnej jest istotne z uwagi na fakt, że proces musi uwzględniać destrukcję amoniaku. Zwiększenie ilości amoniaku może prowadzić do osadzania się i blokowania złóż katalizatora przez sole amonu (np. węglany/siarczany). SRU należy monitorować w celu zapobiegnięcia temu procesowi.

Standardowe emisje i zużycie mediów dla SRU o przepustowości 20 000 t/r przedstawiono w Tabeli 4.84 i Tabeli 4.85.

Tabela 4.84: Standardowe emisje z SRU o przepustowości 20 000 t/r

Rodzaj	Źródło	Przepływ	Skład min/maks	Uwagi
Emisje do powietrza: CO ₂ SO ₂ NO _x	Gaz odlotowy z pieca spalania	0,2 % całkowitego H ₂ S doprowadzanego do SRU	SO ₂ : 1 500 mg/Nm ³ W obecności NH ₃ , zachodzi niekatalityczna DeNO _x	Ilość uwalnianego SO ₂ zależy od całkowitej produkcji siarki i ogólnego odzysku lub konwersji siarki
Ścieki ciekłe:	Gaz odlotowy ze zbiornika separacyjnego na wodę z jedn. SWS	0,02 m ³ /h	H ₂ S: 50 mg/l; Fenol: 100 mg/l; NH ₃ : 2 000 mg/l	Oczyszczane w jedn. SWS
Odpady stałe:	Zużyty katalizator z SRU	Zależny od zakładu	Głównie Al ₂ O ₃ , w zależności od składu katalizatora	

Tabela 4.85: Standardowe zużycie mediów

Paliwo (MJ/t)	Energia (kWh/t)	Wytworzona para (kg/t)	Woda chłodząca (m ³ /t, ΔT=10 °C)
1 000 – 1 600	60 – 75	1 500 – 2 000	0 – 20

W niektórych przypadkach SRU wymaga dodatkowego płomienia do współspalania gazu ziemnego lub paliwowego przy tak niskich stężeniach H₂S, że uzyskanie stabilnego płomienia jest niemożliwe.

Zastosowanie

Technika o pełnym spalaniu. Technologie wzbogacania tlenu (np. proces OxyClaus) zwiększa elastyczność instalacji, pozwalając na oczyszczanie gazów wsadowych dla szerokiego przedziału zawartości H₂S rzędu 20 – 100 % v/v. Okresowo wyższe, niższe lub zmienne ilości siarkowodoru są kontrolowane przez automatyczną zmianę powietrza na tlen i odwrotnie. Można przetwarzać też wyższe ilości węglowodorów i prawie całkowicie spalić amoniak zawarty w gazach odlotowych ze strippera wody kwaśnej, o ile temperatura w piecu reakcji przekracza 1 350 °C, zapewniono odpowiedni czas rezydencji, a palnik ma odpowiednią konstrukcję.

Ekonomika

Tabela 4.86: Przykłady kosztów dla dwóch typowych projektów modernizacji istniejących dwustopniowych jednostek SRU 100 t/d

Projekt modernizacji	Przepustowość	Szacunkowy koszt inwestycji (mln EUR)	Szacunkowe koszty eksploatacji (mln EUR)
Modernizacja SRU o wzbogacanie O ₂ w celu zwiększenia przepustowości z 100 t/d do 170 t/d ⁽¹⁾	100 t/d	2,1 – 5,3	1,6 (zużycie tlenu)
Dodanie 3-stopniowego reaktora Clausa ⁽²⁾	100 t/d	2,0 – 3,0	0,1

(1) Koszt ten jest kosztem granicznym opartym o ceny z roku 1998 i zawiera koszty sprzętu, opłat licencyjnych, podbudowy, konstrukcji, przyłączy do istniejących instalacji i odbioru. Kwota ta jest kwotą szacunkową. Na koszty mogą mieć znaczny wpływ czynniki zależne od zakładu, np. konfiguracja, dostępna przestrzeń i niezbędne modyfikacje. W niektórych przypadkach czynniki te mogą zwiększyć koszty aż o 50 %.

(2) Wydajność procesu: 30 000 t/r produkcji siarki. Objętość oczyszczanego gazu: 60 mln m³/r. Początkowe stężenie zanieczyszczeń: 34 000 mg SO₂/m³ (1,2 % masy molowej lub 2,3 % w/w, pozostała część uznana za powietrze) – ceny z 1998 r.

Patrz również Tabela 4.94 w celu uzyskania dodatkowych informacji o kosztach SRU.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji siarki.

Przykładowe zakłady

Na rynku funkcjonuje ponad 5 licencjodawców. Proces Clausa jest powszechnie stosowany w sektorze rafineryjnym. 2-stopniowy proces Clausa jest najczęściej spotykany w Europie. Na całym świecie działa ponad 35 systemów ze wzbogaconym tlenem (OxyClaus) (4 – 270 t/d).

Literatura źródłowa

[25, Pham i wsp. 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [201, Manduzio 2000], [261, Criterion 2006].

4.23.5.2.2 Jednostki oczyszczania gazu resztkowego (TGTU)

Opis

Obecne metody usuwania siarki ze strumieni gazu zawierającego siarkowodor to połączenie dwóch procesów: Clausa (patrz Sekcja 4.24.5.2.1) i oczyszczaniem gazu resztkowego (TGTU). Ponieważ proces Clausa usuwa jedynie ok. 94 – 96 % (2-stopniowy) lub 96 – 98 % (3-stopniowy) siarkowodoru ze strumienia gazu, procesy TGTU są stosowane do dalszego odzysku siarki.

Na potrzeby zwiększenia odzysku związków siarki z gazu ziemnego lub źródeł rafineryjnych opracowano wiele procesów dla TGTU. Najczęstsze procesy TGTU (patrz Rys. 3.36 w Sekcji 3.23.2) można podzielić na następujące 4 kategorie wg zastosowanych zasad:

- bezpośrednio utlenianie do siarki,
- kontynuacja reakcji Clausa,
- redukcja do H₂S i odzysk siarki z tego H₂S,
- utlenianie do SO₂ i odzysk siarki z tego SO₂.

4.23.5.2.2.4 Bezpośrednie utlenianie do siarki

W tych procesach, głównym elementem jest katalizator stały, w szczególności:

- **PROClaus**, co oznacza Parson RedO_x Claus. Jest to proces z katalizatorem suchym składający się z 3 dodatkowych etapów (jednym redukcji i dwóch utleniania). W pierwszym etapie, wysoce selektywny katalizator opracowany przez US Lawrence Berkeley National Laboratory jest stosowany do redukcji SO₂ do siarki pierwiastkowej. W drugim etapie, pozostały H₂S jest następnie utleniany do siarki pierwiastkowej w obecności innego wysoce selektywnego katalizatora. Pozostałości są wysyłane do jednostki utleniania termicznego.
- Proces **SUPERCLAUS** jest o wiele częściej stosowany w tej kategorii. Opiera się na 2 zasadach: i) działaniu instalacji Clausa z nadmiarowym H₂S w celu maksymalnego zmniejszenia zawartości SO₂ w gazie resztkowym z instalacji i uproszczenie oraz zwiększenie elastyczności wskaźnika ilości powietrza, oraz ii) selektywnym utlenianiu pozostałego H₂S w gazie resztkowym z instalacji Clausa przez katalizator, który efektywnie konwertuje pozostały H₂S w obecności pary wodnej i nadmiarowego tlenu wyłącznie do siarki pierwiastkowej. Reakcja ta ma miejsce w konwerterze (reaktorze utleniania), zainstalowanym poniżej 2 lub 3 reaktorów w tradycyjnej jednostce Clausa. Stosuje się katalizator glinowy pokryty warstwą tlenku żelaza i chromu.

4.23.5.2.2.4 Kontynuacja reakcji Clausa

Procesy te działają w oparciu o złożę standardowego katalizatora Clausa lub nietlote rozpuszczalniki organiczne w warunkach poniżej punktu rosy w fazie ciekłej, w tym:

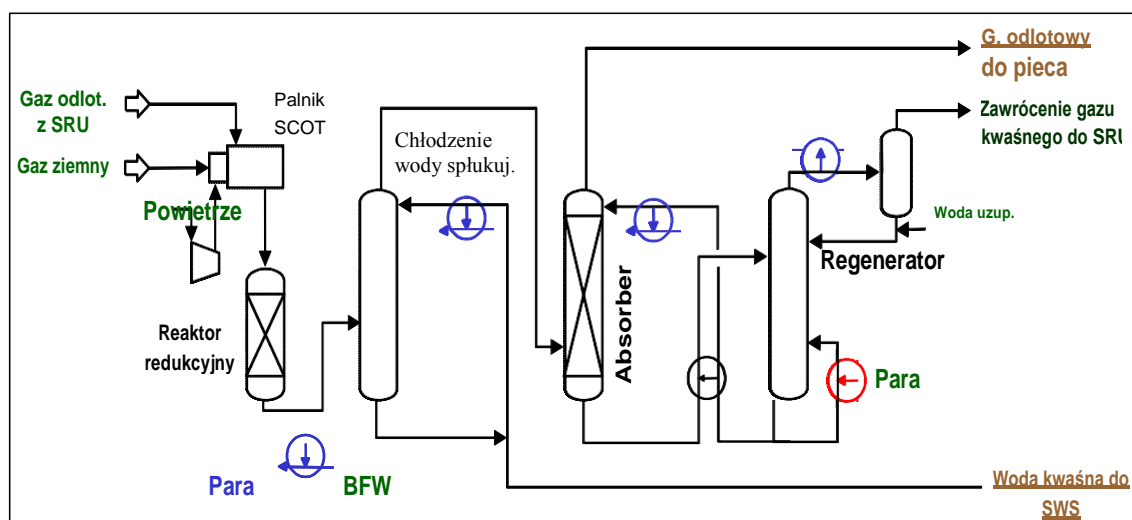
- Proces **CBA** (absorpcja przez złożę na zimno) jest bardzo podobny do procesu Sulfreen, za wyjątkiem tego, że w procesie CBA stosuje się gorący strumień procesowy stanowiący element procesu Clausa w celu ukończenia regeneracji złoża katalizatora z ładunkiem siarki. Gorący strumień procesowy stanowi część odcieków z pierwszego reaktora Clausa. Dostępnych jest kilka konfiguracji, w zależności od liczby konwerterów Clausa.
- **CLAUSPOL** jest procesem, w którym gaz resztkowy wchodzi w kontakt z rozpuszczalnikiem (glikol polietylenowy), a reakcja H₂S i SO₂ jest katalizowana przez nierozpuszczony katalizator (sól sodowa kwasu nieorganicznego, np. salicylan sodu), będący rozpuszczalnikiem dla H₂S i SO₂, ale nie dla siarki ciekłej. Reakcja Clausa może zachodzić zatem w niskich temperaturach (120 °C), a materiał jest przenoszony dalej, ponieważ wytworzona siarka jest usuwana ze środowiska reakcji, ponieważ nie jest rozpuszczalna, a następnie separowana.
- Proces **SULFREEN** jest procesem absorpcji wykorzystującym złożę suche, poniżej punktu rosy, opartym o rozszerzenie reakcji Clausa, tj. utlenienia katalitycznego H₂S do S. Składa się z 2 (czasem 3 dla większych przepustowości) reaktorów Sulfreen ustawionych szeregowo z reaktorami Clausa. Jako katalizator stosowany jest glin aktywny. Siarka z gorącego strumienia regeneracji jest skraplana w dedykowanym kondensatorze. Stosowanych jest kilka konfiguracji.
 - W **HydroSulfreen** dodawany jest etap konwersji przed pierwszym reaktorem Sulfreen, zapewniający hydrolizę COS i CS₂ do H₂S z udziałem katalizatora Clausa – aktywnego tlenku tytanu w celu skorygowania proporcji H₂S/SO₂. Reakcja Clausa zachodzi w reaktorze HydroSulfreen. Wytwarzana siarka jest skraplana w dedykowanym kondensatorze.
 - Koncepcja **DoxoSulfreen** jest oparta o dwa założenia: jednostki górne uzyskują niewielką nadwyżkę H₂S w porównaniu do ilości niezbędnej do utrzymania proporcji w reakcji Clausa, w związku z tym praktycznie całkowita konwersja SO₂ zachodzi w konwencjonalnym złożu katalizatora Sulfreen; pozostały H₂S jest utleniany bezpośrednio do siarki pierwiastkowej.

- **MAXISULF** jest uproszczonym procesem Sulfreen, zawierającym w podstawowej wersji jednostkę jednostopniową (jeden absorber i jeden regenerator) z otwartym obiegiem regeneracji. Gaz z regeneracji jest wprowadzany do absorbera wraz z gazem resztkowym z jednostki Clausa.

4.23.5.2.2.4 Redukcja do H_2S oraz odzysk siarki z H_2S

Odzysk siarki można przeprowadzić w procesach skrubingu aminami, a następnie zawrócić odzyskaną siarkę do górnej jednostki Clausa, za pomocą następujących procesów:

- Proces **FLEXSORB** został opracowany przez Exxon Mobil jako alternatywa dla oczyszczania aminami MDEA. Opracowano specjalne rozwiązanie stosowane do usuwania H_2S z gazu resztkowego po konwersji związków siarki do H_2S . Pochłonięty H_2S jest zawracany do instalacji Clausa w celu odzysku siarki.
- Proces **HCR** (High Claus Ratio – wysoki współczynnik Clausa) jest zaczerpnięty bezpośrednio ze SCOT i zaprojektowany przez Siirtec Nigi.
- Proces **RAR** (Reduction, absorption, recycle – redukcja, absorpcja, recykling) jest oczyszczaniem redukcyjnym z wykorzystaniem MDEA umożliwiającym wykorzystanie czystej MDEA lub specjalnie sporządzonych roztworów MDEA. Proces ten został opracowany początkowo na potrzeby oczyszczania gazu resztkowego z jednostki Clausa, ale może też być stosowany do innych, bardziej złożonych strumieni gazu zawierających siarkowodor, zbyt rozcieńczonych lub zanieczyszczonych, aby przetwarzać je bezpośrednio w jednostkach Clausa.
- Proces **SCOT** (skrubing H_2S) jest najczęściej stosowanym procesem w tej kategorii. SCOT oznacza oczyszczanie gazu odlotowego z jednostek Clausa Shell (Shell Claus off-gas treatment). Jak pokazano na Rys. 4.54, u podstaw skrubingu H_2S leżą:
 - hydrogenacja i hydroliza wszystkich związków siarki do H_2S , poprzez przepuszczenie ich przez katalizator kobaltowo – molibdenowy w temp. $300\text{ }^\circ\text{C}$ z dodatkiem gazu redukcyjnego;
 - absorpcja H_2S przez roztwór aminowy (aminy generyczne lub specjalistyczne);
 - regeneracja roztworu aminowego i recykling H_2S w przednim piecu reakcji jednostki Clausa.
- Proces **BSR** (Beavon Sulphur Removal – usuwanie siarki metodą Beavona) należy do rodziny procesów, w których w pierwszym etapie związki siarki są katalitycznie (Co/Mo) konwertowane na H_2S w drodze reakcji hydrogenacji/hydrolizy w wysokich temperaturach ($300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$). W drugim etapie H_2S jest usuwany roztworem chemicznym (np. w procesie z aminami) lub innym procesem z gazem resztkowym.



Rys. 4.54: Uproszczony schemat procesu w jednostce oczyszczania gazu odlotowego

Odzysk siarki można realizować z użyciem innych procesów odzysku, w tym:

- Proces **LO-CAT** jest systemem redukcji (redoksu) substancji ciekłych wykorzystującym roztwór żelaza chelatowanego do konwersji H_2S . Absorpcja i regeneracja zachodzi w jednym zbiorniku podzielonym na 2 sekcje: studnię centralną oraz przestrzeń zewnętrzną, do której doprowadzane jest powietrze. Celem studni centralnej jest oddzielenie jonów siarczynów z powietrza w celu zminimalizowania się tworzenia produktów ubocznych (np. tiosiarczanów). Różnice w doprowadzaniu powietrza (a co za tym idzie gęstości) pomiędzy studnią centralną i przestrzenią zewnętrzną umożliwiają obieg roztworu pomiędzy strefami absorpcji i regeneracji bez potrzeby użycia pomp. Ostatni etap systemu jest zwany „jednostką tlenową” i jest stosowany do oczyszczania powietrza zanieczyszczonego H_2S . Wszystkie reakcje zachodzą w tym samym zbiorniku, co zwiększa wytwarzanie produktów ubocznych, ale zmniejsza koszty inwestycyjne.
- Procesy **MODOP** lub **BSR/SELECTOX** wykorzystują utlenianie bezpośrednie po redukcji do H_2S .

4.23.5.2.2.4 Utlenianie do SO_2 i odzysk siarki z SO_2

W kategorii tej wykorzystywane są następujące procesy (informacje szczegółowe, patrz również Sekcja 4.23.5.4, Techniki redukcji dwutlenku siarki):

- Proces **WELLMANA-LORDA**, w którym siarczyn sodu reaguje z SO_2 w gazach odlotowych tworząc disiarczyn sodu. Skoncentrowany roztwór jest zbierany i odparowywany do regeneracji. W etapie regeneracji, disiarczyn sodu rozpada się z użyciem pary, uwalniając siarczyn sodu zwracany następnie do gazów odlotowych.
- Proces **CLINTOX**, w którym związki siarki są spalane w celu ich przekształcenia na SO_2 , absorbowany następnie w rozpuszczalniku fizycznym, oczyszczany w procesie strippingu z rozpuszczalnika i zwracany do instalacji Clausa w celu zastąpienia tlenu w powietrzu i zwiększenia ilości siarki w piecu Clausa.
- Proces **LABSORB**, oparty o cykl absorpcji/regeneracji wykorzystujący roztwór absorbujący zawierający sodę kaustyczną i kwas fosforowy wychwytyjący SO_2 w postaci disiarczynu sodu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Jednostki oczyszczania gazu resztkowego zwiększają ogólny odzysk H_2S i zmniejszają emisję siarki z rafinerii. Przykładowo, jeśli rafineria posiada SRU o przepustowości 100 t/d z dwustopniowym reaktorem Clausa, taka SRU wyemituje ok. 5 t/d (1 750 t/r) siarki i najprawdopodobniej będzie jednym z głównych emitentów SO_2 w zakładzie. Wdrożenie procesu oczyszczania gazu resztkowego w takiej rafinerii powoduje redukcję emisji siarki do 0,5 t/d, co stanowi 90% redukcję emisji siarki z jednostek odzysku i zapobieganie emisji 1 575 t/r SO_2 .

Tabela 4.87 przedstawia zakładaną wielkość odzysku siarki, dodatkowo odzyskaną siarkę i emisję siarki suchej (w postaci SO_2) po spalaniu, dla wybranych rodzajów oczyszczania gazu resztkowego omówionych w niniejszej Sekcji.

Tabela 4.87: Zakładana wydajność SRU dla różnych procesów i konfiguracji TGTU

Dla generycznej SRU o przep. 100 t/d wyposażonej początkowo w 2-stopniową instalację Clausa:	Zakładana efektywność odzysku siarki ⁽¹⁾	Zakładany dodatkowy odzysk siarki ⁽²⁾	Szacowane stężenie SO ₂ po spalaniu (3 % O ₂ - w war. suchych) ⁽³⁾
Dodane procesy:	(%)	t/d	mg/Nm ³
Podst. (2-stopniowy Claus)	95 – 96	-	31 000 – 38 000
+ 3-stopniowy Claus	96 – 98	1,00 – 2,00	16 000 – 31 000
+ 3-stopniowy Claus i Selectox	97	NA	24 000
I. Bezpośrednie utlenianie do siarki			
+ PROClaus	99,5	4,10	4 000
+ SuperClaus	98 – 99,3 ⁽⁴⁾	2,77	5 700 – 16 000
II. Kontynuacja reakcji Clausa/poniżej punktu rosy			
+ CBA	99,3 – 99,4	3,65	5 000 – 5 700
+ Clauspol ⁽⁵⁾	99,5 – 99,9		800 – 4 000
+ Clauspol II ⁽⁶⁾	99 – 99,8	3,75	1 600 – 8 100
+ Sulfreen	99 – 99,2	3,56	6 500 – 8 100
+ 3-stopniowy Claus + Sulfreen	99,2 – 99,5		4 100 – 6 500
+ DoxoSulfreen ⁽⁷⁾	99,8 – 99,9	4,04	800 – 1 600
+ HydroSulfreen ⁽⁸⁾	99,5 – 99,7		2 500 – 4 100
+ Maxisulf	98,5		12 500
+ 3-stopniowy Claus + Maxisulf	99,0 – 99,5		4 000 – 8 100
III. Redukcja do H₂S i odzysk siarki z H₂S			
+ Flexsorb	99,9	4,10	800
+ RAR	99,9	4,10	800
+ SCOT (proces aminowy)	99,5 – 99,95	NA	400 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
+ LO-CAT II ⁽⁹⁾	99,99	4,16	90 ⁽¹⁰⁾
+ Beavon (BSR)	99,5 – 99,9	NA	800 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
IV. Redukcja SO₂			
Techniki skrubingu	99,9		800 ⁽¹⁰⁾
Główne źródła danych o efektywności odzysku siarki: [131, Ballaguet i wsp.2006], [76, Przetwarzanie węglowodorów 2011]			
(1)) Dla całej jednostki oczyszczania (SRU + TGTU).			
(2)) Wyłącznie z etapu TGTU.			
(3) Z użyciem obliczeń z Załącznika 8.6, Dodatek B: stężenie SO ₂ po spalaniu zależy od proporcji gazu paliwowego/kwaśnego (zależne od konfiguracji SRU i parametrów eksploatacji). Przykładowe obliczenia wykonane dla proporcji gazu paliwowego/kwaśnego równej 4 %.			
(4) Wartości od dostawcy. Granica górna jest maksymalną wartością gwarantowaną.			
(5)) Patrz obecna Sekcja, informacje o zastosowaniu.			
(6) Osiągnięcie górnej granicy wymaga hydrolizy COS i CS ₂ do 300 ppmv S w etapie katalitycznym.			
(7)) Reaktory Sulfreen , sekcja hydrolizy i reaktory DoxoSulfreen			
(8)) Reaktory Sulfreen i sekcja hydrolizy.			
(9) Ponieważ gaz resztkowy z LO-CAT II nie może być spalany, siarka ma postać H ₂ S.			
(10) W tej technice spalanie nie może być prowadzone regularnie.			

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Jak wspomniano powyżej, redukcja SO₂ prowadzi do zwiększonej emisji CO₂ (patrz Tabela 4.83 w Sekcji 4.23.5.2.1). SO₂ (w porównaniu do opcji z 3 reaktorami), jednak do wzrostu emisji CO₂ do 110 %. Przykładowo, dla instalacji Clausa o przepustowości 100 t S/d z 3 reaktorami, zastosowanie TGTU redukuje emisje SO₂ do 0,1 t/d, ale zwiększa emisje CO₂ do 18 t/d.

Tabela 4.88: Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska związane z wybranymi jednostkami TGTU

Emisje dla SRU/TGCU o przepustowości 20 000 t/r				
Odcieki	Źródło Woda kwaśna z kolumny spłukiwania dla gazów odlotowych z SRU	Przepływ 1 m ³ /t wytworzonej S (2 m ³ /h)	Skład min/maks. H ₂ S: 50 mg/l; Fenol: 100 mg/l; NH ₃ : 2 000 mg/l	Uwagi Oczyszczane w SWS
Odpady: SCOT	Zużyty katalizator TGTU	Regeneracja i utylizacja 20 – 100 t/r	2 – 8 % Ni/Mo na Al ₂ O ₃ , S: 5 – 15 %; Koks: 10 – 30 %	Zużyty katalizator Clausa jest piroforyczny i wymaga płukania N ₂

Dane operacyjne

Rzeczywista wielkość odzysku siarki z SRU w kombinacji z TGTU zależy od składu wsadu, czasu stosowania katalizatora (dla TGTU z utlenianiem katalitycznym) oraz przyrostowego osadzania się substancji podczas procesu. Tabela 4.89 przedstawia rzeczywiste pomiary odzysku siarki wykonane w ponad 40 rafineriach w Europie w latach 2004 – 2008. Kampanie pomiarowe wykonano w ograniczonym okresie czasu (1-2 dni) w różnych momentach cyklu katalizy, odzwierciedlając szeroki zakres warunków eksploatacji jednostek i katalizatora.

Tabela 4.89: Szacowany przedział efektywności odzysku dla głównych kategorii TGTU

Kategorie TGTU	Liczba zbiorów danych	% efektywność odzysku (% przekształconego H ₂ S) jako średnia dzienna dla całej SRU+TGTU		
		Obser. przedział	Mediana	Standard
Bezpośrednie utlenianie kat.	26	95,5 – 99,3	98,5	98 – 99
Poniż. pkt. rosy	16	98,0 – 99,8	99,4	99 – 99,5
Aminowy	19	98,7 – 99,99	99,9	99,5 – 99,95

Źródło: CONCAWE

Inne dane dotyczące efektywności odzysku dla 8 SRU w rafineriach niemieckich przedstawiono w Tabeli 4.90.

Tabela 4.90: Wielkość odzysku siarki pomierzona na wyjściu z TGTU w 5 rafineriach w Niemczech

Nr rafinerii/Is nstalacji	Proces TGTU	Przepust. siarki (t/d)	Wskaźnik eksploatacji (t/d)	Pomierzona efektywność odzysku w % ⁽¹⁾
Nr ref. 2 –Claus	Spalanie	34,7	18,1	98
Nr ref. 3 –Claus	Spalanie	16	nd.	98
Nr ref. 3 –Claus	Spalanie	17	nd.	98
Nr ref. 1 –Claus	Sulfreen	55	26,4	99,6
Nr ref. 4 –Claus	Sulfreen	69,9	55,2	99,5
Nr ref. 1 –Claus	SCOT	170	nd.	99,9
Nr ref. 5 –Claus	SCOT	128,6	80	99,7
Nr ref. 2 –Claus	Clauspol II	33,6	10,2	98,8

⁽¹⁾ Oszacowano jako efektywność = 1-SER (wsp. emisji siarki). Średnia dzienna. NA: niedostępne.
Źródło: TWG 2010-DE

Zastosowanie

TGTU są stosowane w nowych i istniejących rafineriach. Wydajność waha się od 2 t do ponad 2000 t siarki dziennie dla skojarzonych jednostek Clausa/TGTU. Przestrzeń zajęta przez takie jednostki może być jednak bardzo duża. Przykładowo, nowa jednostka TGTU (przepustowość 540 t/d – odzysk siarki 10 t/d) z trzystopniową jednostką Clausa i TGTU typu Sulfreen Maxisulf wybudowana w roku 2008 we Francji zajmuje 960 m².

Zaraportowano znaczne trudności związane z niskim wskaźnikiem wykorzystania 2 jednostek Clauspol (0 – 25 %), z powodu reakcji ubocznych zwiększających powstawanie osadzających się soli sodowych i związków wysoce korozyjnych (natywnych SO_3 i NH_4HSO_4). Ponadto, wyłączenia na potrzeby czyszczenia i konserwacji powodują powstanie dużych ilości ciężko zanieczyszczonych ścieków, głównie siarką i PEG (DCO 200 g/l).

Ekonomika

Tabela 4.91 przedstawia koszty szacunkowe nowej jednostki SRU lub modernizacji istniejącej, w zależności od wartości docelowej odzysku siarki oraz efektywności oczyszczania, natomiast Tabela 4.92 przedstawia porównanie względnych kosztów inwestycyjnych dla głównych kategorii TGTU w odniesieniu do przypadku podstawowego – jednostki dwustopniowej Clausa.

Tabela 4.91: Przykładowe koszty nowej jednostki SRU i modernizacji jednostki SRU względem efektywności oczyszczania

Założona wielkość odzysku	Przepustowość	Szacunkowy koszt inwestycji (mln EUR)	Szacunkowe koszty eksploatacji (mln EUR)
Additional 3-stopniowy Claus + TGTU (Maxisulf) dla >98,5 %	540 t/d	31 (2008)	n.d.
Nowa TGTU Sulfreen (Sulfreen) w istn. SRU dla 99,5 %	175 t/d	18 (2006)	n.d.
Dodatkowy 3-stopniowy Claus + TGTU (Superclaus) dla >98,5 %	210 t/d	26 (2005)	600 000 (2005)
Nowa jedn. SRU + TGTU dla >99 % odzysku siarki (1998)	50 t/d	12	n.d.
	100 t/d	19	
	250 t/d	35	
TGTU usprawniająca odzysk w istniejącej jednostce SRU do 99 % (1998)	50 t/d	1.6	n.d.
	100 t/d	2.1	
	250 t/d	2.9	
TGTU usprawniająca odzysk w istniejącej jednostce SRU do 99,8 % (1998)	50 t/d	3.5	n.d.
	100 t/d	4.4	
	250 t/d	6.3	

Koszt ten jest kosztem granicznym opartym o ceny z roku 1998 i zawiera koszty sprzętu, opłat licencyjnych, podbudowy, konstrukcji, przyłączy do istniejących instalacji i odbioru. Kwota ta jest kwotą szacunkową. Na koszty mogą mieć znaczny wpływ czynniki zależne od zakładu, np. konfiguracja, dostępna przestrzeń i niezbędne modyfikacje. W niektórych przypadkach czynniki te mogą zwiększyć koszty aż o 50 %

Tabela 4.92: Względne koszty inwestycyjne modernizacji istniejącej jednostki SRU o przepustowości 100 t/d

Opcja technologiczna modernizacji jedn. SRU	Względny koszt inwestycyjny w 2009 ⁽¹⁾
2-stopniowy Claus	100
2-stopniowy Claus + 3-stopniowy Claus	109
2-stopniowy Claus + TGTU poniżej pkt. rosy (np. CBA)	120
2-stopniowy Claus + TGTU z bezpośrednim utlenianiem katalitycznym (np. SuperClaus)	130
2-stopniowy Claus + zaawansowana TGTU Sulfreen	140
2-stopniowy Claus + TGTU aminowa	194

⁽¹⁾ Dla SRU o wydajności 100 t/d zasilanej w 80 % gazem kwaśnym (95 % H_2S) i w 20 % gazem ze strippera wody kwaśnej (56 % H_2S , 43 % NH_3).

Odniesienie do górnej jednostki siarki ma charakter informacyjny i odnosi się do sposobu standardowego przedstawienia takiego porównania w literaturze. Porównanie to należy analizować z ostrożnością, zwłaszcza w kontekście innych badań, ponieważ koszty inwestycyjne la jednostki siarki mogą wahać się w granicach +/- 30 %.

Przykłady efektywności kosztowej modernizacji różnych rodzajów jednostek Clausa za pomocą różnych technik przedstawiono w Tabeli 4.94.

Koszty eksploatacji dwóch jednostek Hydrosulfreen o całkowitej przepustowości maksymalnej 15,2 t/h (44 000 Nm³/h) przedstawiono szacunkowo w Tabeli 4.93. Koszty podano dla wskaźnika wykorzystania rzędu 82% dla każdej jednostki.

Tabela 4.93: Szczegółowe koszty eksploatacji jednostki TGTU Hydrosulfreen

	Zużycie	Koszt (EUR/h)
Zużycie katalizatora i mediów		
Katalizatory i węgiel aktywny	5-letni okr. eksploatacji (założony)	9,13
Gaz paliwowy do pieca	0,68 t/h	222,4
Powietrze spalania do pieca	17,32 t/h	10,8
Para niskoprężna LP	0,70 t/h	11,5
Woda zasilająca kocioł	8,81 t/h	26,4
Powietrze + azot	50 + 25 m ³ /h	1,7
Energia elektryczna	330 kW zainst.	12,4
	Razem:	294,33
Produkcja mediów		
Produkcja pary średnioprężnej MP	8,39 t/h	-143,7
Produkcja pary niskoprężnej LLP	2,90 t/h	-41,8
	Razem:	-185,5
	Koszt netto:	109

Rozdział 4

Tabela 4.94: Ekonomika trzech technik redukcji SO₂ w jednostkach odzysku siarki – Dane dotyczące efektywności kosztowej z próby 7 jednostek SRU

Punkt bazowy w 2006 r. – proces Clausa							Bezpośrednie utlenianie do siarki (np. proces SuperClaus)				Proces poniżej punktu rosy (np. proces Sulfreeen)					
							Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	Wartość rynkowa S €/t S	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP	
							99 %	7.4 %	4 % TEC/r	3.9 €/t S	160	99.5 %	7.4 %	4 % TEC/r	2.8 €/tFF	
Jednostka	Liczba równoległych instalacji	S projektowana t/r	Wykorzystanie %	S rzeczywista t/r	Spalanie t/r	Efektywność odzysku S %	Efektywność odzysku S %	SO ₂ usunięte (por. do pkt. bazowego) t/r	Calc. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego) M€	Koszty roczne: pkt. baz do SClaus k€/r	Efektywność kosztowa: pkt. baz. do SClaus €/t SO ₂	Efektywność odzysku S %	SO ₂ usunięte (por. do pkt. bazowego) t/r	Calc. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego) M€	Koszty roczne: pkt. baz do Sulfreeen k€/r	Efektywność kosztowa: SClaus do Sulfreeen €/t SO ₂
1	2	150 380	58 %	87 833	1 313	98,5 %	99 %	843	26,1	3 243	346	99,5 %	1 734	65,2	7 539	4 819
2	1	36 500	43 %	15 604	566	96,5 %	99 %	808	8,4	959	1 185	99,5 %	970	21,1	2 374	8 754
3	1	36 865	38 %	14 186	233	98,4 %	99 %	176	8,5	1 009	5 715	99,5 %	320	21,2	2 437	9 897
4	1	87 965	58 %	50 819	513	99,0 %						99,5 %	513	35,8	4 184	8 152
5	1	26 280	76 %	20 068	140	99,3 %						99,5 %	77	17,3	2 027	26 020
6	2	151 475	28 %	42 116	420	99,0 %						99,5 %	414	65,5	7 548	18 203
7	3	237 250	70 %	166 562	599	99,6 %										
Proces aminowy (np. jednoetapowy SCOT)																
Jednostka	Wydajność	ACC	Stale OP	Zmienne OP												
	99.9 %	7.4 %	4 % TEC/r	5.1 €/tFF												
Jednostka	Efektywność odzysku S %	SO ₂ usunięte (por. do pkt. bazowego) t/r	Calc. koszt. budowy (por. do pkt. bazowego) M€	Koszty roczne: pkt. baz do Sulfreeen k€/r	Efektywność kosztowa: Sulfreeen do SCOT €/t SO ₂											
1	99,9 %	2 448	98,8	11 513	5 573											
2	99,9 %	1 100	42,2	4 807	18 807											
3	99,9 %	436	42,5	4 882	21 198											
4	99,9 %	924	71,6	8 348	10 141											
5	99,9 %	240	34,7	4 037	16 851											
6	99,9 %	755	99,2	11 464	15 186											
7	99,9 %	864	129,9	15 586	18 046											

Źródło: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji siarki i odzysk siarki.

Przykładowe zakłady

Techniki powszechnie stosowane w rafineriach na całym świecie.

Tabela 4.95: Przybliżona liczba instalacji komercyjnych na świecie

Technika	Liczba instalacji na całym świecie
Redukcja siarki wg. Beavona (BSR)	>150 instalacji
Clauspol	>50 jednostek
Sulfreen/hydrosulfreen	>150 jednostek działających
SuperClaus	>70 zakładów komercyjnych

Literatura źródłowa

[33, Lurgi 2005], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [76, Przetwarzanie węglowodorów, 2011], [107, Kohl 1997], [131, Ballaguet i wsp. 2006], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [163, FWE 1999], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [177, WRA 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [224, Kerkhof 2000], [244, Francja 2001], [Kwestionariusz n°11, 14, 18, 28 (załączniki specjalne)].

4.23.5.2.3 Skrubing mokry gazów odlotowych z jednostki SRU

Dopuszczalne jest stosowanie technik innych niż dodatkowe oczyszczanie gazu resztkowego z jednostki SRU, w tym SNO_x (skojarzona technika redukcji NO_x i SO_x, patrz Sekcja 4.23.8) lub techniki skrubingu, przedstawione w niniejszej Sekcji.

Opis

Niektóre rafinerie zainstalowały jako alternatywę dla dodatkowej jednostki TGTU skrubery nieregeneracyjne lub regeneracyjne mające na celu redukcję emisji siarki z SRU.

- Skrubery nieregeneracyjne stosowane w tym celu mogą być skrubierami dowolnego rodzaju, np. Venturi z systemem wtrysku, wysokoenergetyczny Venturi, magnezowy lub na wodę morską. Jednym z zainstalowanych skrubierów jest dwustopniowy skrubier kaustyczny (DynaWave) łączący technologie w celu maksymalizacji mieszania turbulentnego i absorpcji gazu. Skrubery te są wyposażone w sekcję usuwania kropli, a także odkraplacze Brinks.
- Skrubier regeneracyjny oparty o technologię Cansolv został również zastosowany do odsiarczania gazu odlotowego w jednostkach kwasu siarkowego i kotłach elektrowni.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Efektywność usuwania siarki przez skrubier nieregeneracyjny DynaWave wynosi powyżej 99,99 %. W powiązanych rafineriach, efektywność odzysku/usuwania siarki z SRU sięga 99,95 %.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie wody, reagentów i energii.

Ekonomia i dane operacyjne

Niedostępne.

Zastosowanie

Kaustyczny skrubier nieregeneracyjny DynaWave działa w dwóch rafineriach w USA od roku 2004, a kolejny od roku 2006.

Skruber regeneracyjny zainstalowano na 4 miesiące w roku 2006, a następnie wyłączono z przyczyn technicznych (niezależnych od sekcji Cansolv).

Podstawa wdrożenia

TGTU, jak opisano w Sekcji 4.23.5.2.2, wytwarza strumień stężonego H_2S recyklowanego do przedniej części jednostki SRU do oczyszczania. To podejście zwykle zwiększa efektywność odzysku siarki, a także ma tendencję do zmniejszenia ilości świeżego gazu kwaśnego potencjalnie oczyszczanego w procesie Clausa. Dlatego też do mniejszych SRU lub SRU o wydajności krytycznej, zaleca się stosowanie skrubingu nieregeneracyjnego, w celu uniknięcia spadku wydajności SRU na skutek dodatkowego odzysku przez jednostkę TGTU. Dzięki temu podejściu nie powstaje strumień stężonego H_2S recyklowanego w przedniej części SRU.

Przykładowe zakłady

Rafinerie Sinclair Oil Corporation-Sinclair, Casper i Tula (USA).

Rafineria BP-Cherry Point (USA).

4.23.5.2.4 Odgazowywanie składowanej siarki

Opis

W celu zmniejszenia emisji H_2S ze składowania i transportu ciekłej siarki i poprawy jakości produktu, pewną ilość H_2S i polisiarczków można zredukować przez utlenienie lub oczyszczanie za pomocą odpowiedniego dodatku.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Obniżenie stężeń H_2S w fazie gazowej w zbiornikach siarki redukuje emisje do powietrza podczas transportu i zwiększa bezpieczeństwo operatora. Istnieje szereg technik odgazowywania siarki (SNEA lub Aquisulf, Shell, Exxon i Texasgulf). W procesie odgazowywania Aquisulf resztkowy H_2S w siarce ciekłej można zredukować do < 10 mg/kg.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak szczególnych. Ponadto, redukcja H_2S w siarce ciekłej ma pozytywny wpływ na stabilność powstałej siarki, a w szczególności na jej wytrzymałość.

Dane operacyjne

Brak dostępnych.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Podstawa wdrożenia

Zmniejszenie zagrożeń eksploatacyjnych (toksyczność i wybuchowość) oraz uciążliwości dla środowiska z powodu desorpcji i akumulacji H_2S w fazie gazowej w zbiornikach stałych i transportowych.

Przykładowe zakłady

Ponad 50 jednostek odgazowania siarki Aquisulf o przepustowości 20 – 3 600 t/d, działających od końca roku 2005.

Literatura źródłowa

[33, Lurgi 2005], [207, TWG 2001].

4.23.5.3 Usuwanie siarkowodoru i lekkich merkaptanów

Opis

System działa w oparciu o złożę stałe lub ziarnistą substancję reagującą typu wsadowego, w której związki żelaza (Fe_3O_4 i Fe_2O_3) reagują z H_2S i tworzą FeS_2 (piryt).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Procesy kontroli zapachów i obniżające emisje.

Zastosowanie

Technika stosowana w systemach kanalizacji, upustach stacjonarnych zbiorników oleju, składowaniu i transporcie oleju i zakładach produkcji asfaltu. Uszlachetnianie końcowe w celu kontroli zapachów ma na celu usunięcie większej ilości merkaptanów i disiarczku dimetylu.

Podstawa wdrożenia

Procesy kontroli zapachów i obniżające emisje.

Przykładowe zakłady

Ponad 1 000 zastosowań na całym świecie. Procesy licencjonowane pod nazwą SulfaTreat.

Literatura źródłowa

[183, HP 1998]

4.23.5.4 Techniki redukcji ilości dwutlenku siarki

W gazach odlotowych lub odpadowych z rafinerii stężenia nieredukowanego SO_2 mogą wynosić 1 500 – 7 500 mg/m^3 . Odsiarczanie gazu odlotowego (FGD) jest techniką pozwalającą na usunięcie SO_2 . Procesy FGD często implikują zastosowanie sorbentu zasadowego, wychwytyjącego SO_2 i przekształcającego go w produkt stały. Istnieją różne metody FGD, o różnej efektywności usuwania SO_2 . Ostatnie lata wskazują na rozwój procesów z rozpuszczalnikiem/katalizatorem regeneratywnym, w których środek absorbujący/stężający jest regenerowany i ponownie używany. Informacje na ten temat znajdują się w CWW BREF [6, COM 2003].

Systemy typu regeneracyjnego lub nieregeneracyjnego są stosowane do usuwania samych SO_x , lub jednoczesnego usuwania pyłów i NO_x . Są one konkurencyjne dla systemów składających się z osobnych jednostek do eliminacji SO_2 (tj. skrubików mokrych) i NO_x (tj. SCR).

Opis procesów nieregeneracyjnych

Wrysk dodatku (AI) i *Suchy absorber natryskowy (SD)* to procesy skrubingu usuwające SO_2 zgodnie z tą samą zasadą, co w procesie skrubingu mokrego z wapieniem (WS). Obejmują reakcję z sorbentem wapieniowym, ale bez wymogu produkcji wysokiej klasy gipsu jako produktu ubocznego (tj. skrubing wstępny i utlenianie). Produkt uboczny jest mieszanką siarczynów i popiołu lotnego, dla których nie ma przydatnych zastosowań. Proes AI zapewnia umiarkowaną eliminację SO_2 przy względnie niskich ładunkach siarki. Sorbent suchy jest wtryskiwany do pieca. Stosowanym sorbentem jest wapień lub wapno hydratyzowane (w przypadku małych kotłów, do kanału gazów odlotowych wtryskiwany jest bardziej aktywny dwuwęglan sodu (NaHCO_3)).

Skrubing wodą morską wykorzystuje naturalne składniki zasadowe – dwuwęglany – wody morskiej w celu eliminacji SO_2 . Zakłada to konieczność wysokiej wydajności usuwania. Zrzut zawiera siarczany i jony chloru, naturalnie występujące w wodzie morskiej.

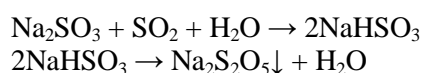
Walther (WA) jest procesem, w którym SO_2 jest absorbowany w drodze wtrysku ciekłego amoniaku, wytwarzając siarczyn amonu. Siarczyn jest następnie utleniany do siarczanu. Roztwór soli amonu z sekcji skrubingu jest stężony w jednostce parowania i granulowany. Produktem końcowym jest sprzedawany na rynku nawóz.

Systemy mokrego skrubingu z wapieniem (WS) zostały ostatnio udoskonalone i stały się mniej złożone. Ogólni, szlam wapienny/wodny jest stosowany jako sorbent. W drodze utleniania (napowietrzania) w zbiorniku absorbera powstaje gips.

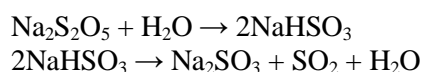
Opis procesów regeneracyjnych

Procesy regeneracyjne są powszechnie stosowane w rafineriach w celu redukcji SO₂. Pierwszą metodą był Wellman-Lord, a następnie procesy Cansolv i Labsorb.

Wellman-Lord (WL) jest najczęściej stosowanym procesem regeneracyjnym, opartym o równowagę siarczynu/disiarczynu sodu. Pierwszym etapem jest adsorpcja SO₂ w roztworze wodnym siarczynu sodu, gdzie powstaje disiarczyn sodu (NaHSO₃). Na skutek zmniejszenia temperatury, disiarczyn sodu jest przekształcany na pirosiarczyn sodu (Na₂S₂O₅) osadzający się z powodu niższej rozpuszczalności:

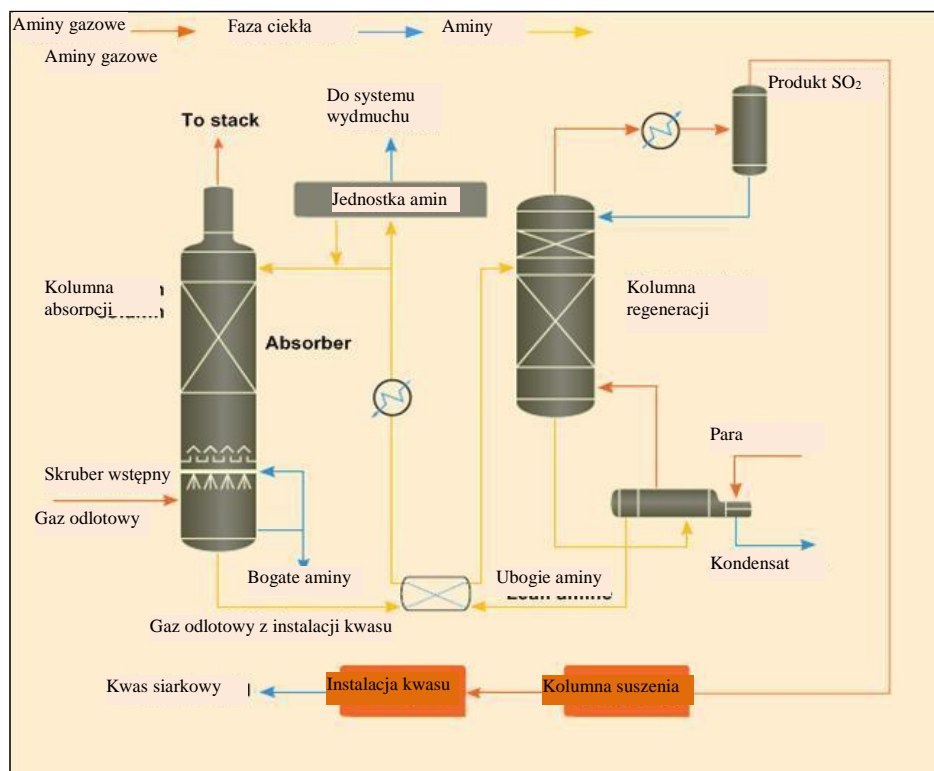


Ponowne podgrzewanie zawiesiny w wodzie powoduje reakcję odwrotną, co pozwala na regenerację SO₂ i recykling siarczynu sodu do procesu.



W rafineriach ropy w USA, gdzie proces ten jest stosowany do oczyszczania gazów resztkowych z SRU, regenerowany SO₂ jest zawracany do jednostki SRU.

Cansolv jest techniką regeneracyjną wykorzystującą wodny roztwór amin do uzyskania absorpcji selektywnej dwutlenku siarki. Oczyszczany gaz jest najpierw wysycany we wstępnym skruberze wodnym, a następnie wchodzi w kontakt z roztworem aminowym. Roztwór ten jest regenerowany w strippingu parowym. Strumień amin wymaga oczyszczenia w celu uniknięcia akumulacji soli. Produktem ubocznym ze skrubingu jest SO₂ w postaci gazowej, wysycony wodą, odzyskany z procesu strippingu parowego.

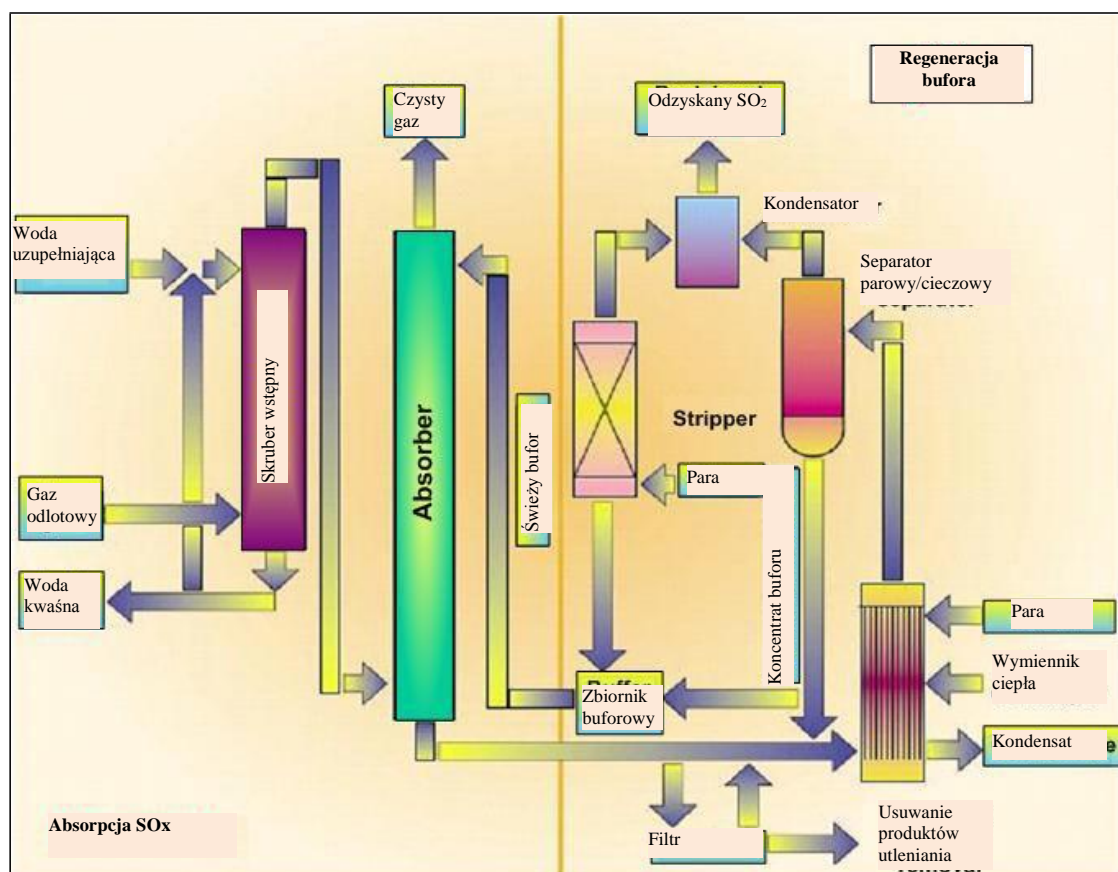


Rys. 4.55: Schemat procesu skrubingu regeneracyjnego Cansolv

Labsorb jest procesem skrubingu regeneracyjnego wykorzystującym roztwór wodny fosforanu amonu jako bufor do absorpcji SO_2 . W procesie powstaje strumień SO_2 stężony w $>90\%$ i wykorzystywany jako wsad do jednostki SRU lub instalacji kwasu siarkowego. Roztwór ze skrubingu jest regenerowany przy użyciu pary niskoprężnej, eliminującej zrzut ścieków ze skrubera. Rys. 4.56 poniżej przedstawia uproszczony schemat procesu Labsorb, obejmujący pierwszy etap absorpcji SO_2 oraz końcowy etap regeneracji.

Na etapie absorpcji, gaz odlotowy jest odpylany i płukany w skruberze wstępnym zasilanym wodą o niskim pH zawracaną ze zbiornika wody uzupełniającej przed wprowadzeniem do kolumny absorpcyjnej. Absorbent jest opatentowanym rozwiązaniem zawierającym sodę (NaOH) i kwas fosforowy (H_2PO_4).

Regeneracja obejmuje podgrzewany parą parownik do uwalniania SO_2 zaadsorbowanego przez bogaty rozpuszczalnik, a następnie separację gazu/cieczy, instalację strippingu i kondensator. Stężony SO_2 wysycony wodą opuszcza kondensator jako produkt odzyskany, natomiast woda z kondensatora zawraca do procesu po strippingu parowym. Kocioł na ciepło odpadowe przed jednostką wytwarza parę niskoprężną na potrzeby bufora, co dodatkowo obniża koszty eksploatacji.



Rys. 4.56: Uproszczony schemat procesu skrubingu regeneracyjnego Labsorb

SNO_x jest regeneracyjnym procesem katalitycznym łączącym etap odpylania wstępnego, WSA (opisany poniżej) oraz SCR, którego celem jest redukcja zanieczyszczeń do powietrza w technice skojarzonej. W procesie uzyskiwany jest wysoki wskaźnik eliminacji SO_2 , NO_x i PM. Dodatkowe informacje, patrz Sekcja 4.23.8.

Skraplanie WSA jest procesem z katalizatorem stałym umożliwiającym kondensację i odzysk stężonego kwasu siarkowego. Nadaje się do gazów mokrych (brak etapu wstępnego osuszania), ale wymaga dokładnego odpylania (maks. mg/Nm^3) w celu utrzymania aktywności katalizatora potasowo-wanadowego. Temperaturę gazu należy skorygować do $400 - 420\text{ }^\circ\text{C}$. SO_2 reaguje z resztkowym O_2 i tworzy SO_3 łączący się następnie z resztkową parą wodną i kondensowany do stężeń $93 - 98\%$. Regulacja stężeń wody i powietrza jest czasem wymagana przed transportem

do konwertera katalitycznego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Korzyści zostały przedstawione poniżej w tabeli zbiorczej.

Nazwa techniki	Nieregeneracyjne odsiarczanie gazu odlotowego	Regeneracyjne katalityczne odsiarczanie gazu odlotowego
Efektywność	90 % (500 mg/Nm ³)	95 – 98 % (250 – 100 mg/Nm ³)
Przykład: Wydajność procesu: 5Mt/r, 120 000 t/r ciekłych paliw rafineryjnych, 180 000 t/r rafineryjnego gazu paliwowego. Objętość gazów odlotowych 1,68 x 10 ⁹ Nm ³ /r. Substancja zanieczyszczająca: Stężenie początkowe: 5 000 mg/Nm ³ (dla ciekłych paliw rafineryjnych o 3 % S). Całkowita ilość 8 400 t/r.		

Szczegółowe redukcje w procentach z podziałem na techniki przedstawiono w Tabeli 4.96.

Tabela 4.96: Osiągnięte korzyści dla środowiska w różnych procesach odsiarczania

Technika odsiarczania	Redukcja SO ₂ (%)	Inne korzyści
Wtrysk dodatku (AI)	50 – 70	
AI i suchy absorbent natryskowy (SD)	>92	Podobnie jak w skrubingu mokrym system SD łączy efektywne usuwanie SO ₂ , SO ₃ , chloru i fluoru (>90 % dla związków siarki, 70 – 90 % dla halogenków)
Skrubbing wodą morską	85 – 98	Ścieki kwaśne z absorbera spływają grawitacyjnie do oczyszczalni, w której powietrze jest wdmuchiwane do wody w celu konwersji zaabsorbowanego SO ₂ do rozpuszczonego siarczanu i wysycenia wody morskiej tlenem (oczyszczanie COD). pH jest regulowane do neutralnego częściowo przez dodanie wody morskiej i częściowo przez napowietrzenie. Ścieki z oczyszczalni są zrzucane bezpośrednio do morza.
Walther	>88	Produkt może być sprzedawany jako nawóz i musi spełniać określone kryteria (zwłaszcza zawartości metali ciężkich)
Skruber mokry z wapniem	92 – 98	W przypadku niskiej zawartości chloru, system wytwarza bardzo niewielkie ilości ścieków.
Wellman-Lord	98 (100 mg/Nm ³)	Siarkę można odzyskać jako produkt. W celu usunięcia SO ₃ wstrzykiwany jest amoniak, co prowadzi do tworzenia siarczanu amonu. Siarczan amonu może w określonych okolicznościach być stosowany jako nawóz (zwłaszcza zawartości metali ciężkich).
Cansolv	98	Produkty uboczne siarki mają wysoką czystość i można je odzyskać jako substancje chemiczne
Labsorb	>85	Brak wymogu zewnętrznego chłodzenia gazów odlotowych w górze procesu. Bardzo niskie zużycie substancji chemicznych. Brak produkcji pozostałości poza ograniczonymi ilościami soli siarczanu sodu stanowiącego poniżej 1% masy odpadów wytwarzanych przez skruber mokry z wapniem. Odzyskany SO ₂ ma wysoką czystość (>90 %) i może być odzyskiwany jako substancja chemiczna lub oczyszczany w celu odzysku siarki w istniejących SRU.
SNO _x	94 – 96,6 %	Do 96 % tlenków azotu. Pyły są w pełni usuwane.
WSA	99 (¹)	NO _x są redukowane w procesie SNO _x . W połączeniu z SCR, można osiągnąć jednoczesną redukcję 95 % NO _x .

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Dane szczegółowe dotyczące zużycia energii w różnych technikach odsiarczania (wpływających na emisję CO₂) nie istnieją. Informacje ogólne znajdują się w LCP BREF [7, COM 2006].

Tabela 4.97: Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska różnych procesów odsiarczania

Technika odsiarczania	Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami
Wtrysk dodatku (AI) i suchy absorbent natryskowy (SD)	Produkt uboczny wytworzony w tych technikach zawiera nieprzereagowane wapno wymagające oczyszczenia przed utylizacją
Proces AI	Utylizacja produktu ubocznego wymaga podobnej uwagi co SD
Chelatowanie żelaza, ekstrakcja rozpuszczalnika, adsorpcja NaOH lub molekularna	Techniki produkują dużą ilość odpadów.
Skrubing wodą morską	Pewna ilość popiołów lotnych, powiązanych metali ciężkich i substancji organicznych jest przenoszona do wód morskich
Walther	W procesie nie powstają stałe produkty uboczne lub odpady ciekłe. W przypadku obecności PM z metalami ciężkimi w gazie odlotowym, pozostają one w produkcie.
Skruber mokry z wapniem	Ścieki powstałe podczas odwadniania gipsu zawierają zawiesinę i pierwiastki śladowe (metale, chlorki). Są oczyszczane metodą sedimentacji, flokulacji i prasami filtrowymi. Osady filtracyjne są składowane, a oczyszczona woda odprowadzana do kanalizacji.
Wellman-Lord	Pył: NH ₃ jest wtryskiwany w celu uniemożliwienia powstawania SO ₃ . Do 80% popiołu składa się z (NH ₄) ₂ SO ₄ , który można wykorzystać jako nawóz lub surowiec do produkcji NH ₃ . Ścieki ze skrubera wstępnego zawierają wodę kwaśną o pH ok. 2 i wymagają neutralizacji i oczyszczenia. Oczyszczona woda może nadal zawierać do 100 mg/l amonu, ale najczęściej wartości te osiągają od 10 do 50 mg/l.
Cansolv	Brak szczegółowych danych
Labsorb	Brak zidentyfikowanych efektów ubocznych lub wad
SNO _x	Patrz Sekcja 4.23.8
WSA	Patrz Sekcja 4.23.8

Dane operacyjne

Tabela 4.98: Dane operacyjne dla różnych procesów odsiarczania

Technika odsiarczania	Dane operacyjne
Wtrysk dodatku (AI) i suchy absorbent natryskowy (SD)	Ponieważ jest to proces suchy, korozja jest mniej ostra niż w przypadku WS. Dlatego też skrubler jest zwykle wykonany ze stali nierdzewnej (niepowlekaney). Chlorki wapnia mogą przyspieszyć korozję, ponieważ osadzają się one na ściankach absorbera i przyciągają wilgoć. Produkt uboczny recyklingu, mokry gaz odlotowy mogą zatykać zbiornik uzupełniający sorbentu; wymagane jest regularne czyszczenie.
Proces AI	System jest mniej efektywny przy usuwaniu HCl, ponieważ paliwo nie powinno mieć wyższej zawartości Cl niż ok. 0,3% w celu zapobiegania korozji.
Skrubing wodą morską	Proces jest prosty i powszechnie dostępnie.
Walther	Przy stosowaniu palio o wysokiej zawartości chloru, mogą pojawić się chlorki w postaci aerozoli oraz widoczna smuga gazów odlotowych. Tworzenie aerozoli można zmniejszyć zwiększając proporcję cieczy do gazu w absorberze i stosowanie filtrów rurowych. Osady siarczanów można usunąć przez wydmuchiwanie gorącym gazem odlotowym lub wypłukiwanie wodą. NO _x nie mają wpływu na proces FGD i nie reaguje z amoniakiem.
Skruber mokry z wapniem	W drodze dobrej praktyki inżynierskiej (zmienianie wymiarów systemów natryskowych i mikserów, stosowanie spłukiwania w odkraplaczach, itp.), można uniknąć powstawania osadów i zatykania się różnych elementów. Przy produkcji gipsu wysokiej klasy, wymagane jest wymuszone utlenianie i dobra kontrola pH. Ponadto, należy stosować dobrej jakości wapień (>93 % czystości w CaCO ₃), a pierwiastki śladowe, w szczególności chlor, usuwać przez skrubing wstępny gazu surowego i odwadnianie, optymalnie spłukiwanie produktu. Bufory organiczne (adypiniany i kwas dwuzasadowy) można stosować do kontroli pH, co znacznie zwiększa efektywność eliminacji SO ₂ – zwykle o 4 %. Problemy z korozją zostały rozwiązane; często w absorberze stosowana jest izolacja gumowa, zapobiegająca uszkodzeniom na skutek ścierania.
Wellman-Lord	Aspekty operacyjne obejmują problemy z osadzaniem, korozją i erozją. W skrublerze wstępnym, mogą pojawić się osady siarczanu amonu. Parownik jest podatny na zniszczenie przez abrazyjny osad solny, korozję podczas wyłączeń i przeciążenia mechaniczne związane z wirowaniem w wysokich prędkościach.
Cansolv	Brak szczegółowych danych
Labsorb	W sektorze rafineryjnym, proces ten jest stosowany wyłącznie w jednostkach FCC.
SNO _x	Patrz Sekcja 4.23.8
WSA	Brak szczegółowych danych

Zastosowanie

Ogólnie należy zauważyć, że wymogi przestrzenne dla skruberów i urządzeń pomocniczych stanowią istotny czynnik przy modernizacjach z uwagi na wymaganą wielkość.

Tabela 4.99: Zastosowanie różnych procesów odsiarczania

Technika odsiarczania	Zastosowanie
Chelatowanie żelaza, ekstrakcja rozpuszczalnika, adsorpcja NaOH lub molekularna	Stosowany do niewielkich ilości odzyskiwanego SO ₂ z uwagi na wytwarzanie odpadów, np. w małych, specjalistycznych rafineriach lub zakładach gazu ziemnego.
Skrubing wodą morską	Ponieważ PM (w tym zawarte w nich metale ciężkie) są zrzucane do wód morskich, należy wdrożyć skuteczną technikę redukcji PM przed skrubingiem wodą morską
Walther	Nie nadaje się do paliw o wyższej zawartości siarki, ponieważ powoduje to wzrost emisji amoniaku z powodu powstawania siarczków amonu. Siarczki są problemem z powodu korozji i emisji aerozoli.
Wellman-Lord	Pomimo doskonałego profilu emisji, złożoność procesu uniemożliwia jego powszechne stosowanie.
Cansolv	
Labsorb	W sektorze rafinacyjnym stosowany z powodzeniem w jednostkach FCC.
SNO _x	System jest z powodzeniem stosowany w regeneracji H ₂ SO ₄ na miejscu oraz do oczyszczania gazów z H ₂ S (TGTU) oraz gazów odlotowych z regeneratorów jednostki FCC i elektrowni zasilanych paliwami i pozostałościami o wysokiej zawartości siarki.

Ekonomika**Tabela 4.100: Ekonomika różnych procesów odsiarczania**

Technika odsiarczania	Ekonomika
Proces AI	35 – 55 EUR/kWth (moc jednostki: 75 – 300 MW). Roczny koszt eksploatacji jest równy kosztom inwestycyjnym.
Chelatowanie żelaza, ekstrakcja rozpuszczalnika, adsorpcja NaOH lub molekularna	Typowo bardzo tanie w porównaniu z innymi technikami FGD.
Skrubing wodą morską	Niskie koszty inwestycyjne i eksploatacji (niewymagane substancje chemiczne w dużych ilościach, czasem stosowany wodorotlenek magnezu w celu zwiększenia zasadowości)
Skruber mokry z wapniem	75 – 180 EUR/kWth (moc jednostki: 75 – 300 MW). Roczny koszt eksploatacji jest równy kosztom inwestycyjnym. Koszt inwestycyjny: 10 – 20 mln EUR. Koszty eksploatacji: 1,6 – 4 mln EUR/r. Przepływ gazu odlotowego 200 000 – 650 000 Nm ³ /h. Koszt ten jest kosztem granicznym opartym o 1998 cen i zawiera koszty sprzętu, opłat licencyjnych, podbudowy, konstrukcji, przyłączy do istniejących instalacji i odbioru. Kwota ta jest kwotą szacunkową. Na koszty mogą mieć znaczny wpływ czynniki zależne od zakładu, np. konfiguracja, dostępna przestrzeń i niezbędne modyfikacje. W niektórych przypadkach, czynniki te mogą zwiększyć koszty aż o 50 %.
Wellman-Lord	Szacowany koszt inwestycyjny wynosi ok. 50 mln USD dla jednostki o przepływie gazu odlotowego 500 000 Nm ³ /h i stężeniu SO ₂ rzędu 0,8%. Koszt obejmuje opłaty licencyjne, dostawy sprzętu, budowy, odbioru i rozruchu.
Cansolv	Brak informacji.
Labsorb	Technika ta pozwala na uzyskanie znacznych oszczędności w zakresie kosztów operacyjnych w porównaniu do nieregeneracyjnego skrubingu mokrego, z powodu niskiego zużycia substancji chemicznych stosowanych do absorpcji bufora uzupełniającego, oraz rzeczywistej efektywności energetycznej. Patrz rysunki dla zastosowań jednostki FCC FCC w Sekcji 4.5.6.
SNO _x - WSA	Patrz Sekcja 4.23.8.

Podstawa wdrożenia

Tabela 4.101: Przegląd podstaw wdrożenia dla różnych procesów odsiarczania

Technika odsiarczania	Podstawa wdrożenia
Chelatowanie żelaza, ekstrakcja rozpuszczalnika, adsorpcja NaOH lub molekularna	Redukcja niewielkich ilości SO ₂
Wellman-Lord	Charakterystyka procesu pozwala na dostosowanie go do potrzeb jednostek przemysłowych stosujących paliwa o wysokiej zawartości S (w rafineriach w USA, Japonii i Austrii)
Cansolv	
Labsorb	Tworzy produkt uboczny gotowy do konwersji na ciekły SO ₂ , kwas siarkowy lub siarkę pierwiastkową. Dostosowany do potrzeb procesów przemysłowych wytwarzających gazy odlotowe, gazów odlotowych z SRU i FCC, kotłów opalanych paliwami kopalnymi oraz pieców obrotowych z pieców hutniczych metali nieżelaznych o wysokiej zawartości siarki.

Przykładowe zakłady

Tabela 4.102: Przykładowe zakłady, w których wdrożono procesy odsiarczania

Technika odsiarczania	Przykładowe zakłady
Chelatowanie żelaza, ekstrakcja rozpuszczalnika, adsorpcja NaOH lub molekularna	Stosowane w małych rafineriach i zakładach gazu ziemnego.
Skrubing wodą morską	Proces stosowany w pewnym zakresie (w 1994 r.: 2 500 MW _e /47 units), w tym w piecach hutniczych, rafineriach i przy opalaniu olejem (3 % S)
Skruber mokry z wapniem	Doświadczenia operacyjne z WS są zadowalające i wykazują wysoką dostępność. System jest powszechnie stosowany w elektrowniach. W Niemczech, np. w TOTAL Mitteldeutschland stosowany jest proces odsiarczania mokrego z wapnem w dole trzech grzejników opalanych olejem w elektrowni. Paliwa stosowane w zakładzie to pozostałości próżniowe, z krakingu lekkiego i osad z FCC.
Wellman-Lord	Ponad 40 systemów na całym świecie, np. w jednostkach FCC
Cansolv	jednostki Cansolv stosowane w instalacjach odzysku siarki, FCC i instalacjach koksovania
Labsorb	ESSO Norge w Slagentangen (Norwegia, 1994) - ENI S.p.A. w Sannazzaro (Włochy, 2000) – rafineria VALERO w Paulborough, NJ (USA, 2002)
SNO _x - WSA	Ponad 25 jednostek na całym świecie. Stosowana w szczególności w rafinerii AGIP w Gela (Włochy, 1997) oraz rafinerii OMV AG w (Austria, 2007) w elektrowniach spalających koks benzynowy i pozostałości o wysokiej zawartości siarki.

Literatura źródłowa

[21, ENI SpA 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [108, Cansolv 2010], [163, FWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [200, Gilbert 2000], [201, Manduzio 2000], [218, HMIP UK 2000], [221, Włochy 2000].

4.23.5.5 Efektywność i różnorodność jednostek odzysku siarki

Tabela 4.103 przedstawia efektywności odzysku siarki (% odzyskanej siarki) dla wybranych jednostek odzysku siarki w rafinerii (SRU w tym TGTU) w Europie.

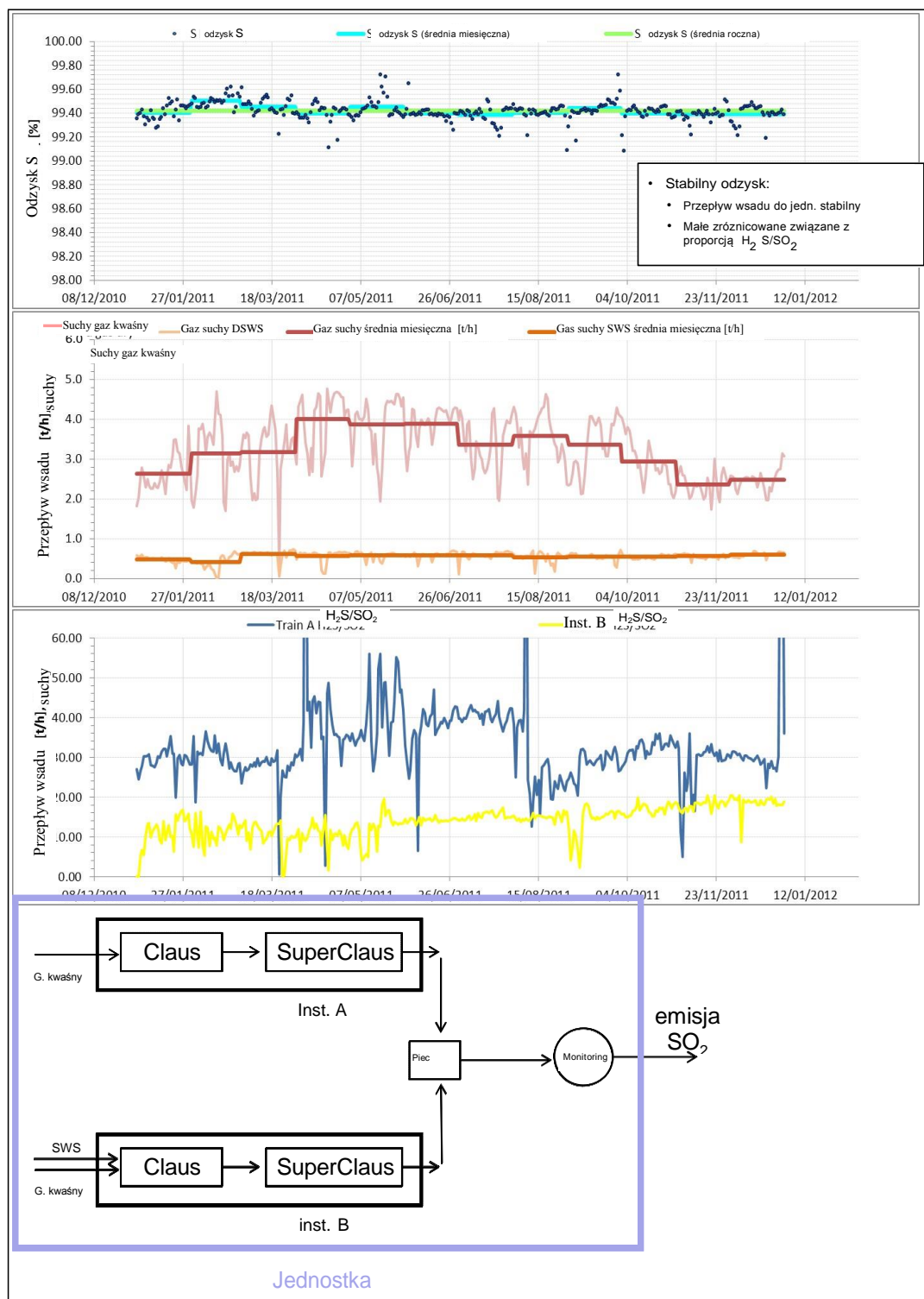
Efektywność odzysku siarki oblicza się z dostępnych danych z monitoringu (wartości emisji wyrażone jako stężenie SO₂ po spalaniu w danych okresach czasu) i opiera o kilka założeń, np.:

- skład wsadu SRU;
- objętości gazów odlotowych;
- proporcji gazu kwaśnego/paliwowego dla etapu spalania (wartość 4% dla SRU 12).

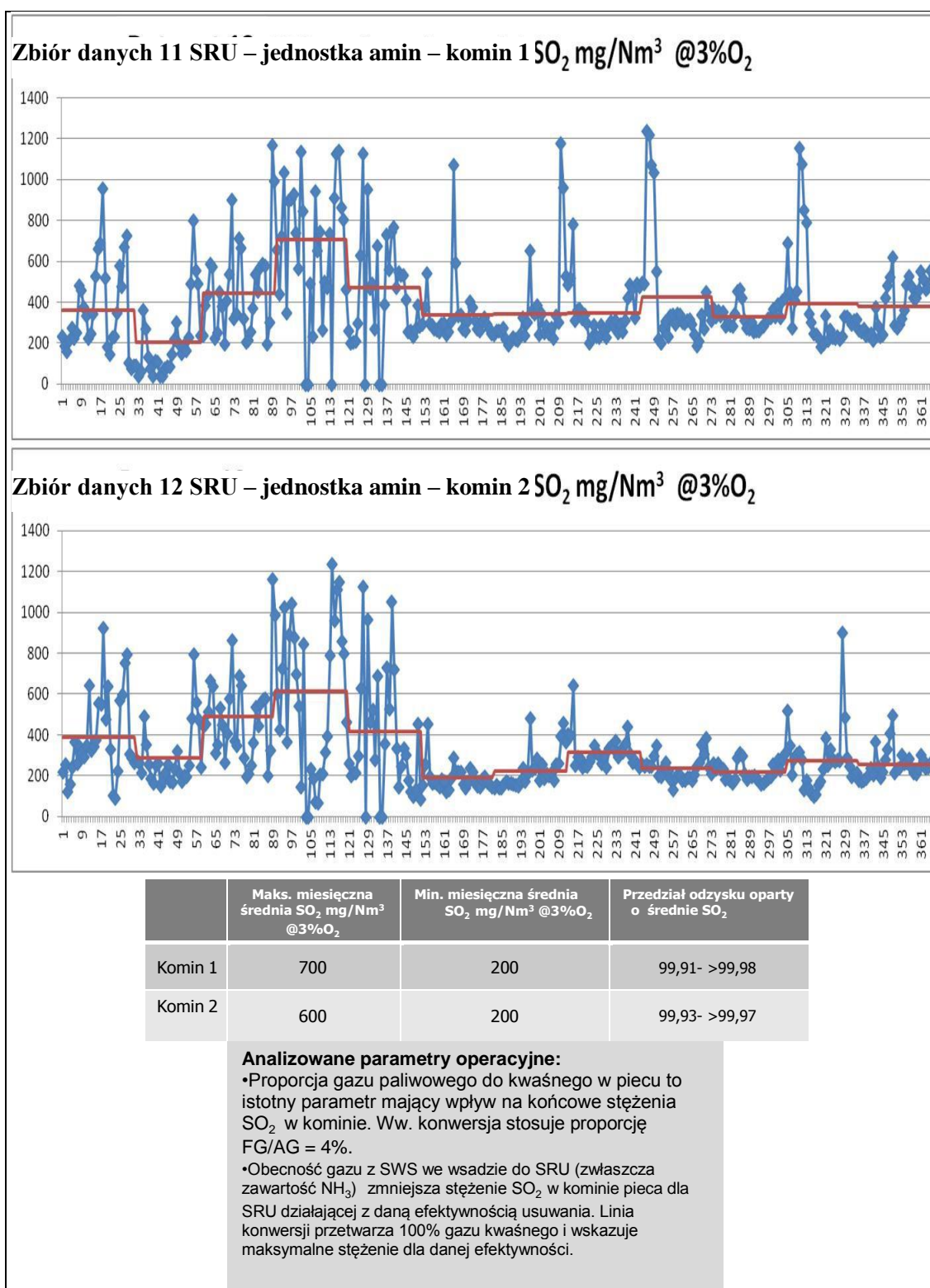
Tabela 4.103: Efektywność odzysku siarki zaraportowana dla próby SRU w Europie

	Nr referencyjny jednostki odzysku siarki (SRU)							
	1	2	4	6	8	9	11	12
Rodzaj procesu Clausa	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	2-stopniowy Claus	3 instalacje
Jednostka typu TGTU	SuperClaus	SuperClaus	ClausPol	SuperClaus	SuperClaus	SuperClaus	Hydro-Sulfreen	Amino wy
*Gaz oczyszczany w SWS	TAK	TAK	TAK	TAK (**DSWS)	TAK (**DSWS)	TAK	TAK	TAK
Min. miesięczny odzysk % S	98,2 %	98,0 %	98,2 %	99,2 %	99,4 %	98,8 %	99,2 %	99,91 – 99,93 %
Maks. miesięczny odzysk % S	99,0 %	98,7 %	98,9 %	99,6 %	99,5 %	99,3 %	99,5 %	99,98 – 99,97 %
*SWS: Stripper wody kwaśnej **DSWS: Podwójny stripper wody kwaśnej Źródło: [145, TWG CONCAWE 2012]								

Ponadto, zróżnicowanie efektywności odzysku siarki oraz stężeń SO₂ w kominie przedstawiono na Rys. 4.57 i Rys. 4.58.



Rys. 4.57: Zróżnicowanie dziennej efektywności odzysku siarki dla podwójnej instalacji SRU wyposażonej w jednostkę oczyszczania gazu odlotowego SuperClaus (zestaw danych 8)



Rys. 4.58: Różnorodność dziennej efektywności odzysku siarki i stężenia SO₂ w kominie dla jednostki trzystopniowej SRU wyposażonej w dwie instalacje aminowe TGTU (SCOT) (zestaw danych 12)

4.23.6 Techniki redukcji VOC

Podczas transportowania cieczy do zbiorników w warunkach ciśnienia atmosferycznego, istniejąca mieszanka oparów i gazów (często powietrza, ale też gazów obojętnych) w zbiorniku odbiorczym jest często emitowana do atmosfery. Załadunek ma wpływ na środowisko z powodu obecności VOC, prekursora ozonu. Dyrektywa 94/63/EC (UE Etap 1) wymaga, aby Państwa Członkowskie wdrożyły określone środki redukcji emisji, określone w załącznikach do Dyrektywy. Podobnie, w Dyrektywie zostało określone stosowanie jednostek odzysku oparów (VRU) zapobiegające ich uwalnianiu do atmosfery. VRU mają na celu odzysk węglowodorów w celu ich ponownego wykorzystania. W niektórych przypadkach odzysk jest mniej opłacalny od jednostek eliminacji oparów (VDU). Ogólnym terminem obejmującym obie opcje jest system obróbki oparów (VHS).

4.23.6.1 Techniki zapobiegania, wykrywania i kontroli emisji rozproszonych VOC

4.23.6.1.1 Techniki zapobiegania/redukcji emisji VOC w odniesieniu do projektowania procesów i zakładu

Opis

Techniki redukcji rozproszonych emisji VOC należy uwzględnić w obydwu fazach projektowania:

- projektowaniu procesu,
- projektowaniu zakładu.

Projektowanie procesu

Warunki projektowe procesu (tj. temperatura, ciśnienie, ciśnienie oparów cieczy procesowych) mogą wpłynąć na poziom emisji. Nie są jednak one wybierane niezależnie i zależą także od innych parametrów (np. aktywności katalizatora, dostępności mediów, w tym powietrza chłodzącego, wody lub pary). W niektórych działaniach o niższych temperaturach i ciśnieniach eksploatacji, a także niższych ciśnieniach oparów cieczy, emisje rozproszone są niższe [110, ESA 2005].

Techniki redukcji emisji rozproszonych uwzględniane przy projektowaniu procesów rafineryjnych obejmują:

- uzyskanie równowagi pomiędzy czystością wsadu, etapami procesu, jakością produktu i produkcją odpadów;
- oczyszczanie strumieni ścieków zawierających (mieszanki) VOC przez stripping, rektyfikację i ekstrakcję lub połączenie tych technik w celu usunięcia substancji, które mogłyby przyczynić się do powstania emisji rozproszonych (patrz oczyszczanie ścieków, Sekcja 4.24).

Projektowanie instalacji

Wybór komponentów instalacji oraz sposobu ich konfiguracji może mieć duży wpływ na zakres emisji rozproszonych. W nowych jednostkach, w początkowej fazie projektu, można swobodnie łączyć wiele technik redukujących potencjalne emisje VOC. W przypadku zakładów istniejących, należy dołożyć wszelkich starań, aby wdrażać różne techniki w czasie w ramach procesu ciągłego usprawniania.

Techniki redukcji emisji rozproszonych uwzględniane przy wyborze i konfiguracji elementów rafinerii obejmują:

- Ograniczenie liczby potencjalnych źródeł emisji, w tym przez:
 - odpowiednie zaprojektowanie rurociągu, w tym przez:
 - ograniczanie długości rur;

- zmniejszenie liczby zaworów kołnierzowych (złączy) i mocowań śrubowych;
 - stosowanie spawów;
- zmniejszenie liczby pomp przez użycie, jeśli to możliwe, innych środków transferu cieczy, np. grawitacyjnego.
- Maksymalne usprawnienie wewnętrznych zabezpieczeń procesowych, w tym przez:
 - obudowanie (częściowe lub pełne) systemów odprowadzania ścieków i zbiorników stosowanych do przechowywania/oczyszczania ścieków;
 - minimalizację emisji podczas próbkowania stosując zamknięte systemy próbkowania lub analizatory in-line;
 - instalację systemu konserwacji systemu odprowadzania, w celu wyeliminowania zrzutu otwartego z kanałów odprowadzających.
- Wybór urządzeń o wysokim poziomie integralności, np.:
 - zaworów z podwójnym uszczelnieniem dławicowym lub równoważnego sprzętu;
 - montaż uszczelki o wysokim poziomie integralności do zastosowań krytycznych;
 - pomp/kompresorów/mieszalników wyposażonych w mechaniczne uszczelnienia zamiast uszczelnienia dławicowego;
 - pomp/kompresorów/mieszalników magnetycznych.
- Wybór odpowiednich materiałów do urządzeń, w tym:
 - zapewnienie, że wszystkie urządzenia (np. uszczelnienia) zostały wybrane odpowiednio dla każdego zastosowania w procesie;
 - zapobieganie korozji przez odpowiedni wybór materiałów budowlanych;
 - zapobieganie korozji przez izolację lub pokrycie sprzętu, malowanie rur w celu uniknięcia zewnętrznej korozji i stosowanie środków ograniczających korozję w materiałach mających kontakt ze sprzętem;
 - stosowanie farb aktywnych, np. farb wrażliwych na kwasy w kołnierzach instalacji alkilacji HF.
- Ułatwienie monitoringu i konserwacji poprzez zapewnienie dobrego dostępu do komponentów o potencjale wycieku.
- Gromadzenie i oczyszczanie emisji, np. transportowanie wycieków, które można gromadzić (np. z uszczelki kompresorów, upustów i linii splukiwania) do pochodni lub instalacji utleniania bezpłomieniowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie lub redukcja emisji rozproszonych VOC.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Gromadzenie i zabezpieczanie emisji rozproszonych może prowadzić do osiągnięcia granic wybuchowości w konsekwencji akumulacji VOC, np. w przypadku zainstalowania pokrywy nad instalacją oczyszczania ścieków. Kwestia ta jest objęta Dyrektywą o atmosferach wybuchowych 99/92/WE (ATEX 137) oraz 94/9/WE (ATEX 100).

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Emisje rozproszone można oszacować na etapie projektowania procesów i zakładów za pomocą techniki zliczającej potencjalne źródła punktowe emisji (kołnierze, zawory, pompy, itp.) i wykorzystuje standardowe współczynniki emisji dla cieczy. Wiarygodność współczynnika emisji w danym zastosowaniu zależy od jakości współczynnika, zanieczyszczeń oraz rodzaju źródła.

Emisje rozproszone ze zbiorników szacuje się oprogramowania US EPA 'TANKS' opartego na algorytmach [113, US EPA 2006]. Metody szacowania emisji rozproszonych dla innych źródeł w rafinerii opisano w [111, CONCAWE 2009].

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Ww. techniki redukcji emisji rozproszonych w fazie projektowania procesów i zakładów mają zastosowanie do wszystkich nowych jednostek o potencjale wystąpienia emisji rozproszonych. W przypadku istniejących jednostek, zastosowanie może być ograniczane w różny sposób. Należy dołożyć wszelkich starań, aby wdrażać różne techniki w czasie w ramach procesu ciągłego usprawniania.

Ekonomika

Koszt technik redukcji emisji rozproszonych w fazie projektowania procesów i zakładów zależy od instalacji. Zakłada się, że koszty są niższe dla nowych instalacji. W perspektywie długoterminowej, użycie urządzeń o wysokiej integralności może zmniejszyć koszty eksploatacji i czas monitoringu.

Redukcja emisji rozproszonych często daje możliwości oszczędzenia surowców, produktów ubocznych z recyklingu, lub uniknięcia strat produktów końcowych, co przynosi korzyści ekonomiczne.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC.

Innymi podstawami wdrożenia są:

- redukcja strat materiałów;
- bezpieczeństwo pracowników.

Przykładowe zakłady

Wszystkie nowe zakłady chemiczne.

Literatura źródłowa

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009].

4.23.6.1.2 Techniki zapobiegania/redukcji emisji VOC związane z instalacją i odbiorem jednostki**Opis**

Sposób instalacji elementów zakładu może mieć duży wpływ na emisję. Kwestię tą należy rozwiązać przed odbiorem nowego zakładu lub jednostki. Ponowna instalacja elementów jednostki w ramach prac konserwacyjnych lub projektowych w już działających jednostkach może mieć także duży wpływ na emisję.

Techniki redukcji emisji rozproszonych VOC w odniesieniu do instalacji jednostki obejmują:

- wdrożenie restrykcyjnych i dobrze zdefiniowanych procedur budowy i montażu;
- zapewnienie, że uszczelnienia zostały prawidłowo zainstalowane;
- wdrożenie niezawodnych procedur odbioru i przekazania, zapewniające, że jednostka została zainstalowana zgodnie z wymogami projektowymi (np. zainstalowano odpowiednie uszczelnienia, długość rur nie obejmuje dodatkowych złączy kołnierzowych).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie lub redukcja emisji rozproszonych, w szczególności VOC.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak.

Dane operacyjne

Emisje rozproszone VOC z niektórych wybranych komponentów instalacji lub rodzaje urządzeń można monitorować w ramach procesu odbioru i przekazania instalacji w celu określenia, czy instalacja została wykonana poprawnie i zgodnie z projektem.

Zastosowanie

Techniki te mają zastosowanie do nowych i istniejących jednostek o potencjale wystąpienia emisji rozproszonych.

Ekonomika

Koszt technik związany z instalacją jednostki redukującej emisje rozproszone zależy od specyfiki instalacji.

Redukcja emisji rozproszonych pozwala często na oszczędności surowców, produktów ubocznych z recyklingu, lub uniknięcia strat produktów końcowych, co przynosi korzyści ekonomiczne.

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC, strat materiałów i bezpieczeństwo pracowników.

Przykładowe zakłady

Brak informacji.

Literatura źródłowa

[109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005].

4.23.6.1.3 Program zapobiegania, wykrywania i kontroli emisji rozproszonych VOC**Opis**

Emisje rozproszone VOC można redukować wykrywając, naprawiając lub zastępując nieszczelne elementy. Proces ten jest realizowany poprzez przyjęcie ustrukturyzowanego podejścia, znanego pod nazwą programu LDAR – wykrywania i naprawy wycieków. Program LDAR składa się z dwóch etapów:

- identyfikacji nieszczelnych elementów;
- naprawę wycieków w celu minimalizacji strat.

Wykrywanie wycieków

Obecnie dostępne są dwie metody identyfikacji wycieków, z których każda ma silne i słabe punkty. Dlatego też, wybierając metodę, należy podjąć decyzję o celu wykonywania pomiarów. W niektórych okolicznościach metody należy połączyć, aby w pełni określić poziom wycieku. Metody wielkoskalowe (patrz Sekcja 3.26.1.3) pozwalają na szybką lokalizację obszaru dużych emisji. Konserwację można usprawnić przez stosowanie kamer w podczerwieni do lokalizacji wycieków.

Metoda detekcji zapachów (sniffing) (EN 15446)

Wykrywanie wycieków za pomocą analizatorów manualnych nosi nazwę sniffingu. W metodzie tej nieszczelne elementy są identyfikowane przez pomiar stężenia oparów węglowodorów (w ppm) w pobliżu wycieku za pomocą detektora jonizacji płomieniowej (FID), detektora półprzewodnikowego lub fotojonizacji (PID). Wybór najodpowiedniejszego detektora zależy od charakteru wykrywanej substancji.

Kontrola każdego potencjalnie nieszczelnego elementu analizatorami manualnymi jest czasowo- i kosztochłonna. Ponadto, dostęp analizatorów manualnych do niektórych punktów wycieku w celu wykonania pomiaru może być utrudniony. Sniffing wymaga starannych przygotowań i jest zwykle prowadzony w kampaniach obejmujących daną część rafinerii. Niektóre firmy wdrożyły

zatem podejście “monitoringu docelowego”, kładącego dodatkowy nacisk na komponenty o wysokiej częstotliwości wycieków. Informacje dodatkowe, patrz Sekcja 3.26.1.3.

Metoda optycznego obrazowania gazów (OGI)

Metoda optycznego obrazowania gazów wykrywa przecieki za pomocą zaawansowanych ręcznych kamer na podczerwień, zaprojektowanych specjalnie w tym celu. Stosuje się systemy aktywne i pasywne: systemy aktywne wykorzystują odpowiednio ustawioną wiązkę laserową, a bierne wykrywają promieniowanie podczerwone odbite przez sprzęt. Obrazowanie gazów z użyciem kamer pasywnych wprowadzono na początku lat 2000 do bezpośredniej wizualizacji wycieków i nieszczelnych urządzeń oraz rejestracji obrazów. Na obrazach, chmury gazu mają postać jasnych lub ciemnych smug.

Bezpośrednia wizualizacja wycieków ma duże znaczenie dla poprawy efektywności konserwacji urządzeń po naprawie nieszczelności. Kolejną zaletą kamery jest możliwość wykrywania wycieków pod izolacją oraz monitoring z odległości, tak, aby zlokalizować i wyeliminować emisje VOC z elementów niedostępnych dla metody sniffingu. Z powodu braku odniesień dla instrumentów OGI, granice wykrywalności i reprezentatywność mogą się różnić w zależności od użytkownika (rodzaj gazu i minimalny wykrywalny wyciek są podawane na stronach dostawców). Ponadto, instrumenty dostępne na rynku mają różną czułość i skuteczność wykrywania. Ostrość obrazu z kamery zależy od szeregu czynników, nie zawsze związanych ze stężeniem w smudze.

Kamery na podczerwień należy stosować z pełną świadomością ich ograniczeń. Rejestrują one jedynie niewielką liczbę substancji chemicznych. Przykładowo, o ile wyciek BTEX nie jest bardzo duży, kamera go nie wykryje. Ponadto, mają one stosunkowo wysokie granice wykrywalności (setki ppm) i nie szacują ilościowo oraz nie rozróżniają substancji chemicznych.

Niektóre rafinerie wykorzystują kamery na podczerwień przed rozruchem w celu zapewnienia szczelności. Inne stosują je z przyczyn bezpieczeństwa i do identyfikacji dużych wycieków. Informacje szczegółowe, patrz Sekcja 3.26.1.3.

Naprawa wycieków

Do naprawy wycieków często stosowane jest podejście etapowe, obejmujące:

- Interwencja początkowa, np. śruby zaciskowe eliminujące wycieki z zaworów lub kołnierzy, instalacja zatyczek na otworach wylotowych. Takie interwencje powinni przeprowadzać wykwalifikowani operatorzy, stosujący niezbędne środki ostrożności.
- Naprawa urządzeń, wycieków z którego nie da się naprawić drobnymi interwencjami. Naprawa może obejmować wymianę uszczelek lub uszczelnień i wymagać wyłączenia urządzeń.
- W przypadku braku możliwości skutecznej naprawy należy rozważyć wymianę urządzenia.

Programy LDAR oparte o sniffing zwykle nie obejmują zbiorników i trudno dostępnych obszarów zakładu. OGI i pomiary zakładowe identyfikują obszary problematyczne nieobjęte monitoringiem i umożliwiają naprawę usterek. W wielu przypadkach, pozwalają one na skuteczniejszą alokację działań konserwacyjnych poprzez identyfikację przede wszystkim punktów o najwyższej emisji.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie i redukcja emisji rozproszonych VOC będących jednym z największych źródeł emisji węglowodorów w rafinerii.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Jedną rafinerię w USA wykorzystującą kamerę na podczerwień od kilku lat porównano z podejściem LDAR tej rafinerii opartą o sniffing. Ustalono, że kamera nie wykrywa wycieków o niskim poziomie i nie może być wykorzystywana jako środek zastępczy. Rafineria nadal używa kamery z powodów bezpieczeństwa i do wykrywania dużych wycieków.

W Szwecji LDAR funkcjonuje we wszystkich rafineriach. Pomiary metodą sniffingu wykonuje się 2 razy w roku w każdym potencjalnym, dostępnym punkcie wycieku. Przy rozruchu przeprowadza się dodatkowy pomiar tą metodą. Rafineria Preem w Lysekil wykonuje pomiary metodą sniffingu dla ok. 100 000 potencjalnych punktów wycieku 2 razy w roku. Zdefiniowane poziomy wycieku wynoszą 100 ppm, 500 ppm i 900 ppm (propan). Dla wycieków średnich (500 ppm) działania redukujące emisję są podejmowane tak szybko, jak to możliwe. W rafinerii, od roku 1989, liczba wycieków z obszaru procesowego zmniejszyła się z 2% do ok. 0,2%. Metoda OGI jest stosowana uzupełniająco. Nie ustalono, aby mogła zastąpić metodę sniffingu, zwłaszcza w przypadku pokryw zbiorników, trudnych do monitorowania za pomocą sniffingu: OGI przekazuje użyteczne informacje na temat takich emisji.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Technika o pełnym zastosowaniu. Patrz opisy i Sekcja 3.26.1.3, aby zapoznać się z zastosowaniem każdej techniki detekcji.

Ekonomika

W standardowej rafinerii w USA złożonej z ok. 200 000 komponentów, roczny koszt programu LDAR wynosi ponad 750 000 EUR (koszt rzeczywisty 1 000 000 USD, średni kurs wymiany USD/EUR z roku 2010), Metoda US EPA 21 oparta o sniffing.

Zaraportowano, że pełen monitoring rafinerii może zająć 6 miesięcy lub więcej. Koszt przykładowy wynosi 0,6 mln EUR (na rok 2006, raport CONCAWE z roku 2008).

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji VOC, strat materiałów oraz bezpieczeństwo pracowników.

Przykładowe zakłady

Programy LDAR funkcjonują skutecznie na całym świecie w zakresie redukcji emisji VOC. Patrz także rafineria Patrz Preem w Lysekil (SE) w punktach Efektywność środowiskowa i dane operacyjne w niniejszej sekcji.

Literatura źródłowa

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009]
[113, US EPA 2006], [260, Energy Institute 2010].

4.23.6.2 Jednostki odzysku oparów (VRU)

Opis

Jednostki odzysku oparów (VRU) to instalacje zaprojektowane do redukcji emisji lotnych związków organicznych (VOC) podczas załadunku i rozładunku. W rafinerii ma to zastosowanie zwłaszcza do benzyny i innych produktów lotnych, np. benzyny ciężkiej i produktów lżejszych. Odzysk oparów może również zredukować emisję ze zbiorników o nieruchomej pokrywie, w których przechowywane są produkty lotne, dla których zbiorniki z pokrywą pływającą są nieodpowiednie (patrz Sekcja 4.21.4). Ponieważ redukcja emisji VOC przez VRU jest jedynie jednym z aspektów całkowitej kontroli VOC w rafinerii, sekcję tą należy analizować łącznie z przechowywaniem, transportem i zarządzaniem rafineriami zintegrowanymi. Poza VRU, wymagany jest system gromadzenia oparów, oraz inne urządzenia: rurociąg do transportu oparów, urządzenia zabezpieczające przed wybuchem, instrumenty pomiarowe, dmuchawy oraz zbiorniki na opary.

Szczegółowe informacje, zwłaszcza dotyczące składowania produktów rafineryjnych, znajdują się także w EFS BREF [5, COM 2006]. Informacje dodatkowe przekazuje także raport AEAT [115, Rudd i wsp.2001] w sprawie emisji podczas ładowania statków oraz raport

ENTEC w sprawie wdrożenia Dyrektywy 94/63/WE dla kontroli emisji benzyny [116, ENTEC 2009].

Systemy odzysku pary składają się z dwóch procesów:

- separację węglowodorów z powietrza;
- skroplenie odseparowanych oparów węglowodorów.

Procesy separacji odpowiednie dla oddzielania oparów węglowodorów z powietrza obejmują:

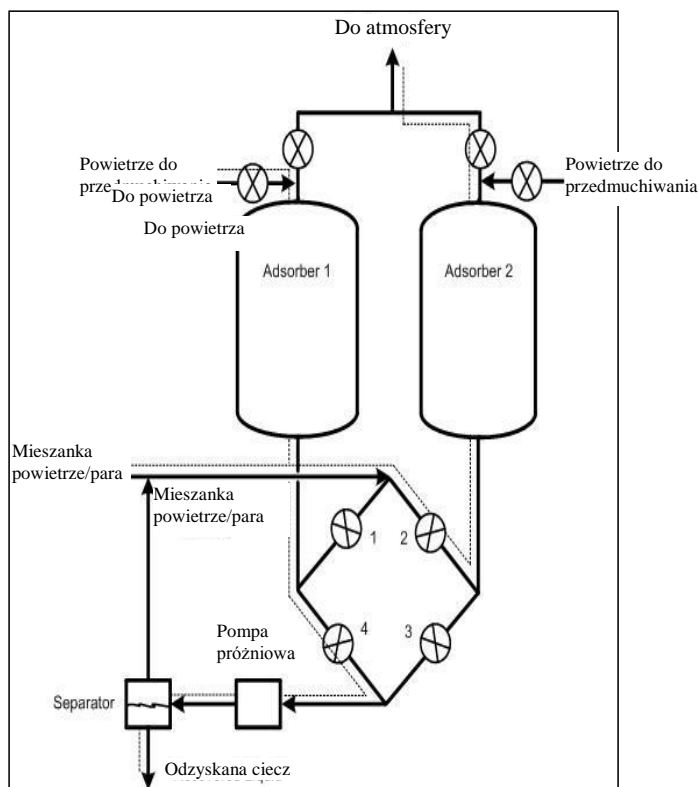
- adsorpcję zmiennociśnieniową z węglem aktywnym;
- absorpcję przez płukanie w absorbencie ciekłym o niskiej lotności;
- separację z użyciem membran selektywnych;
- kondensację przez chłodzenie lub kompresję (separacja i skraplanie są połączone w jeden proces).

Procesy skraplania stosowane do odseparowanych oparów węglowodorów to:

- absorpcja, zwykle do własnego produktu;
- kondensacja;
- kompresja.

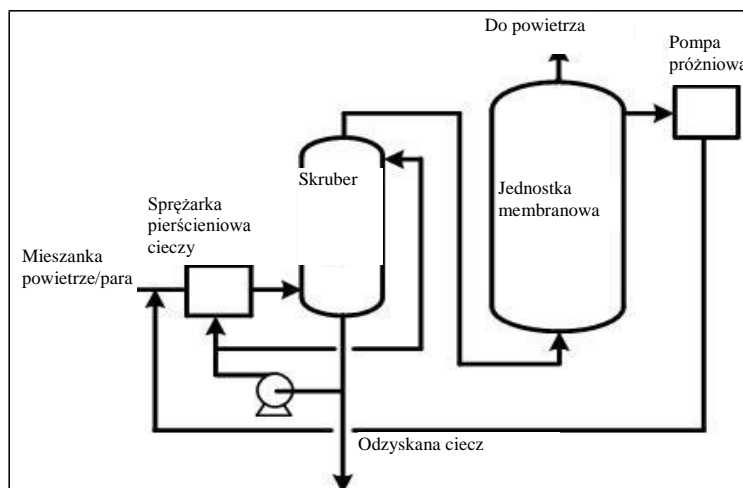
Do produktów rafinowanych stosuje się następujące systemy VRU:

- absorpcja w strumieniu zimnego oleju ubogiego;
- adsorpcja zmiennociśnieniowa w złożu podwójnym;
- pośrednia kondensacja cieczy w chłodniczym wymienniku ciepła;
- separacja membranowa polegająca na przepuszczeniu przez powierzchnię selektywną dla węglowodorów.
- absorpcja: cząstki oparów rozpuszczają się w absorbencie o odpowiednio niskiej lotności (ubogim) (glikole lub frakcje oleju mineralnego, np. kerosen lub reformat). Absorbent może wymagać schłodzenia w celu zmniejszenia lotności (zwykle $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla kerosenu lub reformatu). Konieczne jest rozdzielenie oparu od absorbenta poprzez podgrzanie absorbenta/odzyskanej mieszanki produktów w wymienniku ciepła i ponowną absorpcję pary w odpowiednim strumieniu np. odzyskanym produkcie, lub przesłania jej do kondensatora, innych jednostek przetwarzania lub pieca spalania. Absorpcja nie jest powszechnie stosowana do odzysku oparów benzynowych w UE, ponieważ jest uznawana za mniej skuteczną technikę niż np. adsorpcja.
- adsorpcja: cząstki oparów są zatrzymywane przez aktywną powierzchnię adsorbenta w postaci stałej, np. węgla aktywnego (AC) lub zeolitu. Adsorbent wymaga okresowej regeneracji. W procesach ciągłych stosowane są dwa zbiorniki (złoża) zawierające węgiel aktywny. Cykl pomiędzy trybami adsorpcji i regeneracji trwa zwykle 15 minut. Regeneracja węgla aktywnego odbywa się przy pomocy pary, lub – częściej – pomp próżniowych. Powstały produkt desorpcji jest absorbowany (np. w strumieniu benzyny obiegowej) w dolnej kolumnie spłukującej (etap płukania). Gaz resztkowy z kolumny spłukującej (lub separatora) jest przesyłany do wlotu jednostki readsorpcji. Technika ta jest stosowana najczęściej dla VRU benzyny. Patrz przykład standardowej jednostki adsorpcji na Rys. 4.59.



Rys. 4.59: Proces adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego w VRU

- separacja membranowa gazu: cząstki oparów są przetwarzane w membranach selektywnych w celu oddzielenia mieszanki opary/powietrze do fazy wzbogaconej w węglowodory (filtrat), następnie skondensowanej lub absorbowanej oraz fazy pozbawionej węglowodorów (retentat). Efektywność procesu separacji zależy od ciśnienia różnicowego w membranie. W celu dalszego oczyszczania, proces membranowy można połączyć z innymi procesami. Patrz przykład standardowej jednostki separacji membranowej na Rys. 4.60.

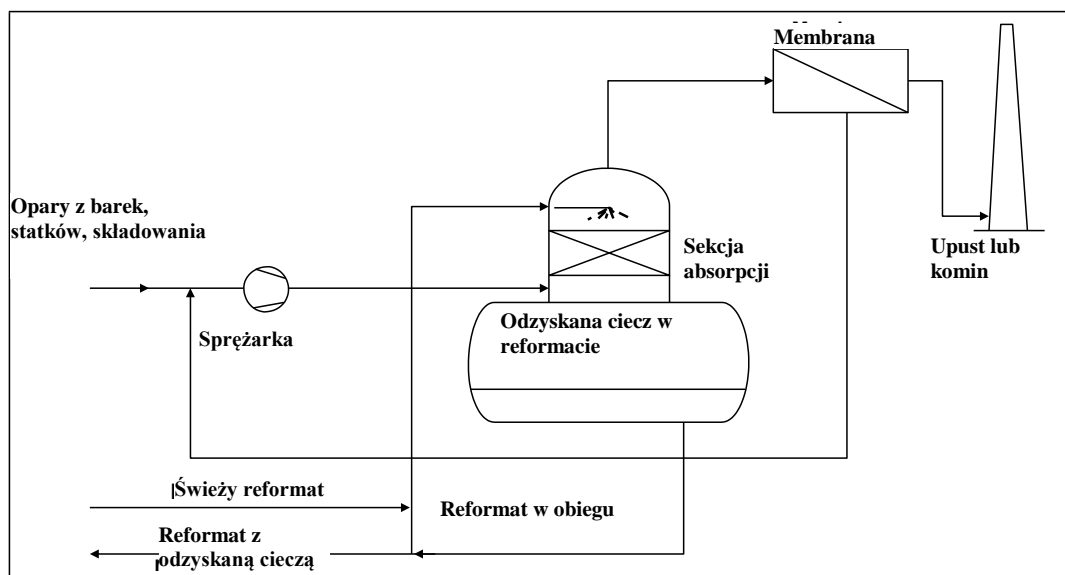


Rys. 4.60: Proces separacji membranowej w VRU

- zamrażanie/kondensacja: poprzez chłodzenie mieszanki oparów/gazu, cząstki oparów skraplają się na powierzchni zimnego wymiennika ciepła i są oddzielane w postaci cieczy. W celu uzyskaniażądanego pułapu emisji może być potrzebne wdrożenie drugiego etapu (np. kondensatora kriogenicznego wykorzystującego ciekły azot). Ponieważ w wyniku wilgotności na wymienniku ciepła tworzy się warstwa lodu,

proces dwustopniowy zapewniający działanie naprzemienne staje się konieczny. W metodzie tej można uzyskać niskie stężenia wyjściowe, o ile temperatura mrożenia jest wystarczająco niska. Opary są odzyskiwane w postaci czystych cieczy (brak odpadów), które można zawracać bezpośrednio do zbiornika magazynującego.

- systemy hybrydowe: połączenia technik VRU są dostępne dla bardzo restrykcyjnych norm emisji. Przykładem takiego rozwiązania jest jednostka dwustopniowa z separacją membranową i adsorpcją.



Rys. 4.61: Uproszczony schemat procesu w jednostce odzysku oparów

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Emisje z różnych systemów są bezpośrednio związane z efektywnością redukcji i mogą sięgać 10 mg/Nm^3 (bez metanu). Dzięki skuteczności redukcji rzędu 99,9 %, można uzyskać stężenia 150 mg/Nm^3 (bez metanu) dla benzyny samochodowej, co przedstawiono w Tabeli 4.104. Osiągalna redukcja emisji będzie zależeć od stosowanych technik, składu i stężenia VC w redukowanych oparach. Przykładowo opary benzyny mogą mieć stężenie NMVOC rzędu $1\,500 \text{ g/Nm}^3$. W związku z tym, aby osiągnąć stężenie w upuście na poziomie 150 mg/Nm^3 , niezbędna jest efektywność oczyszczania rzędu 99,99 %.

System odzysku oparów dla załadunku tankowców może zebrać ok. 85% całkowitej ilości VOC, kondensowanych i ponownie wprowadzanych do wsadu.

Tabela 4.104 przedstawia wybrane dane dotyczące efektywności środowiskowej i wydajności VRU. Pomiary NMVOC i benzenu wykonuje się w technice FID lub GC.

Tabela 4.104: Wartości emisji dla jednostek odzysku oparów podczas załadunku benzyn samochodowych

Rodzaj instalacji	Wskaźnik ⁽¹⁾ odzysku (%)	Średnie wartości uzyskiwane w trybie ciągłym ⁽²⁾ ⁽³⁾	
		NMVOC ⁽⁴⁾ (g/Nm ³)	Benzen (mg/Nm ³)
1-stopniowa jednostka kondensacji	80 – 95	50	1
1-stopniowa jednostka absorpcji	90 – 97	35	50
1-stopniowa jednostka adsorpcji i separacji membranowej	90 – 99,5	<10 ⁽⁵⁾	1
1-stopniowa jednostka adsorpcji z dodatkową dmuchawą	99,98	0.15	1
Kompresja, absorpcja i separacja membranowa ⁽⁶⁾	90 – 95	n.d.	n.d.
Jednostki 2-stopniowe	99,98	0,15	1

(1) Wskaźnik efektywności.
(2) Wyrażone jako średnia godzinna w trybie działania ciągłego w celu zachowania zgodności z 94/63/WE (Załącznik II).
(3) Wartości podano dla stężenia HC w gazie nieoczyszczonym ok. 1 000 g/Nm³.
(4) NMVOC: Niemetanowe lotne związki organiczne. Zawartość metanu w oparach ładowanych substancji może się znacznie różnić. Absorpcja i adsorpcja nie są w stanie znacząco zmniejszyć emisji metanu..
(5) W przypadku stosowania instalacji 1-stopniowych jako jednostek wstępnych dla silników gazowych, do obsługi silnika wymagane jest stężenie ok. 60 g/m³.
(6) 2-stopniowa sekcja odzysku po kompresji: reabsorpcja VOC do frakcji ładowanego kondensatu z towarzyszącym etapem separacji membranowej.

Źródło: Zaktualizowane dane TWG 2010 ([36, CONCAWE 4/09 2009]), TWG- NO

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Powiązania obejmują zużycie energii, zwłaszcza w jednostkach 2-stopniowych, (chłodzenie, pompowanie, ogrzewanie, próżnia); odpady (wymiana adsorbenta/membrany); oraz ścieki (tj. skropliny z regeneracji parowej adsorbenta, woda z odmrażania z jednostek kondensacji). W przypadku mieszanek wybuchowych należy wprowadzić zabezpieczenia ograniczające ryzyko zapłonu i jego rozprzestrzenienia się.

Tabela 4.105: Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska związane z technikami VRU

Technika VRU	Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska
Adsorpcja	Adsorbent będzie wymagać wymiany – okres eksploatacji węgla > 10 lat
Absorpcja	Produkcja ścieków wymagających odpowiedniego oczyszczania. Regeneracja adsorbenta podwaja koszty inwestycyjne i energii. Jedynymi powstałymi odpadami jest zrzucana ciecz, wymagająca wymiany raz na kilka lat.
Separacja membranowa	Wymaga 2-elementowej jednostki transportu oparów, tj. sprężarki i pompy próżniowej. Potencjalnie wyższe zużycie energii niż przy adsorpcji.
Kondensacja	W procesie odmrażania powstają zanieczyszczone ścieki. Systemy chłodzenia mogą powodować straty z tytułu zamrażania i wysokie zużycie energii. W jednostkach kriogenicznych, produkcja ciekłego azotu jest bardzo energochłonna.
Systemy hybrydowe (2-stopniowe)	Systemy wysoce energochłonne

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

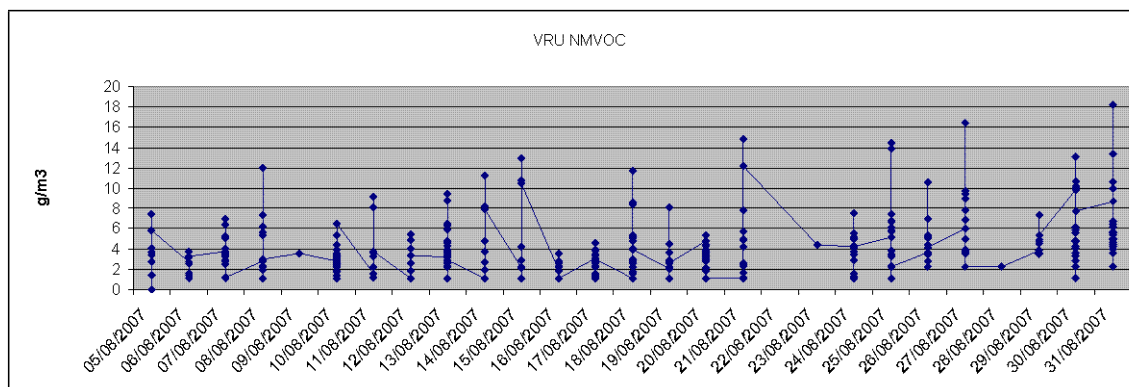
W porcie w Gothenburgu (SE), wdrożono 3 jednostki VRU typu adsorpcyjnego (przepustowość 1 500 m³/h, 2 000 m³/h i 2 400 m³/h) obsługujące 4 pomosty załadunkowe do oczyszczania oparów powstałych przy załadunku ok. 1,4 mln t/r benzyny. Wyliczone emisje można zmniejszyć z 300 do 25 t/r, a stężenie wyjściowe całkowitych VOC w uwalnianym strumieniu wynosi poniżej 10 g/Nm³. Koszty inwestycyjne wyniosły ok. 6,4 mln EUR (65 mln SEK) w roku 2001.

Jedna z największych jednostek VRU na świecie (36 000 Nm³/h) działa od roku 2008 w rafinerii Mongstad (NO) i oczyszcza opary zebrane z rozładunku tankowców (dwa pirsy). Moc znamionowa sięga 5,7 MW, a efektywność odzysku z systemu ze złożem filtracyjnym z węglem aktywnym jest szacowana na ok. 85% całkowitych VOC. Koszty inwestycyjne wyniosły ok. 60 mln EUR (630 mln SEK) w roku 2008.

W Niemczech raportuje się współczynniki odzysku umożliwiające minimalną redukcję emisji VOC rzędu 99 %.

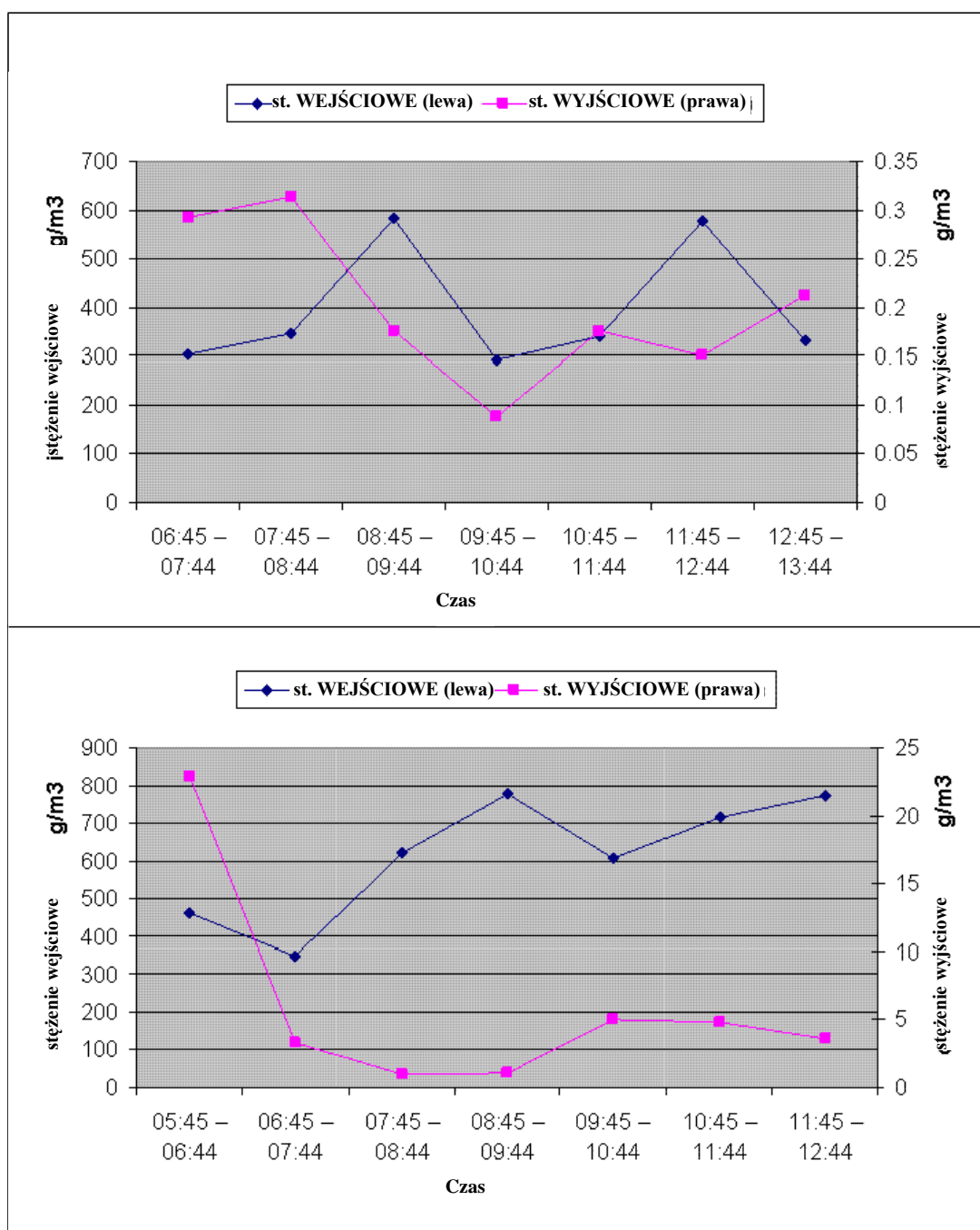
We Francji, od końca roku 1990, firmy otrzymywały dotacje inwestycyjne (15 przykładów) w celu osiągnięcia bardziej ambitnych celów, niż określono w ramach regulacyjnych, w zakresie odzysku oparów z urządzeń załadowniczych. W jednym procesie stosowana jest adsorpcja z węglem aktywnym i desorpcją próżniową. Proces umożliwia redukcję emisji VOC do 2 g/Nm³, poniżej progu regulacyjnego w wysokości 35 g/Nm³.

Rys. 4.62 przedstawia przykładowe zróżnicowanie emisji do powietrza NMVOC z jednostki VRU (1-etapowa jednostka adsorpcji z węglem aktywnym) podczas ładowania barki. Pomiary to średnie półgodzinne z monitoringu ciągłego w okresie załadunku (każda operacja miała miejsce innego dnia). Średnia z całego okresu wynosi 4,4 g/Nm³. Średnia z każdej operacji załadunku wynosi poniżej 10 g/Nm³. Wartości szczytowe powyżej 10 g/Nm³ zaobserwowano dla 2% czasu.



Rys. 4.62: Zróżnicowanie emisji do powietrza z jednostki VRU (zestaw danych 12) z okresu 1 miesiąca

Niektóre wartości szczytowe mogą wynikać z rozruchu jednostki VRU, jak np. w przypadku 2 zestawów danych: nr 8 (średnia z okresu 7-godzinnego: 0,2 g/Nm³) i 9 (średnia: 6 g/Nm³), dla których zróżnicowanie dzienne stężeń na wejściu i na wyjściu z monitoringu ciągłego przedstawiono na Rys. 4.63. Najwyższe wartości godzinne występują przy rozpoczęciu załadunku.



Rys. 4.63: Zróżnicowanie emisji do powietrza z 2 jednostek VRU (zestaw danych 8 i 9) w ciągu dnia

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Odzysk oparów można stosować przy załadunku ropy (za wyjątkiem adsorpcji, chyba że instalacja strippingu siarki stosowana jest w ramach oczyszczania wstępnego z uwagi na osadzanie się adsorbenta), stacji dyspozytorskich oraz załadowniczych. W przypadku załadunku ropy naftowej, systemy te są mniej skuteczne niż systemy dla załadunku produktów z powodu wyższych poziomów metanu i etanu w oparach ropy, których odzysk charakteryzuje się niską efektywnością.

Systemy te nie mają zastosowania do rozładunku, jeżeli zbiornik odbiorczy jest wyposażony w zewnętrzną pokrywę pływającą. VRU nie są stosowane, gdy ilość odzyskiwanego produktu jest niewielka, np. dla produktów o niskiej lotności.

VRU zajmują niewielką przestrzeń. Zwykle są montowane wstępnie i dostarczane w postaci modułów. Przepustowość dostępnych VRU waha się od 500 Nm³/h do 2 000 Nm³/h. Systemy adsorpcji są powszechnie stosowane z uwagi na prostotę, wysoką operacyjność i wydajność.

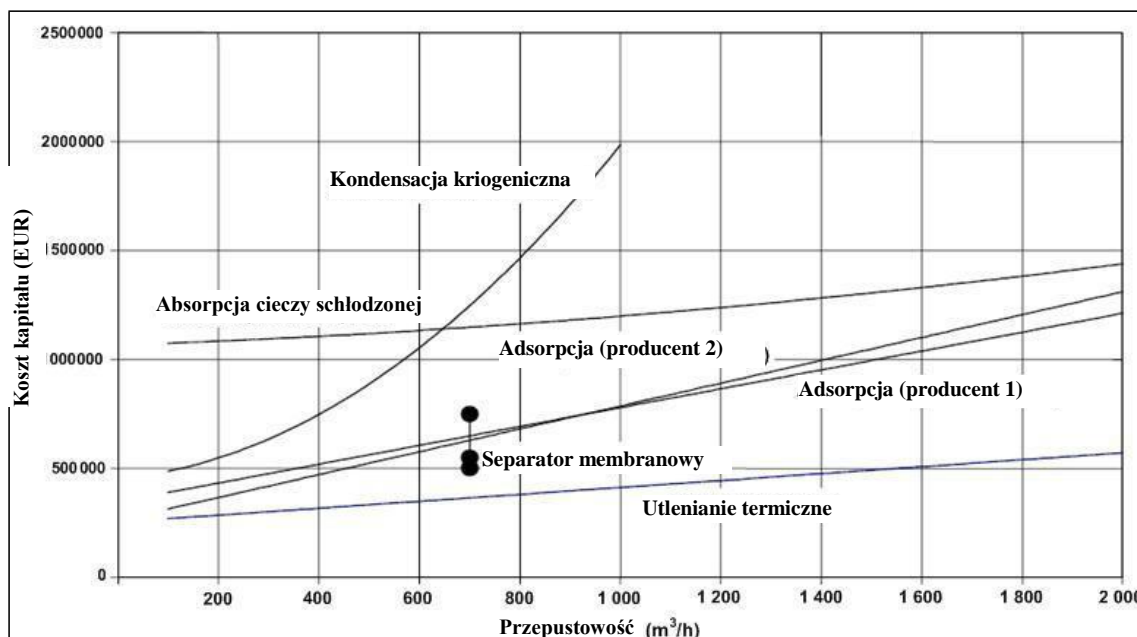
Główne ograniczenia techniczne, w tym kwestie bezpieczeństwa, opisano w Tabeli 4.106. Ponadto, należy zauważyć, że jednym z głównych ograniczeń dla VRU jest potencjalna niekompatybilność systemu z oparami na statku z poprzedniego ładunku, jeżeli czyszczenie wykonano niepoprawnie.

Tabela 4.106: Przegląd zastosowalności wybranych technik VRU

Technika VRU	Ograniczenia w zastosowaniu techniki
Adsorpcja	Przetwarzanie związków niekompatybilnych obecnych w oparach może zatruć lub zniszczyć węgiel aktywny, np. H ₂ S w ropie. Z uwagi ciepła w procesie adsorpcji i stosowania dodatkowych dmuchaw, należy wdrożyć systemy bezpieczeństwa zapobiegającego auto-zapłonowi. Należy też wdrożyć odpowiedni monitoring prewencyjny.
Separacja membranowa	Odpowiednia dla systemów o dużych ilościach oparów (sprężarka na wejściu do jednostki membranowej). Dla bardzo małych lub zmiennych objętości oparów (np. przy ładowaniu cystem), powszechnie instaluje się zbiorniki na parę o zmiennej objętości na wlocie do rurociągu na opary w jednostce VRU.
Kondensacja	Może wymagać podwójnego wymiennika ciepła w celu umożliwienia odmrożenia w trybie ciągłej eksploatacji. Węglowodory lekkie tworzą w niskich temperaturach stałe wodziany, które mogą blokować system. Należy unikać zróżnicowania przepływu w celu uzyskania efektywnej kondensacji. Sprzęt niskotemperaturowy wymaga wprowadzenia środków bezpieczeństwa.
Systemy hybrydowe	Z powodu złożoności procesu, trudno jest utrzymać wysoki stopień efektywności.

Ekonomika

W oparciu o raport AEAT [115, Rudd i wsp.2001] w sprawie redukcji emisji z ładowania statków, Tabela 4.46 przedstawia koszty inwestycyjne dla jednostki VRU i dla różnych technik o przepustowości do 2 000 m³/h. Koszty obejmują koszty budowy, zapewnienie infrastruktury i systemów gromadzenia oparów. Zaraportowano, że koszty dodatkowe są zmienne i zależą od odległości VRU do instalacji załadunku (do pięciokrotności kosztów VRU). Koszty eksploatacji technik obejmują komponenty niezależne od przepustowości i mieszczą się w przedziale 5000 – 40 000 EUR/r plus komponent zmienny równy w przybliżeniu 0,05 EUR/t ładunku.



Rys. 4.64: Koszty inwestycyjne wybranych technik VRU oraz utleniania termicznego (2001)

Raport dotyczący wdrożenia Dyrektywy 94/63/WE [116, ENTEC 2009] przedstawia przykładowe dane kosztowe dla hipotetycznej jednostki jednoetapowej typu adsorpcyjnego, o wskaźniku odzysku 99,7% i stężeniu wejściowym 1 160 g/Nm³ i wyjściowym 3,5 g/Nm³.

Tabela 4.107: Przykładowe dane kosztowe (2008) dla jednostopniowej jednostki VRU typu adsorpcyjnego o stężeniu wyjściowym 3,5 g/Nm³

Charakterystyka jednostki	VRU N°1	VRU N°2
Maksymalna ładowność (m ³ /h)	273	1 090
Koszty inwestycji be instalacji (mln EUR)	0,345	0,690
Roczne koszty zużycia energii (EUR)	20 000	82 000

We Francji, dane dotyczące kosztów inwestycyjnych (z programu dotacyjnego) przedstawiono w Tabeli 4.108. Dotyczą one procesów uzyskujących stężenie wyjściowe 2 g/Nm³.

Tabela 4.108: Przykładowe dane kosztowe dla wybranych jednostek VRU we Francji

Jedn.	Ładowność (t/r)	Przepustowość oczyszczania (m ³ /h)	Rok	Koszt inwestycji (mln EUR)	Redukcja ton VOC/r
Nr 1	1 200 000	3 000	2005	0,580	100
Nr 2	192 500	800	1999	0,200	106
Nr 3	1 000 000	n.d.	1998	0,980	130

VRU o przepustowości 1 000 Nm³/h mogą kosztować aż 2 mln EUR, przy czym współczynnik instalacji wynosi od 1,5 do 5. Załadunek w instalacjach morski mieści się w górnej części przedziału.

Całkowite koszty inwestycyjne zależą w dużej mierze od czynników obiektowych, np. liczby zbiorników załadunkowych w systemie, odległości pomiędzy pirsem i jednostką kontroli emisji (koszty rurociągu), konieczności stosowania dmuchaw oraz systemów bezpieczeństwa (środki zapobiegające wybuchom i zapłonem). Koszty inwestycyjne wynoszą od 4 do 20 mln EUR dla VRU o przepustowości 2 000 Nm³/h. Koszty inwestycyjne wahają się od 2 do 25 mln EUR dla efektywności 99,2%, co zakłada koszty eksploatacji rzędu 0,02 – 1 mln EUR dla załadunku

(transport drogowy, kolejowy i wewnętrzny w rafinerii).

Koszty inwestycyjne dla rafinerii w Gothenburgu (SE) i Mongstad (NO) (patrz poprzedni paragraf: Efektywność środowiskowa i Dane operacyjne) wynosiły:

- w Gothenburgu, 3 VRU typu adsorpcyjnego (przepustowość 1 500 m³/h, 2 000 m³/h i 2 400 m³/h) obsługujące 4 pomosty załadunkowe, ok. 6,5 mln EUR (54 mln SEK) w roku 2001;
- w Mongstad, jednostka VRU o przepustowości 36 000 Nm³/h ropy, ok. 60 mln EUR (630 mln SEK) w roku 2008. .

Koszty ofertowe i specyfikacja mocy dla jednostki VRU w instalacji załadunku benzyny na morzu z wykorzystaniem różnych technik VRU wynoszą, wg CONCAWE (2012), jak poniżej.

Tabela 4.109: Przykładowe zaraportowane koszty inwestycyjne i specyfikacja mocy dla VRU

Technika	Przepustowość (m ³ /h)	Pułap emisji (g/Nm ³)	Koszt (mln EUR)	Specyfikacja mocy (moc znamionowa)
1-stopniowa VRU/adsorpcja węglem	2 500	10	1,05	425 kW
1-stopniowa VRU/separacja membranowa	2 500	10	1,37	655 kW
1-stopniowa separacja membranowa	3 500	10	2,7	785 kW
2-stopniowa separacja membranowa + adsorpcja węglem	3 500	0,15	3,5	980 kW
1-stopniowa adsorpcja węglem	5 000	10	Koszt jedn. 3,5 Całk. koszt. sys. 23	n.d.

Źródło: [259, TWG CONCAWE 2012]

Podstawa wdrożenia

Dyrektywa 94/63/WE w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych (LZO) wynikających ze składowania paliwa i jego dystrybucji z terminali do stacji paliw opisuje instalacje dla linii bilansujących dla oparów oraz jednostki odzysku oparów podczas załadunku/rozładunku benzyny do cystern drogowych i kolejowych oraz barek w rafineriach i terminalach pozwalające uzyskać limit emisji rzędu 35 g/Nm³.

Protokół z Gothenburga ustanawia limit emisji na poziomie 10 g/Nm³ dla całkowitych VOC (w okresie 24 godzin) dla VRU benzyny, za wyjątkiem załadunku statków dalekomorskich. Wymaga zastosowania odzysku pary wyłącznie przy ładowaniu benzyny samochodowej do cystern drogowych, kolejowych i barek i dla przepustowości > 5 000 m³/r.

Przykładowe zakłady

Wiele VRU w instalacjach załadunku/rozładunku benzyny w celu kontroli emisji VOC wybudowano w Europie, po wprowadzeniu legislacji Etapu 1 lub dla rozładunku ropy, np. porcie w Gothenburgu (SE), rafinerii Mongstad (NO), w Niemczech i we Francji (patrz poprzedni paragraf: Efektywność środowiskowa i Dane operacyjne).

Literatura źródłowa

[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [111, CONCAWE 2009], [115, Rudd i wsp.2001], [116, ENTEC 2009], [117, Niemcy - VDI 3479 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [167, VDI 2000], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000], [207, TWG 2001], [228, TWG 2000], [259, TWG CONCAWE 2012].

4.23.6.3 Niszczenie oparów (VD)

Opis

Prócz konwencjonalnych technik gromadzenia i niszczenia VOC poprzez kierowanie ich do pochodni, można rozważyć dodatkowo 2 systemy.

- Utlenianie: cząstki oparów są konwertowane do CO₂ i H₂O w drodze utleniania termicznego w wysokich temperaturach lub utleniania katalitycznego w niższych temperaturach.
 - Utlenianie termiczne zazwyczaj zachodzi w jednokomorowych, wyłożonych wykładziną ogniotrwałą instalacjach do utleniania wyposażonych w palnik gazowy i komin. W przypadku obecności benzyny, efektywność wymiennika ciepła jest ograniczona i wstępne temperatury ogrzewania utrzymuje się na poziomie 180°C, aby zmniejszyć ryzyko zapłonu. Temperatury robocze wynoszą 760°C — 870°C, a czas przebywania zazwyczaj wynosi 1 sekundę.
 - Utlenianie katalityczne wymaga katalizatora w celu przyspieszenia tempa utleniania w wyniku adsorpcji tlenu i VOC znajdujących się na jego powierzchni. Katalizator umożliwia zajście reakcji utleniania w niższej temperaturze niż temperatura wymagana w przypadku utleniania termicznego wynoszącej zazwyczaj 320°C — 540°C. Pierwszy etap wstępnego podgrzewania (elektrycznego lub przy użyciu gazu) przeprowadza się, aby osiągnąć temperaturę konieczną do rozpoczęcia procesu katalitycznego utleniania VOC. Etap utleniania zachodzi w momencie, w którym powietrze przechodzi przez warstwę katalizatorów stałych.

Dyrektywa 94/63/WE (Etap 1) dopuszcza utlenianie w wyjątkowych sytuacjach, np. gdy odzysk oparów jest niebezpieczny lub technicznie niemożliwy z uwagi na objętość zawracanych oparów.

- Filtracja biologiczna: rozkład do CO₂ i H₂O w temperaturach nieco powyżej temp. otoczenia przez mikroorganizmy umieszczone w stałym, wilgotnym środowisku..

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wskaźniki eliminacji VOC uzyskiwane tą techniką wynoszą: utlenianie termiczne 99 – 99,9 %, utlenianie katalityczne: 95 – 99 %, biofiltry (złoża biologiczne): 95 – 99 %. Dane dotyczące efektywności biofiltrów są sprzeczne: ponieważ wysoka efektywność jest uzyskiwana przy wysokich ładunkach, rzadko osiąga się stężenia emisji poniżej 50 mg/Nm³ NMVOC.

Oczyszczalnie biologiczne wymagają minimalnej konserwacji i nie generują hałasu. Nie potrzebują paliwa lub substancji chemicznych. Biofiltry usuwają lub niszczą węglowodory alifatyczne i aromatyczne, inne VOC, H₂S i zapachy w gazach odlotowych z procesów, upustów zbiorników, zaworów ciśnieniowych, ekstrakcji oparów z gleby i oczyszczalni, itp.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Utlenianie termiczne może prowadzić do powstania niepożądanych produktów spalania, np. NO_x, co wymaga dodatkowego oczyszczania. Utlenianie termiczne wymaga mniej energii do osiągnięcia temperatur spalania i może konkurować z utlenianiem termicznym przy niskich stężeniach wejściowych. Utlenianie termiczne wymaga skutecznych pierwotnych i/lub wtórnych środków bezpieczeństwa zapobiegających wybuchom. Efektywność utleniania katalitycznego zmniejsza zatrucie i starzenie się katalizatora. Spalanie VOC generuje CO₂. Dodatkowe paliwo jest zużywane w spalaniu strumieni o niskich stężeniach i podgrzewaniu katalizatorów.

Odpady powstają wyłącznie po zużyciu biofiltrów. Nie powstają żadne zanieczyszczenia lub odpady wtórne.

Dane operacyjne

Okres eksploatacji przekracza zwykle 2 lata. W przypadku biofiltrów, temperatura powietrza na wejściu powinna wynosić 5 – 55 °C. Należy zapewnić odpowiednią wilgotność.

Zastosowanie

W literaturze spotyka się instalacje oczyszczania o przepustowości od 17 m³/h do 135 000 m³/h.

Utlennianie biologiczne jest wykorzystywane do oczyszczania ciągłych strumieni powietrza o stałym składzie i niskich stężeniach zanieczyszczeń organicznych. Metoda nie nadaje się do bezpośredniego oczyszczania oparów/mieszanek powietrza, często występujących przy przeładunku, ponieważ mieszanki takie mają zwykle wyższe stężenia oparów (>1 % v/v) i powodują powstanie nagłych szczytów natężenia przepływu podczas sporadycznych operacji załadunku. Oczyszczalnie biologiczne są podatne na zatrucia niepożądanymi związkami w oparach napływowych. Większość systemów wymaga zatem ciągłego monitoringu zapobiegającemu przedostawaniu się niepożądanych związków.

Filtracja biologiczna może być stosowana jedynie do par o ciągłym dopływie, stałym składzie i niskim stężeniu. Warunki te nie są typowe dla rafinerii.

Ekonomia

Ekonomia systemu utleniania termicznego z odzyskiem ciepła będzie zależeć od wielu czynników, w tym wartości kalorycznej odpadów. W roku 1998, oczekiwano znacznego zwrotu z odzysku ciepła z jednostki utleniania termicznego wyposażonej w wymiennik ciepła gaz/gaz o wydajności 60% i przepływie gazu 4 720 l/s. Zakładając, że jako paliwo dodatkowe stosowano gaz ziemny, koszty wyniosły ok. 20 USD za mln kcal i 0,08 USD/kWh energii. Dla systemu działającego w trybie c24 h/d, 350 d/r, okres zwrotu dla dodatkowych inwestycji kapitałowych rzędu 0,2 mln USD w wymiennik ciepła nie przekracza pięciu miesięcy.

Koszty filtracji biologicznej są o wiele niższe niż innych technik kontroli zanieczyszczeń powietrza. Koszty inwestycyjne zależą od przepływu i efektywności niszczenia/usuwania. Koszty inwestycyjne zaczynają się od 15 USD/m³/h. Koszty eksploatacji i utrzymania są bardzo niskie z uwagi na brak zapotrzebowania na paliwo i substancje chemiczne.

Tabela 4.110: Technika utleniania termicznego do kontroli VOC zastosowana w rafinerii

Źródło emisji	Jednostki procesowe i urządzenia w rafinerii (zainstalowane i zmodernizowane)
Technologia kontroli	Gromadzenie VOC z atmosfery i zaworów ciśnieniowych do systemu pochodni/spalania
Efektywność	Efektywność niszczenia do 99,5 % w procesie spalania
Koszty inwestycyjne	1,3 mln EUR dla rafinerii o przepustowości 5 Mt/r
Koszty eksploatacji	3,0 mln EUR
Inne oddziaływania	Wzrost emisji CO ₂ na skutek spalania
<i>Źródło: UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5</i>	

Patrz także Rys. 4.64 w celu zapoznania się z kosztami utleniania termicznego.

Podstawa wdrożenia

Redukcja VOC.

Przykładowe zakłady

Utlennianie termiczne: ponad 107 jednostek na całym świecie.

Literatura źródłowa

[168, VROM 1999], [183, HP 1998].

4.23.7 Pochodnie

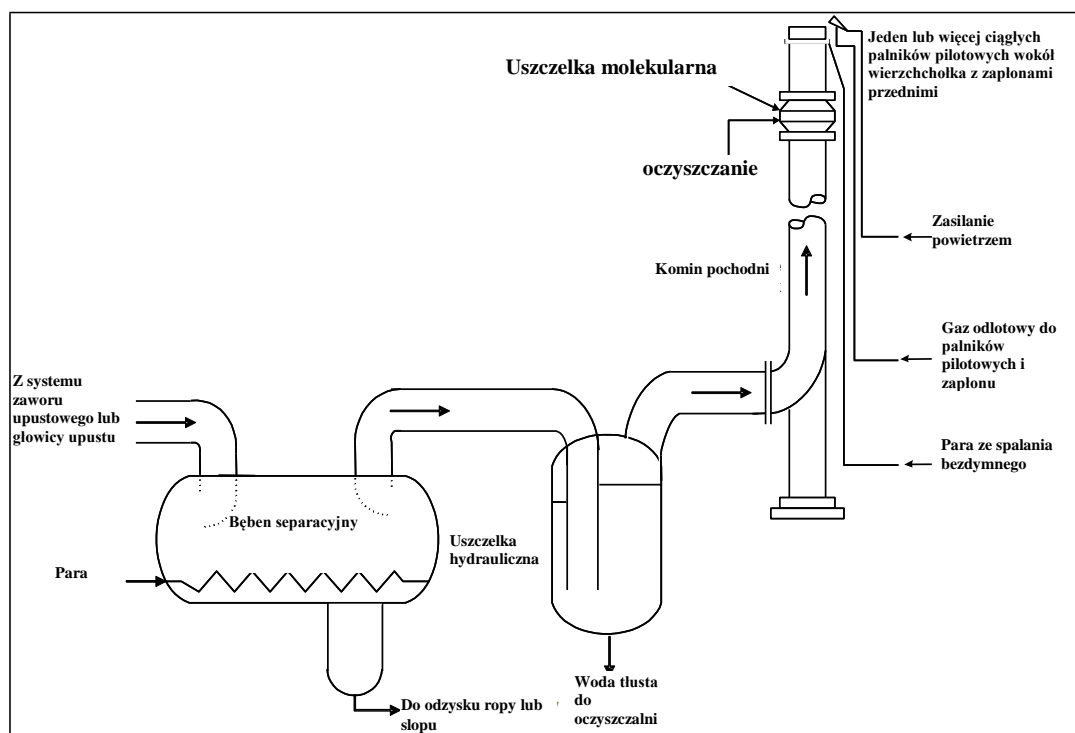
Opis

Pochodnie są stosowane do celów bezpieczeństwa i kontroli zrzutów niepożądanych lub nadmiarowych produktów spalania i gazów w sytuacjach kryzysowych, awariach, nieplanowanych zdarzeniach lub usterkach urządzeń do środowiska. Pochodnia powinna być urządzeniem bezdymnym. Spalanie w pochodniach jest źródłem emisji do powietrza i prowadzi do spalania potencjalnie cennych produktów. Dlatego też, z przyczyn środowiskowych i efektywności energetycznej, jej użycie należy ograniczyć, a ilość gazu spalanego w pochodniach zredukowana do maksimum. Do rutynowego odpowietrzania i planowanych wyłączeń należy zamiast tego stosować systemy odzysku gazu z pochodni. Dodatkowe informacje dostępne w CWW BREF [6, COM 2003].

Systemy i projekty pochodni

Systemy pochodni można zwykle podzielić na 2 główne sekcje, tj. system gromadzenia z ze zbiornikiem separacyjnym i komin pochodni. W dużych kompleksach rafineryjnych, w różnych procesach instaluje się osobne zbiorniki separacyjne z blokadami pozwalającymi na konserwację podczas wyłączeń.

Rys. 4.65 przedstawia uproszczony schemat procesu w systemie pochodni.



Rys. 4.65: Uproszczony schemat procesu w systemie pochodni

Dostępne systemy pochodni służą różnym celom. Wybór systemu pochodni zależy w dużej mierze od:

- przepływu, ciśnienia, temperatury i składu spalanego w pochodni gazu;
- wymogów dla efektywności spalania, promieniowania, siarki i hałasu;
- dostępności i dostępu do pary, powietrza i gazu.

Pochodnie można podzielić na kategorie w następujący sposób:

- wg **rodzaju pochodni:** na wysokościach lub naziemne (pochodnie na wysokościach są najczęstszymi rodzajami pochodni o największej wydajności);

- wg **systemu pochodni**: pochodnie niewspomagane (wysoko- lub niskociśnieniowe) lub wspomagane (parą, powietrzem, gazem lub wodą)
- wg **strefy, w której zachodzi reakcja utleniania**, obejmującej następujące kategorie: pochodnie płomieniowe (z płomieniem otwartym) lub komorowe (retortowe i ekranowane).

W porównaniu do pochodni na wysokościach, pochodnie naziemne charakteryzują się gorszą dyspersją z powodu niższej wysokości komina, co prowadzi do potencjalnych zagrożeń dla środowiska lub zdrowia (w zależności od rodzaju produktu końcowego).

W pochodniach komorowych, spalanie zachodzi w cylindrze, co zapobiega tworzeniu się dymu, hałasu lub promieniowania. Pewien rodzaj pochodni naziemnych funkcjonuje jako **system spalania powierzchniowego z mieszanym wstępnym** (palnik zamknięty), w którym wstępnie wymieszany gaz i powietrze są spalane na warstwie przepuszczalnej. (Patrz [6, COM 2003]).

Tabela 4.111 przedstawia przegląd głównych grup systemów pochodni. Zawiera także krótki opis każdego systemu pochodni, obszar zastosowania oraz wady i zalety w kontekście skutków dla środowiska i działania.

Istnieją również pochodnie gasnące, niewymagające stałego płomienia, ale wyposażone w specjalny mechanizm zapłonu włączający się, gdy prędkość gazu przekroczy określoną granicę.

Niewspomagane systemy pochodni

Pochodnia spalająca wyłącznie gaz ziemny bez zasilania powietrzem lub oparami nosi nazwę **pochodni niewspomaganej**. Jest ona stosowana, gdy istnieje możliwość uzyskania spalania bezdymnego bez wspomaganie z zewnątrz. W zależności od ciśnienia w urządzeniu, może być to pochodnia nisko- lub wysokociśnieniowa. Gaz pod ciśnieniem zapewnia dobre mieszanie powietrza i gazów odlotowych i redukuje narażenie na dym i jego wytwarzanie. Z drugiej strony, instalacja taka zwiększa poziom hałasu.

Wspomagane systemy pochodni

Gdy ciśnienie w spalonym gazie odlotowym jest niskie, jako zewnętrzny środek wspomagający można użyć pary, powietrza lub gazu. W zależności od dostępności, można zastosować:

- parę wysokoprężną do pochodni wspomaganych parą;
- gaz wysokoprężny do pochodni wspomaganych gazem;
- powietrze do pochodni wspomaganych powietrzem;
- wodę wstrzykiwaną do pochodni w przypadku wymaganych niskich poziomów hałasu i promieniowania.

Tabela 4.111: Różne zastosowania systemów pochodni

Systemy pochodni	Opis	Zastosowanie	Właściwości	
Pochodnie niewspomagane	Pochodnia niskociśnieniowa	Pochodnie niskociśnieniowe to najprostszy rodzaj pochodni. Zostały one zaprojektowane dla długich okresów eksploatacji. Spalają różne strumienie odpadów i są stosowane przede wszystkim do gazów bezdymnych.	Pochodnie niskociśnieniowe są używane, gdy istnieje możliwość spalania bezdymnego bez wspomagania z zewnątrz. Pochodnie niskociśnieniowe są stosowane do konserwacji i niższego natężenia przepływu gazu.	Efektywne kosztowo. Niskie koszty utrzymania. Stabilne, niezawodne spalanie.
	Pochodnia wysokociśnieniowa	Pochodnie wysokociśnieniowe wykorzystują energię gazu sprężonego do wytworzenia mieszania turbulencyjnego, a także nadmiar powietrza w celu uzyskania bardziej kompletnego spalania.	Pochodnie wysokociśnieniowe są stosowane na lądzie i morzu w celu uzyskania spalania bezdymnego o dużej przepustowości. Pochodnie wykorzystują duże ilości gazu z pochodni pod wysokim ciśnieniem i charakteryzują się dużą wydajnością.	Efektywna kosztowo. Czyste, wydajne i bezdymne spalanie. Niższe promieniowanie.
Pochodnie wspomagane	Pochodnia wspomagana parą	Pochodnie wspomagane parą utylizują cięższe gazy odpadowe o większej tendencji do produkcji dymu. Para jest wtryskiwana do strumienia odpadów jako siła zewnętrzna zwiększająca efektywność mieszania i turbulencji powietrza/gazu odpadowego. Takie działanie zwiększa spalanie bezdymne węglowodorów ciężkich.	Pochodnie wspomagane parą są stosowane do zastosowań niskociśnieniowych, aby uzyskać bezdymne spalanie w przypadkach, w których na miejscu dostępna jest para wysokoprężna.	Spalanie bezdymne. Niski hałas. Maksymalna efektywność energetyczna.
	Pochodnia wspomagana powietrzem	Zasilanie powietrzem jest stosowane jako siła zewnętrzna zwiększająca efektywność mieszania i turbulencji powietrza/gazu odpadowego. Takie działanie zwiększa spalanie bezdymne gazu odpadowego zawierającego węglowodory ciężkie.	Pochodnie wspomagane powietrzem stosuje się do operacji wymagających bezdymnego spalania pod niskim ciśnieniem w przypadku braku dostępności pary jako środka hamującego powstawanie dymu.	Redukcja dymu. Niższe promieniowanie. Niższy hałas.
	Pochodnia wspomagana gazem	Wtrysk gazu jest stosowany jako siła zewnętrzna zwiększająca efektywność mieszania i turbulencji powietrza/gazu odpadowego. Takie działanie zwiększa spalanie bezdymne gazu odpadowego zawierającego węglowodory ciężkie.	Pochodnie wspomagane gazem są stosowane do działań wymagających bezdymnego spalania pod niskim ciśnieniem w przypadku braku dostępności gazu wysokoprężnego.	Maksymalne spalanie. Spalanie bezdymne.
	Pochodnia z wtryskiem wody pod wysokim ciśnieniem	Woda jest wtryskiwana do pochodni w celu zredukowania promieniowania i hałasu z pochodni.	Do zastosowań wysokociśnieniowych wymagających niskiego poziomu hałasu i promieniowania, przy dostępności wody	Znaczna redukcja hałasu i promieniowania. Niższe koszty eksploatacji i konserwacji.

Źródła: [86, SFT 2009]

Techniki redukcji emisji w pochodniach

Techniki redukcji emisji stosowane w pochodniach przedstawiono poniżej.

- Stosowanie palników pilotażowych o bardziej wydajnym zapłonie gazów odlotowych z uwagą na nieobecność wiatru.

- Wtrysk pary do kominów pochodni, co redukuje emisję PM przy właściwym projekcie.
- Nadmiar gazu rafineryjnego wymaga spalania, a nie odprowadzania. Należy zapewnić zbiorniki separacyjne usuwające ciecze, z odpowiednim uszczelnieniem i systemem utylizacji cieczy zapobiegającym wprowadzaniu cieczy do strefy spalania. Odpady ze zbiorników należy kierować do systemu wody kwaśnej.
- Systemy odzysku gazu z pochodni powodują wychwyt gazu i jego kompresję do innych zastosowań. Odzyskany gaz z pochodni jest zwykle oczyszczany i kierowany do systemu RFG. W zależności od składu gazu z pochodni, może on mieć inne zastosowania. Redukcję spalania w pochodniach do poziomu 0,08 – 0,12 % produkcji zaraportowano w jednym zakładzie gazu ziemnego w Norwegii.
- W celu zmniejszenia tworzenia się sadzy w płomieniu, w nowych instalacjach stosuje się pomiar przepływu z automatyczną kontrolą pary: z pomocą systemu automatycznej kontroli pary mierzy się także luminancję. Stosuje się także zdalne systemy kontroli wizualnej z kolorowymi monitorami TV w pomieszczeniach kontroli, co pozwala na manualną kontrolę pary i wykrywanie dostępności płomienia pilotującego. Wtrysk pary ma kilka zastosowań. Po pierwsze, usprawnia mieszanie się paliwa i powietrza w drodze turbulencji i zwiększa efektywność spalania. Po drugie, chroni wierzchołek pochodni poprzez utrzymywanie płomienia z dala od metalu. Po trzecie, para redukuje emisję siarki, ponieważ reaguje ze stałymi cząstkami węgla i tworzy CO, utleniany następnie do CO₂. Ponadto, wtrysk pary redukuje także tworzenie termicznych NO_x. W przypadku spalania wodoru lub bardzo lekkich węglowodorów, wtrysku pary nie stosuje się, ponieważ mieszanka powietrza/paliwa jest zwykle dobrej jakości, a prawdopodobieństwo tworzenia się sadzy minimalne.

Monitoring pochodni

Monitoring pochodni jest niezbędny do rejestracji każdego zdarzenia w ramach systemu monitoringu rafinerii i ich zgłaszania do organów lokalnych.

Systemy pochodni należy wyposażyć w odpowiednie systemy monitoringu i kontroli warunków bezdymnych i oceny emisji. Pochodnie należy monitorować wizualnie w warunkach bezawaryjnych. Systemy monitoringu i kontroli mogą być manualne lub automatyczne (z zastrzeżeniem zapewnienia bezpieczeństwa pracowników). Zwykle składają się z ciągłego monitoringu przepływu, zdalnej obserwacji wizualnej z wykorzystaniem kolorowych monitorów TV, kontroli pary i wykrywania płomienia pilotującego.

Efektywność spalania w pochodniach można monitorować poprzez:

- monitoring prędkości przepływu masowego i niższej kaloryczności gazu w pochodniach (np. przez automatyczne pomiary próbek gazu);
- porównanie pomierzonych wartości z wymogami projektowymi w celu zagwarantowania minimalnej efektywności spalania (np. 98 %).

Przepływ gazu w pochodniach

Wśród różnych nieinwazyjnych systemów pomiarowych dostępnych i kompatybilnych z systemami bezpieczeństwa pochodni, najczęstszym wyborem dla nowych instalacji są pomiary ultradźwiękowe [29, Clearstone 2008]. Mierniki ultradźwiękowe mogą być stosowane do suchych, mokrych i zanieczyszczonych strumieni gazu, jeżeli zawartość cieczy nie przekracza ~0,5 % v/v. Przy wyższych poziomach cieczy, należy zainstalować system separacji cieczy bezpośrednio w górze miernika. Mają one zastosowanie do dużych objętości, oferują wysoką dokładność, nie wymagają częstej kalibracji i nie mają znacznych ograniczeń przepływu. Wymagają jednak wystarczającej długości na odcinku rury prostej, aby zapewnić odpowiednie warunki pomiaru laminarnego, co może spowodować wystąpienie ograniczeń przy modernizacji. Działają w przedziałach temperatur i ciśnień nie zawsze odpowiadających rzeczywistym warunkom procesowym. Przybliżone koszty mierników ultradźwiękowych szacuje się na 0,5 mln EUR na miernik [Kwestionariusz n°27].

Koszty (2004) zaraportowane dla miernika ultradźwiękowego wahają się od 20 000 do 30 000 USD. Koszty dodatkowe związane z przygotowaniem, instalacją, kalibracją i podłączeniem do nowych instalacji mogą spowodować wzrost kosztów ogólnych do 100 000 USD (ok. 79 400 EUR) za miernik [258, Komisja Stanu Teksas ds. jakości środowiska 2010].

Podobnie jak w przypadku innych urządzeń pomiarowych, mierniki gazu wymagają odpowiedniej specyfikacji (granicy wykrywalności, zakresu pomiaru) umożliwiającej dokładne pomiary. Metody alternatywne oszacowania przepływu gazu w pochodniach w oparciu o parametry eksploatacji można stosować pod warunkiem ustanowienia ścisłych korelacji.

Skład gazu w pochodniach

Skład gazu w pochodniach można analizować w drodze okresowego pobierania prób i analiz laboratoryjnych lub przez urządzenia do pomiarów ciągłych. Chromatografia gazowa online do pomiarów ciągłych jest jednak wysoce wrażliwa na osadzanie się i wymaga dokładnego (i kosztownego) oczyszczania wstępnego próbek obejmującego usuwanie wody i PM przed pomiarem.

Przykładowe składy gazu z 2 pochodni z rafinerii w Norwegii określone za pomocą chromatografii gazowej online przedstawiono w Tabeli 4.112.

Tabela 4.112: Przykłady składu gazu w pochodniach

Elementy	Główna pochodnia (% mol)	Pochodnia gazu kwaśnego (% mol)
1-Buten	0,1	0,1
C6+	0,7	1,5
C-Buten	0,1	0,1
CO	0,4	1
CO ₂	0,5	0,4
Etan	12,3	10
Eten (etylen)	2,8	5
H ₂	38,9	35
H ₂ S	0,2	0,2 – 1
1-butan	2,9	2
I-buten	0,1	0,1
I-pentan	0,9	0,4
Metan	18,4	23
N ₂	5,6	16
n-butan	2,7	1
n-pentan	0,6	1
O ₂	0,3	0,2
Propan	10,9	3
Propen	1,4	1
t-buten	0,1	0,1
Uwaga: Dane oparto o normalne warunki eksploatacji. Stężenie H ₂ S zależy od ilości gazu kwaśnego przesłanego do pochodni. Źródło: [86, SFT 2009]		

Spalanie w pochodniach i dane dotyczące emisji

W oparciu o powyższe należy ocenić emisję gazu z pochodni i umieścić dane w zapisach dziennych dotyczących spalania w pochodniach. Przy każdym spalaniu w pochodniach, rejestr powinien dokumentować pomierzony lub oszacowany skład gazu, pomierzoną lub oszacowaną ilość gazu oraz czas trwania epizodu spalania.

Emisje gazu z pochodni można wyliczyć za pomocą oszacowanych lub pomierzonych przepływów lub stężeń (np. H₂S) oraz współczynników emisji dla NO_x i CO. Dostępna

literatura podaje wartości stężeń w granicach 100 – 400 mg/m³ dla powstałych NO_x oraz ok. 30 mg/m³ dla uwolnionego CO [28, Tebert i wsp. 2009].

Do szacowania emisji VOC należy określić odpowiednią efektywność spalania. Ogólnie rzecz ujmując zakłada się poziom min. 98% w warunkach optymalnych i gwarantowanych przez dostawcę pochodni [6, COM 2003].

Tabela 4.113: Przykładowe współczynniki emisji NO_x dla gazu z pochodni stosowane w rafinerii w Norwegii

Element	Źródło	Wsp. emisji	Podstawa wsp. emisji
NO _x	Gaz z pochodni	3,13 g/kg	Pomiary z roku 2005
	Pochodnia (gaz z oczyszczania)	3,13 g/kg	Pomiary z roku 2005
	Pochodnia (gaz kwaśny)	4,0 g/kg	Wsp. emisji z podatku NO _x
Źródło: [86, SFT 2009]			

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Efektywność spalania, promieniowanie, ilość sadzy i natężenie hałasu zależą od systemu pochodni. Sprawne pochodnie rafinerijne uzyskują konwersję rzędu 98 % do CO₂, 1,5 % stanowią produkty spalone częściowo (prawie cały CO), a 0,5% pozostaje nieprzekształcone. Pochodnie naziemne generują mniejszy hałas i mniej dymu w porównaniu z pochodniami na wysokościach. Koszty początkowe sprawiają jednak, że często nie są one stosowane z powodu dużych emisji w porównaniu systemami na wysokościach.

Efektywność środowiskowa i dane operacyjne

Aby uzyskać maksymalnie kompletne spalanie, pochodnia powinna działać z minimalną temperaturą płomienia 800 – 850 °C. Efektywność pochodni zwiększa się przez ocenę wartości grzewczej strumieni z pochodni oraz minimalizację chłodzenia płomienia, np. przez parę. Ponieważ powietrze obecne w kominie może prowadzić do powstania potencjalnie wybuchowej mieszanki z gazem z pochodni przy niskich ilościach tego gazu, należy doprowadzać ciągły strumień gazu oczyszczającego. Podczas stosowania azotu, wymagany jest niższy poziom oczyszczania. W wielu przypadkach stosuje się wodę molekularną, pozwalającą na niższy stopień oczyszczania.

Tabela 4.114: Przykłady warunków projektowych dla dwóch pochodni w rafinerii w Zjednoczonym Królestwie (2007)

Źródło emisji	Jednostki	1. pochodnia	2. pochodnia
Wysokość	m	91	137
Rodzaj systemu		Wysokociśnieniowy	Niskociśnieniowy
Maksymalna przepustowość	t/h	397	680
Spalanie bezdymne	t/h	34	68
Zużycie gazu pilotującego	kg/h	1,9	1,9
Zużycie gazu oczyszczającego	kg/h	22,7	12,5
Zużycie pary ⁽¹⁾	t/h	11,8	21,8
Emisja SO ₂ ⁽²⁾	kg/h	0,074	0,043
(1) Zużycie pary przy maksymalnym spalaniu bezdymnym.			
(2) Z gazu pilotującego i oczyszczającego.			

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Emisje z pochodni obejmują, poza NO_x, CO ze spalania i część niespalonych związków z gazu z pochodni (np. VOC, H₂S, SO₂), stanowiące potencjalne ryzyka dla zdrowia, a także zapachy (głównie z pochodni naziemnych).

Woda z pochodni zwykle wymaga oczyszczania przed zrzutem. Wtrysk pary w celu zwiększenia spalania i wydmuchiwanie sadzy zużywa energię termiczną. Stosowanie pochodni naziemnych może prowadzić do potencjalnej akumulacji oparów w przypadku awarii pochodni: takie pochodnie są zwykle wyposażone w specjalny system dyspersji awaryjnej. W konsekwencji, instrumenty do monitoringu i kontroli pochodni naziemnych są zwykle dokładniejsze niż

przy systemach na wysokościach. Ponadto, pochodnie, zwłaszcza wspomagane parą, generują hałas i uciążliwości związane ze światłem.

Techniczne aspekty ważne z punktu widzenia stosowania

Spalanie gazów toksycznych (nigdy w pochodniach naziemnych) wymaga ustaleń szczególnych. Aby zapewnić bezpieczną pracę w okresach braku płomienia, należy wykonać obliczenia stężeń na poziomie gruntu związków niebezpiecznych, z założeniem, że pochodnia jest stosowana wyłącznie jako upust. Łagodzenie zagrożeń może wymagać dodatkowych zabezpieczeń. Podczas spalania gazów toksycznych niezbędnym rozwiązaniem jest niezawodny system pilotażowego monitoringu ciągłego.

Z powodu odmiennej charakterystyki spalania gazów, gazy kwaśne spalane są zwykle w osobnej pochodni, wyposażanej w palniki inne niż w pochodni do spalania węglowodorów, co pozwala na efektywniejsze spalanie gazów kwaśnych (H_2S).

Ekonomika

Brak szczegółowych danych.

Podstawa wdrożenia

Niektóre przepisy lokalne (np. South Coast Air Quality Management District (SCAQMD), Kalifornia, USA) wymagają planów minimalizacji ilości pochodni. Dla 7 rafinerii (30 pochodni) w obszarze SCAQMD wprowadzono wymóg ciągłego monitoringu gazu odlotowego, wartości grzewczej gazu oraz półciągłego monitoringu całkowitego stężenia siarki.

Inną podstawą wdrożenia jest BHP..

Przykładowe zakłady

Pochodnie stosuje się powszechnie w rafineriach. 2 przykłady rafinerii o niskim udziale spalania w pochodniach w Szwecji przedstawiono w Sekcji 3.23.3.

Literatura źródłowa

[6, COM 2003], [86, SFT 2009], [118, VITO 2009], [148, Irish EPA 1993], [159, WB 1998], [258, Komisja Stanu Teksas ds. jakości środowiska], [Kwestionariusz nr 43, 27].

4.23.8 Technika skojarzona SNO_x redukująca zanieczyszczeń powietrza

Opis

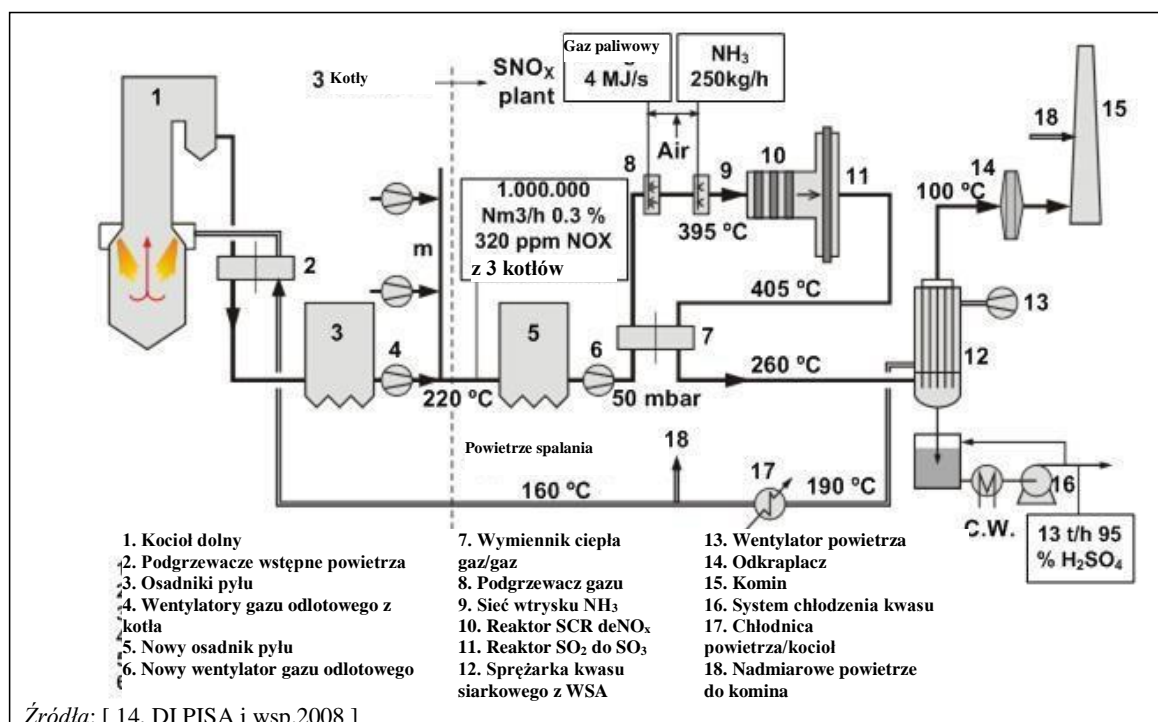
Instalacje SNO_x projektuje się do usuwania SO_2 , NO_x oraz PM ze spalania gazów odlotowych. Składają się one z systemu usuwania pyłów (przez ESP) oraz procesów katalitycznych. Związki siarki są odzyskiwane jako stężony kwas siarkowy klasy handlowej, natomiast NO_x są redukowane do N_2 .

Jedynym dodatkowym materiałem jest amoniak stosowany do usuwania NO_x . Ponadto wymagany jest gaz ziemny i woda, oraz niewielkie ilości oleju silikonowego do jednostki kontroli mgły kwaśnej.

W procesie wytwarzany jest kwas siarkowy o czystości 94 – 95 % (H_2SO_4) przeznaczony na sprzedaż. System zawiera konwerter katalityczny utleniający SO_2 do SO_3 w temp. 400 – 420 °C. Temperatura umożliwia wprowadzenie $DeNO_x$ w temp. 380 °C do procesu. Wysoki wskaźnik usuwania NO_x przy wysokiej emisji NH_3 nie powoduje ryzyka osadzania się siarczanów amonu, ponieważ temperatury reaktora są wyższe od temperatury rozpadu (350 °C) a emisje NH_3 są niszczone w instalacji utleniania SO_2/SO_3 .

W procesie nie powstają ścieki i odpady, nie są też zużywane substancje chemiczne poza amoniakiem do kontroli NO_x . Produkcja H_2SO_4 wymaga wysokiego stopnia usuwania pyłów. Odpylanie ze stałą efektywnością 99,9% pozwala uniknąć częstego czyszczenia konwertera

SO_2/SO_3 i utrzymać wysoką jakość produktu.



Rys. 4.66: Schemat procesu SNO_x w rafinerii Gela.

Jak wynika z Rys. 4.66, ciepło z kondensatora kwasu (temp. robocza 240 – 100 °C, hydratacja SO_3 i kondensacja powstałego produktu kwasowego) jest pierwszym etapem podgrzewania powietrza spalania. Odzyskane ciepło, wytworzone w procesie konwersji, wlicza się do zapotrzebowania na energię w przypadku zawartości siarki w paliwie (olejowym lub węglowym) w granicach 2 – 3 %. Obszary narażone na pyły i wymagające środków ochrony to HTEP, konwerter SO_2/SO_3 oraz kondensator (skraplacz) opadowy kwasu (składający się z rur z kwasu borokrzemianowego). Tworzeniu się mgły kwaśnej (aerozolu) w kondensatorze zapobiega opatentowana kontrola zarodkowania, kluczowa dla działania instalacji WSA i SNO_x .

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Korzyści dla środowiska podsumowano poniżej:

- eliminacja 94 – 98 % SO_2 oraz SO_3 , 90 – 96 % NO_x , a także praktycznie wszystkich PM;
- proces umożliwia oczyszczanie gazu odlotowego o wysokim stężeniu SO_2 ;
- wysoki wsp. eliminacji SO_2 , NO_x oraz PM (patrz Tabela 4.115);
- niskie dodatkowe oddziaływanie na środowisko: brak zapotrzebowania na surowce (wyłącznie amoniak do kontroli NO_x), brak produkcji ścieków lub odpadów;
- brak zużycia wody chłodzącej ;
- produkcja H_2SO_4 o klasie komercyjnej, odpowiedniej na sprzedaż, jako produktu ubocznego z procesu;
- wysoki odzysk ciepła.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii jest równe mocy ok. 10 MW_e dla jednostki o przepustowości 1 mln Nm^3/h .

Dane operacyjne

W Gela, jednostka SNO_x oczyszcza gaz odlotowy z 3 kotłów opalanych koksem benzynowym (wytwarzających 3 x 380 t/h pary HP), ma przepustowość 1 mln Nm³/h, przy stężeniu SO₂ w górze od 6 900 mg/Nm³ do 13 200 mg/Nm³ (przy wilgotności 6,7 % v/v i 5 % O₂) spowodowanym szczególnym procesem rafinacji ropy wysokosiarkowej. Ilość wtryskiwanego amoniaku dla sekcji SCR wynosi ok. 200 kg/h. Produkcja H₂SO₄ (stężenie 95 % H₂SO₄) osiąga 13 t/h dla koksu benzynowego o zawartości 5,5 % siarki.

Tabela 4.115: Efektywność technik SNO_x z 72-godzinnej próby testowej po 5 miesiącach działania (Gela)

Parametry	Jednostki	Wyniki
Przepływ g. odlotowego (morky) ⁽¹⁾	Nm ³ /h	971 000
NO _x na wejściu (jako NO ₂)	mg/Nm ³	451
NO _x na wyjściu (jako NO ₂)	mg/Nm ³	42
Efektywność redukcji NO _x ⁽²⁾	%	90,5
SO ₂ na wejściu	mg/Nm ³	8 243
SO ₂ na wyjściu	mg/Nm ³	288
Efektywność redukcji SO ₂	%	96,5
SO ₃ na wejściu ⁽³⁾	ppm	3
NH ₃ na wyjściu	ppm	nd.
Stężenie H ₂ SO ₄	% w/w	95
Zużycie energii (dmuchawy, ESP, pompy)	MWh	132 377
Zużycie amoniaku	kg/h	238
Zużycie metanu	Nm ³ /h	456
Uwaga: nd. - niedostępne		
(1) Maksymalna ilość g. odlotowych z kotłów w fazie testowej.		
(2) Po korekcie dystrybucji NH ₃ w sieci, efektywność wzrosła do 93 – 95 %.		
(3) Dokładniejsze pomiary wskazują na wartość 2 ppm.		
Źródło: [14, DI PISA i wsp. 2008]		

Tabela 4.117 przedstawia wyniki z 72-godzinnej próby testowej wykonanej w celu kontroli maksymalnej efektywności po pełnym odnowieniu złóż katalizatora. Dodatkowe informacje z monitoringu rafinerii Gela w uśrednionych warunkach eksploatacji z roku 2003 wykazują następującą efektywność redukcji, przedstawioną w Tabeli 4.117 [257, TWG IT 2012].

Tabela 4.116 Efektywność SNO_x w uśrednionych warunkach eksploatacji (Gela)

Parametry	Jednostki	Wyniki
Przepływ gazu odlotowego do SNO _x	Nm ³ /h	1 000 000
Ogólna efektywność redukcji SO₂	%	94
Stężenie SO ₂ w gazie odlotowym na wlocie do SNO _x ⁽¹⁾	mg/Nm ³	9 994
Stężenie SO ₂ w gazie odlotowym na wlocie do komina ⁽¹⁾	mg/Nm ³	600
Stężenie SO ₂ w gazie odlotowym na wlocie do komina, gaz suchy, 5,4% O ₂	mg/Nm ³	627
Ogólna efektywność redukcji NO_x	%	90
Stężenie NO _x w gazie odlotowym na wlocie do SNO _x ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	636
Stężenie NO _x w gazie odlotowym na wlocie do komina ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	64
Stężenie NO _x w gazie odlotowym na wlocie do komina, gaz suchy, 5,4 % O ₂ ⁽²⁾	mg/Nm ³	68
Uwaga:		
(1) Wartość dla wilgotności 6,7% v/v i zawartości tlenu 5 %.		
(2) NO _x wyrażone jako NO ₂ .		
Źródło: [257, TWG IT 2012]		

W Schwechat, jednostka SNO_x oczyszcza gaz odlotowy z centralnej jednostki CHP zasilanej pozostałościami ciężkimi z krakingu termicznego oraz gazami odlotowymi z SRU..

Tabela 4.117: Efektywność SNO_x (OMV Schwechat)

Parametry	Jednostki	Wyniki
Przepływ g. odlotowego (morky)	Nm ³ /h	820 000
NO _x na wejściu (jako NO ₂)	mg/Nm ³	Maks. 700
NO _x na wyjściu (jako NO ₂)	mg/Nm ³	<200
Efektywność redukcji NO _x	%	>87 %
SO ₂ na wejściu	mg/Nm ³	Maks. 8 000
SO ₂ na wyjściu	mg/Nm ³	<200
Efektywność redukcji SO ₂	%	>96,6 %
SO ₃ na wejściu	ppm	nd.
NH ₃ na wyjściu	ppm	<1
Stężenie H ₂ SO ₄	% w/w	nd.
Zużycie energii (dmuchawy, ESP, pompy)	MW _e zainstalowane	nd.
Zużycie amoniaku	kg/h	nd.
Zużycie metanu	Nm ³ /h	nd.
Uwaga: nd. - niedostępne		
Źródło: [54, Gallauner i wsp.2009]		

Zastosowanie

Jednostka SNO_x w rafinerii Gela zgłosiła w maju 2008 r. średnio 96% dostępność (w tym coroczne, planowane przestoje) oraz brak spadków efektywności od momentu rozruchu we wrześniu 1999 (zgodnie z pomierzonymi wskaźnikami konwersji oraz spadkami ciśnienia). PO przepracowaniu 72 500 godzin, w rafinerii doszło do pierwszego całościowego wyłączenia (1 056 godzin) w celach konserwacyjnych (czerwiec 2006 r.). Wymieniono jedynie 50 % (12 z 24 złóż) katalizatora do odsiarczania. Katalizator SCR jest wciąż ten sam, co przy odbiorze.

Jednostka SNO_x w rafinerii Schwechat rozpoczęła działanie w październiku 2007 i została zaprojektowana dla min. sześcioletniego cyklu.

Ekonomika

Jednostka SNO_x zaprojektowana dla ładunku gazu odpadowego 1,0 mln Nm³/h kosztowała ok. 100 mln EUR. Dla takiej jednostki, zaraportowane roczne koszty utrzymania wyniosły 4,176 mln EUR dla 5-letniego okresu w latach 2003 – 2007, co przedstawia Tabela 4.118.

Tabela 4.118: Koszty utrzymania (w tys. EUR) jednostki SNO_x w Gela w latach 2003 – 2007

Rok	2003	2004	2005	2006	2007	RAZEM
Wydatki rutynowe	211,08	423,71	130,04	177,70	124,79	1 067,32
Wyd. nadzwyczajne	112,33	123,21	11,96	128,84	129,79	506,13
Zwykłe przestoje	14,22	83,03	348,11	1 882,41	274,79	2 602,56
RAZEM	337,63	629,95	490,11	2 188,95	529,37	4 176,01
Źródło: [14, DIPISA i wsp.2008]						

Podstawa wdrożenia

Redukcja emisji do powietrza (SO_x, NO_x i PM) ze spalania paliw wysokosiarkowych (np. koksu benzynowego) z odzyskiem kwasu siarkowego jako produktu ubocznego o przeznaczeniu komercyjnym

Przykładowe zakłady

Rafineria AGIP w Gela, Włochy (1999), rafineria OMV w Schwechat, Austria (2007), elektrownia NEFO w Nordjyllandsvaerket, Dania (2005). Wg TOPSOE, w roku 2008 zakontraktowano 6 jednostek o całkowitej przepustowości gazu odlotowego 5 mln Nm³/h.

Literatura źródłowa

[13, TOPSOE 2006], [14, DI PISA i wsp.2008], [15, 2008 Refining Process Handbook], [221, Italy 2000], [257, TWG IT 2012].

4.23.9 Zapobieganie i techniki kontroli zapachów.**Stosowanie azotanów do kontroli zapachów****Opis**

Technika ta może być stosowana do redukcji zapachów z urządzeń (np. zbiorników magazynujących, systemów katalizowania, separatorów oleju/wody), gdy warunki anaerobowe prowadzą do powstania siarkowodoru oraz innych markaptanów wonnych w zanieczyszczonych wodach z biodegradacji związków organicznych siarki przez bakterie. Technika zakłada dodawanie produktów azotanowych do zanieczyszczonych wód w celu zastąpienia bakterii z wsadu i przyspieszenia namnażania się bakterii denitryfikacyjnych, których zadaniem jest redukcja dodanych azotanów do azotu i siarkowodoru do siarczanów. Roztwór azotanu można również dodawać do bioreaktorów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W korzystnych warunkach można uzyskać znaczną redukcję siarkowodoru i merkaptanów, a nawet je wyeliminować. Przykładowo:

- dodanie 400 mg/l roztworu azotanu do zbiornika zanieczyszczonej wody balastowej przy odpowiednim dawkowaniu może wyeliminować siarkowodor w stężeniu 115 mg/l o >90 % po pierwszych 24 godzinach. Po 36 godzinach, siarkowodor zostaje prawie całkowicie wyeliminowany, natomiast stężenie azotanów w oczyszczanej wodzie utrzymuje się na poziomie poniżej 20 mg/l.
- Reaktor filmu biologicznego o pojemności 250 m³ zainstalowano w roku 1995 do oczyszczania wód balastowych przechowywanych przez długi okres czasu (kilka tygodni) przed zrzutem do oczyszczalni rafinerii w Norwegii. Reaktor oczyszcza do 600 m³/h wody i usuwa do 60 kg H₂S/h.

Redukcja stężeń siarkowodoru i merkaptanów w zanieczyszczonych urządzeniach ma również korzystny wpływ na BHP operatorów takich urządzeń..

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Niewłaściwe dawkowanie może doprowadzić do nadmiernego zanieczyszczenia azotanami oczyszczanych wód.

Dane operacyjne

Dostępne dane z literatury stanowią, że:

- Zużycie ok. 90 – 150 t/r roztworu azotanowego niezbędnego do oczyszczenia wód z dużego zbiornika ropy pozwala na uniknięcie emisji wonnego (i niebezpiecznego) siarkowodoru podczas odprowadzania.
- Zużycie 100 t/r do oczyszczania zbiornika wód balastowych podwaja ilość wody dostępnej do ochrony przeciwpożarowej. Roztwór azotanowy jest wstrzykiwany podczas wpompowywania dodatkowej wody do zbiornika. Wodę uzupełnia się przed zrzutami.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

W roku 2009 cena dodatków chemicznych stosowanych do wdrożenia tej techniki wynosiła ok. 350 – 550 EUR/t, w zależności od fluktuacji cen substancji, logistyki oraz liczby punktów wtrysku w rafinerii. W niektórych przypadkach mogły pojawić się dodatkowe koszty wynajmu zbiornika do składowania i systemu pomp.

Podstawa wdrożenia

Eliminacja sytuacji niebezpiecznych oraz redukcja zapachów z zanieczyszczonych wód.

Przykładowe zakłady

Technika jest obecnie wdrożona w różnych rafineriach w Wielkiej Brytanii i Norwegii.

Literatura źródłowa

[55, Dixon i wsp.2009]

4.24 Oczyszczanie ścieków

Sekcja ta jest komplementarna z poprzednią sekcją z Rozdziału 4 dotyczącą poszczególnych procesów produkcyjnych lub jednostek. Zawieraj informacje sektorowe dotyczące kluczowych technik zarządzania i redukcji, które są, lub mogą być stosowane do ścieków wytwarzanych w rafinacji ropy naftowej i gazu.

Dla każdej technik, w odpowiednich sekcjach przedstawiono dostępne dane na temat jej stosowania i efektów w danym procesie lub jednostce. Przedstawione tu informacje mają za zadanie uzupełnienie tych informacji w szerszym kontekście, w szczególności korzyści dla środowiska, wzajemnych powiązań, danych operacyjnych i zastosowania. Informacje te nie będą powtarzane w innych sekcjach.

Celem oczyszczalni ścieków jest kontrola ilości substancji w ściekach uwalnianych do zbiornika wodnego. Konfiguracje oczyszczalni zależą od rafinerii, jej potrzeb i wymogów. Techniki stosowane w rafineriach mogą obejmować:

- środki ukierunkowane na zarządzanie strumieniami odpadów u lub w pobliżu źródła;
- środki stosowane poniżej źródła, mające na celu segregację i zarządzanie strumieniami odpadów o podobnych oraz/lub kompatybilnych oraz/lub synergistycznych właściwościach;
- techniki końca rury.

Jeżeli stosowane techniki obejmują oczyszczanie biologiczne, niezbędne jest wprowadzenie systemu wstępnego oczyszczania o odpowiedniej konfiguracji, przepustowości i połączeniu go z najlepszymi praktykami gwarantującymi utrzymanie efektywności takiego oczyszczania.

Techniki rozpatrywane przy ustalaniu BAT obejmują, m.in.:

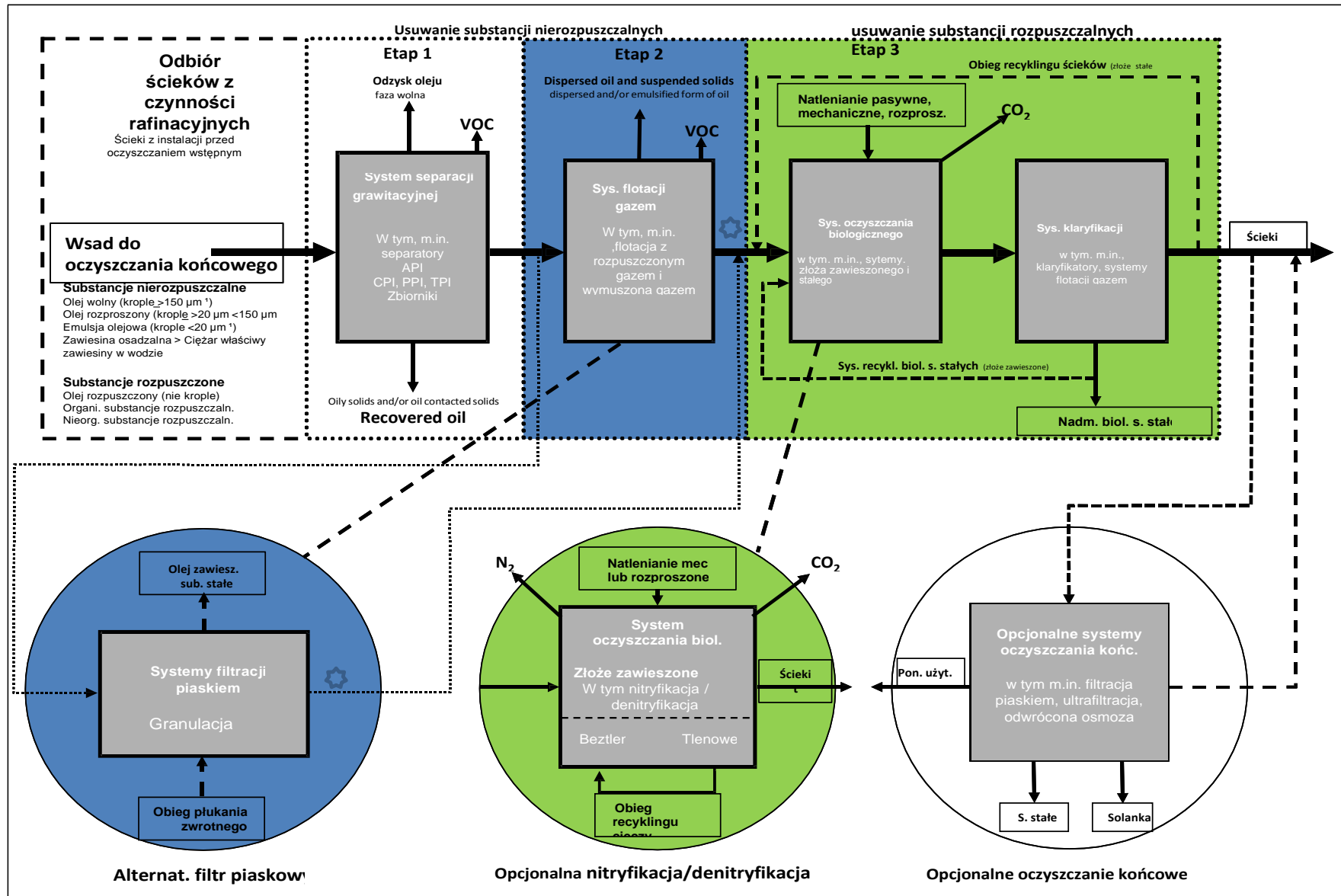
- techniki stosowane do kontroli operacji rutynowych i nierutynowych oraz/lub utrzymania dla źródeł ścieków o zmiennym przepływie i/lub ładunku substancji, w tym:
 - odprowadzanie wody ze zbiorników;
 - stosowanie pojazdów próżniowych;
 - czyszczenie i konserwację sprzętu;
- kontrolę źródeł ścieków i efektywne działanie systemów oczyszczania ścieków;
- praktyki obejmujące procedury specjalne i wykorzystujące sprzęt tymczasowy do zagwarantowania założonego poziomu efektywności w sytuacjach wyjątkowych, np.:
 - wyciekach;
 - utracie kontroli;
 - błędnym ukierunkowaniu przepływu;
 - wysokim natężeniu przepływu;
 - wysokim ładunku substancji na skutek awarii;
 - wypadkach;
 - rutynowych oraz/lub ogólnych czynnościach konserwacyjnych.
- praktyki zapewniające identyfikację przyczyny odchylenia w efektywności oczyszczania, a także podjęcie bezzwłocznych działań naprawczych w celu zminimalizowania oddziaływania na efektywność, a także wdrożenie działań naprawczych w celu zminimalizowania ryzyka ponownego wystąpienia odchylenia..

W razie potrzeby, dodatkowe i szczegółowe informacje na temat tych oraz innych technik znajdują się w CWW BREF [[6, COM 2003](#)].

Jak przedstawiono na Rys. 4.67, można wyróżnić następujące etapy oczyszczania ścieków:

- gromadzenie ścieków z jednostek po ewentualnym oczyszczeniu wstępnym ;
- usuwanie substancji nierozpuszczalnych; pierwszy etap odzysku oleju;
- usuwanie substancji nierozpuszczalnych: drugi etap odzysku zawiesiny i oleju;
- usuwanie substancji rozpuszczalnych, w tym oczyszczanie biologiczne (z ew. nityfikacją/denitryfikacją) oraz klaryfikacją;
- dodatkowe systemy oczyszczania.

Techniki rozpatrywane dla tych etapów opisano odpowiednio w Sekcjach 4.24.4.1, 4.24.4.2, 4.24.4.3 i 4.24.5.



Rys. 4.67: Schemat procesu w typowej oczyszczalni ścieków w rafinerii

4.24.1 Zarządzanie ściekami w rafinerii

Niniejsza sekcja zawiera wskazania na temat postępowania w rafinerii w kontekście zarządzania ściekami. Innymi słowy, daje wskazania, czy lepiej jest połączyć ścieki z różnych procesów, czy przetwarzać je niezależnie w osobnych oczyszczalniach. Sekcja odnosi się również do składowania odpadów, ścieków procesowych, wód chłodzących i ścieków sanitarnych, wody balastowej, czyszczącej, wody przypadkowo zanieczyszczonej olejami, wody stale zanieczyszczonej olejami, itp.

Opis

Niektóre techniki rozpatrywane przy usprawnianiu efektywności i wydajności oczyszczania ścieków wymieniono poniżej.

- Stosowanie integracji wód procesowych (patrz Sekcja 4.15.4.1), np. wód kwaśnych po strippingu i wód kwaśnych jako wód spłukujących w odsalaczu (wyłącznie woda kwaśna po strippingu) lub woda spłukująca w górnej kolumnie głównej jednostki FCC do redukcji przepływu wód procesowych do oczyszczalni.
- Stosowanie systemów kanalizacji i odprowadzania (patrz Sekcja 4.15.4.2). Wody deszczowe z obszarów zanieczyszczonych (wody burzowe) należy gromadzić i kierować do oczyszczalni. W przypadku gromadzenia można użyć systemu typu „first flush”, gromadzącego najczęściej zanieczyszczone wody deszczowe i zrzucające je bezpośrednio. Wody niezanieczyszczone mogą być zrzucane bezpośrednio lub wykorzystywane ponownie. Konieczne jest zapewnienie takiej wydajności oczyszczalni, aby mogła ona przetwarzać wysokie ilości wód deszczowych lub pojemności buforowej zapobiegającej przeciążeniu. Stosowanie zbiorników wyrównujących do przechowywania ścieków.
- Temperatura ścieków jest kontrolowana lub ograniczana w celu zachowania efektywności oczyszczania biologicznego.
- Kontrola środków powierzchniowo czynnych w ściekach. Środki powierzchniowo czynne w strumieniach ścieków zwiększają ilość powstających emulsji i szlamu. Mogą one przedostać się do systemu z licznych źródeł, w tym: podkładek jednostek myjących zawierających detergenty; oczyszczania benzyn w temp. > 200 °C w punkcie końcowym, generującym zużytą sodę kaustyczną; czyszczenie wnętrz cystern; stosowanie mydeł i środków czyszczących do różnych zadań. Ponadto, nadużywanie i mieszanie polimerów organicznych od separacji oleju, wody i substancji stałych w oczyszczalni może prowadzić do stabilizacji emulsji. Stosowanie środków powierzchniowo czynnych należy zminimalizować przez szkolenia operatorów, kierowanie źródeł środków powierzchniowo czynnych do punktu poniżej jednostki DAF za pomocą suchego czyszczenia, wody pod wysokim ciśnieniem lub pary do czyszczenia powierzchni z oleju i zabrudzeń.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Integracja strumieni wód i inne techniki gospodarki wodnej (patrz Sekcja 4.15.4) mają na celu redukcję całkowitej ilości wód stosowanych przed zrzutem i oszczędzanie wysokiej jakości wody pitnej i zdemineralizowanej.

W oparciu o Sekcję 3.24, dane dotyczące uwalnianych ścieków (2006 – 2008) dla 44 rafinerii w Europie z dedykowanymi oczyszczalniami ścieków przedstawiają się następująco:

- roczna mediana (50. percentyl) ilości ścieków : 2,9 mln m³/r;
- przedział: 0,54 – 212 mln m³/r;
- jednostkowa mediana (50. percentyl) ilości ścieków: 0,44 m³/t przepustowości;
- przedział: 0,15 do 11,7 m³/ t przepustowości.

Podstawa wdrożenia

Ponowne wykorzystanie wody, redukcja ładunku węglowodorów w oczyszczalniach, redukcja emisji VOC.

Literatura źródłowa

[160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [178, HELPE 1999], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001].

4.24.2 Stripping wody kwaśnej (SWS)

Woda kwaśna z różnych jednostek rafineryjnych jest w większości oczyszczana w jednostce SWS i może być ponownie używana z wodą splukującą z górnej jednostki destylacji i jako woda myjąca w jednostce odsalacza (patrz Rys. 4.68). Jest to główne źródło wody procesowej w rafineriach..

Opis

Stripping jednoetapowy

Większość jednostek strippingu wody kwaśnej to jednostki jednoetapowe, wymagającej jednej kolumny strippingu. Rys. 4.68 przedstawia typową jednoetapową jednostkę SWS. Strumienie wody kwaśnej z jednostek procesowych są gromadzone w zbiorniku wody kwaśnej. Jest to zarówno zbiornik wsadu, jak i osadnik, w którym zachodzi separacja oleju. Woda kwaśna ze zbiornika jest wpompowywana przez wymiennik wsadu/ścieków do górnej części kolumny strippingu. Jest ona oczyszczana przeciwprądowo w kolumnie za pomocą pary, wtryskiwanej bezpośrednio lub wytwarzanej w kotle ponownego odparowywania. W kolumnie zachodzi zawracanie mające na celu redukcję zawartości wody w gazie kwaśnym. Ciśnienie robocze w kolumnie waha się od 0,5 do 1,2 barg w zależności od przeznaczenia gazu odlotowego. W niezbędnych przypadkach zachodzi kontrola pH w celu maksymalizacji usuwania H_2S lub NH_3 .

Kwaśne gazy odlotowe z jednostki strippingu są kierowane bezpośrednio do jednostki odzysku siarki (SRU), pieca spopielenia lub pochodni gazu kwaśnego. Ponieważ gazy kierowane bezpośrednio do pieca lub pochodni mogą znacznie zwiększyć emisję SO_2 (do 40 %) i NO_x z rafinerii, należy wybierać kierowanie do SRU. Jest to obecnie najczęściej praktykowane rozwiązanie, za wyjątkiem gazów górnych z jednostki strippingu wód kwaśnych powietrzem z powodów bezpieczeństwa.

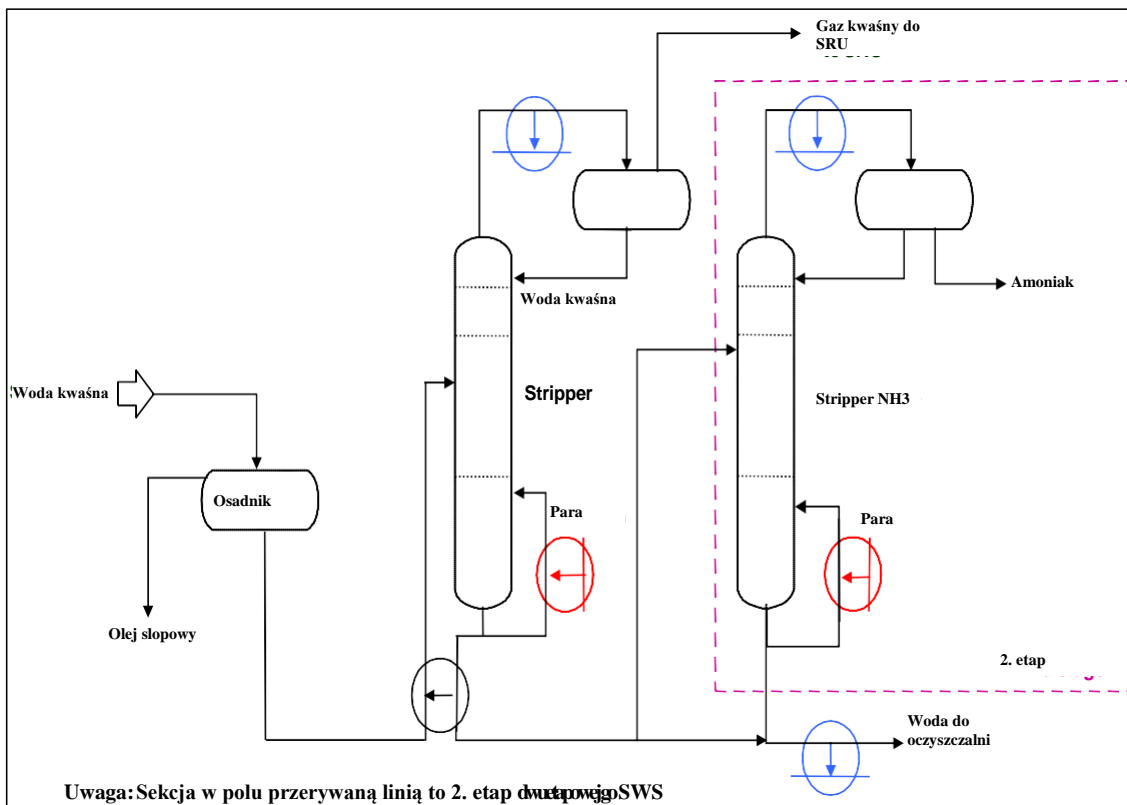
Stripping dwuetapowy

Dwuetapowy SWS różni się od jednoetapowego niższym pH (6) w pierwszej kolumnie oraz, opcjonalnie, wyższym ciśnieniem (9 barg) z usuwaniem H_2S w górze i NH_3 /wody przez dno, oraz wyższym pH w drugim etapie (10) z usuwaniem NH_3 w górze i wody po strippingu przez dno. Dobrze zaprojektowany zbiornik separacji oleju/wody zamiast zbiornika magazynującego przynosi korzyści dla środowiska w postaci redukcji węglowodorów wchodzących do SWS. Efektami zastosowania strippingu dwuetapowego są:

- o wiele niższe stężenia H_2S i NH_3 w oczyszczanej wodzie;
- możliwość przesłania do SRU wyłącznie kwaśnych gazów odlotowych wygenerowanych na pierwszym etapie strippingu, niezawierających wysokich stężeń NH_3 , będących źródłem poważnych zakłóceń reakcji Clausa z powodu osadzania się amonu.

Inne techniki do rozpatrzenia obejmują:

- Rezerwowe urządzenia do strippingu lub gromadzenia dla wody kwaśnej. Powielenie SWS.
- Wysokosiarkowe strumienie ścieków powinny zostać poddane strippingowi przed zrzutem do oczyszczalni. SWS są najczęściej wyposażone w zbiornik pozwalający na usunięcie węglowodorów, które mogą spowodować zakłócenia w dolnej jednostce SRU.



Rys. 4.68: Uproszczony schemat procesu w jednostce strippingu wód kwaśnych (SWS)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stripping jednoetapowy

SWS wytwarza kwaśny gaz odlotowy i ścieki kierowane do jednostek dolnych. Poniższa tabela przedstawia wartości uzyskiwane w jednoetapowej SWS.

	Źródło	Przepływ	Skład min./maks.	Uwagi
Emisje: gaz kwaśny	Gaz odlotowy z SWS kierowany do SRU	Zależny od rafinerii	Głównie H ₂ S i NH ₃ . Skład zależy od jakości ropy i konfiguracji rafinerii	Stripping dwuetapowy może umożliwić separację gazu kwaśnego ze strumieni bogatych w H ₂ S i NH ₃ , co skutkuje ich efektywniejszym oczyszczaniem
Ścieki: woda kwaśna ze strippingu (SSW)	Ścieki z SWS stosowane jako woda spłukująca w odsalaczu lub kierowana do oczyszczalni	20 – 50 m ³ /h w rafinerii o przepustowości 5 Mt/r	COD: 500mg/l H ₂ S: 10 mg/ Fenol: 30 – 100 mg/l NH ₃ : 75 – 150 mg/l	SSW można zredukować ograniczając wtrysk bezpośredni pary w jednostkach procesowych i większe wykorzystanie kotła ponownego odparowywania

Woda kwaśna po strippingu kierowana jest do oczyszczalni lub, częściej, do jednostek procesowych do ponownego wykorzystania, po odpowiednim schłodzeniu (jeśli konieczne). Standardowo, woda taka jest stosowana jako woda spłukująca w odsalaczu, z zastrzeżeniem, że poziomy substancji zanieczyszczających są odpowiednie (NH₃ < 150 ppm i H₂S < 20 ppm). Wartości te pozwalają na uniknięcie korozji w jednostkach dolnych (tj. górnym systemie CDU).

Stripping dwuetapowy

W pierwszym etapie oddzielany jest H₂S, natomiast w drugim NH₃ jest oddzielany od wody i stężony w roztworze zawierającym 10 % NH₃ wykorzystywanym ponownie do redukcji emisji NO_x. Dane przykładowe typowej jednostki strippingu dwustopniowego przedstawia Tabela 4.119.

Tabela 4.119: Efektywność dwustopniowej jednostki SWS w rafinerii Holborn

Parametry	Zasilanie kolumny 1 (mg/l)	Wylot z kolumny 2 (mg/l)	Ilość ścieków po wyjściu z oczyszczalni (mg/l)
COD	14 400	599	37
Węglowodory	98	4	1,1
Całk. N nieorg.	1 373	6	7
NH ₄ -N	1 372	5	5
Fenole	182	141	0,1
Siarczki	1 323	5	0,5

Dwustopniowy proces SWS pozwala na uzyskanie ogólnego odzysku H₂S i NH₃ odpowiednio na poziomie 98 % i 95 %, oraz stężeń resztkowych w wodach po strippingu w przedziale odpowiednio 0.1 – 1,0 mg/l i 1 – 10 mg/l. Ładunek siarki i amoniaku oczyszczany w oczyszczalni jest w konsekwencji o wiele niższy, dzięki czemu kolejny etap związany z oczyszczaniem jest zbędny (np. nityfikacja/denitryfikacja).

W ściekach rafineryjnych muszą jednak znajdować się związki azotu, stanowiące kluczowy składnik odżywczy zapewniający wzrost bakterii w oczyszczalni biologicznej.

Amoniak powstały w dwustopniowym procesie SWS może być stosowany w rafinerii po odpowiednim oczyszczeniu, w szczególności do redukcji emisji NO_x (SNCR, patrz Sekcje 4.5.4.2 i 4.23.3.2). Przykładowo, w rafinerii Holborn (Niemcy), ponowne wykorzystanie odcieków bogatych w NH₃ z jednostki SWS w kotłach CO redukuje of NO_x o 180 t/r, NH₄-N of 250 t/r, a odpadów stałych z oczyszczalni ścieków o 10 %.

Dekantacja i wyrównywanie wody kwaśnej

Dodanie zbiornika wody kwaśnej o wystarczającej pojemności ujednotwia różne strumienie wód, usuwając olej, który może zatkać jednostkę strippingu, i pomaga wytwarzać gaz kwaśny o stałym składzie na potrzeby SRU. Ponieważ do SRU wprowadzane jest mniej węglowodorów, katalizatory są lepiej chronione przed koksowaniem, co ma korzystny wpływ na efektywność i niezawodność SRU.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Kierowanie gazów kwaśnych z jednostki strippera do SRU, zwłaszcza w przypadku jednostopniowych SWS, może mieć negatywny wpływ na efektywność i warunki eksploatacji SRU, głównie z powodu zawartości NH₃ w gazie. W przypadku dwuetapowego SWS, zużycie pary zwiększa się znacznie wraz z przepustowością i ciśnieniem strippingu.

Dane operacyjne

Energia (kWh/t)	Zużyta para (kg/t)	Zużycie kwasu i sody kaustyczn.
2 – 3	100 – 200	n.d.

Najczęstsze SWS posiadają zbiornik wyrównawczy usuwający węglowodory, które inaczej mogłyby zakłócić pracę SRU. Wsad do SWS jest zwykle podgrzewany wstępnie wymiennikami ciepła z wsadu/ścieków o temperaturze kolumny na wejściu 100°C w celu zaoszczędzenia pary ze strippingu. Strippery pracujące w wyższych ciśnieniach tolerują wyższe temperatury. Pomimo to należy unikać temperatur wsadu powodujących parowanie wsadu na linii podawczej do strippera.

Zmniejszenie zawartości wody w gazie odlotowym poniżej 30 mol % nie jest praktykowane z powodu potencjalnych problemów z osadzaniem się soli z fazy oparów. Osadzanie się soli występuje zwłaszcza, gdy w gazie kwaśnym obecny jest CO₂, a poziom żrącego bisiarczku

amonu (NH_4HS) w kondensacie zawracanym do kolumny strippera wzrasta powyżej poziomu dopuszczalnego z perspektywy materiałów i korozji.

Zastosowanie drugiej kolumny strippingu powoduje zużycie dodatkowych substancji chemicznych do kontroli pH (kwas, soda kaustyczna) i dodatkowej energii.

Zastosowanie

Stripping dwuetapowy: jeżeli osady z SWS nie są ponownie wykorzystywane, ale przesyłane do oczyszczania biologicznego, mogą zawierać zbyt wiele NH_3 . W celu rozwiązania tego problemu w jednostce SWS, kolumnę SWS można wyposażyć w większą ilość etapów lub zainstalować stripper dwuetapowy (patrz sekcja w wykropkowanym polu na Rys. 4.68). W przypadku modernizacji strippera dwuetapowego, istniejącą SWS można przekształcić na stężacze wody kwaśnej w celu zmniejszenia ich objętości. Mniej lub bardziej czysty strumień amoniaku z drugiego strippera można przesłać do kotła CO lub jednostki FCC w celu redukcji NO_x lub do gorącego gazu odlotowego z pieca.

Ekonomika

W rafinerii we Francji, istniejącą jednoetapową jednostkę SWS zmodernizowano w roku 2010 dodając etap wysokociśnieniowy (9 barg - 180°C - 30 t/h) w celu usuwania H_2S . Szacowane koszty inwestycyjne wyniosły 24,8 mln EUR, o wiele więcej niż w przypadku etapu niskociśnieniowego.

Inne dane dla stripperów wody kwaśnej przedstawia Tabela 4.120.

Tabela 4.120: Ekonomika i efektywność stripperów wody kwaśnej

Rok instal.	Projektowane stężenie NH_3 w ściekach (mg/l)	Rzeczywista efektywność (mg/l NH_3)	Projektowany przepływ (m^3/h)	Koszt inwestycyjny (mln EUR)	Koszt eksploatacji/r (EUR 10^3)
1996	18		22	2.7	–
1996	10		30	4.0	21
1992	Maks. 150	13	20	0.6	97
1993	50		25	5.4	43
1995	50	35	32	5.3	175
1992	100		50	10.9	–

Podstawa wdrożenia

Prawie wszystkie procesy rafinerijne obejmują wtrysk pary zwiększający destylację lub separację. Prowadzi to do produkcji wody kwaśnej (zawierającej amoniaku i siarkowodor), zanieczyszczony węglowodorami oraz/lub kondensatem pary. Woda kwaśna wymaga przepuszczenia przez jednostkę SWS przed dalszym oczyszczaniem lub ponownym wykorzystaniem jako woda spłukująca. Typowy skład wody kwaśnej to 900 mg/l siarkowodoru, 2 000 mg/l amoniaku, 200 mg/l fenoli i 15 mg/l cyjanowodoru.

Przykładowe zakłady

Stripping dwustopniowy jest rzadko stosowany w rafineriach. W rafinerii Holborn w Niemczech, dwuetapową jednostkę SWS zintegrowano jako alternatywę dla etapu denitryfikacji ścieków w oczyszczalni. W nowej rafinerii TOTAL Mitteldeutschland zainstalowano taką jednostkę. Total zainstalował taką jednostkę w rafinerii Feyzin w 2008 r. (jednostopniową, wysokociśnieniową).

Literatura źródłowa

[148, Irish EPA 1993], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [171, UN/ECE 1998], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000].

4.24.3 Redukcja i odzysk węglowodorów ze ścieków u źródła

Opis

Benzen, fenole i węglowodory w ściekach można często oczyszczać łatwiej i skuteczniej w punkcie powstawania, a nie w oczyszczalni po mieszaniu. W konsekwencji, pierwszym środkiem do rozważenia jest identyfikacja źródeł węglowodorów. Techniki opisane poniżej jako dopszczalne opcje zostały oznaczone numerami stosowanymi w całej sekcji. Dodatkowe informacje dla każdej techniki są dostępne w CWW BREF [6, COM 2003].

- Technika 1: Stripping azotem lub powietrzem w celu odzysku benzenu ze ścieków. Stripping azotem może być stosowany do usunięcia benzenu i innych związków aromatycznych ze ścieków. Mieszanekę oczyszcza się w złożach węgla aktywnego, wychytującego związki organiczne, co pozwala na zawrótzenie oczyszczonego azotu do strippera ścieków. Złoże węgla jest okresowo regenerowane in situ strumieniem pary: opary organiczne po desorpcji są przenoszone w strumieniu do kondensatora i dekantowane na warstwę organiczną i warstwę wody. Substancje organiczne są zawracane do rafinerii jako cenny wsad.
- Technika 2: ekstrakcja ciecz – ciecz ze ścieków w celu ekstrakcji fenoli ze ścieków z wykorzystaniem przeciwprądowej kolumny ekstrakcji. Po destylacji, rozpuszczalnik (np. octan butylu) jest zawracany do kolumny ekstrakcji.
- Technika 3: Utlenianie mokrym powietrzem pod wysokim ciśnieniem (>20 barg). Woda jest intensywnie mieszana z powietrzem, a związki organiczne utleniane w obecności katalizatora w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem (250 °C, 7 MPa). Substancje zawierające siarkę są utleniane do siarczków; aminy i nityle są konwertowane na azot cząsteczkowy; amoniak wymaga oczyszczania biologicznego lub fizycznego. Dodatkowe informacje dostępne w CWW BREF [6, COM 2003].
- Technika 4: Utlenianie pod niskim ciśnieniem (<20 barg). Trwałe związki organiczne są utleniane i mineralizowane w oczyszczalni biologicznej (gazy BOC).

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Technika 1: rafineria wykorzystuje system do redukcji 1 895 l/d ścieków zawierających 50 ppm benzenu, 100 ppm toluenu/ksylenów i 100 ppm innych węglowodorów ciekłych. Jednostka odzysku redukuje benzen do poziomu < 500 ppb. Ok. 35 000 kg węglowodorów ciekłych rocznie jest zawracanych jako wsad rafineryjny. Technika ta jest również stosowana do usuwania MTBE.
- Technika 2: Uzyskiwany odzysk większy niż 99 % rafinatu o stężeniach poniżej 1 ppm. Dzięki tej technice, ścieki zawierające >1 % fenoli są oczyszczane tak, aby uzyskać wodę czystą o zawartości fenoli < 1 ppm (efektywność pow. 99 %; Koch Process Technology, Inc.). Ścieki zawierające fenole można też oczyszczać mikrobiologicznie.
- Technika 3: Efektywność redukcji może sięgać 99 % [6, COM 2003].
- Technika 4: Efektywność redukcji w przedziale 60 – 90 % [6, COM 2003].

Dane operacyjne

- Technika 1: Stripping azotem ma więcej zalet od strippingu powietrzem: tlen nie redukuje osadzania się substancji biologicznych na stripperze, a azot zmniejsza ryzyko zakłóceń pracy rafinerii przez mieszanki wybuchowe w jednostce odzysku..
- Technika 2: Typowe zużycie mediów na m³ wsadu wodnego:
 - energia elektryczna: 159 kWh;
 - para (20,7 barg): 15.6 kg;
 - para (2,07 barg): 103 kg;
 - woda chłodząca w 45 °C ($\Delta T = 19$ °C): 5,6 m³;
 - woda chłodząca w 29 °C ($\Delta T = 11$ °C): 2,5 m³.

Zastosowanie

- Technika 1: Metodologia stosowana do oczyszczania wody z odsalacza i ścieków z instalacji BTEX (Texaco Development Co; AMCEC, Inc.)
- Technika 2: Projektowana do oczyszczania ścieków zawierającym fenole w przedziale od kilkuset ppm na potrzeby saturacji (ok. 7 %) i powyżej.

Ekonomika

- Technika 1: Koszty projektu i dostaw sprzętu ok. 1 250 000 USD. Roczne koszty mediów ok. 85 000 USD.
- Technika 2: Efektywna kosztowo dla poziomu fenoli > 1 %. Przykład bazowy: strumień ścieków 27,2 m³/h zawierających 6 % fenoli oczyszczano rozpuszczalnikiem 4,3 m³/h w systemie czterokolumnowym. Ogólny odzysk fenoli wynosił 99,3 %.
 - Koszty inwestycji, tylko inst. ekstrakcji: 1,32 USD /m³.
 - Pelen system: 3,43 USD /m³.
 - Zwrot: 3,96 USD /m³.

Podstawa wdrożenia

Redukcja i odzysk węglowodorów.

Przykładowe zakłady

- Technika 1: Ponad 15 systemów o przepustowości od 800 l/min do 12 000 l/min funkcjonujących w różnych rafineriach w USA. Stripping powietrzem w celu usuwania MTBE stosowany w co najmniej jednej rafinerii w Europie.
- Technika 2: System stosowany standardowo do wysokich stężeń fenoli. Ten rodzaj systemu oczyszcza ścieki producenta żywic w USA.

Literatura źródłowa

[4, Hydrocarbon processing 1998], [6, COM 2003], [182, Ecker 1999], [228, TWG 2000], [233, L. Helm, C. Spencer, i wsp. 1998].

4.24.4 Oczyszczanie pierwotne – usuwanie substancji nierozpuszczalnych**Gromadzenie ścieków**

Gromadzenie ścieków z różnych jednostek po oczyszczeniu procesowym można uznać za część całościowego oczyszczania ścieków. Oczyszczalnie ścieków (WWTP), zwłaszcza z oczyszczaniem biologicznym, działają bardziej efektywnie w stałych warunkach (pH, obciążenie hydrauliczne lub natężenie przepływu), ładunkach zanieczyszczeń lub stężeniach.

Aby zbuforować funkcjonowanie oczyszczalni względem zróżnicowania krótkoterminowego (np. dziennego) i długoterminowego (np. tygodniowego), wprowadza się instalacje wyrównawcze, zdecentralizowane – w różnych jednostkach produkcyjnych – lub centralne w lub w pobliżu oczyszczalni. Wartość buforowania i retencji pozwala na kontrolę kompatybilności ścieków dopływających z oczyszczaniem. Wyrównywanie przepływu oraz ładunku/stężeń nosi też nazwę buforowania lub homogenizacji. Informacje dodatkowe na temat tego etapu wstępnego oczyszczania znajdują się w CWW BREF [6, COM 2003].

Wody procesowe z SWS to jedno z głównych źródeł wód procesowych w rafineriach. Ponadto, do wód tych zalicza się odcieki i ścieki spoza rafinerii (z pochodni i zbiorników). Takie wody procesowe przechodzą najpierw przez separator oleju/wody (CPI, PPI lub API) w celu usunięcia swobodnych olejów i substancji stałych oraz zbiornik wyrównawczy, gdzie dochodzi do dalszego zbierania oleju z powierzchni.

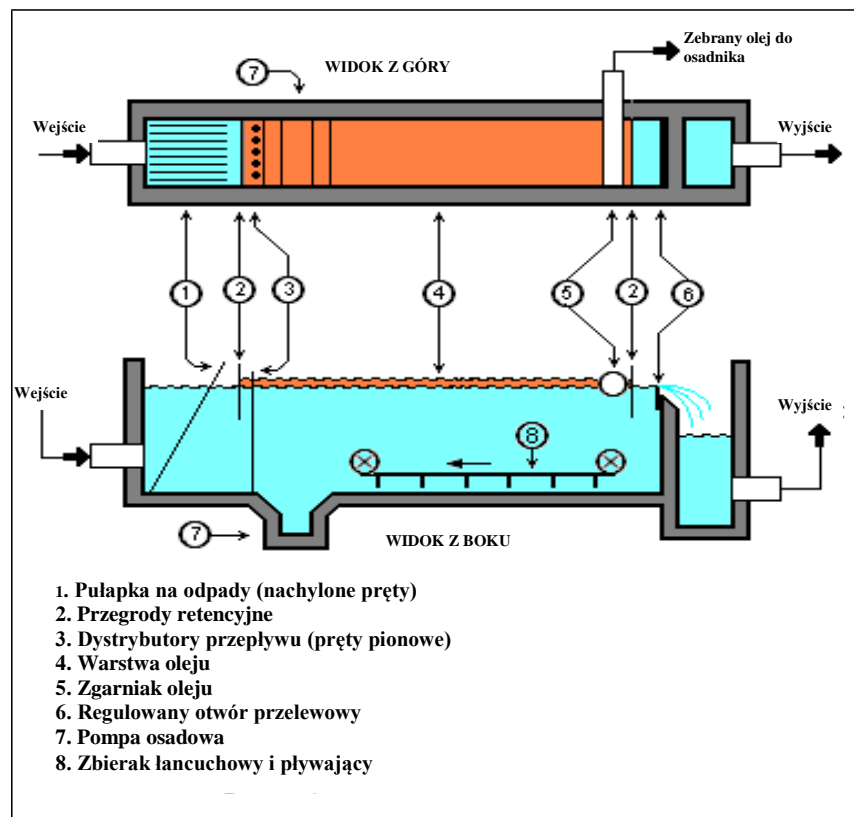
4.24.4.1 Etap 1 – Usuwanie oleju

Opis

Celem tego etapu jest separacja i ekstrakcja nierozpuszczalnych węglowodorów. Techniki te są oparte o zasadę różnic grawitacyjnych pomiędzy fazami (ciecz – ciecz lub stała – ciecz): faza o wyższej gęstości będzie osadzać się, a ta o niższej unosić się na powierzchni.

Etap 1 może obejmować:

- separatory API (API);
- kolektory z blachy falistej (CPI);
- kolektory z płaskiej blachy (PPI);
- kolektory pochyłe (TPI);
- zbiorniki buforowe lub wyrównawcze.



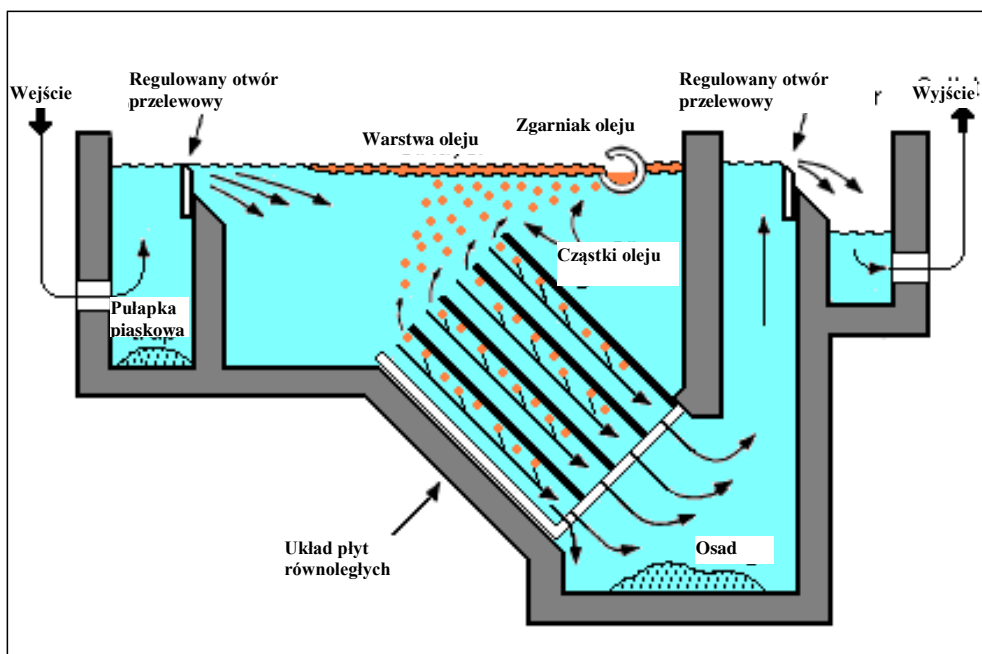
Rys. 4.69: Ogólny opis separatora API

Wewnętrzne kolektory z blachy falistej stosowane w jednostkach CPI, PPI i TPI redukują czas rezydencji wymagany do odseparowania nierozpuszczalnych węglowodorów przeznaczonych do usunięcia, a tym samym zmniejszają wielkość systemu separacji w porównaniu do API.

Techniki te mają na celu separację i ekstrakcję swobodnych kropli oleju o wielkości $\geq 150 \mu\text{m}$.

Faza wodna z systemów separacji będzie zawierać nierozpuszczalne, rozproszone krople oleju, krople oleju w postaci emulsji, zawiesinę, olej rozpuszczalny w postaci innej, niż krople, rozpuszczalne substancje nieorganiczne i organiczne oraz śladowe ilości nierozpuszczalnych wolnych węglowodorów oraz osadzających się substancji stałych.

Skuteczne usuwanie zakumulowanych węglowodorów lepkich oraz/lub półstałych metodą grawitacyjną z przelewową rurą zbierającą o stałej pozycji może być niemożliwe. W tym celu lepiej jest zastosować elastyczne urządzenia zbierające. Monitoring operatora i interwencje na żądanie mogą być niezbędnym elementem ekstrakcji węglowodorów lepkich oraz/lub półstałych zakumulowanych na powierzchni za pomocą środków manualnych.



Rys. 4.70: Opis ogólny kolektora z płaskiej blachy (PPI)

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Efektywność CPI i API w kontekście usuwania oleju powinna wynosić 50 – 100 ppm oleju na wyjściu.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Separatory z ICP są podatne na osadzanie się substancji stałych.

Systemów tych nie można wyposażać w wewnętrzne systemy mechaniczne ekstrakcji substancji stałych lub olejów. Systemy niewyposażone w takie systemy mogą być narażone na ryzyko akumulacji substancji stałych i osadzanie się substancji na blachach, jeżeli efektywne usunięcie zakumulowanych substancji stałych metodą grawitacyjną lub za pomocą odpompowania jest niemożliwe.

Systemy niewyposażone w wewnętrzne systemy mechaniczne ekstrakcji olejów mogą być narażone na akumulację węglowodorów na powierzchni fazy wodnej.

Brak osłon separatorów może prowadzić do emisji VOC.

Dane operacyjne

Brak szczegółowych danych.

Zastosowanie

Systemy o pełnym zastosowaniu. Montaż osłon na CPI jest prostszy niż na API. Modernizację istniejących separatorów może utrudnić ich konstrukcja, rodzaj instalacji mechanicznych do zbierania oleju z powierzchni oraz systemów zbierania substancji stałych, a także umiejscowienie sterowników elektrycznych. Z powodu obecności VOC i powietrza w osłoniętym obszarze, w API może dojść do przekroczenia dolnej granicy wybuchowości; w takim przypadku mogą być niezbędne znaczne modyfikacje.

Ekonomika

Tabela 4.121 przedstawia zgłoszone przykłady kosztów separatorów API.

Tabela 4.121: Przykłady kosztów dla jednostek API

Rok instalacji	Rodzaj	Przepustowość (m ³ /h)	Koszt inwest. (EUR x 10 ⁶)	Koszt eksplo./r (EUR x 10 ³)	Uwagi
2011	API	750	8,825		Wymiana separatora API ze zbiornikami z pokrywą pływającą
1962		600	-	330	Koszty eksploatacji na 2010
1966		187	-	148	Koszty eksploatacji na 2011
2010		300	0,694		
2011		1 100	8,500		Szacunki dla nowej jedn. API

Źródło: [120, CONCAWE 2012]

Podstawa wdrożenia

Maksymalne gromadzenie oleju. Oszacowano, że od 0,5 % do 4 % ropy naftowej przetworzonej w rafinerii znajduje się w nieoczyszczonych ściekach, w zależności od złożoności rafinerii. Skutkiem tego, olej mineralny jest zawsze odzyskiwany systemu odprowadzania przed przekierowaniem ścieków do końcowego oczyszczenia.

Przykładowe zakłady

Dane TWG przedstawiają technologie o udowodnionej skuteczności wdrożone w 44 rafineriach z dedykowanymi oczyszczalniami, z których 42 posiada 1 separator, z których 11 posiada pokrywę. Patrz szczegółowe dane w Tabeli 4.125. Separatory są stopniowo osłaniane w coraz większej liczbie rafinerii w Europie.

Literatura źródłowa

[48, TOTAL 2010], [119, CONCAWE 2011], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [171, UN/ECE 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000].

4.24.4.2 Etap 2 – Dalsza separacja oleju/wody/substancji stałych**Opis**

Ten etap wymaga zastosowania substancji chemicznych do usprawnienia separacji fazy stałej/cieczy lub cieczy/cieczy pozostałych węglowodorów i zawiesiny w ściekach po oczyszczeniu wstępnym. Wtrysk substancji koagulującej lub flokulującej ma na celu wychwyt kropelek oleju i zawiesin, które przedostały się przez oczyszczenie wstępne. W celu usprawnienia flokulacji, może być wymagana korekta pH.

Techniki dla tego etapu oczyszczania obejmują:

- flotację z rozpuszczonym gazem (DGF);
- flotację wymuszoną gazem (IGF);
- filtrowanie przez piasek.

DGF i IGF to te same techniki co flotacja z rozpuszczonym powietrzem (DAF) i flotacja wymuszona powietrzem (IAF), ale stosowane w innych sektorach przemysłowych, w których bańki powietrza umożliwiają unoszenie się flokulowanych substancji stałych. Z powodu możliwości akumulacji oparów wybuchowych, w celu zmniejszenia ryzyka w systemach ciśnieniowych zamiast powietrza stosuje się gaz.

Techniki DGF i IGF mają na celu separację i ekstrakcję swobodnych kropelek gazu o wielkości < 150 µm, olejów w postaci emulsji i zawiesin. Powstający szlam unosi się na powierzchni wody

na skutek flotacji. W procesie flokulacji szlamu wychwytywane są małe bąbelki gazu. Szlam jest zbierany z powierzchni, a woda kierowana do kolejnego etapu oczyszczania. Filtrowanie przez piasek (lub dwuwarstwowe) to proces alternatywny dla flotacji. Alternatywną mogą być też odstożniki.

We wszystkich technikach separacji kluczowe znaczenie ma wielkość cząstek wprowadzanych do systemu separacji. Zatrzymywane są tylko te o wielkości $>$ kilku μm . Jeżeli flokulacja jest nieskuteczna, olej i cząstki będą przechodzić przez proces. Faza wodna z tego etapu będzie zawierać oleje rozpuszczalne w postaci innej, niż krople, rozpuszczalne substancje nieorganiczne i organiczne oraz śladowe ilości swobodnych kropli oleju, rozproszone krople oleju oraz osadzające się substancje i zawiesiny.

Inną techniką rozpatrywaną dla tego etapu jest osobne oczyszczanie DAF zamiast przesyłania strumienia do systemu oleju słopowego.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Jednostki flotacji pozwalają na uzyskanie 10 – 20 ppm oleju i pozwalają na lepsze efekty oczyszczania ścieków w oczyszczalniach biologicznych.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Techniki mogą prowadzić do emisji VOC i HC. Patrz Sekcja 4.24.7 dotycząca redukcji zapachów.

Dane operacyjne

Wykorzystanie substancji chemicznych obejmuje kwasy oraz zasady do korekty pH, a także FeSO_4 lub FeCl_3 na potrzeby koagulacji lub polielektrolity do jednostek flokulacji. Zapotrzebowanie oczyszczalni na energię jest względnie niskie; największym konsumentem jest sprężarka powietrza.

Zastosowanie

Technika o pełnym zastosowaniu.

Ekonomika

Tabela 4.122 przedstawia zaraportowane przykłady kosztów dla jednostek flotacji.

Tabela 4.122: Przykłady kosztów dla jednostek flotacji

Rok instalacji	Rodzaj	Przepustowość (m^3/h)	Koszt inwest. ($\text{EUR} \times 10^6$)	Koszt eksploatacji /r ($\text{EUR} \times 10^3$)
1995	DAF	80	0,2	18
1994	DAF	300	1,4	20
1989	IAF	400	2,4	47
1993	DAF	350	8,0	683
1996	IAF	818	0,4	112
1996	DAF	50	3,1	–
1996	DAF	800	1,5	–
2009	DAF	500	6,3	250
2010		250	1,5	182 ⁽¹⁾
2009		100	1,7	207

⁽¹⁾ W oparciu o koszt średni 12 % na rok inwestycji.
Źródło: Dane z lat 2009-2010, CONCAWE

Podstawa wdrożenia

Redukcja zawartości węglowodorów i substancji stałych w ściekach.

Przykładowe zakłady

Dane TWG przedstawiają technologie o udowodnionej skuteczności wdrożone w 44 rafineriach z dedykowanymi oczyszczalniami, z których 40 posiada jeden etap flokulacji (głównie DAF), a dwie zaraportowały stosowanie filtrów piaskowych. Patrz dane szczegółowe Tabeli 4.125.

Literatura źródłowa

[48, TOTAL 2010], [112, CONCAWE 2011], [164, Noyes 1993], [166, CONCAWE 1999].

4.24.4.3 Etap 3 – Oczyszczanie biologiczne**Opis**

Etap 3 ma na celu asymilację biologiczną rozpuszczalnych węglowodorów, substancji nieorganicznych i organicznych wciąż zawartej w fazie wodnej po poprzednich etapach oczyszczania. Substancje nierozpuszczone zawarte w fazie wodnej istniejącego Etapu 2 mogą również podlegać asymilacji biologicznej.

Techniki oczyszczania biologicznego obejmują:

- systemy złóż stałych;
- systemy złóż zawieszonych.

Jednym z najczęściej stosowanych systemów złóż zawieszonych w oczyszczalniach rafineryjnych jest proces osadu czynnego. Systemy złóż stałych mogą obejmować złożo biologiczne lub złożo zraszane.

Dzięki zastosowaniu tych technik, substancje rozpuszczalne są usuwane ze ścieków w procesie kontaktu adsorpcyjnego z biomasą, po absorpcji do biomasy i asymilacji substancji rozpuszczonych. Asymilacja prowadzi do wzrostu biomasy i emisji dwutlenku węgla z procesu oddychania biomasy.

Biomasa przechowywana w bioreaktorze jest zwykle mieszanką naturalnie występujących mikroorganizmów, asymilujących substancje rozpuszczalne w ściekach.

Oddzielenie substancji stałych z biomasy od ścieków oczyszczonych biologicznie przed zrzutem do środowiska może wymagać klarowania.

System złóż zawieszonych w oczyszczaniu biologicznym można skonfigurować do nityfikacji/denitryfikacji biologicznej.

Emisje VOC podczas napowietrzania minimalizuje się wymieniając płytkie turbiny napowietrzające dozownikami powietrza (lub tlenu) na dnie zbiornika napowietrzania.

Nitryfikacja/denitryfikacja

W przypadku głębokiego usuwania azotu w bioreaktorze stosuje się denitryfikację. Nitryfikacja biologiczna zachodzi w systemie z tlenem, a azot amoniakalny jest utleniany do azotynów (z udziałem bakterii z rodzaju *Nitrosomonas*) a następnie do azotanów (*Nitrobacter*). Kolejna denitryfikacja biologiczna azotanu do azotu zachodzi w warunkach beztlenowych i w obecności źródła węgla (bakterie heterotroficzne).

Inne rozpatrywane techniki obejmują:

- Denitryfikację heterotroficzną, zwykle połączoną z utlenianiem siarczków za pomocą bakterii autotroficznych (potencjał redukcyjny siarczków jest wykorzystywany do usuwania azotu przez denitryfikację. Siarczki są utleniane, tak więc ich strącanie w kolejnych jednostkach oczyszczania biologicznego jest zbędne).
- Stosowanie granulowanego węgla aktywnego (GAC). Zanieczyszczenia są adsorbowane i oczyszczane biologicznie w środowisku o wysokiej zawartości tlenu (osiągalny COD: <100 mg/l).

- Stosowanie sproszkowanego węgla aktywnego (PAC, technika podobna do GAC).
- Ekstrakcja makroporowatych polimerów (MPPE), umieszczana w górze oczyszczalni biologicznej. Proces ten wykorzystuje złoż polimerów porowatych zawierających nieruchomą ciecz ekstrakcyjną. Dzięki wysokiemu powinowactwu związków węglowodorów z tą cieczą, można usuwać fenole, BTEX, WWA itp.
- Osłonięcie oczyszczalni ścieków. Pokrywy stałe należy projektować z uwzględnieniem zapobiegania strat (akumulacja oparów wybuchowych)..

Ponadto, częste są emisje VOC (w tym benzenu) oraz związków wonnych (siarkowodoru i merkaptanów) do powietrza. Emisji tych nie da się w pełni kontrolować środkami w górze procesu.

Należy też uwzględnić aspekty bezpieczeństwa (np. wybuchowość mieszanek VOC/powietrze). Są one mniej niebezpieczne, niż w jednostkach górnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Oczyszczalnia biologiczna usuwa 80 – 90 % rozpuszczonego oleju i COD oraz 90 – 98 % BOD, w normalnych warunkach eksploatacji. Naturalne usuwanie azotu sięga ok. 10% w jednostce osadu czynnego (ASU), 70 – 80 % w oczyszczalni biologicznej z nityfikacją/denitryfikacją (DNB) oraz do 90% w trzeciorzędowej (dodatkowej) jednostce denitryfikacji. W przypadku MAH/fenoli, system biologiczny może usunąć >95%. Dodawanie tlenu do jednostek osadu czynnego jest o 50% bardziej skuteczne niż napowietrzanie.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, odpady z węgla aktywnego przy stosowaniu GAC lub PAC oraz zużycie metanolu (dla bakterii heterotroficznych) przy denitryfikacji. Oczyszczanie ścieków prowadzi do powstawania szlamu. W przypadku niewłaściwej obsługi oczyszczalni, ilość szlamu może wzrosnąć.

Dane operacyjne

W przypadku stosowania oczyszczalni biologicznej z denitryfikacją, ilość energii zużywanej na pompowanie jest względnie wysoka. Do instalacji dodatkowych usuwających amoniak w drodze nityfikacji biologicznej można stosować metanol (w etapie denitryfikacji) jako receptor tlenu dla bakterii denitryfikujących. W niektórych rafineriach do oczyszczalni biologicznych dodawany jest PAC, tak aby spełnić wymogi specyfikacji dla zrzutów. Wrażliwość oczyszczalni biologicznej na nadmierne obciążenie (zrzuty szczytowe) związkami toksycznymi (np. sulfolanem, MTBE, fenolem, cyjankami, siarczkami) jest względnie wysoka. Należy unikać takich sytuacji. Rozpatrywane metody obejmują środki zapobiegania wyciekom, odpowiednie procedury, dobre utrzymanie i wyrównanie ilości ścieków wpływających w zbiorniku buforowym.

Zastosowanie

Techniki o pełnym zastosowaniu. Należy pamiętać, że substancje toksyczne lub o działaniu inhibicyjnym nie powinny być oczyszczane w oczyszczalniach biologicznych.

Ograniczenia dla nityfikacji zaraportowano w przypadkach istniejących systemów osadu czynnego o niskim czasie rezydencji szlamu (średni okres eksploatacji poniżej 15 – 20 dni). Niski czas rezydencji szlamu w istniejących systemach osadu biologicznego wynika zwykle z wysokiego ładunku substancji organicznych w biomacie.

Dodatkowe informacje, w tym progi stężeń wyjściowych dla substancji toksycznych dla osadu czynnego biologicznie i substancji hamujących nityfikację/denitryfikację biologiczną, znajdują się w CWW BREF [6, COM 2003]. Ponadto, należy uwzględnić inne inhibitory denitryfikacji, niż wymienione w CWW BREF: amon i azotyny, siarczki, benzen i fenole.

Amon i azotyny

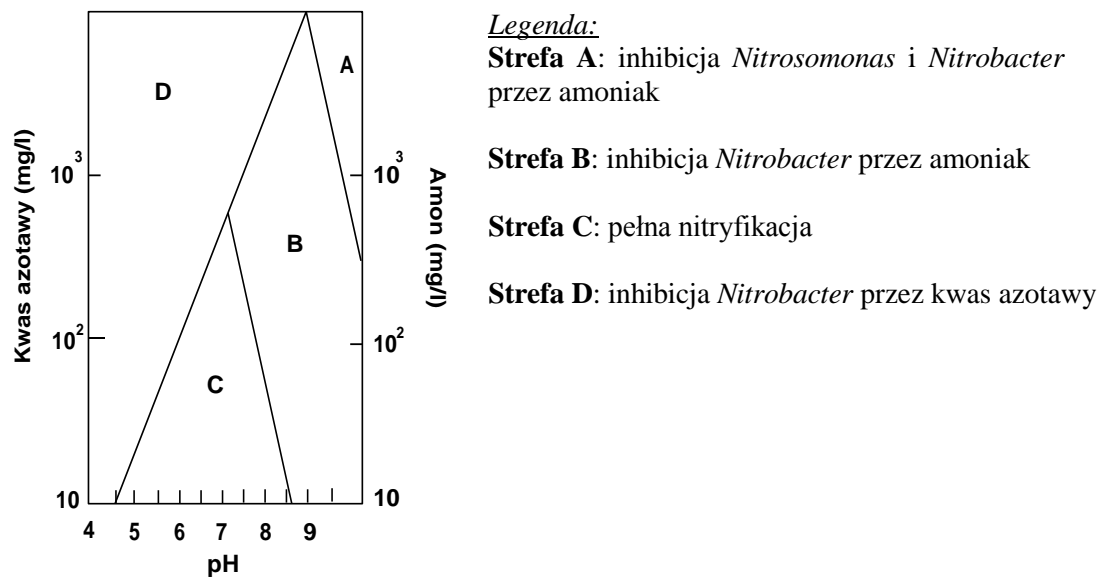
Amon i azotyny mogą spowalniać nityfikację, głównie w postaciach niedysocjujących (NH_3 i HNO_2). Wpływ amonu i azotynów na bakterie z rodzaju *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*, najbardziej zaangażowane w nityfikację biologiczną, są funkcją stężeń i pH, jak pokazano na

Rys. 4.71.

Bakterie *Nitrosomonas*, odpowiedzialne za rozpad amonu do azotynów, są podatne na inhibicję w stężeniach wolnego amoniaku od 10 mg/l do 150 mg/l. Z kolei *Nitrobacter* rozkładają azotyny do azotanów, ale są podatne na inhibicję w stężeniach wolnego amoniaku od 0,1 mg/l i 1 mg/l.

W przypadku inhibicji bakterii *Nitrobacter* azotyny niezdysocjowane mogą niekorzystnie oddziaływać na bakterie *Nitrosomonas* w stężeniach od 0,2 i 2,8 mg/l, co powoduje praktycznie całkowite zatrzymanie nитryfikacji.

W momencie aklimatyzacji osadu czynnego, nитryfikacja zachodzi nawet jeśli stężenia amoniaku lub kwasu azotawego są wyższe od ww. wartości granicznych. Stężenia rzędu 10 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ nie powodują problemów podczas nитryfikacji.

Rys. 4.71: Tolerancja na nитryfikację gatunków *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*

Siarczki

Procesy nитryfikacji biologicznej wymagają bardzo niskich stężeń metali ciężkich w postaci związków. Związki siarki są silnymi inhibitorami nитryfikacji z uwagi na efekt chelatujący, ograniczający dostępność metali ciężkich. Sam siarczek może zahamować nитryfikację w stężeniach już od 0,5 mg/l, prowadząc do silnej redukcji aktywności bakterii nитryfikacyjnych.

Benzen i fenol

W korzystnych warunkach, oczyszczalnia tlenowa funkcjonuje przy stężeniu fenoli do 400 mg/l bez negatywnego wpływu na osad czynny. Wysokie stężenia fenoli i szczyty fenoli są toksyczne dla bakterii nитryfikacyjnych. Benzen jest mniej toksyczny dla tych bakterii, niż fenol. Bakterie *Nitrosomonas* posiadają enzym utleniający benzen do fenolu, co w konsekwencji zwiększa toksyczność substratu. Tabela 4.123 przedstawia wybrane stężenia związane z efektem inhibicyjnym.

Tabela 4.123: Efekt inhibicyjny fenoli i benzenu na nityfikację biologiczną

Stężenie		Stopień inhibicji (1)	Odniesienie
Fenol			
20 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>		Blum en Speece (1991)
5 – 6 mg/l	IC75 w osadzie czynnym		Dyreborg (1995)
4 – 10 mg/l	Minimalna wartość graniczna inhibicji		Eysenbach (1994)
3 mg/l	IC50		Juliastuti (2003)
50 mg/l	Całkowita inhibicja		
100 mg/l	Aklimatyzacja osadu przez stopniowe zwiększanie stężenia		Stafford (1974)
Benzen			
13 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>		Blum en Speece (1991)
Uwaga: IC50 = stężenie inhibitora wymagane do 50 % inhibicji.			

Wg wielu źródeł, stężenia szczytowe są przeważnie wysoce problematyczne dla nityfikacji, ale kwestię tą można częściowo rozwiązać przez instalację bufora o wystarczającej przepustowości.

Ekonomika

Przykłady najnowszych danych kosztowych dla oczyszczania biologicznego

We Francji, nową (2009 – 2010) oczyszczalnię biologiczną ze zbiornikiem napowietrzającym o pojemności 5 000 m³ i przepustowości 450 m³/h wybudowano za 18 mln EUR (koszty obejmują wyłącznie budowę i instalację zbiornika).

Twa inne przykłady zmodernizowanych oczyszczalni przedstawia Tabela 4.124.

Tabela 4.124: Przykłady kosztów oczyszczalni ścieków w rafinerii

Nr referencyjny i opis obiektu	Jednostki	Przepustowość	Koszt inwestycji (mln EUR)	Uwagi
CONCAWE 1 Modernizacja systemu oczyszczalni 2003 - 2005	DAF (2 jednostki)	750 m ³ /h	8,860	4,430 na jednostkę
	Bioreaktor (projekt Biox)	1 000 m ³ /h	5,565	
	System zarządzania osadem	-	2,970	
	System odzysku VOC w DAF	-	0,084	
	Całk. koszt jednostki		17,479	
	Całk. koszty projektu (inwestycyjne, projektowe, pracy)			40,000
CONCAWE 2 Modernizacja systemu oczyszczalni 2005	Modernizacja istniejącej DAF	NA	2,000	2 jednostki
	Modernizacja bioreaktora (Biox)	NA	2,000	
	Zbiornik na wodę deszczową		1,000	
	Całk. koszt jednostek		5,000	
	Całkowite koszty projektu			NA

Źródło: CONCAWE 2011

Podstawa wdrożenia

Usunięcie rozpuszczonych związków organicznych przez oczyszczanie biologiczne. Oczyszczalnie biologiczne z denityfikacją są zwykle stosowane w środowiskach podatnych na azotany.

Przykładowe zakłady

Dane TWG (2008) przedstawiają technologie o udowodnionej skuteczności wdrożone w 44 rafineriach, z których 30 stosuje technikę osadu czynnego, 8 stosuje złoża biologiczne lub zraszane. Ponadto 12 rafinerii stosuje etap nityfikacji lub denityfikacji.

Szczegółowe dane przedstawia Tabela 4.125.

Oczyszczalnie biologiczne z nityfikacją/denitryfikacją działają w rafineriach Harburg, Rheinland (DE) i Gothenburg (SE), a reaktor beztlenowy działa w Antwerpii (BE).

Jednostka MPPE (ekstrakcji polimerów makroporowatych) działa w zakładach gazu Kollsnes i Ormen Lange (NO) i redukuje związki organiczne w wodach procesowych.

Rafineria Anqing (Chiny) uruchomiła w roku 2012 jednostkę oczyszczania PAC o przepustowości 1 000 m³/h połączoną z oczyszczaniem biologicznym w celu ponownego użycia 500 m³/h wody z obiektu.

Bieżące zastosowanie technik oczyszczania ścieków w rafineriach zostało przebadane w roku 2008 w badaniu CONCAWE [112, CONCAWE 2011], którego wyniki przedstawiono w tabelach poniżej.

Tabela 4.125: Rodzaje oczyszczania ścieków zgłoszone przez rafinerie (badanie CONCAWE 2008 r.)

Rodzaj oczyszczania	Liczba obiektów	Rodzaj oczyszczania biologicznego	Liczba obiektó
Biologiczne trzystopniowe	103	Osad czynny	78
		Złoże zraszane	16
		Dotleniana laguna	5
		Reaktor ze złożem stałym i filmem biologicznym	1
		Zbiornik dotleniany	1
		Inne	1
Mechaniczne	2		
Chemiczne	2		
Fizyczne	4		
Separator API	0		
Oczyszczalnia zewnętrzna	14		
Razem	125		

Badanie przeprowadzone w rafinerii Norwegii w roku 2008 porównujące MPPE i adsorpcją węglem aktywnym (AC) zastosowane w rafinerii gazu przedstawia następujące koszty.

Tabela 4.126: Koszty dwóch procesów oczyszczania ścieków w rafinerii gazu w Norwegii

Proces	Koszt inwestycyjny (mln EUR)	Koszt eksploatacji/r (EUR 10 ³)
MPPE	0,5 – 0,6	130
Węgiel aktywny	0,26 – 0,39	39
Uwaga: Koszty oszacowano w oparciu o kurs wymiany (2005) 1 NOK = EUR 0,128 9.		

Literatura źródłowa

[4, Hydrocarbon processing 1998], [16, Polders 2009], [112, CONCAWE 2011], [151, Sema, Sofres 1991].

4.24.5 Oczyszczanie dodatkowe

W krajach o niedoborach wody, opcją atrakcyjną ekonomicznie jest dalsza poprawa jakości ścieków w celu ponownego wykorzystania wody jako wody chłodzącej, lub jako źródło wody zasilającej kocioł (BFW), z zastrzeżeniem, że poziom ciśnienia pary pozwoli na uzupełnienie. W takim przypadku, filtrowanie przez piasek (SF) oraz/lub ultrafiltracja (UF) z filtracją węglem aktywnym (AC) oraz/lub osmozą odwróconą (RO) w celu usunięcia soli pozwala na uzyskanie wody wystarczająco czystej, aby wprowadzać ją do jednostki demineralizacji instalacji przygotowania BFW. Inne techniki to ozonizacja/utlenianie, wymiana jonowa i spalanie..

Opis

Techniki redukcji zawartości soli w ściekach obejmują: wymianę jonową, procesy membranowe lub osmozę. Metale można oddzielać przez wytrącanie, flotację, ekstrakcję, wymianę jonową lub destylację próżniową.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Patrz Sekcja 4.24.6.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Zużycie energii, odpadów i koncentratów ze zużytego węgla aktywnego, membran i osadów zawierających metale.

Dane operacyjne

Jeżeli jako adsorbent stosowany jest węgiel aktywny, wymaga on regeneracji lub wymiany w określonych odstępach czasu w zależności od funkcjonowania systemu.

Ekonomika

W przypadku rozbudowy oczyszczalni o jednostkę SF i AC, koszty eksploatacji takiej oczyszczalni podwajają się w porównaniu z oczyszczalnią bez tych systemów (przypadek bazowy). W przypadku systemów UF i RO, zarówno koszty inwestycyjne, jak i eksploatacji, praktycznie potrajają się w porównaniu do przypadku bazowego.

Podstawa wdrożenia

Stosowane w rafineriach o potencjalnych niedoborach wody.

Przykładowe zakłady

Filtrowanie przez piasek, ultrafiltracja, węgiel aktywny i odwrócona osmoza to technologie o udokumentowanej skuteczności w wielu sektorach przemysłowych. W przypadku sektora rafineryjnego, duże ilości ścieków oczyszcza się przy użyciu filtrowania przez piasek. Na podstawie danych TWG z roku 2008, w 44 przebadanych rafineriach wyodrębniono następujące etapy oczyszczania.

Tabela 4.127: Techniki zgłoszone dla oczyszczalni ścieków w danych TWG z roku 2008.

Rodzaj oczyszczania	Liczba obiektów	Techniki stosowane na danym etapie oczyszczania	Liczba obiektów ⁽¹⁾	% zastosowania techniki
Pierwszy etap	44	API	37	84 %
		CPI	7	16 %
		Buforowanie - Wyrównanie	21	48 %
Drugi etap	44	DAF	30	68 %
		IAF	4	9 %
		Flokulacja/Flotacja	5	11 %
		Filtrowanie przez piasek	4	9 %
		<i>Brak lub niezidentyfikowane</i>	3	7 %
Trzeci etap (biologiczne)	44	Osad czynny	27	61 %
		Złoże zraszane	1	2 %
		Złoże biologiczne	11	25 %
		<i>Brak lub niezidentyfikowane</i>	4	9 %
Dodatkowy etap	44	Filtrowanie przez piasek	9	20 %
		Laguna	4	9 %
		Różne ⁽²⁾	9	20 %
		<i>Brak końcowego oczyszczania</i>	22	50 %

(1) Dla tego samego obiektu można zgłaszać różne techniki.
(2) Dla etapu dodatkowego, techniki różne obejmują staw do utleniania ścieków, klarowanie, dekantację, DAF lub IAF.

Literatura źródłowa

[4, Hydrocarbon processing 1998]

4.24.6 Ogólna efektywność osiągnięcia ścieków w rafinerii

Opis

Ta sekcja dotyczy wartości emisji, które można uzyskać, indywidualnie lub w skojarzeniu, w obecnych oczyszczalniach ścieków w rafineriach. System ścieków składa się z różnych etapów oczyszczania, w tym opcjonalnego oczyszczania końcowego, przedstawionego na Rys. 4.67, oraz w Tabeli 4.127 wg danych TWG z roku 2008.

Osiągnięte korzyści dla środowiska i efektywność środowiskowa

Przedziały emisji wyrażone w stężeniach (średnie roczne) przedstawiono w Tabeli 4.128. Są one uznawane za osiągalne dla kluczowych parametrów wody stosowanych standardowo do charakterystyki emisji do wód z rafinerii, przy wykorzystaniu technik połączonych w sposób opisany w niniejszej sekcji. Wartości dla ładunków jednostkowych przedstawiono jako parametry wskaźnikowe, ponieważ zależą one w dużym stopniu od złożoności lub rodzaju rafinerii. Przedziały te zakładają, że wydajność oczyszczania na każdym etapie jest dostosowana do rzeczywistego ładunku ścieków (średnich i szczytowych) odbieranych przez oczyszczalnię. W zależności od podaży azotu, dla najniższych wartości graniczne przedziałów dla związków azotu będzie stosowany specjalny etap denitryfikacji/nitryfikacji.

Tabela 4.128: Zaraportowane przedziały emisji do wód (50. percentyl) w dedykowanych oczyszczalniach ścieków – dane TWG z roku 2008

Parametr	Zaraportowane stężenia (mg/l) (średnia roczna)	Ładunek wskaźnikowy (g/t ropy naftowej lub przetworzonego wsadu) (średnia roczna)
Temperatura maksymalna	30 – 35 °C	
pH	6,5 - 8,5	
Zawiesina całkowita (TSS) (sucha, @ 105 °C)	<5 – 15	1 – 5
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	5 – 15	1 – 5
Całkowita zawartość węglowodorów w ropie THC (EN 9977-1 lub EN 9977-2)	<0,1 – 1	<0,1 – 0,5
Biologiczne zapotrzebowanie na tlen BOD (5 dn. ΔTU @ 20 °C)	2 – 10	0,5 – 3
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen COD (2 godziny)	<30 – 60	<10 – 25
Azot amoniakalny (jako N)	0,25 – 2,5	0,1 - 1
Azotyny (jako N)	<0,05 – 0,2	0,05 – 0,1
Azotany (jako N)	<0,5 – 2	0,2 – 1
Azot Kjeldahla (jako N)	<2 – 5	1 – 2,5
Azot całkowity (jako N)	2 – 10	0,5 – 3
Cyjanki	0,003 – 0,01	0,001 – 0,005
Fluor (rafinerii z alkilacją HF)	<0,2 – 2	<0,25 – 1
Fosforany (jako P)	0,1 – 0,5	0,05 – 0,15
P całkowity (jako P)	0,05 – 0,5	0,05 – 0,15
Siarczki	0,005 – 0,05	0,002 – 0,02
Siarczyny	<2	
AOX (jako Cl)	<0,1 – 0,2	<0,01 – 0,06
Benzen	<0,001 – 0,005	<0,001 – 0,002
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH-16)	<0,0001 – 0,001	<0,0001 – 0,0003
BTEX	<0,001 – 0,005	0,001 – 0,005
MTBE (niższe poziomy dla rafinerii nieprodukcujących MTBE)	<0,001 – 0,01	0,001 – 0,005
Fenole	0,01 – 0,1	0,001 – 0,02
Subst. powierzchniowo czynne (jonowe i anionowe)	<0,5	
Metale ciężkie (Cd+ Cr+ Cu+ Hg+ Mn+ Ni+ Pb+ Se+ Sn+ V+ Zn)	0,05 – 0,2	0,02 – 0,1
As	<0,001 – 0,003	<0,0001 – 0,001
Cd	<0,001 – 0,005	<0,0001 – 0,001
Total Cr	<0,001 – 0,003	<0,0001 – 0,001
Cr (VI) jako Cr	<0,001 – 0,002	<0,0001 – 0,001
Co	<0,001 – 0,003	<0,0001 – 0,001
Zn	<0,005 – 0,05	<0,001 – 0,02
Pb	<0,0001 – 0,001	<0,0001 – 0,005
Fe	0,15 – 0,5	0,01 – 0,2
Cu	0,003 – 0,05	<0,001 – 0,02
Ni	0,002 – 0,05	<0,001 – 0,02
Hg	<0,0001 – 0,0005	<0,0001 – 0,001
V	<0,005 – 0,02	<0,001 – 0,005

Uwaga: Poziomy podane w tabeli są wskaźnikowymi przedziałami uzyskanymi z danych TWG z roku 2008 (38 obiektów z dedykowanymi oczyszczalniami - średnie roczne i główne wykresy przedstawiono w Sekcji 3.1.3) i opartymi o obliczenie 50. percentyla zastosowanego niezależnie do każdego zanieczyszczenia.
Źródło: [207, TWG 2001] Zaktualizowano w oparciu o kwestionariusze danych TWG (2008 r.)

Tabela 4.129: Zaraportowane wielkości emisji do wód zaobserwowane w 98 rafineriach w UE (badanie z roku 2010)

Parametr	Roczna średnia ważona stężeń dla rafinerii (mg/l)			Ładunek względny (g/t przepustowości)		
	5. percentyl	95. percentyl	Średnia	5. percentyl	95. percentyl	Średnia
Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (5d)	0,17	26,68	8,62	0,49	36,61	11,83
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen - COD (2h)	2,67	149,00	59,00	6,81	270,00	106,35
Całkowity węgiel organiczny - TOC	0,06	38,30	13,62	0,03	38,82	15,94
Zawiesina całkowita	0,46	117,35	63,09	1,09	315,53	180,54
Olej w wodzie (OiW) lub całkowita zawartość węglowodorów w ropie (TPH)	0,04	6,24	1,83	0,02	10,78	2,68
Benzen	0,00	0,11	0,02	0,00	0,07	0,02
Toluen	0,00	0,09	0,02	0,00	0,07	0,02
Etylobenzen	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Ksyleny	0,00	0,22	0,03	0,00	0,18	0,02
Indeks fenolowy	$3,50 \cdot 10^{-4}$	0,36	0,08	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,08
MTBE	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,05	$2,06 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,08
Naftalen	0,00	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$	0,00	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
Antracen	0,00	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$	0,00	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$
Fluoranten	0,00	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-5}$	0,00	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$
Benzo(a)piren	0,00	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	0,00	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-5}$
Benzo(b)fluoranten	0,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	0,00	$7,75 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$
Benzo(k)fluoranten	0,00	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	0,00	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$
Benzo(g, h, i)perylene	0,00	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-5}$	0,00	$6,81 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$
Indeno(1, 2, 3'cd)piren	0,00	$9,82 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	0,00	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$
Dichlorometan	0,00	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,00	$2,03 \cdot 10^{-02}$	0,01
Trichlorometan	0,00	$8,69 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,00	$4,23 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
Pentachlorobenzen	0,00	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,00	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
Amoniak	0,00	10,39	2,71	0,00	12,97	3,14
Azot amoniakalny	0,01	13,82	3,12	0,04	12,31	3,04
Chlorki	0,35	2 628,31	548,25	0,10	4 119,30	641,41
Fluorki	0,00	5,07	1,23	0,00	3,38	0,93
Cyjanki wolne	0,00	0,08	0,02	0,00	0,06	0,02
Azot Kjeldahla	0,02	22,44	6,36	0,02	9,85	3,79
Azotany	$6,23 \cdot 10^{-4}$	34,56	8,15	0,00	28,99	7,08
Azotyny	0,02	3,56	0,77	0,00	3,23	1,33
Siarczki	0,00	0,23	0,08	0,00	0,33	0,08
Siarczyny	0,00	32,73	7,31	0,00	155,51	34,56
Azot całkowity	0,10	30,32	8,92	0,49	20,71	9,02
Fosfor całkowity	0,01	1,81	0,55	0,03	1,51	0,48
Arsen	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Kadm	0,00	0,01	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,01	$3,04 \cdot 10^{-4}$
Chrom	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Chrom (VI)	0,00	0,05	0,02	0,00	0,08	0,02

Parametr	Roczna średnia ważona stężeń dla rafinerii (mg/l)			Ładunek względny (g/t przepustowości)		
	5. percentyl	95. percentyl	Średnia	5. percentyl	95. percentyl	Średnia
Kobalt	0,00	0,01	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,02	$3,05 \cdot 10^{-3}$
Miedź	0,00	0,04	0,01	0,00	0,03	0,01
Żelazo	0,01	1,49	0,42	0,006 359 66	2,70	0,56
Ołów	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,01
Rtęć	0,00	0,00	$4,38 \cdot 10^{-4}$	0,00	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Nikiel	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,09	0,02	$2,1579 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,02
Selen	0,00	0,05	0,02	0,00	0,05	0,02
Wanad	0,00	0,15	0,04	0,00	0,13	0,03
Cynk	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,06	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,06

Źródło: CONCAWE 2010, badanie ścieków w: [254, CONCAWE 2012]

Ponadto, inny zbiór danych dotyczący emisji do wód udostępniła CONCAWE (Raport 10/3) dla kampanii pomiarów punktowych (badanie ESP 2008 – 2009 r.), obejmującej 105 rafinerii w Europie. Dla obiektów prowadzących zrzut bezpośredni (90% całej próby rafinerii), zaraportowano następujące przedziały dla poszczególnych parametrów (Tabela 4.130).

Tabela 4.130: Emisje zaraportowane z kampanii pomiarów punktowych ze zrzutem bezpośrednim (badanie ESP 2008 – 2009 r.)

Parametr	Przedział stężenia (mg/l)	5. percentyl (mg/l)	Mediana 50. percentyl	Średnia (mg/l) ⁽¹⁾	75. percentyl (mg/l)	95. percentyl (mg/l)	Granica oznaczalności (LoQ) mg/l
Całkowita zawartość węglowodorów (OiW) ⁽²⁾	0,05 – 24	0,05	0,18	1,55	1,40	11	0,05
COD	16 – 391	23	48	61	78	135	10
BOD	1 – 130	1	4	8	9	23	3
Azot Kjeldahla	1 – 83	1	3,4	7	10	26	1
cadm (Cd)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $40 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$	$38 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ołów (Pb)	$7 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Rtęć (Hg)	$0,02 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$0,039 \cdot 10^{-3}$	$0,095 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \cdot 10^{-3}$
Nikiel (Ni)	$5 \cdot 10^{-3}$ – $460 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$106 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Wanad	$3 \cdot 10^{-3}$ – 1,7	$6 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$	$60 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$104 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Benzen	$0,2 \cdot 10^{-3}$ – 0,630	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$51 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$238 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$

(1) Dla obliczeń średniej, <LoQ zastąpiono przez LoQ.
(2) OiW: pomiary przeprowadzono metodą GC-FID, kompatybilną z normą EN9377-2. LoQ 0,5 mg/l.
Źródło: [122, CONCAWE 2010]

Dane operacyjne

Jednostki oczyszczania ścieków są projektowane tak, aby najważniejsze parametry (zawiesina, TOC, COD i BOD) strumienia zrzutu można było odpowiednio monitorować w celu zapewnienia efektywności oczyszczania. Należy uwzględnić ograniczenia dla analizy poszczególnych parametrów, np. TOC i COD można monitorować ciągle, natomiast BOD wymaga kilku dni na przeprowadzenie analizy.

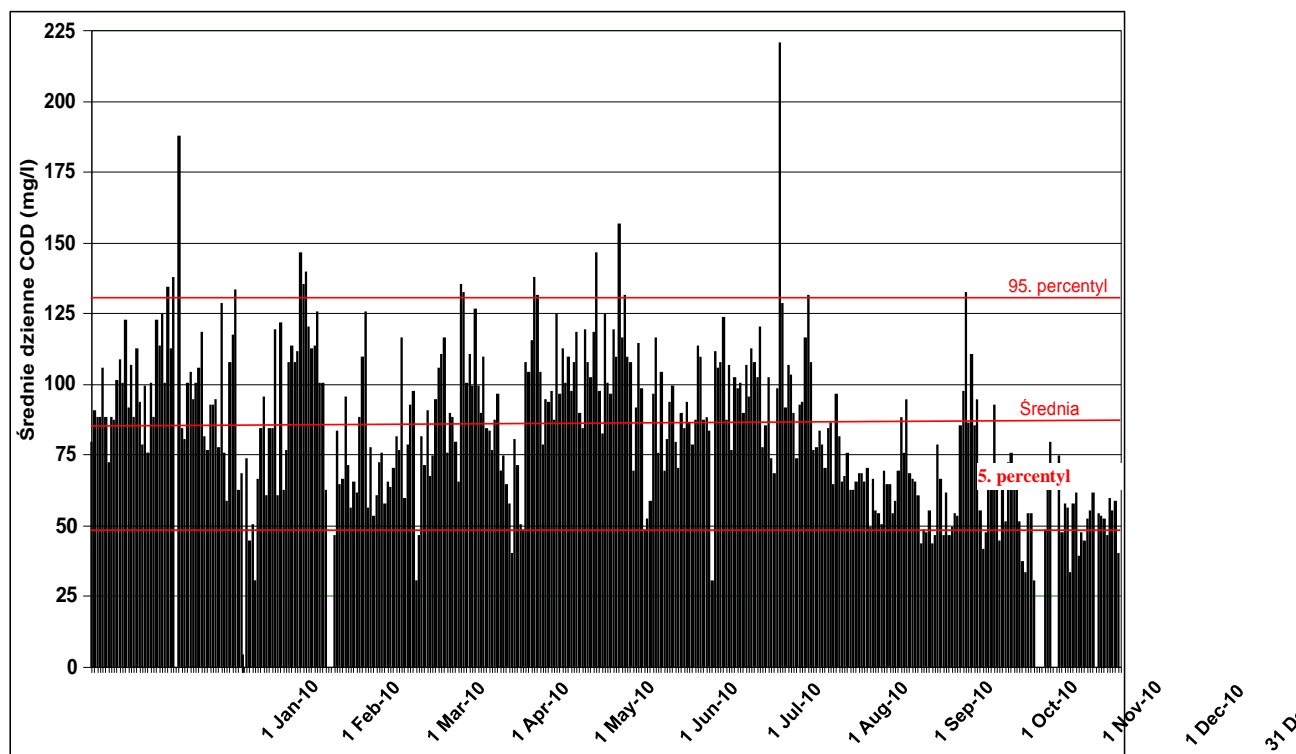
Przykłady dwóch zbiorów danych opartych o krótkoterminowe okresy uśredniania (dziennie lub miesięczne) emisji COD dla całego roku przedstawiono na Rys. 4.72 i Rys. 4.73. Zebrano także dodatkowe dane z badania CONCAWE dla 50 zbiorów danych z 30 rafinerii (niektóre zbiory dla tego samego obiektu i różnych lat) z wartościami krótkoterminowymi (głównie dziennymi) i długoterminowymi, których wyniki przedstawia Tabela 4.132 oraz Rys. 4.74 do Rys. 4.84.

Na podstawie danych można zaobserwować zróżnicowanie średnich dziennych lub miesięcznych wobec zaraportowanych średnich rocznych.

Tabela 4.131: Przykłady zróżnicowania emisji do wód

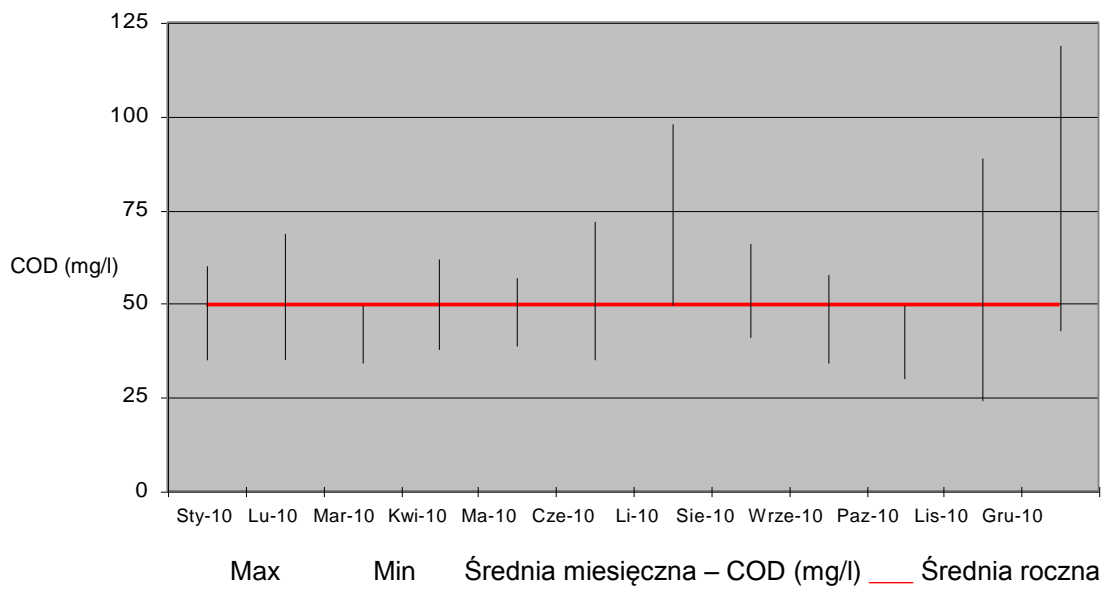
Obiekt	Parametr (Jedn.)	Średnie roczne	Średnie zróżnicowanie dzienne	Średnie zróżnicowanie miesięczne	Obserwacje
FR-01	COD (mg/l)	Śr. = 82 (Med. = 84)	[56 % – 156 %] ⁽¹⁾	[66 % – 123 %] ⁽³⁾	Oparte o dane dzienne
FR-02	COD (mg/l)	Śr. = 50	[50 % – 240 %] ⁽²⁾	[79 % – 137 %] ⁽³⁾	Oparte o miesięczne dane zagregowane
FR-01	TSS (mg/l)	Śr. = 8	[25 % – 215 %] ⁽¹⁾	[51 % – 190 %] ⁽³⁾	Oparte o dane dzienne
FR-02	TSS (mg/l)	Śr. = 11	[17 % – 235 %] ⁽²⁾	[52 % – 87 %] ⁽³⁾	Oparte o miesięczne dane zagregowane

(1) Wyrażone jako przedział: [5. percentyl/średnia roczna – 95. percentyl/średnia roczna].
(2) Wyrażone jako przedział: [Dane minimalne/średnia roczna – dane maksymalne/średnia roczna].
(3) Wyrażone jako przedział: [Minimalna średnia miesięczna/średnia roczna – maksymalna średnia miesięczna/średnia roczna].



Rys. 4.72: Zróżnicowanie dziennych stężeń COD z jednej rafinerii (FR-01)

Zmienność stężeń COD (mg/l) - Obiekt FR02 - 2010



Rys. 4.73: Zróżnicowanie miesięcznych stężeń COD z jednej rafinerii (FR-02)

Tabela 4.132: Wyniki z 50 zbiorów danych z 30 rafinerii dla COD, TSS i TPH

Parametr	COD			TSS			TPH		
	Średnia roczna	Wsp. maks. /średnia	Wsp. P95/średnia	Średnia roczna	Wsp. maks. /średnia	Wsp. P95/średnia	Średnia roczna	Wsp. maks. /średnia	Wsp. P95/średnia
Obiekt 1-2010	49,61	2,40	1,43	7,87	8,64	2,16	1,26	9,30	1,43
Obiekt 2-2010	84,44	2,61	1,52	11,84	2,87	1,82	1,50	3,90	1,00
Obiekt 3-2009	67,75	3,69	1,67	14,19	8,74	2,47	3,243	15,42	2,78
Obiekt 3-2010	48,40	4,59	1,94	7,86	5,34	2,16	1,525	7,15	1,97
Obiekt 3-2011	50,84	13,26	2,20	7,47	8,04	2,68	1,117	19,69	2,40
Obiekt 4-2009	189,96	3,81	1,86	45,81	2,05	1,64	11,31	2,74	1,87
Obiekt 4-2010	157,55	3,22	1,86	37,51	4,19	2,01	4,38	4,11	2,81
Obiekt 4-2011	175,82	3,56	2,24	37,20	2,63	2,01	1,29	10,07	1,01
Obiekt 5-2009	42,52	2,82	1,41	10,56	3,88	2,00	1,17	7,70	1,71
Obiekt 5-2010	49,23	5,36	1,45	11,20	8,84	2,05	1,19	4,22	2,53
Obiekt 5-2011	48,34	2,88	1,65	12,13	5,36	2,47	1,34	39,16	2,83
Obiekt 6-2009	90,74	3,06	1,64	27,77	2,88	2,26	5,40	5,19	1,48
Obiekt 6-2010	95,64	2,31	1,56	23,98	3,71	2,72	5,23	2,87	1,34
Obiekt 6-2011	84,42	2,19	1,47	20,52	3,22	1,93	5,34	3,37	1,31
Obiekt 7-2009	55,82	1,79	1,42	16,60	5,96	2,00	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 7-2010	48,82	4,04	1,47	15,74	8,83	2,22	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 7-2011	52,48	6,02	1,56	16,10	10,56	2,17	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 8-2011	29,24	2,02	1,40	N.D.	N.D.	N.D.	0,60	3,16	2,33
Obiekt 9-2010	100,52	5,19	1,63	23,90	9,08	2,21	1,34	39,16	2,83
Obiekt 10-2010	86,12	4,41	1,51	13,29	5,57	2,46	3,00	1,98	1,00
Obiekt 11-2010	34,16	5,39	2,01	8,04	11,19	2,24	0,21	25,27	3,12
Obiekt 12-2011	93,39	5,25	2,13	45,70	6,47	2,30	0,74	15,43	2,85
Obiekt 13-2011	106,42	8,53	2,44	46,88	14,84	2,86	2,73	8,10	2,13
Obiekt 14-2011	93,17	2,63	2,25	25,28	2,85	1,99	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 15-2011	45,51	2,99	1,49	4,17	10,41	2,41	0,21	8,13	2,39
Obiekt 17-2009	N.D.	N.D.	N.D.	29,40	3,98	1,83	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 17-2010	N.D.	N.D.	N.D.	41,18	7,77	1,96	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 17-2011	N.D.	N.D.	N.D.	36,75	4,43	2,07	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 18-2009	67,92	4,53	2,51	19,43	6,48	2,82	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 18-2010	52,57	16,74	2,49	26,95	6,68	2,15	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 18-2011	47,03	5,70	2,51	19,03	4,36	2,30	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 19-2009	70,28	2,06	2,02	9,67	3,93	3,81	1,58	6,15	5,39
Obiekt 19-2010	78,20	1,89	1,85	11,99	3,25	2,87	1,54	6,17	3,37
Obiekt 19-2011	90,98	1,63	1,62	14,03	2,71	2,42	2,94	3,30	3,09
Obiekt 20-2010	47,08	2,70	1,33	0,06	16,72	0,84	0,14	8,29	2,07
Obiekt 21-2010 A	N.D.	N.D.	N.D.	7,41	4,68	2,47	N.D.	N.D.	N.D.
Obiekt 21-2010 B	59,60	1,73	1,32	15,12	1,79	1,78	0,38	18,57	2,51
Obiekt 22-2010 A	34,14	2,90	1,64	14,91	17,44	2,55	0,16	8,71	2,64
Obiekt 22-2010 B	64,65	2,00	1,53	N.D.	N.D.	N.D.	0,92	3,26	2,44
Obiekt 23-2011	43,87	1,82	1,41	N.D.	N.D.	N.D.	0,16	3,14	2,25
Obiekt 25-2011	46,47	1,72	1,44	8,58	7,57	3,26	0,33	5,99	2,89
Obiekt26-2010	153,85	3,25	1,95	27,54	2,76	2,13	0,44	1,59	1,59
Obiekt26-2011	146,53	3,82	1,50	26,24	2,06	1,84	0,40	1,94	1,90
Obiekt 27-2011	44,31	5,55	1,69	17,13	2,63	1,98	1,54	5,40	2,27
Obiekt 28-2010	31,88	2,07	1,83	N.D.	N.D.	N.D.	0,77	2,02	1,69
Obiekt 29-2010	61,14	3,11	1,60	13,04	3,30	1,98	0,55	11,19	2,93
Obiekt 30-2010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,58	5,69	2,07
Obiekt 32-2010-1	39,56	1,87	1,24	N.D.	N.D.	N.D.	0,17	9,24	2,31
Obiekt 32-2010-2	65,57	1,89	1,48	21,56	3,94	1,67	0,13	1,60	1,60
Obiekt 33-2011	41,63	1,44	1,25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Wartości *	45	45	45	43	43	43	38	38	38
Mediana	59,60	2,99	1,62	16,10	4,68	2,16	1,18	6,07	2,29
Średnia	72,63	3,83	1,72	19,81	6,11	2,23	1,76	8,90	2,27
Przedział	29 – 190	1,4 – 16,7	1,2 – 2,5	0 – 47	1,8 – 17,4	0,8 – 3,8	0,1 – 11	1,6 – 39,2	1 – 5,4
Odchylenie standardowe	38,97	16,74	0,35	11,95	17,44	0,48	2,18	9,04	0,82
Wsp. zróżnicowania (°)	54 %	75 %	21 %	60 %	63 %	21 %	124 %	101 %	36 %

Uwaga: dane dla pomiarów dziennych z monitoringu w obiektach (za wyjątkiem tygodniowych COD, TSS na obiektach 19, 20, 21, 27, 28, 33-tygodniowych TSS na obiektach 6, 25, 26 – tygodniowych TPH na obiektach 4, 15, 20, 21, 22, 23, 25, 32 – miesięcznego TPH na obiekcie 26).

Wszystkie rafinerie wyposażone w trzypiętową oczyszczalnię ścieków.

(°) Współczynnik zróżnicowania jest odchyleniem standardowym/średnią wyrażoną w %.

Źródło: [255, CONCAWE 2012]

Ocena zróżnicowania dziennego oraz zastosowanie współczynnika P95/AA

Zgodnie z raportami, zróżnicowanie dzienne zależy w dużej mierze od czynników lokalnych, takich jak nieoczekiwane zmiany ropy, czynności okresowe powyżej jednostki oczyszczania (np. płukanie, czyszczenie, zmiany jednostek operacyjnych) lub warunki pogodowe, które mogą wpłynąć na efektywność oczyszczalni [255, CONCAWE 2012].

Zróżnicowane dzienne może wynikać z:

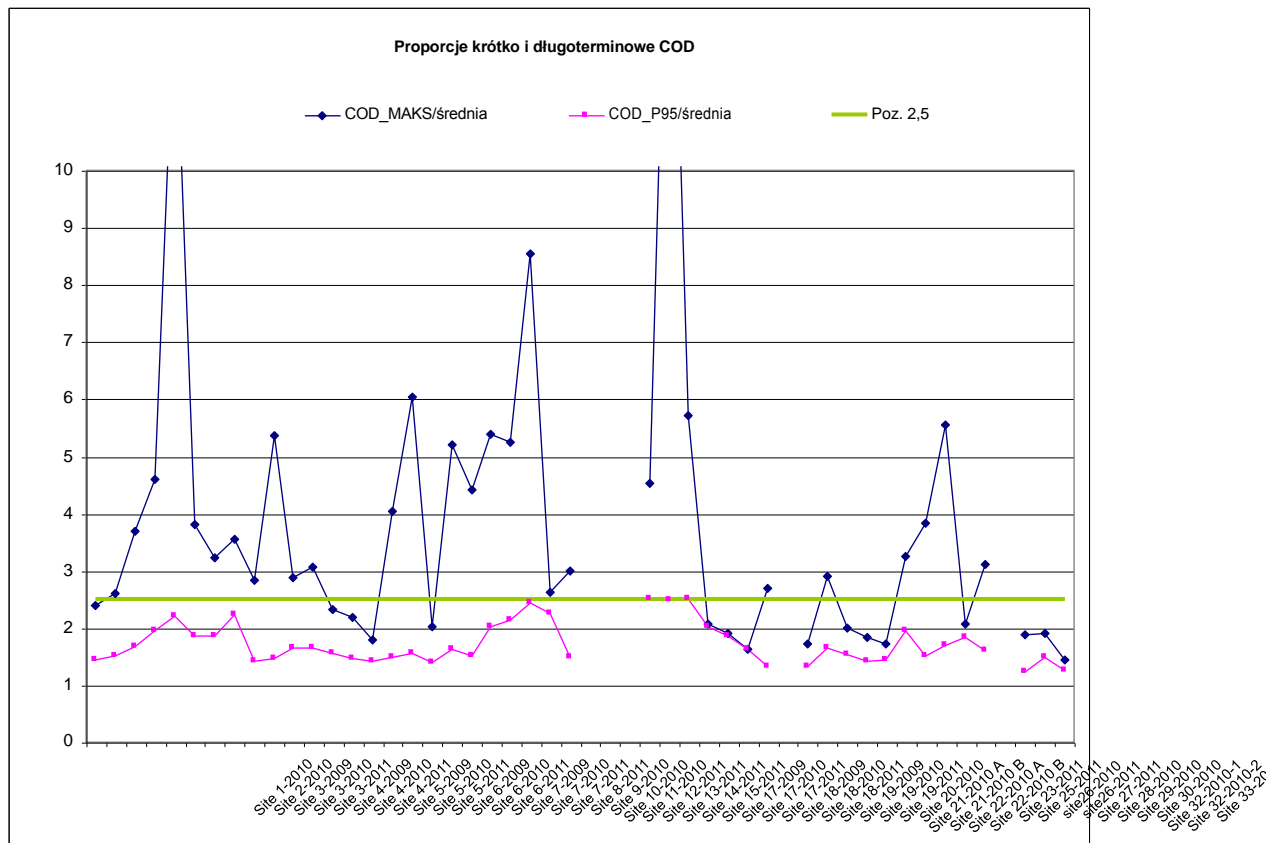
- normalnego zróżnicowania wydajności oczyszczalni;
- normalnego zróżnicowania strumieni wprowadzanych do oczyszczalni;
- warunków innych niż normalne warunki eksploatacji (OTNOC) całego systemu (jednostek produkcyjnych i oczyszczalni).

Aby ocenić dzienne, średnie fluktuacje (na podstawie danych z Tabeli 4.132 dla COD, TSS i TPH) oraz porównać je ze średnią roczną, można zastosować następujące proporcje:

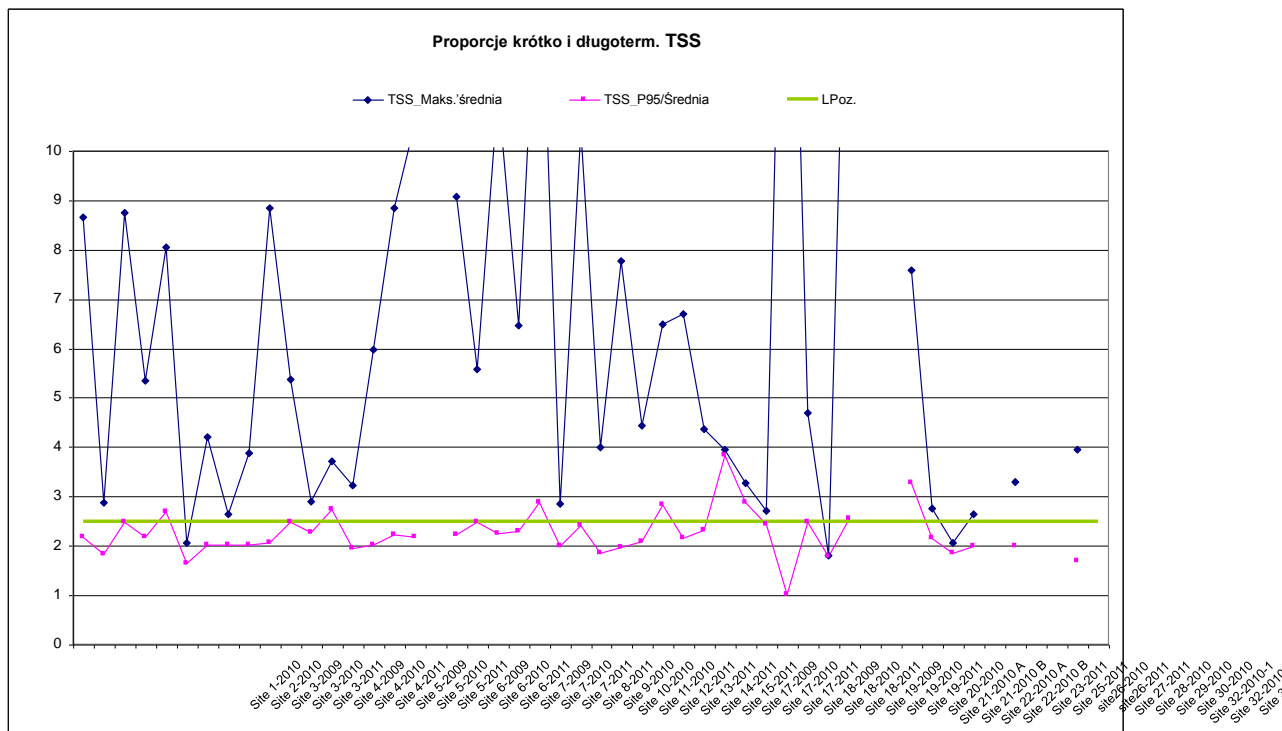
- *maksimum/średnia roczna (MAX/AA)*: szeroki przedział (1,5 – 17) dla COD i TSS lub nawet 1,5 – 39 dla TPH;
- *95. percentyl/średnia roczna (P95/AA)*: węższy przedział (1,2 – 2,5) dla COD, (0,8 – 3,8) dla TSS oraz (1 – 5,4) dla TPH. W przypadku COD, TSS i TPH, średnia jest zbliżona do 2, z ograniczonym współczynnikiem zróżnicowania (21% dla COD i TSS, 36% dla TPH).

Z powyższych obserwacji wynika, że wsp. P95/AA jest odpowiednim narzędziem do oceny zróżnicowania dziennego w oparciu o zbiór danych.

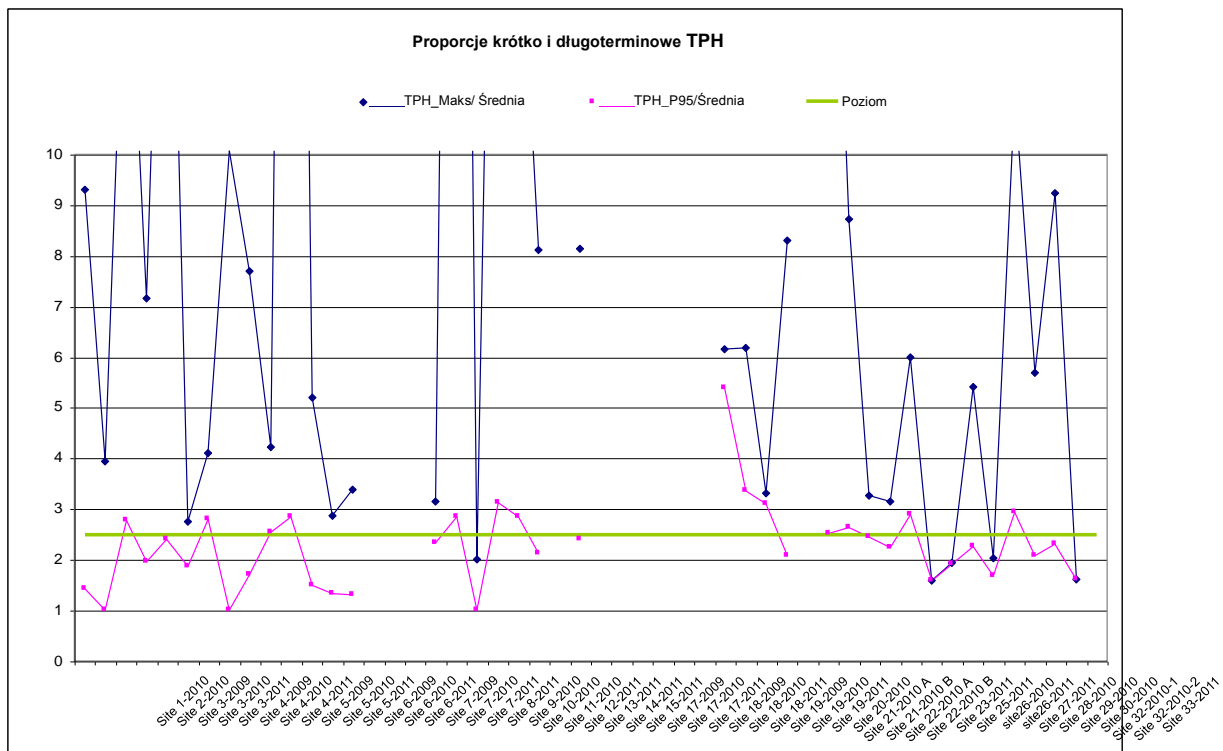
W oparciu o dostarczone dane (patrz Tabela 4.132) oraz przykładowe analizy potencjalnych przyczyn zróżnicowań stężeń emisji po wyjściu z oczyszczalni, wydaje się, że w ponad połowie zgłoszonych przypadków wartość wsp. P95/AA wynosi poniżej 2 dla COD i TSS. Dla TPH, w ponad połowie przypadków wartość wsp. P95/AA wynosi poniżej 2,5 (patrz Rys. 4.74, Rys. 4.75 i Rys. 4.76).



Rys. 4.74: Ocena dziennego zróżnicowania stężeń COD



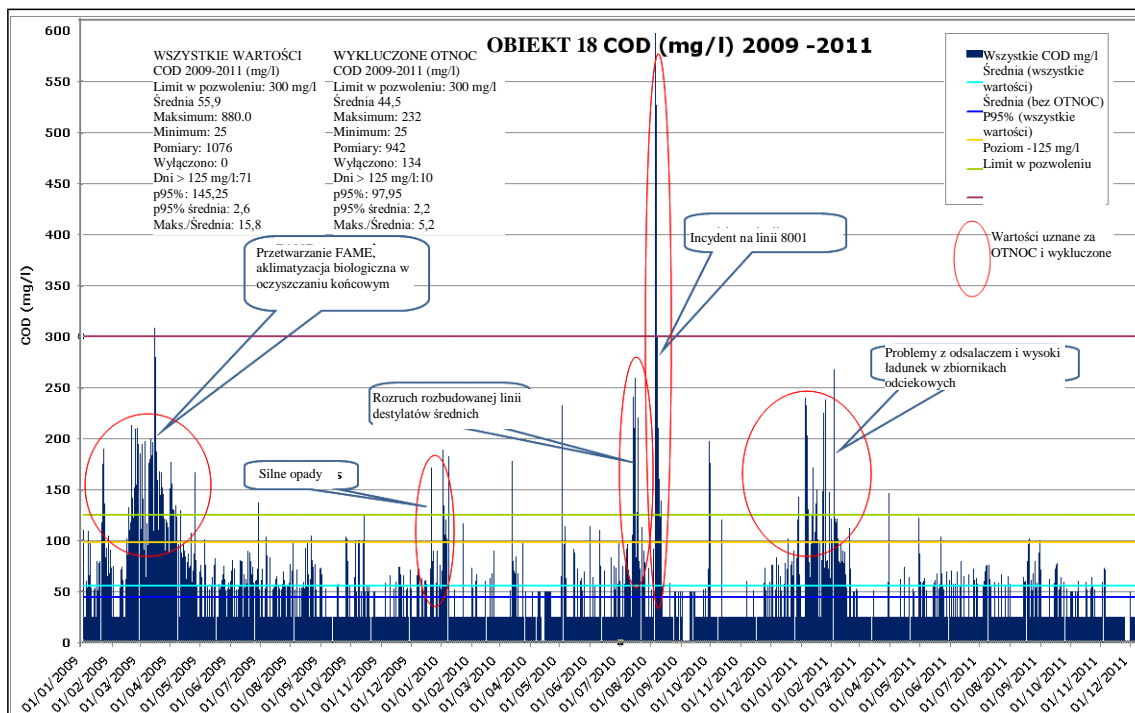
Rys. 4.75: Ocena dziennego zróżnicowania stężeń TSS



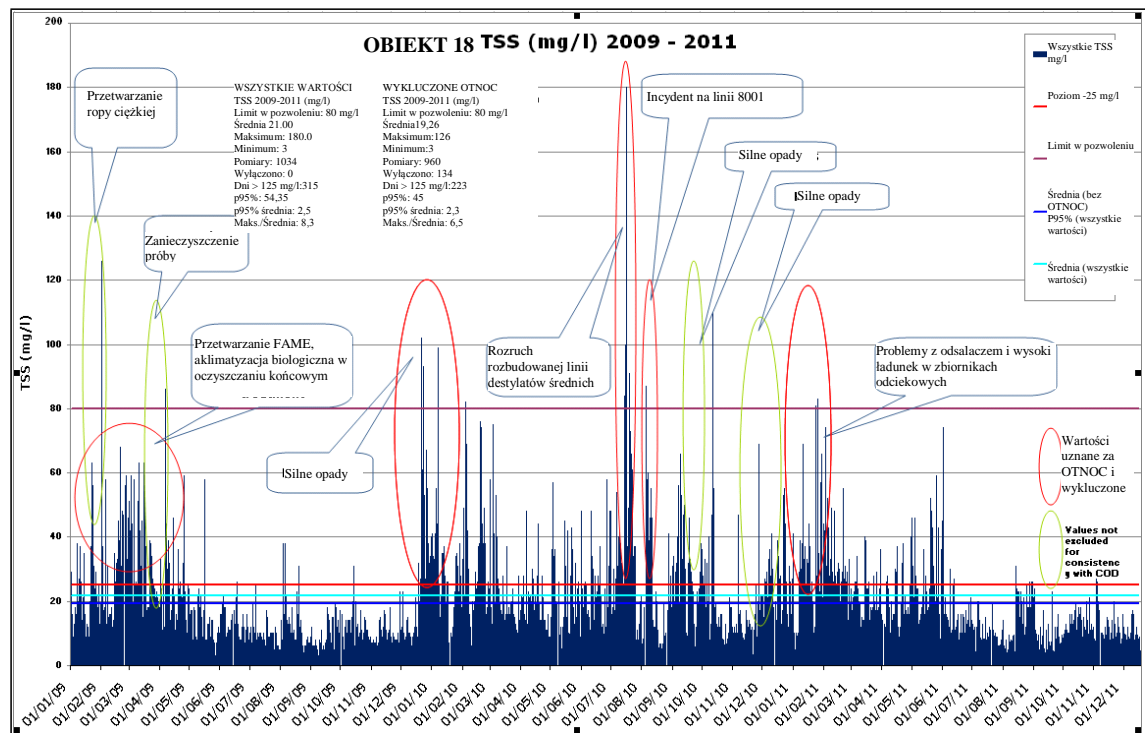
Rys. 4.76: Ocena dziennego zróżnicowania stężeń TPH

Wpływ innych niż normalne warunków eksploatacji na fluktuacje dzienne COD i TSS

Poniższe wykresy (patrz Rys. 4.77 i Rys. 4.78) obrazują przykład zbioru danych długoterminowych (3-letnich) dla COD i TSS, w którym to okresie zgłoszono określone zdarzenia, np. rozruch jednostki, incydent, aklimatyzacja etapu oczyszczania biologicznego.



Rys. 4.77: Przykład zbioru danych z 3 lat dotyczących stężeń COD (Obiekt 18)



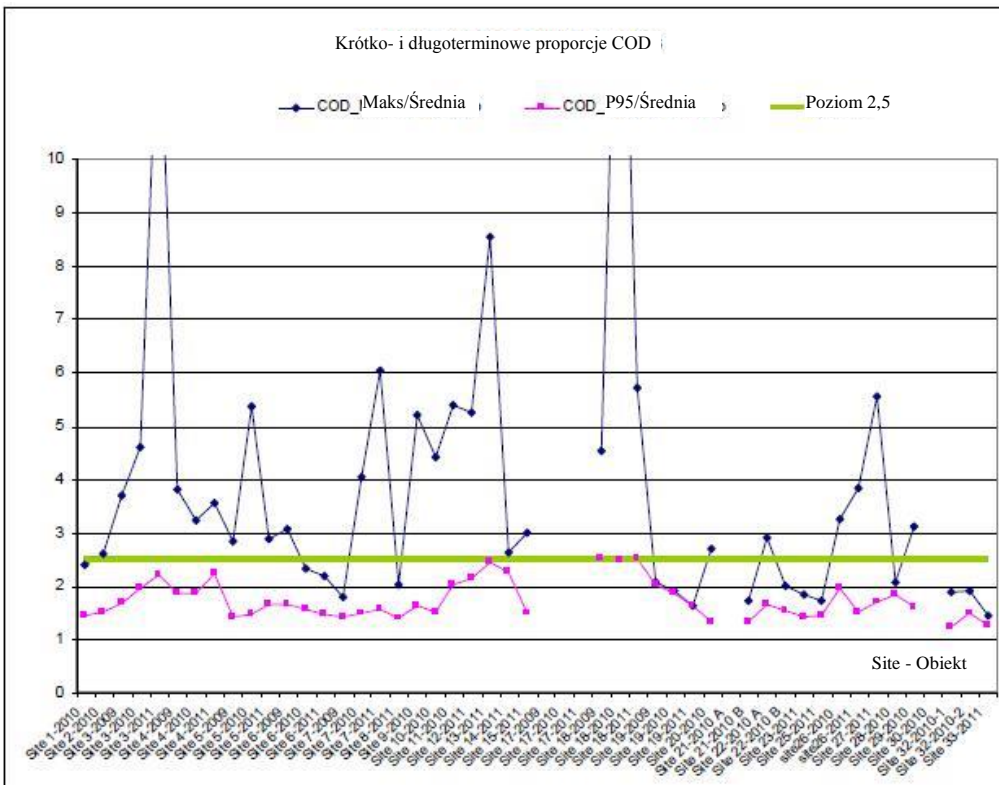
Rys. 4.78: Przykład zbioru danych z 3 lat dotyczących stężeń TSS (Obiekt 18)

Zróżnicowanie i uzyskane wartości COD, TSS i TPH w zbiorze danych

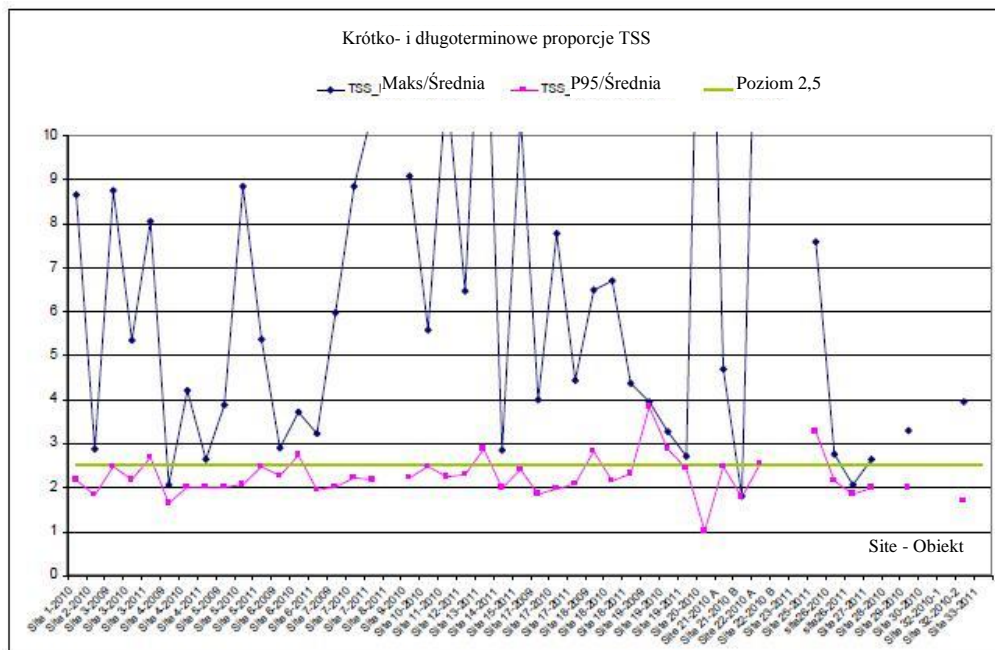
Poniższe rysunki przedstawiają, dla każdego parametru (COD, TSS i TPH), na pierwszym wykresie:

- rozkład średnich rocznych w zbiorze danych;
- minimalne i maksymalne zaraportowane wartości;
- odchylenia i przyczyny uznania ich za odchylenia.

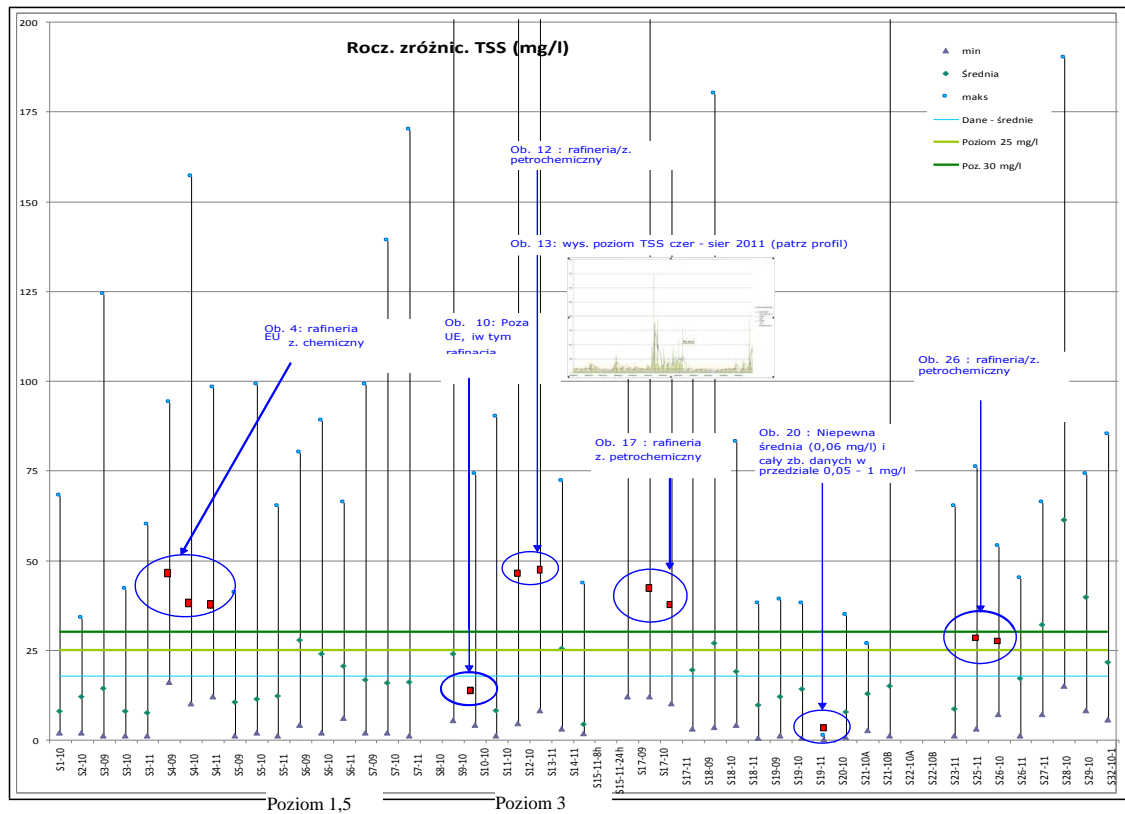
Drugi wykres dla każdego parametru przedstawia uporządkowane wartości oraz zróżnicowanie w sp. P95/AA.



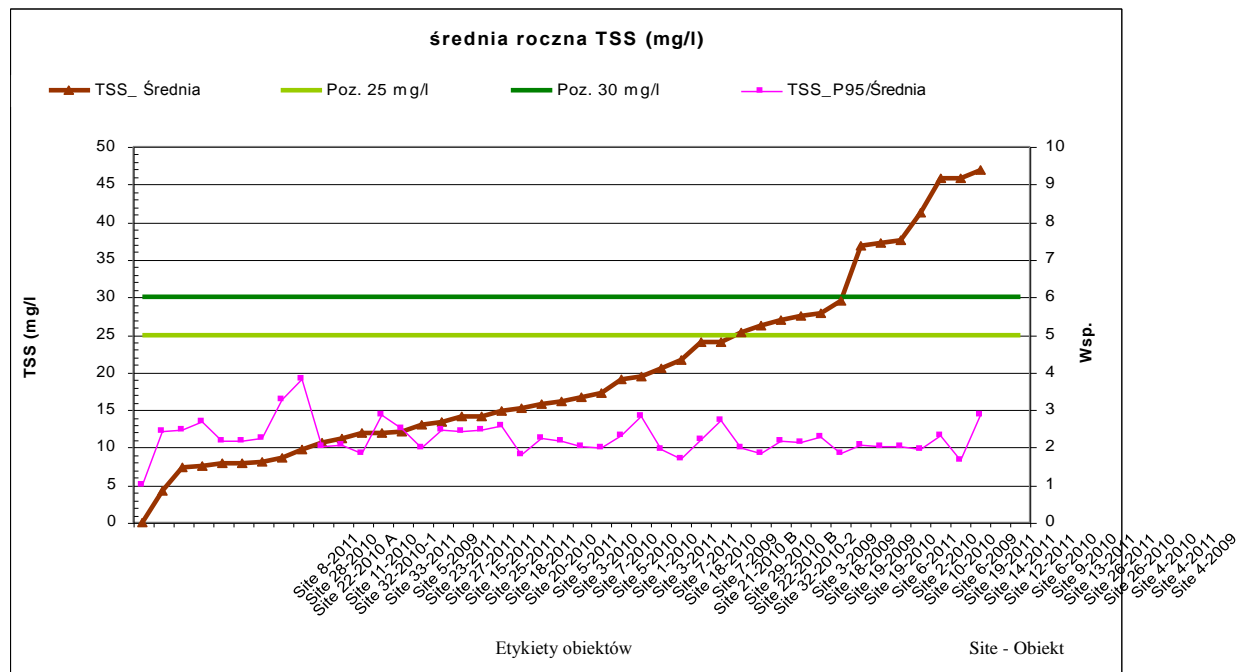
Rys. 4.79: Roczne zróżnicowanie stężeń COD



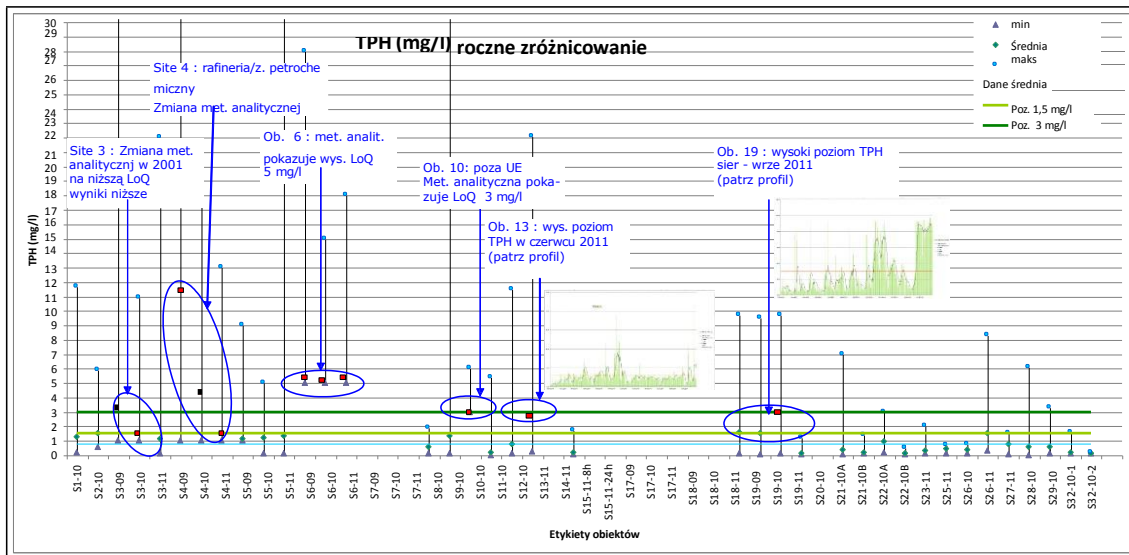
Rys. 4.80: Uzyskane wartości roczne i dzienne zróżnicowanie stężeń COD



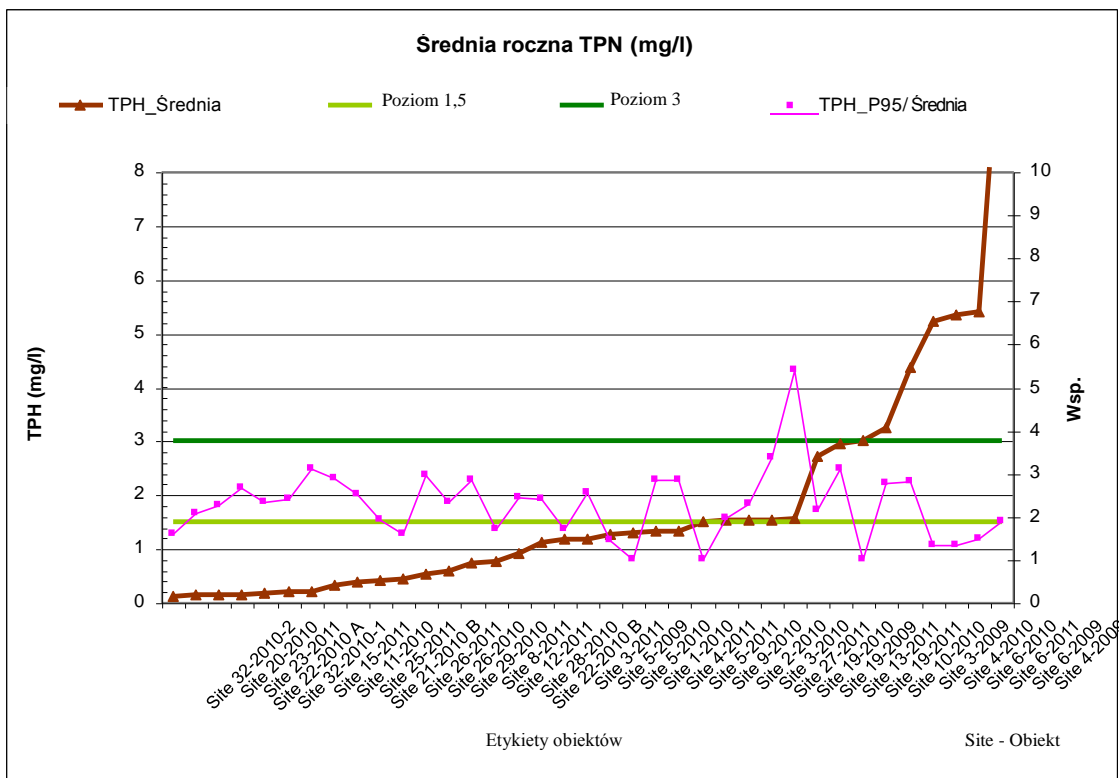
Rys. 4.81: Roczne zróżnicowanie stężeń TSS



Rys. 4.82: Uzyskane wartości roczne i dzienne zróżnicowanie stężeń TSS



Rys. 4.83: Roczne zróżnicowanie stężeń TPH



Rys. 4.84: Uzyskane wartości roczne i dzienne zróżnicowanie stężeń TPH

Zastosowanie

Opisany powyżej system oczyszczalni ścieków ma zastosowanie do wszystkich rafinerii w zakresie oczyszczania zrzucanych strumieni wymagających kontroli. Zaleca się zainstalowanie zbiornika obserwacyjnego przed etapem oczyszczania końcowego oraz zrzutu, zapobiegającego bezpośredniemu zrzutowi nieoczyszczonych ścieków. W takim przypadku ścieki przekierowuje się do dodatkowego oczyszczania. Zbiorniki takie wymagają wystarczającej, dodatkowej przestrzeni.

Literatura źródłowa

[77, REF TWG 2010 2010], [121, CONCAWE 2012], [122, CONCAWE 2010], [255, CONCAWE 2012]

4.24.7 Redukcja zapachów

4.24.7.1 Redukcja zapachów z oczyszczalni ścieków

Opis

Na różnych etapach oczyszczania ścieków, emisja VOC (w tym benzenu) i związków wonnych (siarkowodor i merkaptany) do powietrza jest bezpośrednio związana z powierzchnią otwartych zbiorników separacji i gromadzenia. Uwalnianie gazów rozpuszczonych w jednostce flotacji z rozpuszczonym gazem (DGF) zwiększa wymianę woda/powietrze i prowadzi do powstania ciągłego przepływu gazów w kolumnie wodnej do gazów znajdujących się nad powierzchnią cieczy. Substancje ulatniające się w drodze dyfuzji do baniek gazu i powyżej kolumny wody podlegają konwekcji w powietrzu atmosferycznym. Powstawanie VOC i zapachów można zredukować przez osłonięcie tych jednostek i uszczelnienie pokryw. Z uwagi jednak na ewentualne fluktuacje ciśnienia wewnętrznego, takie pokrywy nie mogą być w pełni szczelne i muszą posiadać ochronę mechaniczną w postaci upustu. Dopuszczenie upustu chroniącego pokrywy i minimalizującego straty z konwekcji do użytku wymaga wymiarów ok. 0,90 m wysokości i maksymalnej średnicy 10,2 cm. Można też zainstalować dodatkowy zawór ciśnieniowy/próżniowy na potrzeby niestandardowej wymiany gazowej przekraczającej przepustowość upustu.

Materiał z upustów można zbierać i oczyszczać w systemie oczyszczania gazów odlotowych (np. złożu biologicznym (biofiltrze), absorberze z węglem aktywnym, piecu spopielenia, instalacji utleniania termicznego – patrz Sekcja 4.23.6.3) lub ponownie wprowadzić do zbiornika napowietrzania.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja emisji VOC z instalacji separacji oleju do 3 g/m^3 poprzez osłonięcie CPI i API.

Emisje węglowodorów (HC) z systemów kanalizacji oblicza się z powierzchni zbiornika nieoczyszczonych ścieków zanieczyszczonych olejem (separator API) oraz empirycznego współczynnika parowania oleju [167, VDI 2000]:

- 20 g/m^2 na godzinę dla otwartego separatora oleju,
- 2 g/m^2 na godzinę dla separatora oleju z pokrywą.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W przypadku separatorów z pokrywą można łatwo osiągnąć granice palności/wybuchowości oraz wartości progowe stężeń substancji toksycznych dla niektórych gazowych związków siarki. Skutkiem powyższego, na etapie projektowania urządzeń należy uwzględnić zabezpieczenia BHP oraz ustanowić odpowiednie procedury zapewniające bezpieczne warunki pracy. Kwestie bezpieczeństwa należy też podnieść przy zbiornikach o nieruchomej pokrywie na każdym etapie oczyszczania.

Zastosowanie

Dopuszczenie pokrywy do użytku może wymagać znacznych modyfikacji. Instalacja w jednostkach istniejących może powodować trudności zależne od projektu konstrukcyjnego, rodzaju mechanicznych urządzeń zbierających olej z powietrzni oraz systemów zgarniania substancji stałych, a także pozycji sterowników elektrycznych.

Ekonomika

W przypadku osłonięcia jednostek separacji pierwszego etapu, koszty inwestycyjne instalacji 2 pokryw pływających dla zbiorników o pojemności 200 m^3 wyniosły ok. 75 000 EUR, natomiast całkowite roczne koszty eksploatacji ok. 42 800 EUR.

Tabela 4.133: Techniki kontroli VOC w wodach tłustych (zainstalowane i zmodernizowane)

Źródło emisji	Kanalizacja/zbiorniki odprowadzające/separacja oraz odprowadzanie			
	Odprowadzanie automatyczne	Pokrywy nieruchome /pływające na API/zbiornikach odprowadzających	Spalanie	Systemy gromadzenia „suchego” oleju
Efektywność	80 %	80 – 90 %	98 %	90 %
Koszty inwestycyjne	0,002 – 0,03 mln EUR/zbiór. ⁽¹⁾	0,001 mln EUR/m ² ⁽¹⁾	1 mln EUR ⁽¹⁾	n.d.
Koszty eksploatacji	Niskie	Umiarkowane	EUR 0.1 mln/r ⁽¹⁾	n.d.
Inne oddziaływanie/uwagi	Może nie nadawać się do wszystkich zbiorników	Ograniczenia w dostępie do API. Pokrywy nieruchome mogą wymagać systemu płukania	Z zastrzeżeniem przykrycia API	n.d.

⁽¹⁾ Źródło: zastrzeżone informacje branżowe.

Pokrywa pływająca (zakładając przepustowość wód tłustych 800 m³/h i emisję VOC do 1 000 t/r) powoduje 90% efektywność odzysku VOC po następujących kosztach:

- koszty inwestycyjne: 0,6 mln EUR;
- koszty eksploatacji: 0,03 mln EUR rocznie.

Przykładowe zakłady

Separatory są stopniowo osłaniane w coraz większej liczbie rafinerii w Europie.

4.24.7.2 Redukcja odorów ze zbiorników buforowych

Opis

Zbiorniki buforowe są stosowane przed i za systemami separacji API/CPI/PPI. Są do nich wprowadzane (z różnym natężeniem) ścieki zawierające nierozpuszczalne oleje unoszące się na powierzchni, nierozpuszczalne oleje zawieszono i zawiesina, a także substancje rozpuszczalne. Sekcja ta dotyczy również zbiorników wyrównawczych na wody deszczowe z obszarów procesowych.

Podobnie jak w przypadku innych etapów oczyszczania, powstawanie zapachów z otwartych zbiorników buforowych jest związane bezpośrednio z powierzchnią oleju i wody mających kontakt z powietrzem. Substancje ulatniają się przez dyfuzję do powietrza i podlegają siłą konwekcyjnym prądów powietrza. Powstawanie zapachów można zmniejszyć maksymalnie zmniejszając powierzchnię wody i oleju mających kontakt z powietrzem. Zbiornik wymaga rutynowych kontroli i utrzymywania w stanie bezolejowym przez operatora. Należy podjąć następujące działania:

- Wyposażyć zbiornik buforowy w pokrywę nieruchomą z zaworem ciśnieniowym / próżniowym w celu zapobiegnięcia strat konwekcyjnych przy poziomie statycznym.
- Stosowanie pokryw pływających lub zewnętrznych pokryw pływających wyposażonych co najmniej w uszczelnienie pierwotne lub, lepiej, pierwotne i wtórne pomiędzy pokrywą pływającą a ściankami zbiornika do dalszej redukcji strat dyfuzyjnych i konwekcyjnych.
- Zamiast odprowadzania grawitacyjnego do systemu otwartego, zainstalować wewnętrzny system zbierania oleju do ekstrakcji oleju ze zbiornika w obiegu zamkniętym z wykorzystaniem pompowni lub pojazdu próżniowego w celu minimalizacji strat substancji lotnych. Z przyczyn bezpieczeństwa, przy stosowaniu pojazdu próżniowego, należy zwrócić szczególną uwagę na punkt zapłonu lub stężenia H₂S w fazie ciekłej. Można rozważyć dodanie neutralizatora węglanowego do fazy oparów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Stosowanie zbiornika z pokrywą nieruchomą lub pływającą umożliwia redukcję emisji VOC i innych związków wonnych o 80 – 90 % w porównaniu z systemem otwartym. Wskaźnik ten można zwiększyć

do 99 – >99,9 %, gromadząc emisje uwalniane ze zbiornika o nieruchomej pokrywie i kierowanie ich do systemu oczyszczania gazów odlotowych (np. złoża biologicznego (biofiltra), absorbera z węglem aktywnym, pieca spopielania, instalacji utleniania termicznego – patrz Sekcja 4.23.6.3).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

W przypadku stosowania zbiornika o nieruchomej pokrywie należy rozważyć kwestie BHP (takie same jak dla jednostek DAF lub CPI).

Zastosowanie

Wszystkie nowe instalacje można wybudować z pokrywami pływającymi z podwójnym uszczelnieniem lub innymi systemami o równoważnej efektywności. Wiele istniejących zbiorników buforowych można wyposażyć w pokrywy pływające, a istniejące zbiorniki z pokrywą pływającą zaprojektowane na potrzeby składowania ropy i paliw można wykorzystać ponownie jako zbiorniki buforowe.

Ekonomika

Brak danych dotyczących modernizacji i ponownego wykorzystania zbiorników na ropę jako buforowych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zanieczyszczeń z tytułu emisji VOC i zapachów.

Przykładowe zakłady

Kilka przykładów w Europie.

Literatura źródłowa

[48, TOTAL 2010]

4.25 Gospodarka odpadami

Sekcja ta jest komplementarna z poprzednią sekcją z Rozdziału 4 dotyczącą poszczególnych procesów produkcyjnych lub jednostek. Zawieraj informacje sektorowe dotyczące kluczowych technik zarządzania i redukcji, które są, lub mogą być stosowane do odpadów wytwarzanych w rafinacji ropy naftowej i gazu. Prawodawstwo europejskie dotyczące odpadów ma pełne zastosowanie do sektora rafineryjnego, zwłaszcza klasyfikacja odpadów opisana w Dyrektywie 2008/98/WE o kluczowym znaczeniu dla zapobiegania powstawaniu i gospodarki odpadami, tj.:

- zapobieganie;
- przygotowanie do ponownego wykorzystania;
- recykling;
- inny odzysk, np. odzysk energii;
- utylizacja.

Dla każdej technik, w odpowiednich sekcjach przedstawiono dostępne dane na temat jej stosowania i efektów w danym procesie lub jednostce. Przedstawione tu informacje mają za zadanie uzupełnienie tych informacji w szerszym kontekście, w szczególności korzyści dla środowiska, wzajemnych powiązań, danych operacyjnych i zastosowania. Informacje te nie będą powtarzane w innych sekcjach.

Odpady resztkowe z rafinerii mają zwykle postać szlamu (osadów), zużytych katalizatorów, gliny z filtrów oraz popiołu z pieców spalania. Inne frakcje odpadów pochodzą z odsiarczania gazu odlotowego, popiołu lotnego, dennego, zużytego węgla aktywnego, pyłu z filtrów, soli nieorganicznych, np. siarczku amonu oraz szlamu po wstępnym oczyszczaniu wody, gleb zanieczyszczonych olejem, asfaltów, zmiotek, zużytego kwasu i sody kaustycznej oraz substancji chemicznych. Gospodarka odpadami obejmuje spalanie, utylizację na składowisku rafineryjnym i poza rafinerią, wiązanie chemiczne, neutralizację oraz inne metody.

4.25.1 Opracowanie programu gospodarki odpadami

Opis

Ustanowienie Systemu Zarządzania Środowiskiem (Seksja 4.15.1) obejmuje również zapobieganie powstawaniu odpadów. Można uwzględnić następujące techniki:

- wdrożenie planu zarządzania osadami w celu redukcji powstawania osadów;
- wdrożenie zamkniętych systemów próbkowania;
- czyszczenie i montaż w specjalnie skonstruowanych i dedykowanych obszarach;
- instalację dedykowanych systemów odprowadzania;
- poprawne kondycjonowanie katalizatora w okresie eksploatacji w celu jego wydłużenia;
- kontrola zawartości sodu we wsadzie do jednostki krakingu lekkiego w celu zmniejszenia powstawania koksu;
- optymalizacja procesów redukująca powstawanie produktów ubocznych i recykling;
- odpowiedni recykling sody kaustycznej zapewniający jej pełne wykorzystanie;
- sortowanie odpadów mieszanych, np. betonu i złomu w ramach zwiększenia efektywności kosztowej (tańsza utylizacja komponentów) i wyeliminowania ryzyka zalegania niepożądanych komponentów);
- utylizacja azbestu: specjalne urządzenia do kompaktowania i pakowania;
- jeżeli ma zastosowanie: użycie nadmanganianu do wyeliminowania ołowiu tetraetylowego i tetrametylowego (TEL/TML) w osadach;
- w przypadku tłustych substancji stałych (gleb): odolejowanie w jednostce ekstrakcji oleju, neutralizacja: mieszanie katalizatora polimeryzacyjnego (H_3PO_4) z wapnem;
- stosowanie oczyszczania parą, splukiwaniem lub regeneracji przed utylizacją: filtry z gliną lub piaskiem; katalizatory;

Dodatkowo:

- Substancje stałe uwalnianie do systemu kanalizacji mogą stanowić dużą część osadów olejowych. Substancje stałe w systemie kanalizacji (przede wszystkim frakcje glebowe) są pokrywane olejem i deponowane jako osady tłuste w separatorze wody/oleju API. Ponieważ zawartość substancji stałych w typowym osadzie wynosi 5 - 30% w/w, zapobiegnięcie wprowadzeniu 1 kg substancji stałych do kanalizacji eliminuje e 3 – 20 kg osadu tłustego. W badaniu Amoco/US EPA założono, że w obiekcie w Yorktown, do systemu kanalizacyjnego wprowadzane jest 1000 t substancji stałych rocznie. Metody kontroli obejmują: stosowanie zmiotek w obszarach utwardzonych, utwardzenie pozostałych obszarów lub obsadzenie ich roślinnością, kontrola kanałów ściekowych, usunięcie substancji stałych z rowów i zbiorników oraz zmniejszenie ilości substancji stałych w wymiennikach ciepła przez wprowadzenie środków zapobiegających się osadzaniu do wód chłodzących.
- Znaczna ilość odpadów rafineryjnych pochodzi z osadów tłustych z łącznej kanalizacji procesowej/deszczowej. Segregacja względnie czystych wód deszczowych od strumieni procesowych zmniejsza ilość powstających osadów tłustych. Ponadto, większe stężenie strumieni procesowych zwiększa potencjał odzysku oleju.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Celem programu gospodarki odpadami jest zapobiegnięcie powstawania odpadów i redukcja ilości odpadów utylizowanych.

Literatura źródłowa

[177, WRA 1999], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

4.25.2 Zarządzanie osadami i ich usuwanie

Opis

Osady definiuje się jako półciekłą pozostałość z procesów przemysłowych i oczyszczania ścieków. W rafineriach powstają osady pochodzące z następujących źródeł: zbiorników na ropę i produkty (denne), jednostki separacji API, jednostki flokulacji i flotacji oraz jednostki DAF. Osady biologiczne stanowią znaczną część osadów w kontekście zawartości oleju i możliwości odwadniania. Składowanie i wykorzystanie osadów w rolnictwie jest ściśle ograniczone.

Wstępne oczyszczanie i przetwarzanie osadów

Celem przetwarzania osadów przez odwadnianie, suszenie oraz/lub spalanie jest redukcja ich objętości oraz zawartości węglowodorów resztkowych oraz zmniejszenie kosztów dalszego przetwarzania lub utylizacji. Odwadnianie mechaniczne w jednostkach dekantacji opiera się o siły odśrodkowe oraz różnice gęstości powietrza, oleju i substancji stałych. Obróbka termiczna opiera się o połączenie parowania w drodze podgrzewania pośredniego oraz/lub zniszczenia związków organicznych przez utlenianie termiczne (spopielanie).

Wirówki dekantacyjne są najczęściej stosowane do odwadniania osadów biologicznych. Suszarki parowe są prawie wyłącznie stosowane do osadów biologicznych, często jako etap wstępny przed spalaniem.

Wirówki dekantacyjne są często stosowane do odwadniania osadów i odolejania w sektorze rafineryjnym, jako urządzenia stałe lub mobilne dostarczone przez wykonawców. Odwodnione osady biologiczne i tłuste można dalej przetwarzać technikami suszenia oraz/lub spalania, dzięki czemu powstają pozostałości odolejone, które można dalej wykorzystać.

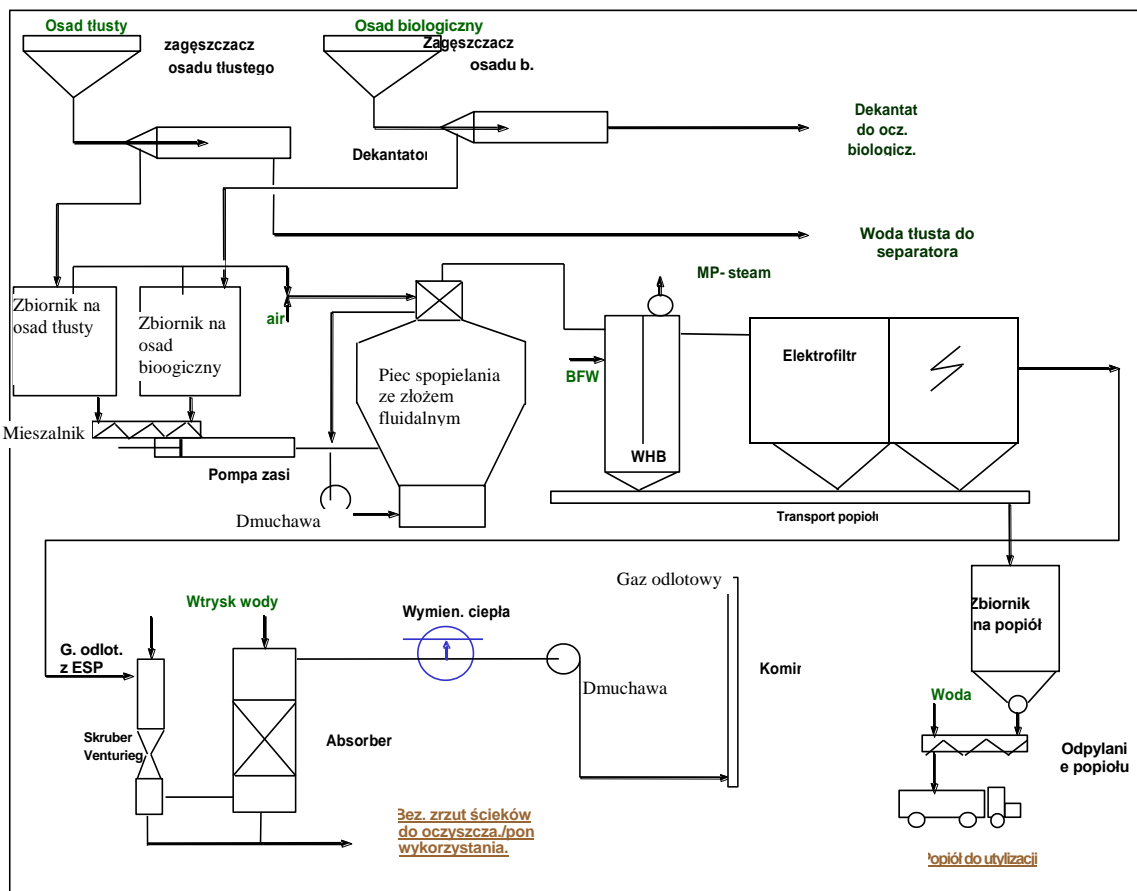
Odwadnianie osadu tłustego jest stosowane w rafineriach utylizujących placki osadowe na zewnątrz, redukując tym samym objętość osadów i koszty utylizacji. Stosuje się utylizację w piecach cementowych, elektrowniach węglowych, piecach spopielania osadów, piecach spopielania odpadów komunalnych i niebezpiecznych. Suszenie jest rzadko stosowane ze względu na zagrożenia dla bezpieczeństwa. Odolejanie/odwadnianie osadów generuje niewielką ilość odpadów stałych, o niskiej zawartości rozpuszczalnika (wirowanie lub filtracja). Opcją dla

rafinerii z instalacjami koksowania jest użycie osadów tłustych w procesach koksowania, o czym mowa w Sekcji 4.7.5.

Rys. 4.85 przedstawia uproszczony schemat jednostki dekantacji połączonej z piecem fluidyzacyjnym (FBI) uznaną za BAT dla spalania osadów w WI BREF [81, COM 2006]. Doprowadzenie osadów do złoża piaskowego pieca fluidyzacyjnego wykonuje się za pomocą pompy wyporowej.

Należy zauważyć, że emisje SO_2 , NO_x , CO, związków organicznych, PAH i metali ciężkiej z tych systemów wymagają odpowiedniej kontroli technikami redukcji, o czym mowa w WI BREF.

Ponadto, w dokumencie BREF 2006 dotyczącym unieszkodliwiania odpadów BREF 2006 [87, COM 2006] opisano inne techniki gospodarki osadami (w tym oczyszczanie biologiczne).



Rys. 4.85: Uproszczony schemat procesu przetwarzania i spalania osadów

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Powstawanie osadów można zmniejszyć do 0,1 – 0,5 kg na t wsadu przetwarzanego w rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Wzajemne powiązania spalania osadów opisano w WI BREF.

Dane operacyjne

Kwestie bezpieczeństwa odnoszą się do rozruchu i wyłączeń (planowanych lub awaryjnych), co wymaga zastosowania blokady płomienia i systemu płukania azotem. Osady beztlenowe i piroforyczne (osady denne) mogą stanowić zagrożenie podczas składowania i suszenia. Zapotrzebowanie na energię w procesie suszenia i spalania osadów zależy od charakterystyki placka osadowego (zawartość wody i olejów reszkowych). Integracja energetyczna z FBI jest

dwukierunkowa: standardowo stosuje się wstępne podgrzewanie pierwotnego powietrza fluidyzacyjnego, dodatkowo można zastosować parę z systemów wytwarzających ponad 8 t pary MP/h. Wadą FBI jest względnie duża ilość wykorzystywanego powietrza do fluidyzacji.

Zastosowanie

Ponowne wykorzystanie osadów tłustych w procesie koksowania zależy od dostępności jednostki oraz specyfikacji produktu końcowego. Jednostki odwadniania mają pełne zastosowanie i spotyka się je przeważnie przy minimalizacji ilości odpadów przed spalaniem. Piec fluidyzacyjny (FBI) to technologia o udowodnionej skuteczności, mająca pełne zastosowanie w unieszkodliwianiu odpadów.

Dane operacyjne i ekonomika

FBI o przepustowości osadu 4 t/h (20 % suchych substancji stałych) wymaga powierzchni ok. 50x100 m, w tym na zbiorniki i oczyszczanie gazu odlotowego i popiołu. Instalacja ma wysokość 12 – 15 m (zbiorniki, piec spoielania, WHB, ESP, zasobnik na popiół), a wysokość komina wynosi co najmniej 40 m, w zależności od instalacji pomocniczych. System opisany powyżej jest odpowiedni dla dużej rafinerii o przepustowości 20 Mt/r i wymaga inwestycji rzędu ok. 27,5 mln EUR (w tym instalacji). Koszty operacyjne wynoszą ok. 500 – 700 EUR/t suchych substancji stałych. W przypadku dostępności wielkoskalowych krajowych jednostek spalania osadu, z zezwoleniem na przyjmowanie osadów przemysłowych, instalowanie dedykowanej spalarni osadów jest ekonomicznie nieuzasadnione.

Instalacja dekantacji połączona z zaawansowanym systemem suszenia osadów tłustych zajmuje jedynie 10 – 15 % ww. przestrzeni i wymaga inwestycji rzędu 5 mln EUR, bez kosztownej instalacji oczyszczania gazu odlotowego.

Podstawa wdrożenia

Odzysk oleju. Redukcja kosztów eksploatacji. Przepisy dotyczące odpadów.

Przykładowe zakłady

Wirówki dekantacyjne są niezawodną, zaawansowaną i skuteczną techniką generującą minimalne emisje. Wirówki dekantacyjne zainstalowane na stałe spotyka się m.in., w rafineriach w Godorf, Gothenburgu i Stanlow. Kilka razy w roku wynajmowani są wykonawcy do przetwarzania osadów na miejscu lub odbioru i przetwarzania na zewnątrz (dekantacja, suszenie, spalanie w piecach cementowych, elektrowniach lub spalarniach przemysłowych/komunalnych lub dedykowanych).

Spalarnie osadu ze złożem fluidalnym są uznawane za najnowocześniejsze, ale wymagają zaawansowanej kontroli projektowej i procesowej. W niektórych rafineriach, np. Mobil, Wilhelmshafen, Shell Pernis i Godorf, Esso Botlek, systemy te funkcjonują już od lat siedemdziesiątych. Niektóre rozmontowano z powodu dostępności bardziej ekonomicznych rozwiązań w zakresie kosztów inwestycyjnych i eksploatacji oraz urządzeń do oczyszczania gazu odlotowego. W przypadku osadów tłustych, mieszanie z innymi odpadami i stosowanie ich jako paliwo wtórne w piecach cementowych oraz/lub elektrowniach jest atrakcyjnym rozwiązaniem z zakresu utylizacji, o ile zakłady te stosują odpowiednie techniki redukcji. Międzynarodowe podmioty utylizujące osady stosują mobilne systemy dekantacji i suszenia do odzysku oleju (Impex, EPMS, Soil Recovery A/S) lub stałe systemy oczyszczania (ATM).

4.25.3 Zarządzanie zużytymi katalizatorami stałymi pent solid catalyst management

Techniki stosowane do odzysku metali z materiałów wtórnych, np. katalizatorów stosowanych w sektorze rafinacji ropy i gazu opisano w NFM BREF [83, COM 2001].

Procesy katalityczne są stosowane w rafineriach coraz częściej. Wzrost ten jest spowodowany głównie wprowadzeniem procesów konwersji pozostałości katalitycznych, np. krakingu pozostałości olejów ciężkich, hydrokrakingu i hydrokonwersji pozostałości, hydrodemetalizacji

i hydrowy rafinacji oraz produkcji wodoru. Od lat osiemdziesiątych, wydajność procesów obróbki wodorem i odsiarczania znacznie wzrosła, podobnie jak jednostek odzysku siarki i oczyszczania gazu odlotowego, również wykorzystujących katalizatory. Konwencjonalne procesy katalityczne, takie jak kraking katalityczny ze złożem fluidalnym, reforming katalityczny i izomeryzacja także zużywają katalizatory.

Celem zarządzania zużytymi katalizatorami jest minimalizacja oddziaływania na środowisko i zdrowie. W tym celu, zużyte katalizatory są starannie odbierane, bezpiecznie usuwane, pakowane i przesyłane do reaktywacji lub odzysku metali. Gdy katalizator nie nadaje się już do regeneracji, jest przesyłany do regeneracji metali lub innego rodzaju unieszkodliwiania. Odzysk metali konwertuje zużyte katalizatory na użyteczne produkty, które można poddać recyklingowi i wykorzystać przy minimalnym oddziaływaniu na środowisko.

Zasady zarządzania zużytymi katalizatorami obejmują zaplanowane, ściśle regulowane i bezpieczne postępowanie z materiałami, zwykle realizowane przez wyspecjalizowanych wykonawców w okresie konserwacji i przeglądów. Kwestię odbioru zużytego katalizatora można często ustalić z dostawcą świeżych katalizatorów.

Regeneracja katalizatorów z obróbki wodorem odbywa się zwykle 3- lub 4-krotnie. Zużyty katalizator jest prawie całkowicie przetwarzany przez strony trzecie na tlenki metali o zastosowaniu komercyjnym lub roztwory soli metali. Proces regeneracji opracowany dla zużytych katalizatorów FCC jest stosowany sporadycznie z powodu dostępności tańszych alternatyw. Nośnik katalizatora (glin oraz/lub krzem) można czasem przekonwertować na produkty lub utylizować w inny sposób. Niektóre rafinerie przechowują zużyty katalizator w rafinerii w odpowiednich warunkach i za zezwoleniem odpowiednich organów. Zużyte katalizatory klasyfikuje się wg rodzaju, procesu, składu i możliwości recyklingu. Podsumowanie klasyfikacji przedstawia Tabela 3.94 i poniższe informacje.

- Katalizatory Co/Mo z hydroodsiarczania, hydrokrakingu, obróbki wodorem. Możliwość kompleksowej regeneracji i odzysku.
- Katalizatory Ni/Mo są zwykle stosowane w jednostkach obróbki wodorem i hydrokrakingu. Możliwość regeneracji i odzysku.
- Katalizatory Ni/W są stosowane do hydrowy rafinacji oleju smarnego. Dla tej kategorii mają zastosowanie ograniczenia w utylizacji w związku z wysoką zawartością wolframu (24 % w/w).
- Zużyte katalizatory FCC, w tym z krakingu pozostałości oleju ciężkiego i RCC, to najczęstsza kategoria odpadów katalitycznych w rafineriach. Możliwość ponownego wykorzystania do budowy dróg.
- Katalizatory z reformingu i izomeryzacji są przetwarzane wyłącznie przez dostawców świeżych katalizatorów. Umowy na wymianę zawiera się od wprowadzenia tych procesów z uwagi na wysoką ilość kosztownej platyny.
- Katalizatory z hydrometalizacji zawierają zwykle dużą ilość wanadu (10 – 20 %) i glinu (kiedyś krzemu). Bezpośrednia utylizacja do przemysłu stalowego jest najbardziej efektywną kosztowo opcją.
- Złóża cynkowe z jednostek produkcji H₂ są zwykle recyklowane do sektora przetwórstwa cynku, gdzie przetwarzane są rudy ZnS. Przetwarzane ilości wynoszą ok. 50 t/r.

Stosowane procesy regeneracji są oparte o techniki pirometalurgiczne (prażenie, kalcynacja, wytapianie, spiekanie i redukcja) i umożliwiają destrukcję termiczną związków nieorganicznych, a także o metody hydrometalurgiczne (ekstrakcja wodna/kwasowa, krystalizacja, strącanie, separacja i suszenie) mające na celu odzysk/oczyszczenie soli metali, w postaci suchej lub stężonych cieczy zawierających metale.

Instalacje regeneracji (dodatkowe informacje znajdują się w NFM BREF [83, COM 2001]) działają zwykle w trybie przetwarzania wsadowego i składają się z wielu jednostek. Z całkowitego zużytego katalizatora wytwarza się jedynie ok. 5% czystego produktu. Pozostała część to stopy metali lub surowce ceramiczne. Instalacja przetwarza zwykle niewielkie partie. Zużyte katalizatory z obróbki wodorem charakteryzują się różnym składem, dlatego też

automatyzacja procesów w instalacjach jest ograniczona.

4.25.3.1 Kontrola i ponowne wykorzystanie frakcji drobnej katalizatora

Opis

W zbiornikach katalizatora, reaktorach i zbiornikach regeneracyjnych jednostki FCC często obecne są znaczne ilości frakcji drobnej katalizatora. Jest ona również gromadzona w technikach redukcji. Frakcję drobną można zebrać i recyklować przed zmyciem do systemu kanalizacji lub emisją do powietrza. Stosuje się takie techniki, jak utrzymanie, a także te opisane w Sekcji 4.15. Wybrane, rozpatrywane techniki obejmują:

- zmiatanie suchej frakcji drobnej katalizatora i transportowanie substancji stałych do recyklingu lub utylizacja jako odpad inny niż niebezpieczny;
- stosowanie kanałów próżniowych w obszarach zapyłonych (i węży próżniowych do zbierania ręcznego), kierujących frakcję drobną do małych zbiorników;
- ponowne wykorzystanie frakcji drobnej (produkcja cementu);
- zwrot zużytych katalizatorów z jednostki FCC do.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Mniejsza emisja PM.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Brak informacji.

Dane operacyjne

Brak dostępnych danych.

Zastosowanie

W pełni stosowana, zwłaszcza w procesach załadunku/rozładunku katalizatora.

Ekonomia

Brak dostępnych danych.

Podstawa wdrożenia

Redukcja zanieczyszczenia gleb przez PM.

Przykładowe zakłady

Techniki stosowane w rafineriach w USA.

Literatura źródłowa

[156, MCG 1991].

4.25.3.2 Usuwanie katalizatora ze szlamu po zdekantowanym oleju

Opis

Do usprawnienia separacji katalizatorów ze szlamu po zdekantowanym oleju w instalacjach krakingu katalitycznego stosuje się trzy techniki. Jeden z systemów obejmuje pola elektryczne pod wysokim napięciem polaryzujące i wychwytyjące cząstki katalizatora ze zdekantowanego oleju; frakcja drobna katalizatora zawieszona w separatorze jest zawracana do reaktora. W kolejnym systemie, frakcję drobną katalizatora w zdekantowanym oleju minimalizuje się instalując wysokowydajne cyklony w reaktorze, dzięki czemu frakcja ta jest przekazywana do reaktora, gdzie jest zbierana za pomocą techniki redukcji. Trzecia metoda to zastosowanie filtra mechanicznego z płukaniem zwrotnym.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Szlam ze zdekantowanego oleju z jednostki FCC może zawierać znaczne stężenia frakcji drobnej katalizatora. Nie pozwala ona często na wykorzystanie zdekantowanego oleju jako wsadu i wymaga oczyszczania, co powoduje powstanie osadu tłustego zawierającego katalizator. Ilość katalizatorów w zdekantowanym oleju można zmniejszyć stosując system usuwania katalizatora ze zdekantowanego oleju.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Techniki zużywają własną energię.

Dane operacyjne

Brak dostępnych danych.

Ekonomika

Brak dostępnych danych.

Zastosowanie

W wielu jednostkach FCC stosowane są hydrocyklony.

Podstawa wdrożenia

Mniejsze zużycie katalizatorów i redukcja ilości szlamu ze zdekantowanego oleju.

Przykładowe zakłady

Hydrocyklony usuwające frakcję drobną katalizatora stosuje się w wielu jednostkach FCC.

Literatura źródłowa

[228, TWG 2000]

4.25.4 Recykling i ponowne wykorzystanie odpadów

Recykling i ponowne wykorzystanie niepożądanych produktów ubocznych powstałych w różnych procesach rafineryjnych lub poza rafinerię zmniejszają ilość utylizowanych odpadów.

4.25.4.1 Unieszkodliwianie pozostałości ciężkich

Pozostałości ciężkie powstałe w rafineriach to najcięższa frakcja z różnych jednostek (destylacji, konwersji). Pozostałości te można mieszać z asfaltami i innymi frakcjami pozostałości, o ile spełniają wymogi specyfikacji produktu. Jeżeli nie nadają się do produktów, można je zwykle użyć ponownie w rafineriach, w których można wykorzystać ich kaloryczność. Poniżej znajduje się lista technik, które można zastosować do redukcji ilości pozostałości. Wszystkie te techniki zostały już przeanalizowane w innych sekcjach, ale umieszczono je tu razem, aby pomóc czytelnikowi zrozumieć, jak rafinerie mogą wykorzystać pozostałości ciężkie.

Metody zwiększające zawartość wodoru (hydrogenacja):

- Hydrogenacja katalityczna (Sekcja 4.13) np. uszlachetnianie pozostałości Resid Fining, RCD UNIBON, Unicracking, uwodornianie HYVAHL-ASVAHL, AUROBAN, H-Oil, LC-Fining, HYCON.
- Hydrogenacja niekatalityczna (Sekcja 4.22) np. hydrokraking lekki, Dynacracking, Donor Solvent Visbreaking (DNS).

Metody zwiększające zawartość węgla:

- Kraking katalityczny (Sekcja 4.5), w tym kraking katalityczny pozostałości (RCC), kraking olejów ciężkich, kraking skojarzony VEBA (VCC), głęboki kraking katalityczny (DCC).

- Krawing niekatalityczny (Sekcje 4.7 i 4.22), w tym koksowanie opóźnione, koksowanie fluidalne, flexicoking, koksowanie typu LR-Coking, odasfaltowanie: DEMEX, Rose-Technology, krawing lekki, termiczny i utlenianie częściowe.

4.25.4.2 Poprawa odzysku olejów z osadów tłustych

Ponieważ osady tłuste stanowią dużą część odpadów stałych w rafinerii, poprawa odzysku oleju z osadów może istotnie zmniejszyć ilość odpadów. Obecnie stosuje się szereg technologii mechanicznej separacji oleju, wody i substancji stałych, w tym: prasy taśmowe, komorowe prasy filtracyjne, obrotowe filtry próżniowe, wirówki bębnowe, dyskowe, wytrząsarki, suszarki termiczne i systemy wirówek-suszarek.

4.25.4.3 Regeneracja lub eliminacja ceramiki filtracyjnej

Ceramika (gliny) z filtrów rafineryjnych wymaga okresowej wymiany. Zużyta ceramika często zawiera znaczne ilości węglowodorów i jest oznaczana jako odpad niebezpieczny. Potencjalne techniki obejmują:

- wmywanie zużytej gliny wodą lub parą w celu zmniejszenia zawartości węglowodorów do poziomów umożliwiających ponowne wykorzystanie ceramiki lub jej unieszkodliwienie jako odpadu innego niż niebezpieczny;
- wmywanie gliny za pomocą benzyny ciężkiej, suszenie jej parą oraz przesyłanie w charakterze wsadu do pieca w celu regeneracji;
- w niektórych przypadkach, filtrację ceramiczną można w całości zastąpić uwodornieniem (patrz Sekcja 4.20.4).

4.25.4.4 Ponowne przetwarzanie produktów nieodpowiadających wymogom specyfikacji

Rafinerie posiadają zwykle dedykowane zbiorniki (lub „słopy”) do składowania strumieni węglowodorów/produktów pośrednich, których nie można wymieszać z produktami końcowymi przeznaczonymi na rynek. Materiał słopowy jest poddawany ponownemu przetwarzaniu, często przez wtrysk do wsadu do jednostek destylacji ropy lub koksowania. Często stosuje się segregację mokrych i suchych słopów (ogólnie, mokry słop zawiera znaczną ilość rozpuszczonej i emulsyfikowanej wody i nie nadaje się do bezpośredniego ponownego przetworzenia – suchy słop jest wystarczająco odwodniony do tego celu). Zbiornik na mokry słop wyposaża się w urządzenia do separacji (odprowadzenia) wody z oleju (w celu uniknięcia przedostawania się cieczy do jednostki destylacji ropy). W niektórych rafineriach stosuje się osobne urządzenia do przetwarzania (destylacji) słopów [202, Dekkers 2000].

Strumienie z oczyszczalni (np. mieszanki oleju/wody z kolektora) można kierować do zbiornika na słop mokry, a olej z zagęszczaczy osadu (wirówki/dekantatory) do zbiorników słopowych. W ten sposób można odzyskać także olej z osadów (np. z jednostek DAF) [202, Dekkers 2000].

4.25.4.5 Recykling/ponowne wykorzystywanie poza instalacją

Redukcja powstawania odpadów polega także na ich recyklingu/ponownym wykorzystaniu. Poniżej znajdują się wybrane przykłady dobrych praktyk środowiskowych.

- Oczyszczanie katalizatorów w celu odzysku metali (reforming, odsiarczanie (patrz Sekcja 4.20.2).
- Smary odpadowe: ponowna rafinacja lub wykorzystanie (patrz Sekcja 4.25.4.6).
- Bębny/zbiorniki: ponowne kondycjonowanie.
- Zużyta sodę kaustyczną można wykorzystać: (patrz Sekcja 4.20.2).
- Proces alkilacji: wykorzystanie CaF_2 :

- do produkcji HF,
- jako topnik (przemysł metalurgiczny).
- Odsprzedaż katalizatora z jednostek polimeryzacji jako nawóz (patrz Sekcja 4.18.2).
- Sprzedaż gipsu lub kwasu siarkowego z jednostek odsiarczania gazu odlotowego.
- Dla pyłów: w procesie regeneracyjnego odsiarczania gazu odlotowego wg Wellman-Lord, wtrysk NH_3 zapobiega powstawaniu SO_3 . Dlatego też do 80 % popiołów składa się z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, który można wykorzystać jako nawóz lub materiał do produkcji NH_3 [194, Winter 2000].
- Systemy gromadzenia i recyklingu papieru, drewna, szkła i złomu oraz mechanizmy, które można wdrożyć na poziomie regionalnym lub krajowym.
- Odpady budowlane/rozbiórkowe:
 - beton do kruszarek, do użytku w budownictwie drogowym, itp.
 - asfalt ze zgarniarek stosowany ponownie np. w budownictwie drogowym.

Należy zauważyć, że ponowne wykorzystanie frakcji odpadów/pozostałości poza firmą jest jedynie opcją, ale wymagającą zgodności z wymogami Dyrektywy ramowej o odpadach (2008/98/WE), jeżeli frakcje odpadów spełniają określone kryteria (np. stężenie zanieczyszczeń w nawozie) i nie zmieniają pierwotnej charakterystyki produktu (np. podczas stosowania gipsu w sektorze cementowym).

4.25.4.6 Ponowne wykorzystanie smarów odpadowych

Opis

Smary odpadowe można wykorzystać ponownie w rafinerii jako element paliwa lub wsad do ponownej rafinacji. Inną alternatywą jest kontrolowane spalanie odpadowych olejów smarnych.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Redukcja ilości smarów odpadowych produkowanych w rafinerii.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Odpadowe oleje smarne mogą zawierać dodatki wymagające odpowiedniego unieszkodliwienia.

Zastosowanie

Wykryto problemy z zastosowaniem. Przykładowo, odpadowe oleje smarne mogą zawierać chlorki organiczne używane do odfuszczenia: w jednostkach uwodorniania są one przekształcane na HCL i mogą spowodować korozję w jednostkach wysokociśnieniowych napełnianych wodorem. Tylko stosowanie kontrolowanych technik wstępnego oczyszczania może spowodować, że odpad ten można wykorzystać jako element paliwa. Takie oczyszczanie wstępne nie jest zwykle kompatybilne z operacjami rafineryjnymi i jest prowadzone zewnętrznie przez wyspecjalizowane firmy, odbierające również oleje odpadowe. Jedynym wyjątkiem dla zastosowania odpadów smarnych jako elementu paliwa dotyczy odpadowych olejów smarnych wytwarzanych w samej rafinerii i których skład nie budzi żadnych wątpliwości.

Podstawa wdrożenia

Redukcja ilości odpadów smarnych.

Literatura źródłowa

[202, Dekkers 2000].

4.25.4.7 Recykling próbek laboratoryjnych

Próbki laboratoryjne można recyklować w systemie odzysku oleju.

4.25.5 Biodegradacja odpadów

Niniejsza sekcja zawiera metody biodegradacji odpadów rafineryjnych, które można wykorzystać na miejscu. Sekcja nie opisuje metod rekultywacji zanieczyszczonych gleb. Zgodnie z zakresem niniejszego dokumentu, techniki rekultywacji gruntów pozostają poza jego zawartością.

Opis

Metody mikrobiologiczne pozwalają na przekształcenie wielu niebezpiecznych substancji chemicznych na nieszkodliwe związki, takie jak woda i dwutlenek węgla. Ogólnie rzecz ujmując, degradacja mikrobiologiczna zanieczyszczeń w glebie ma charakter powolny, ponieważ warunki procesowe takiego rozkładu są rzadko korzystne. Aby przyspieszyć rozkład, należy spełnić szereg warunków.

Obecnie stosowane techniki oczyszczania biologicznego zostały oparte na optymalizacji warunków procesowych biodegradacji. Mikroorganizmy sprzyjające degradacji mikrobiologicznej mogą być obecne w oczyszczanych odpadach, lub też można je dodać. To ostatnie jest niezbędne, o ile wymagana jest obecność określonych mikroorganizmów, podlegających selekcji i adaptacji.

Inne techniki rekultywacji biologicznej opisano w dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym unieszkodliwiania odpadów [87, EC 2006].

Dane operacyjne

Najważniejszymi czynnikami jest dostępność środków kontroli temperatury, wystarczająca ilość tlenu, substancji odżywczych i mikroorganizmów. Podobnie ważne są stężenia zanieczyszczeń oraz zróżnicowanie stężeń. Obecność związków toksycznych może zaburzyć procesy rozkładu. W niektórych przypadkach, obecność naturalnych związków organicznych ma pozytywny wpływ na procesy biodegradacji..

Podsumowując, aby zoptymalizować tempo rozkładu odpadów w rafinerii, należy spełnić następujące warunki:

- odpowiednia ilość mikroorganizmów właściwych szczepów;
- nietoksyczne stężenia zanieczyszczeń lub innych związków;
- regulacja zawartości wody;
- obecność wystarczającej ilości składników odżywczych (głównie P i N w proporcji 1:10);
- obecność wystarczającej ilości tlenu do procesów aerobowych i pełna eliminacja tlenu dla procesów anaerobowych;
- korzystna temperatura (20 – 30°C);
- pH 6 – 8;
- kontrola temperatury;
- wdrożenie środków zapobiegających emisji zanieczyszczeń lotnych lub produktów rozkładu do powietrza (przez przykrycie powierzchni i oczyszczanie powietrza wylotowego) oraz zapobiegających emisji do wód i gleb (przez uszczelnienie nawierzchni i ponowne wykorzystanie nadmiaru wody);
- wystarczająca dostępność zanieczyszczeń (najlepiej bez stężeń szczytowych) dla mikroorganizmów, w tym mieszanie substancji odżywczych, odpadów, substancji obojętnych (np. gleby) i zanieczyszczeń.

Literatura źródłowa

[87, COM 2006], [166, CONCAWE 1999].

4.25.6 Składowanie odpadów

Odpady oczekujące na unieszkodliwienie należy składować w sposób odpowiedni dla środowiska i zatwierdzony przez lokalny organ kontroli. Składowanie nie powinno powodować wtórnych zagrożeń dla środowiska, np. powstawania zapachów lub zanieczyszczenia wód gruntowych przenikaniem wód deszczowych lub spływem wód z obiektu. Składowanie powinno odbywać się w zbiornikach zamkniętych, pojemnikach lub workach, na terenie otoczonym wałem lub murem oporowym, z systemem odprowadzania do jednostki oczyszczania. Specjalne środki ostrożności mające na celu wykluczenie ryzyka pożaru stosuje się do materiałów piroforycznych; należy je utrzymywać w stanie wilgotnym, z uszczelnieniem lub osłoną z gazu obojętnego.

5 ZAKRES KONKLUZJI DOTYCZĄCYCH NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK (BAT)

Przedmiotowe konkluzje BAT obejmują niektóre rodzaje działalności przemysłowej określone w sekcji 1.2 załącznika I do dyrektywy 2010/75/UE, 1.2 Przemysł energetyczny: rafinacja ropy naftowej i gazu.

W szczególności przedmiotowe konkluzje dotyczące BAT obejmują następujące procesy i działalności:

Działanie	Podkategorie lub procesy objęte działaniem
Alkilacja	Wszystkie procesy alkilacji: kwas fluorowodorowy (HF), kwas siarkowy (H ₂ SO ₄) i kwas w postaci stałej
Produkcja oleju bazowego	Odasfaltowanie, ekstrakcja aromatów, przetwórstwo wosku i wykańczanie metodą wodorową olejów smarowych
Produkcja asfaltu	Wszelkie techniki, poczynając od składowania aż do wprowadzenia dodatków do produktu końcowego
Krakowanie katalityczne	Wszelkie rodzaje jednostek krakowania katalitycznego, takie jak do fluidalnego krakowania katalitycznego
Reforming katalityczny	Ciągły, cykliczny, semiregeneratywny reforming katalityczny
Koksowanie	Procesy koksowania opóźnione i fluidalne. Kalcynowanie koksu
Chłodzenie	Techniki chłodzenia stosowane w rafineriach
Odsalanie	Odsalanie ropy naftowej
Jednostki energetycznego spalania do wytwarzania energii	Jednostki energetycznego spalania rafineryjnego paliwa, z wyjątkiem jednostek opalanych jedynie konwencjonalnymi lub komercyjnymi paliwami
Eteryfikacja	Produkcja chemikaliów (np. alkoholi i eterów takich jak MTBE, ETBE i TAME) wykorzystywanych jako dodatki do paliwa silnikowego
Separacja gazu	Separacja lekkich frakcji ropy naftowej np. rafineryjnego paliwa gazowego (RFG), gazu płynnego (LPG)
Procesy, w których zużywany jest wodór	Procesy hydrokrakingu, hydrorafinacji, uwodornienia, konwersji wodorem, obróbki wodorem i hydrogenacji
Produkcja wodoru	Częściowe utlenianie, reforming parowy, reforming termiczny gazu i oczyszczanie wodoru
Izomeryzacja	Izomeryzacja związków węglowodoru C ₄ , C ₅ i C ₆
Instalacje gazu ziemnego	Przetwarzanie gazu ziemnego, w tym skraplanie gazu ziemnego
Polimeryzacja	Polimeryzacja, dimeryzacja i kondensacja
Destylacja pierwotna	Destylacja w warunkach ciśnienia atmosferycznego i w próżni
Obróbka produktów	Słodzenie i obróbka produktów końcowych
Składowanie i przenoszenie materiałów rafineryjnych	Składowanie, mieszanie, załadunek i rozładunek materiałów rafineryjnych
Kraking lekki i inne procesy przetwarzania termicznego	Przetwarzanie termiczne takie jak kraking lekki lub proces termiczny oleju gazowego
Oczyszczanie gazu odlotowego	Techniki redukcji emisji do powietrza lub przeciwdziałania im
Oczyszczanie ścieków	Techniki oczyszczania ścieków przed uwolnieniem
Gospodarowanie odpadami	Techniki zapobiegania wytwarzaniu odpadów lub redukcji wytwarzania odpadów

Niniejsze konkluzje dotyczące BAT nie odnoszą się do następujących rodzajów działalności lub procesów:

- rozpoznawania i wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego;
- transportu ropy naftowej i gazu ziemnego;
- marketingu i dystrybucji produktów..

Inne dokumenty referencyjne, które mogą być istotne dla rodzajów działalności objętych niniejszymi konkluzjami dotyczącymi BAT, są następujące:

Dokument referencyjny	Temat
Wspólne systemy oczyszczania/zagospodarowania ścieków i gazów odlotowych w sektorze chemicznym	Techniki zagospodarowania i oczyszczania ścieków
Przemysłowe systemy chłodzenia (ICS)	Procesy chłodzenia
Ekonomika i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska („cross-media effects”)	Ekonomika i wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska technik („cross-media effects”)
Emisje ze składowania (EFS)	Składowanie, mieszanie, załadunek i rozładunek materiałów rafineryjnych
Efektywność energetyczna (ENE)	Efektywność energetyczna i zarządzanie zintegrowaną rafinerią
Duże obiekty energetycznego spalania	Spalanie konwencjonalnych i komercyjnych paliw
Wielkotonażowa produkcja związków nieorganicznych — przemysły produkujące amoniak, kwasy i nawozy (LVIC–AAF)	Reforming parowy i oczyszczanie wodoru
Wielkotonażowa produkcja organicznego przemysłu chemicznego (LVOC)	Proces eteryfikacji (produkcja MTBE, ETBE i TAME)
Spalanie odpadów (WI)	Spalanie odpadów
Przetwarzanie odpadów (WT)	Przetwarzanie odpadów
Ogólne zasady monitorowania (MON)	Monitorowanie emisji do powietrza i wody

INFORMACJE OGÓLNE

Techniki wymienione i opisane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT nie mają ani nakazowego, ani wyczerpującego charakteru. Dopuszcza się stosowanie innych technik, o ile zapewniają co najmniej równoważny poziom ochrony środowiska.

O ile nie stwierdzono inaczej, niniejsze konkluzje dotyczące BAT mają ogólne zastosowanie.

Okresy uśredniania i warunki referencyjne dla emisji do powietrza

O ile nie stwierdzono inaczej, poziomy emisji związane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT–AEL) dla emisji do powietrza, podane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT, odnoszą się do stężenia wyrażonego jako masa wyemitowanej substancji w objętości gazu odlotowego w następujących warunkach normalnych: suchego gazu w temperaturze 273,15 K pod ciśnieniem 101,3 kPa.

W przypadku ciągłych pomiarów emisji	Wartości BAT–AEL odnoszą się do miesięcznych średnich wartości, które są średnimi ze wszystkich ważnych średnich wartości godzinnych zmierzonych na przestrzeni jednego miesiąca
W przypadku okresowych pomiarów emisji	Wartości BAT–AEL odnoszą się do średniej wartości trzech próbek punktowych, z których każda jest pobierana przez co najmniej 30 minut.

W odniesieniu do jednostek energetycznego spalania, procesów krakowania katalitycznego i jednostek odsiarczania gazów odlotowych warunki referencyjne dla tlenu przedstawiono w [tabeli 5.1](#).

Tabela 5.1: Warunki referencyjne dla wartości BAT–AEL dotyczących emisji do powietrza

Rodzaje działalności	Jednostka	Warunki referencyjne dla tlenu
Jednostka energetycznego spalania, w której stosuje się paliwa ciekłe lub gazowe, z wyjątkiem turbin i silników gazowych	mg/Nm ³	3 % tlenu objętościowo
Jednostka energetycznego spalania, w której stosuje się paliwa stałe	mg/Nm ³	6 % tlenu objętościowo
Turbiny gazowe (uwzględniając turbiny gazowe o cyklu złożonym (CCGT)) i silniki	mg/Nm ³	15 % tlenu objętościowo
Proces krakowania katalitycznego (regenerator)	mg/Nm ³	3 % tlenu objętościowo
Jednostka odsiarczania gazów odlotowych ⁽¹⁾	mg/Nm ³	3 % tlenu objętościowo

⁽¹⁾W przypadku zastosowania BAT 58.

Przeliczanie stężenia emisji na referencyjny poziom tlenu

Poniżej przedstawiono wzór na obliczanie stężenia emisji przy referencyjnym poziomie tlenu (zob. [tabela 5.1](#))

Gdzie:

E_R (mg/Nm³): stężenie emisji odniesione do referencyjnego poziomu tlenu O_R (% v/v): referencyjny poziom tlenu

E_M (mg/Nm³): stężenie emisji w odniesieniu do mierzonego poziomu tlenu O_M O_M (% v/v): mierzony poziom tlenu.

Okresy uśredniania i warunki referencyjne dla emisji do wody

O ile nie stwierdzono inaczej, odpowiadające najlepszym dostępnym technikom poziomy emisji (BAT–AEL) dla emisji do wody, podane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT, odnoszą się do wartości stężenia (masa wyemitowanych substancji na ilość wody) wyrażonych w mg/l.

O ile nie stwierdzono inaczej, okresy uśrednienia powiązane z BAT–AEL określa się następująco:

Średnia dobowa	Średnia z 24-godzinnego okresu pobierania próbek jako próbka złożona proporcjonalna do przepływu lub, jeżeli wykaże się wystarczającą stabilność przepływu, jako próbka proporcjonalna do czasu
Średnia roczna/miesięczna	Średnia wszystkich średnich dobowych uzyskanych w okresie roku/miesiąca ważona na podstawie przepływów dobowych

DEFINICJE

Do celów niniejszych konkluzji dotyczących BAT zastosowanie mają następujące definicje:

Zastosowany termin	Definicja
Jednostka	Segment/część instalacji, w której prowadzony jest konkretny proces przetwarzania
Nowa jednostka	Jednostka po raz pierwszy dopuszczona do eksploatacji na terenie zakładu po opublikowaniu niniejszych konkluzji dotyczących BAT lub całkowicie nowa jednostka posadowiona na istniejących fundamentach po opublikowaniu niniejszych konkluzji dotyczących BAT
Istniejąca jednostka	Jednostka, które nie jest nową jednostką
Gaz odlotowy z procesu technologicznego	Zgromadzony gaz wytworzony w trakcie procesu technologicznego, który musi zostać oczyszczony np. w jednostce usuwania gazów kwaśnych i instalacji odzysku siarki
Gazy spalinowe	Gazy spalinowe odprowadzane z jednostki po etapie utleniania, na ogół spalania energetycznego (np. regeneratory, jednostka, w której prowadzony jest proces Clausa)
Gaz resztkowy	Nazwa zwyczajowa gazu wylotowego z instalacji odzysku siarki (na ogół w procesie Clausa)
LZO	Lotne związki organiczne zdefiniowane w art. 3 pkt 45 dyrektywy 2010/75/UE
NMLZO	LZO z wyłączeniem metanu
Rozproszone emisje LZO	Niezorganizowane emisje LZO, które nie są odprowadzane za pośrednictwem niektórych punktów emisji, takich jak kominy. Mogą pochodzić ze źródeł „obszarowych” (np. zbiorników) lub źródeł punktowych (np. kołnierze rur)
NO _x wyrażone jako NO ₂ SO _x wyrażony jako SO ₂ H ₂ S	Suma tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO ₂) wyrażona jako NO ₂ Suma dwutlenku siarki (SO ₂) i tritlenku siarki (SO ₃) wyrażona jako SO ₂ Siarkowodór. Nie uwzględniono siarczku karbonylu i merkaptanu
Chlorowodór wyrażony jako HCl	Wszystkie chlorki gazowe wyrażone jako HCl
Fluorowodór wyrażony jako HF	Wszystkie fluorki gazowe wyrażone jako HF
Jednostka fluidalnego krakingu katalitycznego	Fluidalny kraking katalityczny: proces konwersji, w którym uszlachetnia się ciężkie węglowodory, stosując podwyższoną temperaturę i katalizator, aby rozbić większe cząsteczki węglowodoru na cząsteczki o mniejszej masie
Instalacja odzysku siarki	Instalacja odzysku siarki. Patrz definicja sekcja 5.20.3
Paliwo rafineryjne	Stały, płynny lub gazowy materiał palny uzyskany na etapach destylacji i konwersji rafinacji ropy naftowej Przykładami są rafineryjne paliwo gazowe, gaz syntezowy i oleje rafineryjne, koks naftowy

Rafineryjne paliwo gazowe	Gazy odlotowe z jednostek destylacji lub konwersji stosowane jako paliwo
Jednostka energetycznego spalania	Jednostka, w której spalane są same paliwa rafineryjne lub z innymi paliwami rafineryjnymi w celu produkcji energii na terenie rafinerii, taka jak kotły (z wyjątkiem ogrzewanych CO), piece i turbiny gazowe
Pomiar ciągły	Pomiar dokonywany przy zastosowaniu automatycznego systemu pomiarowego lub ciągłego systemu monitorowania emisji zainstalowanego na stałe na miejscu
Pomiar okresowy	Określenie wielkości mierzonej w określonych odstępach czasu ręcznie lub automatycznie
Pośrednie monitorowanie emisji do powietrza	Oszacowanie stężenia emisji substancji zanieczyszczającej w gazach spalinowych uzyskane w drodze odpowiedniego połączenia pomiarów parametrów zastępczych (takich jak zawartość O ₂ , zawartość siarki lub azotu w surowcu zasilającym/paliwie), obliczeń i pomiarów okresowych emisji z komina. Zastosowanie współczynników emisji opartych na zawartości S w paliwie jest jednym z przykładów monitoringu pośredniego. Kolejnym przykładem monitoringu pośredniego jest zastosowanie systemu monitorowania przewidywalnych emisji
System monitorowania przewidywalnych emisji	System do określania stężenia substancji zanieczyszczającej w emisjach oparty na jej powiązaniu z szeregiem charakterystyk stale monitorowanych parametrów procesu (np. zużycia paliwa gazowego, stosunek powietrza do paliwa) i danych dotyczących jakości paliwa lub surowca zasilającego (np. zawartość siarki) źródła emisji
Lotne związki węglowodorów płynnych	Pochodne nafty o prężności pary wg Reida większej niż 4 kPa, takie jak benzyna ciężka i związki aromatyczne
Współczynnik odzysku	Wartość procentowa LZO niezawierających metanu (NMLZO) odzyskanych ze strumieni przesyłanych do jednostki odzysku oparów

5.1 Ogólne konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do rafinacji ropy naftowej i gazu

Oprócz ogólnych konkluzji dotyczących BAT, o których mowa w niniejszym punkcie, zastosowanie mają konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do określonego procesu technologicznego zawarte w pkt. [5.2](#) — [5.19](#).

5.1.1 Systemy zarządzania środowiskiem

BAT 1. Aby poprawić ogólne efekty działalności środowiskowej instalacji rafinacji ropy naftowej i gazu, w ramach BAT należy wdrożyć system zarządzania środowiskiem zawierający w sobie wszystkie następujące cechy i go przestrzegać:

- i. zaangażowanie kierownictwa, w tym kadry kierowniczej wyższego szczebla;
- ii. określenie polityki ochrony środowiska, która obejmuje ciągłe doskonalenie instalacji przez kierownictwo;
- iii. planowanie i ustalenie niezbędnych procedur, celów i zadań w powiązaniu z planami finansowymi i inwestycjami;
- iv. wdrożenie procedur ze szczególnym uwzględnieniem:
 - (a) struktury i odpowiedzialności;
 - (b) szkoleń, świadomości i kompetencji;
 - (c) komunikacji;
 - (d) zaangażowania pracowników;
 - (e) dokumentacji;
 - (f) skutecznej kontroli procesu;
 - (g) programu obsługi technicznej;
 - (h) gotowości na sytuacje awaryjne i reagowania na nie;
 - (i) zapewnienia zgodności z przepisami dotyczącymi środowiska;
- v. sprawdzanie efektywności i podejmowanie działań korygujących, ze szczególnym uwzględnieniem:
 - (a) monitorowania i pomiarów (Patrz też dokument referencyjny dotyczący ogólnych zasad monitorowania);
 - (b) działań korygujących i zapobiegawczych;
 - (c) prowadzenia zapisów;
 - (d) niezależnego (jeżeli jest to możliwe) audytu wewnętrznego i zewnętrznego w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z zaplanowanymi ustaleniami oraz czy jest właściwie wdrożony i utrzymywany;
- vi. przegląd systemu zarządzania środowiskiem przeprowadzony przez ściśle kierownictwo pod kątem stałej przydatności systemu, jego prawidłowości i skuteczności;
- vii. podążanie za rozwojem czystszych technologii;
- viii. uwzględnianie na etapie projektowania nowego obiektu i przez cały okres jego eksploatacji skutków dla środowiska wynikających z ostatecznego wycofania instalacji z eksploatacji;
- ix. regularne stosowanie sektorowej analizy porównawczej.

Możliwość zastosowania

Zakres (np. poziom szczegółowości) i rodzaj systemu zarządzania środowiskiem (np. system oparty o normy czy nie) będą zasadniczo odnosić się do charakteru, skali i złożoności instalacji oraz do zasięgu oddziaływania takiej instalacji na środowisko.

5.1.2 Efektywność energetyczna

BAT 2. W celu efektywnego zużycia energii, w ramach BAT należy stosować odpowiednie kombinacje poniższych technik:

Technika	Opis
i. Techniki konstrukcji	
a. Analiza Linnhoffa	Metoda oparta na systematycznym obliczaniu termodynamicznych celów dla zminimalizowania zużycia energii w procesie. Stosowana jako narzędzie w celu dokonywania oceny całościowych projektów systemów.
b. Integracja ciepła	Dzięki integracji ciepła układów technologicznych znaczna część ciepła potrzebnego do prowadzenia różnych procesów zostaje dostarczona w drodze wymiany ciepła między strumieniami, które mają być podgrzane, i strumieniami, które mają być schłodzone.
c. Odzysk ciepła i energii	Wykorzystanie urządzeń do odzysku energii np.: kotły odzysknicowe, rozprężarki/odzysk ciepła w jednostce fluidalnego krakingu katalitycznego, wykorzystanie ciepła odpadowego w systemie ciepłowniczym.
ii. Kontrola procesu i techniki konserwacji	
a. Optymalizacja procesu	Automatycznie kontrolowane spalanie w celu zmniejszenia zużycia paliwa na tonę przetworzonego surowca zasilającego często połączone z integracją ciepła w celu poprawy wydajności pieca.
b. Zarządzanie zużyciem pary i jego redukcja	Systematyczne odwzorowywanie układów zaworów spustowych w celu ograniczenia zużycia pary i zoptymalizowania jej wykorzystania.
c. Stosowanie wskaźnika emisyjności opartego na energii	Udział w rankingu i analizie porównawczej w celu osiągnięcia stałej poprawy dzięki doświadczeniom wynikającym z najlepszych praktyk.
iii. Techniki produkcji pod względem zużycia energii	
a. Stosowanie kogeneracji	Układ przeznaczony do koprodukcji (lub kogeneracji) ciepła (np. pary) i energii elektrycznej z tego samego paliwa.
b. Technologia bloku gazowo-parowego z zintegrowanym zgazowaniem paliwa (IGCC)	Technika, która ma na celu produkcję pary, wodoru (opcjonalnie) i energii elektrycznej z różnych rodzajów paliwa (np. ciężki olej opałowy lub koks) przy wysokiej efektywności konwersji.

5.1.3 Magazynowanie i przenoszenie materiałów stałych

BAT 3. W celu zapobiegania emisjom pyłu w trakcie magazynowania i przenoszenia materiałów pyłących lub, jeżeli jest to niemożliwe, redukcji tych emisji w ramach BAT należy stosować jedną z następujących technik lub ich kombinację:

- i. przechowywanie sproszkowanych materiałów luzem w zamkniętych silosach wyposażonych w układ odpylający (np. filtr tkaninowy);
- ii. przechowywanie miałkich materiałów w zamkniętych pojemnikach lub szczelnie zamkniętych workach;
- iii. przechowywanie pyłącego gruboziarnistego materiału w zwilżonych stosach, ustabilizowanie powierzchni środkami tworzącymi skorupę, lub przechowywanie w przykrytych stosach;
- iv. wykorzystanie pojazdów do czyszczenia dróg.

5.1.4 Monitorowanie emisji do powietrza oraz kluczowych parametrów procesów

BAT 4. W ramach BAT należy monitorować emisje do powietrza z wykorzystaniem techniki monitorowania co najmniej z minimalną częstotliwością podaną poniżej oraz zgodnie z normami EN. Jeżeli normy EN nie są dostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskiwanie danych o równorzędnej jakości naukowej.

Opis	Jednostka	Minimalna częstotliwość	Technika monitorowania
i. Emisje SO _x , NO _x i pyłu	Krakovanie katalityczne	Monitoring ciągły ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Pomiar bezpośredni
	Jednostki energetycznego spalania ≥ 100 MW ⁽³⁾ i jednostki kalcynujące	Monitoring ciągły ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Pomiar bezpośredni ⁽⁴⁾
	Jednostki energetycznego spalania o mocy 50–100 MW ⁽³⁾	Monitoring ciągły ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Pomiar bezpośredni lub monitorowanie pośrednie
	Jednostki energetycznego spalania < 50 MW ⁽³⁾	Raz w roku i po znacznych zmianach paliwa ⁽⁵⁾	Pomiar bezpośredni lub monitorowanie pośrednie
	Instalacje odzysku siarki	W trybie ciągłym tylko w przypadku SO ₂ ⁽²⁾	Pomiar bezpośredni lub monitorowanie pośrednie ⁽⁶⁾
ii. Emisje NH ₃	Wszystkie jednostki z SCR lub SNCR	Monitoring ciągły	Pomiar bezpośredni
iii. Emisje CO	Krakovanie katalityczne i jednostki energetycznego spalania ≥ 100 MW ⁽³⁾	Monitoring ciągły	Pomiar bezpośredni
	Inne jednostki energetycznego spalania	Raz na sześć miesięcy ⁽⁵⁾	Pomiar bezpośredni
iv. Emisje metali: niklu (Ni), antymonu (Sb) ⁽⁶⁾ , wanadu v.	Krakovanie katalityczne i Jednostki energetycznego spalania ⁽⁸⁾	Raz na sześć miesięcy i po znacznych zmianach w jednostce ⁽⁵⁾	Pomiar bezpośredni lub analiza oparta na zawartości metali w drobinkach katalizatora i w paliwie
v. Emisje polichlorowanych dwubenzodioxynów/dwubenzofuranów (PCDD/F)	Instalacja reformingu katalitycznego	Raz w roku lub raz na regenerację, w zależności od tego, który z tych okresów jest dłuższy	Pomiar bezpośredni

(1) Ciągłe pomiary emisji SO₂ można zastąpić obliczeniami opartymi na pomiarach zawartości siarki w paliwie lub surowcu zasilającym, jeżeli można wykazać, że prowadzi to do równoważnego poziomu dokładności.
(2) Jeżeli chodzi o SO_x, tylko poziom SO₂ jest mierzony w sposób ciągły, natomiast poziom SO₃ jest mierzony jedynie okresowo (np. podczas kalibracji systemu monitorowania SO₂).
(3) Dotyczy całkowitej oszacowanej mocy cieplnej wszystkich jednostek energetycznego spalania podłączonych do komina, będącego źródłem emisji.
(4) Lub monitoring pośredni SO_x.
(5) Można dostosować częstotliwości monitorowania, w przypadku gdy po upływie roku serie danych jasno wykazują wystarczającą stabilność.
(6) Pomiar emisji SO₂ z instalacji odzysku siarki można zastąpić stałą równowagą materiałów lub monitorowaniem innego odpowiedniego parametru procesu, pod warunkiem że odpowiednie pomiary sprawności instalacji odzysku siarki oparte są na okresowych (np. raz na dwa lata) testach efektywności instalacji.
(7) Antymon (Sb) jest monitorowany tylko w jednostkach krakowania katalitycznego w przypadku wprowadzania Sb w trakcie procesu (np. w przypadku pasywacji metali).
(8) Z wyjątkiem jednostek energetycznego spalania ogrzewanych tylko paliwami gazowymi.

BAT 5. W ramach BAT należy monitorować odpowiednie parametry procesu powiązane z emisjami zanieczyszczeń w jednostkach krakowania katalitycznego i jednostkach spalania energetycznego poprzez stosowanie odpowiednich technik i co najmniej z podaną poniżej częstotliwością.

Opis	Minimalna częstotliwość
Monitorowanie parametrów powiązanych z emisjami zanieczyszczeń, np. zawartości O ₂ w gazach spalinowych, zawartości N i S w paliwie lub surowcu ⁽¹⁾	Ciągły monitoring zawartości O ₂ . W odniesieniu do zawartości N i S monitoring okresowy z częstotliwością uzależnioną od znacznych zmian paliwa/surowca
⁽¹⁾ Monitorowanie zawartości N i S w paliwie lub surowcu zasilającym może nie być niezbędne w przypadku gdy prowadzone są ciągłe pomiary emisji NO _x and SO ₂ z komina	

BAT 6. W ramach BAT należy monitorować rozproszone emisje LZO do powietrza na terenie całego zakładu z zastosowaniem wszystkich poniższych technik:

- i. metoda detekcji zapachu powiązana z krzywymi korelacji w odniesieniu do kluczowego wyposażenia;
- ii. techniki optycznego obrazowania gazów;
- iii. obliczenia przewlekłych emisji na podstawie czynników emisji weryfikowane pomiarami okresowo (np. raz na dwa lata).

Przydatną uzupełniającą techniką jest kontrola i oznaczenie ilościowe emisji na miejscu na zasadzie okresowych kampanii z wykorzystaniem technik optycznych opartych na absorpcji, takich jak lidar absorpcji różnicowej (*differential absorption light detection and ranging*, DIAL), lub przenikanie promieniowania słonecznego (*solar occultation flux*, SOF).

Opis

Patrz Sekcja [5.20.6](#).

5.1.5 Eksploatacja układów oczyszczania gazu odlotowego

BAT 7. Aby zapobiec emisjom do powietrza lub je ograniczyć, w ramach BAT należy uruchomić jednostki usuwania gazów kwaśnych, instalacje odzysku siarki i wszystkie inne układy oczyszczania gazu odlotowego o wysokiej dostępności i przy optymalnej wydajności.

Opis

W odniesieniu do szczególnych warunków eksploatacji innych niż zwykle można określić specjalne procedury, w szczególności:

- i. w trakcie rozruchu i wyłączenia;
- ii. w innych okolicznościach, które mogłyby mieć wpływ na właściwe funkcjonowanie układów (np. regularnej i nadzwyczajnej konserwacji oraz czyszczenia jednostek lub układu oczyszczania gazu odlotowego);
- iii. w przypadku niewystarczającego przepływu gazu odlotowego lub zbyt niskiej temperatury, które uniemożliwiają eksploatację układu oczyszczania gazu odlotowego przy pełnej efektywności.

BAT 8. W celu zapobiegania emisji amoniaku (NH₃) do powietrza i jej ograniczenia, jeżeli stosuje się technikę selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) lub selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR), w ramach BAT należy utrzymywać odpowiednie warunki funkcjonowania SCR lub SNCR układu oczyszczania gazu odlotowego w celu ograniczenia emisji nieprzereagowanego NH₃

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz [tabela 5.2](#).

Tabela 5.2: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji amoniaku (NH₃) do powietrza w odniesieniu do jednostki energetycznego spalania lub jednostki przemysłowej, w których stosuje się techniki SCR lub SNCR

Parametr	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
Amoniak wyrażony jako NH ₃	<5 – 15 ⁽¹⁾ ⁽²⁾
(1) Górna granica zakresu związana jest z wyższym stężeniem wejściowym NO _x , większym tempem redukcji NO _x oraz starzeniem się katalizatora.	
(2) Dolna granica zakresu związana jest ze stosowaniem techniki selektywnej redukcji katalitycznej (SCR).	

BAT 9. Aby zapobiec emisji do powietrza i ograniczać ją podczas eksploataowania jednostki strippingu wód kwaśnych za pomocą pary wodnej, w ramach BAT należy kierować kwaśne gazy odlotowe z takiej jednostki do instalacji odzysku siarki lub każdego innego równoważnego systemu oczyszczania gazu.

Bezpośrednie spalanie nieoczyszczonych gazów ze strippingu wód kwaśnych za pomocą pary wodnej nie uznaje się za BAT.

5.1.6 Monitorowanie emisji do wody

BAT 10. W ramach BAT należy monitorować emisje do wody z wykorzystaniem technik monitorowania co najmniej z częstotliwością podaną w [tabeli 5.3](#) i zgodnie z normami EN. Jeżeli normy EN nie są dostępne, w ramach BAT należy stosować normy ISO, normy krajowe lub inne międzynarodowe normy zapewniające uzyskiwanie danych o równorzędnej jakości naukowej.

5.1.7 Emisje do wody

BAT 11. Aby ograniczyć zużycie wody i objętości skażonej wody, w ramach BAT należy stosować wszystkie poniższe techniki.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
5.1.7.1 Integracja strumienia wody	Ograniczenie ilości wody technologicznej wytwarzanej na poziomie jednostki przed odprowadzeniem na potrzeby ponownego wewnętrznego wykorzystania strumieni wody, np. wody z układów chłodzenia, kondensatów, w szczególności do wykorzystania w odsalaniu ropy naftowej.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W odniesieniu do istniejących jednostek możliwość zastosowania może wymagać kompletnej przebudowy jednostki lub instalacji.
5.1.7.2 Woda i kanalizacja do oddzielenia strumieni zanieczyszczonej wody	Projekt terenu zakładu przemysłowego mający na celu optymalizację gospodarki wodą, w ramach której każdy strumień jest odpowiednio oczyszczany, np. poprzez odprowadzanie zakwaszonej wody (z jednostki destylacji, krakingu, koksowania itd.) do odpowiedniej instalacji wstępnego oczyszczania, takiej jak jednostka strippingu.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W odniesieniu do istniejących jednostek możliwość zastosowania może wymagać kompletnej przebudowy jednostki lub instalacji.
5.1.7.3 Oddzielanie niezanieczyszczonych strumieni wody (np. chłodzenie jednowyściowe, woda deszczowa)	Projekt terenu zakładu przemysłowego mający na celu zapobieganie odprowadzaniu wody nieskażonej do zbiorczej oczyszczalni ścieków i zapewnienie oddzielnego zrzutu po ewentualnym ponownym wykorzystaniu tego rodzaju strumienia wody.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W odniesieniu do istniejących jednostek możliwość zastosowania może wymagać kompletnej przebudowy jednostki lub instalacji.
5.1.7.4 Zapobieganie wyciekom i przeciekom	Praktyki, które obejmują wykorzystanie specjalnych procedur lub tymczasowego wyposażenia w celu utrzymania sprawności, gdy zachodzi konieczność radzenia sobie w szczególnych okolicznościach, takich jak wycieki, wydostanie się substancji do otoczenia itp.	Technika ma ogólne zastosowanie.

BAT 12. Aby zredukować ładunek emisji zanieczyszczeń w zrzutach ścieków do odbiornika wodnego, w ramach BAT należy usuwać nierozpuszczalne i rozpuszczalne substancje zanieczyszczające poprzez zastosowanie wszystkich poniższych technik.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Usuwanie nierozpuszczalnych odzyskiwanie oleju	substancji poprzez Patrz sekcja 5.21.2	Technika ma ogólne zastosowanie
ii. Usuwanie nierozpuszczalnych odzyskiwania zawiesiny i rozproszonego oleju	substancji w drodze ogólnej i Patrz sekcja 5.21.2.	Technika ma ogólne zastosowanie
iii. Usuwanie substancji rozpuszczalnych, w tym biologiczne oczyszczanie i osadzanie w odstojnikach	Patrz sekcja 5.21.2.	Technika ma ogólne zastosowanie

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz [tabela 5.3](#).

BAT 13. Jeżeli zachodzi potrzeba dalszego usuwania substancji organicznych lub azotu, w ramach BAT należy stosować dodatkowy etap oczyszczania jak opisano w sekcji [5.21.2](#).

Tabela 5.3: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do bezpośredniego zrzutu ścieków z procesów rafinacji ropy naftowej i gazu oraz częstotliwości monitorowania powiązanych z BAT ⁽¹⁾

Parametr	Jednostka	BAT-AEL (średnia roczna)	Częstotliwość monitorowania ⁽¹⁾ i metoda analityczna (norma)
Indeks oleju węglowodorowego (HOI)	mg/l	0,1–2,5	Codziennie EN 9377- 2 ⁽³⁾
Zawiesina ogólna (TSS)	mg/l	5–25	Codziennie
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) ⁽⁴⁾	mg/l	30–125	Codziennie
BOD ₅	mg/l	Brak BAT–AEL	Raz na tydzień
Azot ogółem ⁽⁵⁾ wyrażony jako N	mg/l	1–25 ⁽⁶⁾	Codziennie
Ołów wyrażony jako Pb	mg/l	0,005–0,030	Raz na kwartał
Kadm wyrażony jako Cd	mg/l	0,002–0,008	Raz na kwartał
Nikiel wyrażony jako Ni	mg/l	0,005–0,100	Raz na kwartał
Rtęć wyrażona jako Hg	mg/l	0,000 1 — 0,001	Raz na kwartał
Wanad	mg/l	Brak BAT–AEL	Raz na kwartał
Indeks fenolu	mg/l	Brak BAT–AEL	Raz na miesiąc EN 14402
Benzen, toluen, etylobenzen, ksylen (BTEX)	mg/l	Benzen 0,001–0,050 Brak BAT–AEL dla T, E, X	Raz na miesiąc

(1) Nie wszystkie parametry i częstotliwości pobierania próbek mają zastosowanie do ścieków oczyszczonych z zakładów rafinacji gazu.

(2) Dotyczy próbki zbiorczej pobieranej proporcjonalnie do przepływu przez okres 24 godzin lub, jeżeli wykazana zostanie wystarczająca stabilność przepływu, próbki pobieranej proporcjonalnie do czasu.

(3) Przejście z dotychczasowej metody na EN 9377–2 może wymagać okresu dostosowawczego.

(4) Jeżeli w zakładzie istnieje korelacja, ChZT można zastąpić całkowitym węglem organicznym. Korelację pomiędzy ChZT i całkowitym węglem organicznym należy opracowywać dla poszczególnych przypadków indywidualnie. Monitorowanie całkowitego węgla organicznego byłoby preferowanym rozwiązaniem ponieważ nie wiąże się z wykorzystaniem bardzo toksycznych związków.

(5) W przypadku gdy azot ogólny stanowi sumę całkowitego azotu ogólnego Kjeldahla, azotanów i azotynów.

(6) W przypadku stosowania nityfikacji/denitryfikacji, można osiągnąć poziomy poniżej 15 mg/l.

5.1.8 Wytwarzanie odpadów i gospodarowanie odpadami

BAT 14. Aby zapobiec powstawaniu odpadów lub, jeżeli nie jest to możliwe, aby ograniczyć powstawanie odpadów, w ramach BAT należy przyjąć i wdrożyć plan, w którym w pierwszej kolejności zapewnione zostanie przygotowanie odpadów do ponownego wykorzystania, recykling, odzysk lub trwale składowanie.

BAT 15. Aby ograniczyć ilości osadów przeznaczonych do oczyszczania lub do trwałego składowania, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Obróbka wstępna osadów	Przed obróbką końcową (np. w piecu fluidyzacyjnym) osady są odwadniane lub odolejane (np. w wirówkach lub suszarkach parowych) w celu zmniejszenia ich objętości i odzyskania oleju z systemu słopowego.	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Ponowne wykorzystanie osadów w instalacjach technologicznych	Pewne rodzaje osadów (np. tłuste osady) mogą być przetwarzane w jednostkach (np. koksovania) jako część surowca zasilającego ze względu na zawarty w nich olej.	Możliwość stosowania ogranicza się do osadów, które spełniają wymagania pozwalające na ich przetwarzanie w jednostkach z odpowiednim oczyszczaniem.

BAT 16. Aby ograniczyć wytwarzanie stałych odpadów zużytego katalizatora, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis
i. Gospodarowanie zużytym katalizatorem stałym	Zaplanowane i bezpieczne przenoszenie materiałów wykorzystywanych jako katalizator (np. przez wykonawców) w celu ich odzysku lub ponownego wykorzystania w obiektach poza terenem. Działanie te zależą od rodzaju katalizatora i procesu.
ii. Usunięcie katalizatora ze szlamu po zdekantowanym oleju	Odwirowane tłuste osady z jednostek technologicznych (np. jednostka fluidalnego krakingu katalitycznego) mogą zawierać znaczne stężenia drobnych cząsteczek katalizatora. Cząsteczki te muszą być oddzielone przed ponownym wykorzystaniem zdekantowanego oleju jako surowca.

5.1.9 Hałas

BAT 17. Aby zapobiec hałasowi lub go ograniczyć, w ramach BAT należy stosować jedną z następujących technik lub ich kombinację:

- i. przeprowadzenie oceny hałasu w środowisku oraz sporządzenie planu zarządzania hałasem dostosowanego do środowiska lokalnego;
- ii. zamknięcie hałaśliwych urządzeń lub procesów generujących hałas w wydzielonej strukturze/jednostce;
- iii. wykorzystanie nasypów w celu ekranowania źródła hałasu;
- iv. stosowanie barier dźwiękoszczelnych.

5.1.10 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do zarządzania zintegrowaną rafinerią

BAT 18. Aby zapobiec rozproszonym emisjom LZO lub je ograniczyć, w ramach BAT należy stosować poniższe techniki.

I. Techniki związane z projektem obiektu	<ul style="list-style-type: none"> i. ograniczenie liczby ewentualnych źródeł emisji; ii. maksymalizacja cech nieodłącznie związanych z ekranowaniem procesu iii. wybór wyposażenia o wysokim poziomie integralności; iv. poprawa działań związanych z monitorowaniem i obsługą dzięki zapewnieniu dostępu do elementów, w których mogą potencjalnie występować nieszczelności. 	W przypadku istniejących jednostek możliwość stosowania techniki może być ograniczona.
II. Techniki związane z wykonaniem obiektu i jego rozruchem	<ul style="list-style-type: none"> i. Dobrze zdefiniowane procedury budowy i montażu; ii. Szczegółowe procedury rozruchu i przekazania do eksploatacji, zapewniające wykonanie obiektu zgodnie z wymogami projektu. 	W przypadku istniejących jednostek możliwość stosowania techniki może być ograniczona.
III. Techniki związane z eksploatacją obiektu	Stosowanie programu wykrywania nieszczelności i napraw opartego na analizie ryzyka (LDAR) w celu identyfikacji nieszczelnych elementów i usuwania nieszczelności. Patrz sekcja 5.20.6	Technika ma ogólne zastosowanie.

5.2 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu alkilacji

5.2.1 Proces alkilacji kwasu fluorowodorowego

BAT 19. Aby zapobiec emisjom kwasu fluorowodorowego (HF) do powietrza z procesu alkilacji kwasu fluorowodorowego, w ramach BAT należy stosować oczyszczanie na mokro roztworem alkalicznym w celu poddania obróbce strumieni nieskraplającego się gazu przed odprowadzeniem do pochodni.

Opis

Patrz sekcja [5.20.3](#).

Zastosowanie:

Przedmiotowa technika ma ogólne zastosowanie. W związku ze stwarzającym zagrożenie charakterem kwasu fluorowodorowego należy stosować wymogi bezpieczeństwa.

BAT 20. Aby ograniczyć emisje do wody z procesu alkilacji kwasu fluorowodorowego, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Etap strącania/neutralizacji	Strącanie (np. wapniem lub dodatkami opartymi na glinie) lub neutralizacja (jeżeli ścieki są pośrednio neutralizowane wodorotlenkiem potasu (KOH)).	Technika ma ogólne zastosowanie. W związku ze stwarzającym zagrożenie charakterem kwasu fluorowodorowego (HF) należy stosować wymogi bezpieczeństwa.
ii. Etap rozdzielania	Nierozpuszczalne związki wytwarzane na pierwszym etapie (np. CaF_2 lub AlF_3) są oddzielane np. w osadniku.	Technika ma ogólne zastosowanie.

5.2.2 Proces alkilacji kwasu siarkowego

BAT 21. Aby ograniczyć emisje do wody z procesu alkilacji kwasu siarkowego, w ramach BAT należy ograniczyć stosowanie kwasu siarkowego poprzez regenerację zużytego kwasu i neutralizację ścieków powstających w tym procesie przed ich odprowadzeniem do oczyszczalni ścieków.

5.3 BAT Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesów produkcji oleju bazowego

BAT 22. Aby zapobiec emisjom substancji niebezpiecznych do powietrza i do wody z procesów produkcji oleju bazowego oraz ich ograniczenia, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Zamknięty proces z odzyskiem rozpuszczalnika	Proces, w którym rozpuszczalnik, po wykorzystaniu go podczas wytwarzania oleju bazowego (np. w jednostkach ekstrakcji, odparafinowania) jest odzyskiwany przez destylację i etapy oczyszczania. Patrz sekcja 5.20.7	Technika ma ogólne zastosowanie.
i. Wielostopniowy proces z ekstrakcją rozpuszczalnikiem	Proces ekstrakcji rozpuszczalnikiem obejmujący szereg etapów odparowywania (np. podwójne lub potrójne), aby ograniczyć wydostawanie się substancji do otoczenia.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. Wykorzystanie trzystopniowego procesu może być ograniczone do surowców niepowodujących zanieczyszczenia
ii. Procesy w jednostce ekstrakcji z wykorzystaniem mniej niebezpiecznych substancji	Projekt (nowe obiekty) lub wdrożenie zmian (w istniejących instalacjach), tak aby w obiekcie można było przeprowadzić proces ekstrakcji rozpuszczalnikiem z wykorzystaniem mniej niebezpiecznego rozpuszczalnika: np. zastąpienie ekstrakcji furoaldehydem lub fenolem procesem, w którym wykorzystuje się N-metylopirolidon (NMP)	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. Przekształcenie istniejących jednostek na inne procesy oparte na rozpuszczalnikach o innych właściwościach fizykochemicznych może wymagać znacznych modyfikacji.
iii. Procesy katalityczne oparte na hydrogeneracji	Procesy polegające na przekształcaniu niepożądanych związków w drodze hydrogeneracji katalitycznej podobnej do uwodorniania. Patrz sekcja 5.20.3 (Uwodornienie).	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek.

5.4 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu produkcji asfaltu

BAT 23. Aby zapobiec emisjom do powietrza z procesu produkcji asfaltu oraz ograniczać je, w ramach BAT należy oczyszczać górny strumień gazów odlotowych przy użyciu jednej z poniższych technik.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Termiczne utlenianie górnego strumienia gazów odlotowych w temperaturze powyżej 800 °C	Patrz sekcja 5.20.6	Technika ma zasadniczo zastosowanie w nowej instalacji oksydacji asfaltów.
ii. Oczyszczanie na mokro górnego strumienia gazów odlotowych	Patrz sekcja 5.20.3	Technika ma zasadniczo zastosowanie w nowej instalacji oksydacji asfaltów.

5.5 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu fluidalnego krakingu katalitycznego

BAT 24. Aby zapobiec emisjom NO_x do powietrza z procesu krakowania katalitycznego (regeneratora) lub ograniczać je, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację

I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
Optymalizacja procesu i zastosowanie aktywatorów i dodatków		
i. Optymalizacja procesu technologicznego	Połączenie warunków eksploatacyjnych lub praktyk mających na celu ograniczenie powstawania NO _x , np. obniżenie nadmiaru tlenu w gazach spalinowych w trybie pełnego spalania, stopniowanie powietrza w kotle ogrzewanym tlenkiem węgla w trybie częściowego spalania pod warunkiem że kocioł ogrzewany tlenkiem węgla jest odpowiednio zaprojektowany.	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Niskoemisyjne aktywatory utleniania CO	Wykorzystanie substancji, która selektywnie aktywuje spalanie CO i zapobiega utlenianiu azotu, który zawiera półprodukty NO _x : np. aktywatory nie zawierające platyny	Zastosowanie tylko w trybie pełnego spalania w przypadku zastąpienia aktywatorów CO opartych na platynie. W celu uzyskania maksymalnych korzyści może być wymagana odpowiednia dystrybucja powietrza.
iii. Szczególne dodatki na potrzeby redukcji NO _x	Zastosowanie szczególnych dodatków katalitycznych w celu zwiększenia redukcji NO przez CO	Zastosowanie możliwe jest w trybie pełnego spalania przy odpowiednim projekcie oraz przy osiągalnym nadmiarze tlenu. Stosowanie dodatków do redukcji NO _x opartego na miedzi może być ograniczone wydajnością sprężarki gazu.

II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Patrz sekcja 5.20.2	W celu uniknięcia ewentualnego dalszego zanieczyszczenia może być wymagane dodatkowe filtrowanie w górnym strumieniu SCR. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Patrz sekcja 5.20.2	W odniesieniu do procesów fluidalnego krakingu katalitycznego z częściowym spalaniem w kotłach ogrzewanym tlenkiem węgla wymagany jest wystarczający czas przebywania w odpowiedniej temperaturze. W odniesieniu do procesów fluidalnego krakingu katalitycznego z pełnym spalaniem może być wymagany dodatkowy wtrysk paliwa (np. wodoru) w celu dostosowania do niższego zakresu temperatur.
iii. Utlenianie w niskich temperaturach	Patrz sekcja 5.20.2	Potrzeba dodatkowej zdolności oczyszczania. Należy odpowiednio rozwiązać problem generowania ozonu i powiązanego z tym zarządzania ryzykiem. Możliwość zastosowania może być ograniczona koniecznością zapewnienia dodatkowego oczyszczania ścieków oraz wzajemnego powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska (np. emisje azotanu) oraz niedostatecznym dostępem do ciepłego tlenu (na potrzeby wytwarzania ozonu). Możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.4.

Tabela 5.4: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego

Parametr	Rodzaj instalacji/tryb spalania	BAT–AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
NO _x wyrażone jako NO ₂	Nowa jednostka/wszystkie tryby spalania	< 30–100
	Istniejąca jednostka/tryb pełnego spalania	< 100–300 ⁽¹⁾
	Istniejąca jednostka/tryb częściowego spalania	100–400 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ W przypadku zastosowania wtrysku antymonu (Sb) do pasywacji metalu poziomy NOX mogą osiągnąć do 700 mg/Nm ³ . Niższą wartość graniczną zakresu można uzyskać, stosując technikę SCR.		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 25. Aby ograniczyć emisje pyłu i metali do powietrza z procesu krakowania katalitycznego (regeneratora), w ramach BAT należy stosować kombinacje poniższych technik.

I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Wykorzystanie katalizatora odpornego na ścieranie	Wybór substancji katalitycznej, która jest odporna na ścieranie i fragmentację w celu redukcji emisji pyłu.	Ma zastosowanie zasadniczo pod warunkiem że działanie i wybiórczość katalizatora są wystarczające.
ii. Wykorzystanie surowca o niskiej zawartości siarki (np. w wyniku wyboru surowca lub uwodornianie surowca zasilającego)	Dobór surowców spośród ewentualnych źródeł przeznaczonych do przetwarzania w jednostce sprzyja stosowaniu surowców o niskiej zawartości siarki. Uwodornienie ma na celu zmniejszenie zawartości siarki,	Wymagana jest wystarczająca dostępność surowców o niskiej zawartości siarki, produkcja wodoru i możliwość usuwania siarkowodoru (H ₂ S) (np. stosując roztwory amin i instalacje Klause)

II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Elektrofiltr (ESP)	Patrz sekcja 5.20.1	W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Wielostopniowe odpylacze cyklonowe	Patrz sekcja 5.20.1	Technika ma ogólne zastosowanie.
iii. Filtr przepływu wstecznego trzeciego stopnia	Patrz sekcja 5.20.1	Możliwość zastosowania może być ograniczona.
vi. Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona w strefach z niedoborami wody oraz w przypadkach, w których nie można ponownie wykorzystać produktów ubocznych oczyszczania (w tym np. ścieki o wysokiej zawartości soli) ani ich odpowiednio unieszkodliwić. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.5.

Tabela 5.5: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego

Parametr	Rodzaj instalacji	BAT-AEL (średnia miesięczna) ⁽¹⁾ mg/Nm ³
Pył	Nowa jednostka	10–25
	Istniejąca jednostka	10–50 ⁽²⁾
(1) Zdmuchiwanie sadzy w kotłach ogrzewanych tlenkiem węgla i przez chłodnię gazu nie jest uwzględniane.		
(2) Niższą wartość graniczną zakresu można osiągnąć, stosując czteropolowy ESP.		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 26. Aby zapobiec emisjom SOX do powietrza z procesu krakowania katalitycznego (regeneratora) lub je ograniczyć, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Stosowanie dodatków katalitycznych obniżających zawartość SO _x	Stosowanie substancji, która przenosi siarkę związaną z koksem z regeneratora z powrotem do reaktora. Patrz opis w 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona przez projekt warunków pracy regeneratora. Wymagana jest odpowiednia zdolność redukcji siarkowodoru (np. instalacja odzysku siarki).
ii. Stosowanie surowca o niskiej zawartości siarki (np. w wyniku wyboru surowca lub uwodornienia surowca zasilającego)	Dobór surowców spośród ewentualnych źródeł przeznaczonych do przetwarzania w jednostce sprzyja stosowaniu surowców o niskiej zawartości siarki. Uwodornienie ma na celu zmniejszenie zawartości siarki, azotu i metali w surowcu zasilającym.	Wymagana jest wystarczająca dostępność surowców o niskiej zawartości siarki, produkcja wodoru i możliwość usuwania siarkowodoru (H ₂ S) (np. stosując roztwory amin i instalacje Klausea).

II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”, takie jak:

Techniki	Opis	Możliwość zastosowania
i. Oczyszczanie metodą nieregeneracyjną	Oczyszczanie na mokro lub oczyszczanie wodą morską. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona w strefach z niedoborami wody oraz w przypadkach, w których nie można ponownie wykorzystać produktów ubocznych oczyszczania (w tym np. ścieki o wysokiej zawartości soli) ani ich odpowiednio unieszkodliwić. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Oczyszczanie metodą regeneracyjną	Stosowanie określonego odczynnika pochłaniającego SO _x (np. roztworu absorpcyjnego), który zasadniczo umożliwia odzysk siarki jako produktu ubocznego w trakcie cyklu regeneracyjnego, jeżeli wykorzystuje się odczynnik ponownie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania jest ograniczona do przypadków, w których zregenerowane produkty uboczne mogą zostać sprzedane. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona zarówno efektywnością odzysku występującej siarki, jak i dostępnością przestrzeni.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz Patrz tabela 5.6.

Tabela 5.6: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO₂ do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego

Parametr	Rodzaj jednostki/tryb	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
SO ₂	Nowe instalacje	≤ 300
	Istniejące jednostki/pełne spalanie	< 100–800 ⁽¹⁾
	Istniejące jednostki/częściowe spalanie	100–1 200 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Jeżeli zastosowanie ma wybór surowca zasilającego o niskiej zawartości siarki (np. < 0.5 % w/w) (lub uwodornienie) lub oczyszczanie w odniesieniu do wszystkich trybów spalania: górna granica zakresu BAT-AEL to ≤ 600 mg/Nm ³ .		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 27. Aby zredukować emisje tlenku węgla (CO) do powietrza z procesu krakowania katalitycznego (regeneratora), w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Kontrola procesu spalania	Patrz sekcja 5.20.5	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Katalizatory z aktywatorami utleniania tlenku węgla (CO)	Patrz sekcja 5.20.5	Technika ma zasadniczo zastosowanie tylko w odniesieniu do trybu pełnego spalania.
iii. Kocioł ogrzewany tlenkiem węgla (CO)	Patrz sekcja 5.20.5	Technika ma zasadniczo zastosowanie tylko w odniesieniu do trybu częściowego spalania.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.7.

Tabela 5.7: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji tlenku węgla do powietrza z regeneratora w procesie krakingu katalitycznego w odniesieniu do trybu częściowego spalania

Parametr	Tryb spalania	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
Tlenek węgla wyrażony jako CO	Tryb częściowego spalania	≤ 100 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Może być nieosiągalne w przypadku gdy kocioł ogrzewany tlenkiem węgla (CO) nie pracuje z pełnym obciążeniem.		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

5.6 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu reformingu katalitycznego

BAT 28. Aby ograniczyć emisję polichlorowanych dwubenzodioskynów/dwubenzofuranów (PCDD/F) do powietrza z jednostki reformingu katalitycznego, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Wybór katalizatora z aktywatorem	Stosowanie aktywatora w celu ograniczenia do minimum ilości polichlorowanych dwubenzodioskynów/dwubenzofuranów (PCDD/F) podczas regeneracji. Patrz sekcja 5.20.7	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Oczyszczanie gazów spalinowych z regeneracji		
a. Zamknięty układ recyklingu gazu z regeneracji ze złożem adsorpcyjnym	Gaz odlotowy z etapu regeneracji oczyszcza się w celu usunięcia związków chlorowanych (np. dioksyn).	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może zależeć od projektu obecnej instalacji regeneracyjnej.
b. Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 5.20.3	Nie stosuje się w przypadku reformingu semiregeneratywnego.
c. Elektrofiltr (ESP)	Patrz sekcja 5.20.1	Nie stosuje się w przypadku reformingu semiregeneratywnego.

5.7 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesów koksowania

BAT 29. Aby ograniczyć emisje do powietrza z procesów produkcyjnych koksowania, w ramach BAT należy zastosować jedną z następujących technik lub ich kombinację:

Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Gromadzenie i recykling miazgi koksowego	Systematyczne gromadzenie i recykling miazgi koksowego wytworzonego w trakcie całego procesu koksowania (wiercenie, przenoszenie, kruszenie, chłodzenie itp.)	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Przenoszenie i składowanie koksu zgodne z BAT 3	Patrz BAT 3.	Technika ma ogólne zastosowanie.
iii. Wykorzystanie zamkniętego systemu wydmuchu	System zatrzymania w celu obniżenia ciśnienia w bębnach ciśnieniowych koksu.	Technika ma ogólne zastosowanie.
iv. Odzysk gazu (w tym odpowietrzanie przed otwarciem bębna i wyrównaniem ciśnienia z ciśnieniem atmosferycznym) jako składnik rafineryjnego paliwa gazowego (RFG)	Odpowietrzanie bębnow koksu do kompresora w celu odzysku jako rafineryjnego paliwa gazowego zamiast spalania w pochodni. W odniesieniu do procesu flexi-coking przed oczyszczeniem gazu z jednostki koksowania niezbędny jest etap konwersji (w celu konwersji siarczku karbonylu (COS) na H ₂ S).	W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.

BAT 30. Aby ograniczyć emisje NOX do powietrza z procesu kalcynowania surowego koksu, w ramach BAT należy stosować selektywną redukcję niekatalityczną (SNCR).

Opis: Patrz sekcja 5.20.2.

Możliwość zastosowania

Zastosowanie techniki SNCR (w szczególności w odniesieniu do czasu przebywania i przybliżonego zakresu temperatur) może być ograniczone w związku z specyfiką procesu kalcynowania.

BAT 31. Aby ograniczyć emisje SOX do powietrza z procesu kalcynowania surowego koksu, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Oczyszczanie metodą nieregeneracyjną	Oczyszczanie na mokro lub oczyszczanie wodą morską. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona w strefach z niedoborami wody oraz w przypadkach, w których nie można ponownie wykorzystać produktów ubocznych oczyszczania (w tym np. ścieki o wysokiej zawartości soli) ani ich odpowiednio unieszkodliwić. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Oczyszczanie metodą regeneracyjną	Stosowanie określonego odczynnika pochłaniającego SO _x (np. roztworu absorpcyjnego), który zasadniczo umożliwia odzysk siarki jako produktu ubocznego w trakcie cyklu regeneracyjnego, jeżeli wykorzystuje się odczynnik ponownie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania jest ograniczona do przypadków, w których zregenerowane produkty uboczne mogą zostać sprzedane. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona zarówno efektywnością odzysku występującej siarki, jak i dostępnością przestrzeni.

BAT 32. Aby ograniczyć emisje pyłu do powietrza z procesu kalcynowania surowego koksu, w ramach BAT należy stosować kombinację poniższych technik.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Elektrofiltr (ESP)	Patrz sekcja 5.20.1	W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni. W odniesieniu do produkcji grafitu i anod z kalcynowanego koksu możliwe zastosowanie może być ograniczone w związku z wysokim oporem właściwym cząstek koksu.
ii. Wielostopniowe odpylacze cyklonowe	Patrz sekcja 5.20.1	Technika ma ogólne zastosowanie.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.8..

Tabela 5.8: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z jednostki do kalcynowania surowego koksu.

Parametr	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
Pył	10 – 50 ⁽¹⁾ ⁽²⁾

⁽¹⁾ Niższą wartość graniczną zakresu można osiągnąć, stosując czteroetapowy ESP.
⁽²⁾ W przypadku gdy ESP nie ma zastosowania mogą wystąpić wartości do 150 mg/Nm³.

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

5.8 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu odsalania

BAT 33. Aby ograniczyć zużycie wody i emisje do wody z procesu odsalania, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Recykling wody i optymalizacja procesu odsalania	Zestaw dobrych praktyk odsalania mających na celu zwiększenie efektywności odsalania i ograniczenie zużycia wody do mycia np. wykorzystanie urządzeń mieszających o małej sile tnącej niskiego ciśnienia wody. Obejmuje to zarządzanie kluczowymi parametrami w zakresie mycia (np. dobre mieszanie) i etapów separacji (np. pH, gęstości, lepkość, potencjał pola elektrycznego do koalesencji).	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Wieloetapowe odsalanie	Wielostopniowe urządzenia do odsalania działają na zasadzie dodawania wody i odwodniania, przy czym jest to powtarzane na dwóch etapach lub większej ich liczbie w celu uzyskania lepszej efektywności oddzielania i w związku z tym ograniczenia korozji na dalszych procesach.	Technika ma zastosowanie do nowych jednostek.
iii. Dodatkowy etap oddzielania	Dodatkowo ulepszony proces oddzielania oleju i wody oraz zawiesiny i wody przeznaczony do obniżenia ładunku olejów odprowadzanego do oczyszczalni ścieków i zawracania go do procesu. Obejmuje to np. bęben osadnikowy, wykorzystanie regulatorów poziomu z optymalnym interfejsem.	Technika ma ogólne zastosowanie.

5.2 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do jednostek spalania energetycznego

BAT 34. Aby zapobiec emisjom NO_x do powietrza z jednostek spalania energetycznego lub ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Dobór lub oczyszczanie paliwa		
a) Stosowanie gazu w celu zastąpienia paliwa ciekłego	Na ogół gaz zawiera mniej azotu niż paliwo ciekłe, a jego spalanie prowadzi do niższego poziomu emisji NO _x . Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona względami związanymi z dostępnością paliw gazowych o niskiej zawartości siarki, na co może mieć wpływ polityka energetyczna danego państwa
b) Stosowanie rafineryjnego oleju opałowego (RFO) o niskiej zawartości azotu, np. poprzez dobór RFO lub uwodornienie rafineryjnego oleju	Dobór rafineryjnego oleju opałowego spośród możliwych źródeł stosowanych w jednostce sprzyja stosowaniu paliw ciekłych o niskiej zawartości azotu. Uwodornienie ma na celu obniżenie zawartości siarki, azotu i metali w paliwie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania jest ograniczona dostępnością paliw ciekłych o niskiej zawartości azotu, produkcją wodoru oraz możliwościami usuwania siarkowodoru (H ₂ S) (np. stosując roztwory amin i instalacje Clausa).
ii. Opalowanie w procesie spalania		
a) Spalanie etapowe: —stopniowanie powietrza, —stopniowanie paliwa	Patrz sekcja 5.20.2.	Stopniowanie paliwa w przypadku opalania paliwem mieszanym lub ciekłym może wymagać określonej konstrukcji palnika.
b) Optymalizacja spalania	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma ogólne zastosowanie.
c) Recyrkulacja gazów spalinowych	Patrz sekcja 5.20.2	Możliwość zastosowania poprzez wykorzystanie specjalnych palników wyposażonych w układ wewnętrznej recyrkulacji gazów spalinowych. Możliwość zastosowania może być ograniczona do przypadku, w którym jednostki z układem zewnętrznej
d) Wtrysk rozcieńczalnika	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma zasadniczo zastosowanie do turbin gazowych, w przypadku których dostępne są odpowiednie obojętne
e) Stosowanie palników z niską emisją NO _x	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma na ogół zastosowanie do nowych jednostek, biorąc pod uwagę ograniczenie wynikające z określonego rodzaju paliwa (np. w przypadku oleju ciężkiego). W odniesieniu do istniejących jednostek możliwość zastosowania może być ograniczona złożonością wynikającą z warunków w danym miejscu, np. projektu pieców, urządzeń znajdujących się w sąsiedztwie. W bardzo szczególnych przypadkach konieczne może być wprowadzenie istotnych modyfikacji. Możliwość zastosowania może być ograniczona w przypadku pieców

II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania może być ograniczona ze względu na wymogi dotyczące znacznej przestrzeni oraz optymalnego wtrysku reagentu.
ii. Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych jednostek. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania może być ograniczona wymogami dotyczącymi zakresu temperatur oraz czasem przebywania osiąganym w wyniku wtrysku reagentu.
iii. Utlenianie w niskich temperaturach	Patrz sekcja 5.20.2	Możliwość zastosowania może być ograniczona koniecznością zapewnienia dodatkowej zdolności oczyszczania oraz faktem, że należy odpowiednio rozwiązać problem wytwarzania ozonu i zarządzania ryzykiem z tym związanym. Możliwość zastosowania może być ograniczona koniecznością zapewnienia dodatkowego oczyszczania ścieków oraz wzajemnego powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska (np. emisje azotanu) oraz niedostatecznym dostępem do ciekłego tlenu (na potrzeby wytwarzania ozonu). W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
iv. Skojarzona technika SNO _x	Patrz sekcja 5.20.4	Technika ma zastosowanie wyłącznie do wysokich przepływów gazów spalinowych (np. > 800 000 Nm ³ /h) oraz w przypadkach, w których konieczna jest skojarzona redukcja NO _x i SO _x .

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.9, tabela 5.10 i tabela 5.11.

Tabela 5.9: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NOX do powietrza z turbiny gazowej

Parametr	Rodzaj wyposażenia	BAT-AEL ⁽¹⁾ (średnia miesięczna) mg/Nm ³ przy 15 % O ₂
OX wyrażone jako NO ₂	Turbina gazowa (w tym turbina gazowa o cyklu złożonym (CCGT)) oraz turbina w technologii bloku gazowo-parowego z zintegrowanym zgazowaniem paliwa (IGCC).	40 – 120 (turbina istniejąca)
		20 – 50 (nowa turbina) ⁽²⁾
(1) BAT-AEL odnosi się do łączonych emisji z turbiny gazowej i kotła regeneracyjnego z dodatkowym opalaniem, jeżeli występuje.		
(2) W przypadku paliwa z wysoką zawartością H ₂ (tj. powyżej 10 %) górna granica zakresu wynosi 75 mg/Nm ³ .		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

Tabela 5.10: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NOX do powietrza z jednostki spalania energetycznego opalanej gazem, z wyjątkiem turbin gazowych s

Parametr	Rodzaj spalania	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
NO _x wyrażone jako NO ₂	Opalanie gazem	30 – 150 w przypadku istniejącej jednostki ⁽¹⁾
		30 – 100 w przypadku nowej jednostki
⁽¹⁾ W przypadku istniejącej jednostki, w której wykorzystuje się wstępne podgrzewanie powietrza do wysokiej temperatury (tj. > 200 °C) lub paliwo gazowe o wysokiej zawartości H ₂ , przekraczającej 50 %, górna granica zakresu wartości BAT-AEL wynosi 200 mg/Nm ³ .		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

Tabela 5.11: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO_x do powietrza z jednostki energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych

Parametr	Rodzaj spalania	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
NO _x wyrażone jako NO ₂	Jednostka energetycznego spalania wielopaliwowego	30 – 300 w przypadku istniejącej jednostki ⁽¹⁾ ⁽²⁾
(1) Niższą wartość graniczną zakresu dla jednostek można osiągnąć, stosując techniki „końca rury”. (2) Górna wartość graniczna zakresu odnosi się do stosowania wysokiego udziału procentowego spalania oleju oraz w przypadkach, w których zastosowanie mają wyłącznie techniki podstawowe.		

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 35. Aby zapobiec emisjom pyłu i metali do powietrza z jednostek spalania energetycznego lub ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Dobór lub oczyszczanie paliwa		
a) Stosowanie gazu w celu zastąpienia paliwa ciekłego	Spalanie gazu zamiast paliwa ciekłego prowadzi do niższego poziomu emisji pyłu. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona względami związanymi z dostępnością paliw gazowych o niskiej zawartości siarki, takich jak gaz ziemny, na co może mieć wpływ polityka energetyczna danego państwa członkowskiego.
b) Stosowanie rafineryjnego oleju opałowego (RFO) o niskiej zawartości siarki, np. przez dobór RFO lub uwodornienie RFO	Dobór rafineryjnego oleju opałowego spośród możliwych źródeł stosowanych w jednostce sprzyja stosowaniu paliw ciekłych o niskiej zawartości siarki. Uwodornienie ma na celu obniżenie zawartości siarki, azotu i metali w paliwie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona dostępnością paliw ciekłych o niskiej zawartości siarki, produkcją wodoru oraz możliwościami usuwania siarkowodoru (H ₂ S) (np. stosując roztwory amin i instalacje Clausa).
ii. Zmiany w procesie spalania		
a) Optymalizacja spalania	Patrz sekcja 5.20.2	Technika ma zasadniczo zastosowanie do wszystkich rodzajów spalania.
b) Atomizacja paliwa ciekłego	Stosowanie wysokiego ciśnienia w celu ograniczenia wielkości kropli paliwa ciekłego. Najnowsze optymalne konstrukcje palników zasadniczo umożliwiają atomizację parową.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do opalania paliwem ciekłym.

II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Elektrofiltr (ESP)	Patrz sekcja 5.20.1	W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Filtr przepływu wstecznego trzeciego stopnia	Patrz sekcja 5.20.1	Technika ma ogólne zastosowanie.
iii. Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona w strefach z niedoborami wody oraz w przypadkach, w których nie można ponownie wykorzystać produktów ubocznych oczyszczania (w tym np. ścieki o wysokiej zawartości soli) ani ich odpowiednio unieszkodliwić. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
iv. Płuczki wirowe	Patrz sekcja 5.20.1	Technika ma zasadniczo zastosowanie.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.12.

Tabela 5.12: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji pyłu do powietrza z jednostki energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych

Parametr	Rodzaj spalania	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
Pył	Opalanie wielopaliwowe	5–50 w przypadku istniejącej jednostki ⁽¹⁾ ⁽²⁾
		5–25 w przypadku nowej jednostki o mocy < 50 MW

(1) Niższą wartość graniczną zakresu dla jednostek można osiągnąć, stosując techniki „końca rury”.

(2) Górna wartość graniczna zakresu odnosi się do stosowania wysokiego udziału procentowego spalania oleju oraz w przypadkach, w których zastosowanie mają wyłącznie techniki podstawowe.

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 36. Aby zapobiec emisjom SOX do powietrza z jednostek spalania energetycznego lub ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- I. Techniki podstawowe lub związane z procesem, których podstawę stanowi dobór lub oczyszczanie paliwa, takie jak:

Technika	Opis	Możliwość
i. Stosowanie gazu w celu zastąpienia paliwa ciekłego	Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona względami związanymi z dostępnością paliw gazowych o niskiej zawartości siarki, takich jak gaz ziemny, na co może mieć wpływ polityka energetyczna danego państwa członkowskiego.
ii. Oczyszczanie rafineryjnego paliwa gazowego	Stężenie końcowe H ₂ S w rafineryjnym paliwie gazowym zależy od parametru procesu oczyszczania, np. ciśnienia w procesie oczyszczania roztworami amin. Patrz sekcja 5.20.3	W przypadku gazu niskokalorycznego zawierającego siarczki karbonylu (COS), np. z jednostek koksowniczych, przed usunięciem H ₂ S konieczne może być zastosowanie konwertora.
iii. Stosowanie rafineryjnego oleju opałowego (RFO) o niskiej zawartości siarki, np. przez dobór RFO lub uwodornienie RFO	Dobór rafineryjnego oleju opałowego spośród możliwych źródeł stosowanych w jednostce sprzyja stosowaniu paliw ciekłych o niskiej zawartości siarki. Uwodornienie ma na celu obniżenie zawartości siarki, azotu i metali w paliwie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania jest ograniczona dostępnością paliw ciekłych o niskiej zawartości siarki, produkcją wodoru oraz możliwościami usuwania siarkowodoru (H ₂ S) (np. stosując roztwory amin i instalacje Clausa).

- II. Techniki wtórne lub techniki „końca rury”:

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Oczyszczanie metodą nieregeneracyjną	Oczyszczanie na mokro lub oczyszczanie wodą morską. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania może być ograniczona w strefach z niedoborami wody oraz w przypadkach, w których nie można ponownie wykorzystać produktów ubocznych oczyszczania (w tym np. ścieki o wysokiej zawartości soli) ani ich odpowiednio unieszkodliwić. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
ii. Oczyszczanie metodą regeneracyjną	Stosowanie określonego odczynnika pochłaniającego SO _x (np. roztworu absorpcyjnego), który zasadniczo umożliwia odzysk siarki jako produktu ubocznego w trakcie cyklu regeneracyjnego, jeżeli wykorzystuje się odczynnik ponownie. Patrz sekcja 5.20.3	Możliwość zastosowania jest ograniczona do przypadków, w których zregenerowane produkty uboczne mogą zostać sprzedane. Modernizacja istniejących jednostek może być ograniczona istniejącą zdolnością do odzyskiwania siarki. W przypadku istniejących jednostek możliwość zastosowania techniki może być ograniczona dostępnością przestrzeni.
iii. Skojarzona technika SNO _x	Patrz sekcja 5.20.4.	Technika ma zastosowanie wyłącznie do wysokiego przepływu gazów spalinowych (np. > 800 000 Nm ³ /h) oraz w przypadkach, w których konieczna jest skojarzona redukcja NO _x i SO _x .

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.13 i Tabela 5.14.

Tabela 5.13: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO₂ do powietrza z jednostki spalania energetycznego opalanej rafineryjnym paliwem gazowym (RFG), z wyjątkiem turbin gazowych

Parametr	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
SO ₂	5 – 35 ⁽¹⁾

(1) W przypadku szczególnej konfiguracji oczyszczania RFG w płucze wieżowej pod niskim ciśnieniem oraz w przypadku rafineryjnego paliwa gazowego o stosunku molowym H/C powyżej 5 górna wartość graniczna zakresu wartości BAT-AEL może wynieść nawet 45 mg/Nm³.

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

Tabela 5.14: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO₂ do powietrza z jednostek energetycznego spalania wielopaliwowego, z wyjątkiem turbin gazowych i stacjonarnych silników gazowych

Poniższy zakres wartości BAT-AEL odnosi się do średniej ważonej emisji z istniejących jednostek energetycznego spalania wielopaliwowego w rafinerii, z wyjątkiem turbin gazowych i stacjonarnych silników gazowych.

Parametr	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
SO ₂	35 – 600

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

BAT 37. Aby ograniczyć emisje tlenku węgla (CO) do powietrza z jednostek spalania energetycznego, w ramach BAT należy stosować kontrolę spalania.

Opis: Patrz sekcja 5.20.5

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.15.

Tabela 5.15: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji tlenku węgla do powietrza z jednostki spalania energetycznego

Parametr	BAT-AEL (średnia miesięczna) mg/Nm ³
Tlenek węgla, wyrażony jako CO	≤ 100

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

5.10 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu eteryfikacji

BAT 38. Aby ograniczyć emisje pochodzące z procesu eteryfikacji do powietrza, w ramach BAT należy zapewnić odpowiednie oczyszczanie gazów odlotowych powstających w procesie poprzez kierowanie ich do układu rafineryjnego paliwa gazowego.

BAT 39. Aby zapobiec zakłóceniom oczyszczania biologicznego, w ramach BAT należy stosować zbiorniki magazynowe oraz zapewnić stosowne zarządzanie planem produkcji danej jednostki, aby kontrolować zawartość toksycznych substancji (np. metanol, kwas mrówkowy, etery) rozpuszczonych w ściekach przed odprowadzaniem ścieków do oczyszczalni.

5.11 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu izomeryzacji

BAT 40. Aby ograniczyć emisje związków chlorowanych do powietrza, w ramach BAT należy zoptymalizować użycie chlorowanych związków organicznych wykorzystywanych do utrzymywania aktywności katalizatora, w przypadku gdy taki proces się odbywa lub należy stosować niechlorowane układy katalityczne.

5.12 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do rafinerii gazu ziemnego

BAT 41. Aby ograniczyć emisje dwutlenku siarki pochodzące z instalacji gazu ziemnego do powietrza, w ramach BAT należy stosować BAT 54.

BAT 42. Aby ograniczyć emisje tlenków azotu (NO_x) pochodzące z instalacji gazu ziemnego do powietrza, w ramach BAT należy stosować BAT 34.

BAT 43. Aby zapobiec emisjom rtęci, jeżeli występuje w surowym gazie ziemnym, w ramach BAT należy usunąć rtęć i odzyskać osady zawierające rtęć jako odpad przeznaczony do unieszkodliwienia.

5.13 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu destylacji

BAT 44. Aby zapobiec wytwarzaniu przepływu ścieków w wyniku procesu destylacji lub ograniczyć ich wytwarzanie, w ramach BAT należy stosować pompy próżniowe o pierścieniu cieczowym lub skraplacze powierzchniowe.

Możliwość zastosowania

Technika ta może nie mieć zastosowania w niektórych przypadkach modernizacji. W przypadku nowych jednostek może być wymagane zastosowanie pomp próżniowych, ewentualnie w połączeniu z ejektorami parowymi, aby osiągnąć wysoki poziom próżni (10 mm Hg). W przypadku awarii pompy próżniowej powinna być dostępna pompa zapasowa.

BAT 45.

Aby zapobiec zanieczyszczeniu wody w wyniku procesu destylacji lub ograniczyć takie zanieczyszczenie, w ramach BAT należy kierować kwaśną wodę do jednostki, w której odbywa się proces strippingu.

BAT 46.

Aby zapobiec emisjom z instalacji destylacji do powietrza lub ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy zapewnić odpowiednie oczyszczanie gazów odlotowych powstających w procesie, w szczególności nieskrapających się gazów odlotowych, poprzez usuwanie kwaśnych gazów przed dalszym użyciem.

Możliwość zastosowania

Technika ta ma zasadniczo zastosowanie do instalacji destylacji ropy naftowej i instalacji destylacji próżniowej. Może ona nie mieć zastosowania do wydzielonych rafinerii olejów smarowych i asfaltów z emisjami związków siarki na poziomie poniżej 1 t/dobę. W przypadku szczególnych konfiguracji rafinerii możliwość zastosowania może być ograniczona ze względu na konieczność zapewnienia np. przewodów rurowych o dużych średnicach, sprężarek lub dodatkowych możliwości oczyszczania roztworami amin.

1.14. Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesu oczyszczania produktów

BAT 47.

Aby ograniczyć emisje pochodzące z procesu oczyszczania produktów do powietrza, w ramach BAT należy zapewnić odpowiednie unieszkodliwianie gazów odlotowych, w szczególności zużytego złowonnego powietrza porafinacyjnego pochodzącego z jednostek słodzenia, kierując je do zniszczenia, np. przez spalanie.

Możliwość zastosowania

Technika ta ma zasadniczo zastosowanie do procesów oczyszczania produktów, w których strumienie gazów mogą być bezpiecznie przetwarzane i kierowane do urządzeń niszczących. Może ona nie mieć zastosowania do jednostek słodzenia ze względów bezpieczeństwa.

BAT 48.

Aby ograniczyć wytwarzanie odpadów i ścieków w przypadkach, w których wdrożony został proces oczyszczania produktów z wykorzystaniem sody kaustycznej, w ramach BAT należy stosować płuczki kaskadowe z roztworem sody kaustycznej oraz zapewnić całościowe zarządzanie użytą sodą kaustyczną, w tym recyklingiem po odpowiednim oczyszczeniu, np. przez stripping.

1.15. Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do procesów składowania i przenoszenia

BAT 49.

Aby ograniczyć emisje LZO do powietrza pochodzące ze składowania lotnych związków węglowodorów płynnych, w ramach BAT należy stosować zbiorniki magazynowe z pływającą pokrywą wyposażone w wysoko sprawne uszczelnienia lub zbiornik o nieruchomej pokrywie dachowej połączony z systemem odzyskiwania oparów.

Opis

Wysoko sprawne uszczelnienia to specjalne urządzenia służące do ograniczania wycieków oparów, takie jak udoskonalone uszczelnienia podstawowe oraz dodatkowe wielokrotne (podwójne lub potrójne) uszczelnienia (w zależności od emitowanej ilości).

Możliwość zastosowania

Możliwość zastosowania wysoko sprawnych uszczelnień może być ograniczona do modernizacji poprzez dodanie potrójnego uszczelnienia w istniejących zbiornikach.

BAT 50. Aby ograniczyć emisje LZO do powietrza pochodzące ze składowania lotnych związków węglowodorów płynnych, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Ręczne czyszczenie zbiorników ropy naftowej	Czyszczenie zbiornika ropy naftowej wykonują pracownicy wchodzący do wnętrza zbiornika i ręczne usuwający osady.	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Stosowanie systemu zamkniętego obiegu	Na potrzeby kontroli wewnętrznych zbiorniki opróżnia się okresowo, czyści oraz usuwa z nich wszelkie gazy. Takie czyszczenie obejmuje rozpuszczanie osadów na dnie zbiornika. Stosowanie systemów zamkniętego obiegu, które można połączyć z mobilnymi technikami redukcji „końca rury”, zapobiega emisjom LZO lub ogranicza takie emisje.	Możliwość zastosowania może być ograniczona ze względu na np. rodzaj pozostałości, konstrukcję dachu zbiornika lub materiały, z jakich wykonany jest zbiornik.

BAT 51. Aby zapobiec emisjom do gleby i wód podziemnych pochodzącym ze składowania lotnych związków węglowodorów płynnych lub aby ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania
i. Program konserwacji obejmujący monitorowanie, zapobieganie i kontrolowanie korozji	System zarządzania obejmujący wykrywanie nieszczelności i kontrole eksploatacyjne mające na celu zapobieganie przepelnianiu, kontrolę zasobów oraz oparte na ryzyku procedury kontrolne zbiorników przeprowadzane w pewnych odstępach czasowych, aby sprawdzić ich integralność, a także konserwację, której celem jest poprawa obudowy bezpieczeństwa zbiornika. Technika obejmuje również reakcję w ramach systemu na skutki wycieku, aby podjąć działania zanim wycieki przedostaną się do wód podziemnych. System należy w szczególności wzmacniać w okresach konserwacji.	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Zbiorniki o podwójnym dnie	Drugie nieprzepuszczalne dno, które stanowi środek ochronny przeciwko uwolnieniom z pierwszego materiału.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych zbiorników oraz po przeprowadzeniu remontu istniejących zbiorników ⁽¹⁾ .
iii. Nieprzepuszczalne membrany izolacyjne	Ciągła bariera uszczelniająca pod całą powierzchnią dna zbiornika.	Technika ma zasadniczo zastosowanie do nowych zbiorników oraz po przeprowadzeniu remontu istniejących zbiorników ⁽¹⁾ .
iv. Dostateczne zabezpieczające obwałowanie terenu ze zbiornikami	Obwałowanie terenu ze zbiornikami ma na celu zatrzymywanie dużych wycieków potencjalnie spowodowanych pęknięciem powłoki lub przepelnieniem (z uwagi na zarówno środowisko, jak i bezpieczeństwo). Rozmiary i powiązane przepisy budowlane są zasadniczo określone przepisami lokalnymi.	Technika ma ogólne zastosowanie.
⁽¹⁾ Techniki ii. oraz iii. mogą nie mieć zasadniczo zastosowania w przypadkach, w których zbiorniki przeznaczone są do przechowywania produktów wymagających ogrzewania przy przenoszeniu cieczy (np. asfalt), a także w przypadkach, w których nie istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia nieszczelności ze względu na utwardzenie.		

BAT 52. Aby zapobiec emisjom LZO do powietrza powstającym podczas operacji załadunku i rozładunku lotnych związków węglowodorów płynnych lub aby ograniczyć takie emisje, w ramach BAT należy stosować jedną z poniższych technik lub ich kombinację w celu osiągnięcia wskaźnika odzysku na poziomie co najmniej 95 %.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania ⁽¹⁾
Odzyskiwanie oparów poprzez: i. kondensację; ii. absorpcję; iii. adsorpcję; iv. separację na membranie; v. systemy hybrydowe.	Patrz sekcja 5.20.6	Technika ma zasadniczo zastosowanie do operacji załadunku/rozładunku, w przypadku których roczna przepustowość wynosi > 5 000 m ³ /rok. Technika nie ma zastosowania do operacji załadunku/rozładunku w przypadku statków morskich, których roczny przerób wynosi < 1 milion m ³ /rok.
⁽¹⁾ Urządzenie do odzysku oparów można zastąpić urządzeniem do eliminacji oparów (np. przez spalanie), jeżeli odzysk oparów nie jest bezpieczny lub jeżeli jest to technicznie niemożliwe z uwagi na objętość oparów powrotnych.		

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.16.

Tabela 5.16: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji niemetanowych LZO i benzenu do powietrza pochodzące z operacji załadunku i rozładunku łatwo parujących związków węglowodorów płynnych

Parametr	BAT-AEL (średnia godzinna) ⁽¹⁾
NMVOC	0.15 – 10 g/Nm ³ ⁽²⁾ ⁽³⁾
Benzen ⁽³⁾	<1 mg/Nm ³

(1) Wartości godzinowe przy ciągłej pracy wyrażone i zmierzone zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 94/63/WE (Dz.U. L 365 z 31.12.1994, s. 24).

(2) Niższe wartości można osiągnąć dzięki zastosowaniu dwuetapowych systemów hybrydowych. Wyższe wartości można osiągnąć stosując absorpcję jednoetapową lub system membranowy.

(3) Monitorowanie benzenu może nie być konieczne, w przypadku gdy poziom emisji NMLZO osiąga niższe wartości zakresu

6 NOWE TECHNIKI

Przez nowe techniki rozumie się innowacyjne techniki, które nie zostały jeszcze wdrożone w żadnym sektorze przemysłowym na skalę komercyjną. Rozdział opisuje techniki, które mogą pojawić się w najbliższej przyszłości i mieć zastosowanie do sektora rafineryjnego.

6.1 Przegląd operacji rafineryjnych

Branża rafineryjna przez cały okres istnienia stale opracowywała nowe i doskonaliła istniejące procesy w odpowiedzi na zmiany w jakości wsadu, specyfikacjach produktów, wycofanie i wprowadzanie nowych produktów oraz wymogi ekonomiczne i środowiskowe. W ostatnich latach zaobserwowano spowolnienie rozwoju, wynikające z następujących przyczyn.

- Duże spółki z sektora ropy naftowej dokonują cięć w budżetach B&R i coraz częściej korzystają z produktów stron trzecich w zakresie technologii rafineryjnych i procesów katalitycznych. Strony trzecie opracowują techniki pozwalające na uzyskanie dochodu z licencji lub sprzedaży katalizatorów. Wyniki są opisywane w literaturze technicznej (Hydrocarbon Processing, Chemical Engineering Progress, Oil and Gas Journal, Erdöl, Gas und Kohle, Petroleum Technology Review) oraz podczas seminariów i konferencji (World Petroleum Congress, WEFA, Hart's Fuel Conference, European Refining Technology Conference, oraz specjalistyczne spotkania NPRA i API) propagujących te techniki.
- Nowości technologiczne koncentrują się na optymalizacji bieżących systemów w celu zwiększenia wydajności (np. bardziej selektywne katalizatory i rozpuszczalniki), wyższej efektywności energetycznej (np. doskonalenie konstrukcji reaktora i integracji ciepła) i krótszych okresów przestoju (np. spłukiwanie zanieczyszczeń, automatyczne systemy czyszczenia), a nie na nowych procesach..
- Obecne techniki konwersji, separacji, oczyszczania i ochrony środowiska wydają się w sposób adekwatny spełniać potrzeby produktów i ich specyfikacji na nadchodzącą dekadę, a także spełniać restrykcyjne wymogi regulacyjne.

Proces modernizacji sektora rafineryjnego, polegający na wdrażaniu technik spełniających specyfikacje dla nowych produktów, będzie kontynuowany, podobnie jak proces racjonalizacji. Niskie marże zmuszają rafinerie do poszukiwania oszczędności kosztowych.

6.2 Alkilacja

6.2.1 Alkilacja parafin

Jak opisano w Rozdziale 2, istnieją cztery metody alkilacji z udziałem:

- kwasu siarkowego;
- kwasu fluorowodorowego;
- kwasu stałego;
- cieczy jonowych.

6.2.1.1 Proces z udziałem kwasu siarkowego

Jest to najczęściej stosowany proces alkilacji, ale niewykazujący znacznych udoskonaleń w ostatnich latach.

6.2.1.2 Proces z udziałem kwasu fluorowodorowego

W alkilacji HF dokonał się znaczny postęp mający na celu redukcję problemów stanowiących zagrożenie dla środowiska (patrz Rozdział 2).

6.2.1.3 Technologia kwasu stałego

W ostatnich latach zaobserwowano znaczne osiągnięcia w poniższych procesach. Na obecną chwilę są one dostępne komercyjnie.

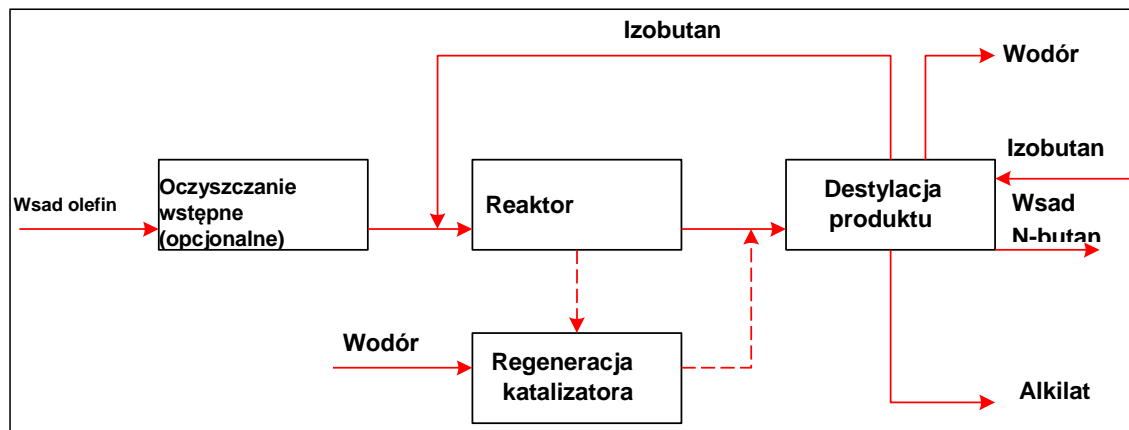
- W procesie Alkyclean (Lummus/Albemarle), reaktory przeprowadzają jednocześnie łagodną regenerację fazy ciekłej. Reaktor przechodzi okresowo oczyszczanie fazą parową H_2 w wyższej temperaturze. W procesie nie powstają oleje rozpuszczalne w kwasach.
- UOP Alkylene jest oparty o zwiększanie gęstości centrów kwasowych i uzyskanie wysokiego stopnia reaktywacji. Zanieczyszczenia wsadu nie wymagają oczyszczania. Podpisano jeden kontrakt w Azerbejdżanie.
- Exelus Exsact oparto o utrzymanie stabilności katalizatora przez 24 godziny, z okresową reaktywacją.
- Inne inicjatywy są w trakcie opracowywania. Niektóre z nich wprowadzono na rynek (np. Fixed Bed (złóże stałe) lub katalizatory w postaci superkwasu w złożu stałym opracowane przez by Haldor Topsoe; kwas Chevron Isoalky, Eurofuel Lurgi.).

W procesie z udziałem kwasu stałego AlkyClean, reaktory pracują w fazie ciekłej w temperaturze 50 – 90 °C i ciśnieniu ok. 21 barg. Proces nie wymaga chłodzenia. Ogólny mechanizm procesu (patrz Rys. 6.1 i Rys. 6.2) jest podobny do procesu alkilacji ciekłym HF i H_2SO_4 . Główną różnicą jest stosowanie kwasu stałego niezawierającego związków lotnych. Izobutan jest recyklowany w reaktorach ze stałym złożem katalizatora. Olefiny są wstrzykiwane w sposób zapewniających ich dokładne rozproszenie, tak aby utrzymać ich stężenie na niskim poziomie. Nie stosuje się kwasu żrącego lub trującego (w postaci ciekłej). Okres eksploatacji złoża stałego wynosi kilkanaście lat, dlatego też zużycie katalizatora jest niskie w porównaniu z technologiami ciekłymi. Ponadto, nie powstają oleje odpadowe rozpuszczalne w kwasach. Nie jest potrzebne oczyszczanie w dole w celu usunięcia śladowych ilości kwasów ciekłych lub związków halogenowych z produktu. Produkty nie zawierają azotu, siarki (H_2SO_4) lub halogenów (HF)..

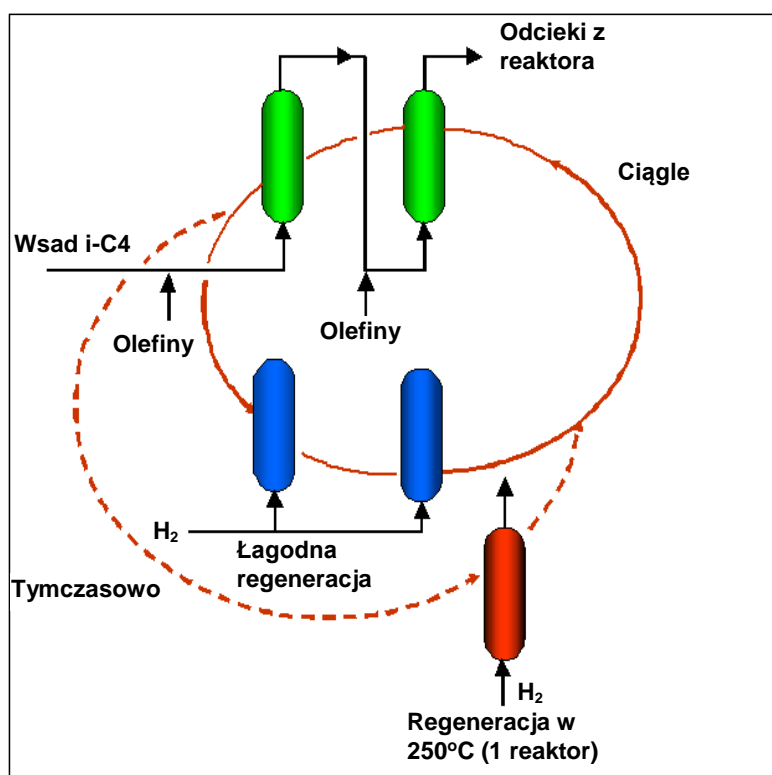
Ogólna konwersja olefin wynosi prawie 100%. Ilość i jakość produktu są podobne do procesów z kwasem ciekłym. Regenerację katalizatora przeprowadza się stale przez cykliczne przestawianie

z dodawania olefin na dodawanie niewielkiej ilości rozpuszczonego wodoru bez zmiany ustawień reaktora.

W zależności od natężenia działania, ogólna konwersja olefin po pewnym czasie wynosi nieco poniżej 99 – 99.5 %. W celu uzyskania pełnej aktywności i selektywności katalizatora stosuje się regenerację w umiarkowanej temperaturze (ok. 250 °C) z gazem wodorowym.



Rys. 6.1: Uproszczony schemat blokowy procesu alkilacji kwasem stałym AlkyClean



Rys. 6.2: Uproszczony schemat reakcji/regeneracji w procesie alkilacji kwasem stałym AlkyClean

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Główną korzyścią procesu alkilacji kwasem stałym jest brak zapotrzebowania na kwasy ciekłe. W konsekwencji, zużycie katalizatorów jest najniższe we wszystkich procesach. Regeneracja katalizatora *in situ* za pomocą wodoru prowadzi do powstania gazu, który można wykorzystywać w innych procesach rafineryjnych, ponieważ nie zawiera on kwasów lub halogenów. Spalanie gazu w pochodni nie jest wymagane. W jednostkach neutralizacji kwasu nie powstają ścieki lub osady.

Ponadto, brak kwasów ciekłych lub halogenów oznacza brak konieczności oczyszczania lub utylizacji kwasów. W jednostce alkilacji kwasem stałym nie powstają oleje rozpuszczalne w kwasach.

Proces alkilacji nie jest prowadzony w środowisku korozyjnym lub erozyjnym. Proces charakteryzuje się wysoką skutecznością. Koszty utrzymania są o wiele niższe w porównaniu z HF i procesem siarkowym. Zmniejsza to możliwość przypadkowych emisji węglowodorów (i kwasów w przypadku HF i H_2SO_4).

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Emisja gazów odlotowych

Gaz odlotowy z regeneracji może być wykorzystywany jako źródło rozcieńzonego wodoru lub w systemie RFG. Emisje rozproszone zawierają wyłącznie węglowodory, bez kwasów lub związków kwasowych. Ponadto, ponieważ w procesie nie powstaje środowisko korozyjne, koszty utrzymania i napraw będą prawdopodobnie niższe. Prowadzi to do niższych ogólnych emisji rozproszonych węglowodorów w porównaniu z technologiami kwasu ciekłego

Zrzut ścieków ciekłych

Brak.

Utylizacja odpadów

Brak produkcji smoły. Po wielu latach użytkowania, jedynymi odpadami stałymi są zużyte katalizatory. Katalizator jest katalizatorem ze złożem stałym, zawierającym zeolit, glin i niskie stężenia metali szlachetnych. Skutkiem tego, jest on względnie nieszkodliwy i łatwo transportowalny poza rafinerię do odzysku metali szlachetnych. Są one ponownie wykorzystywane, a substancje stałe recyklowane do przemysłu budowlanego. Ilość zużytego katalizatora w procesie alkilacji kwasem stałym AlkyClean jest ok. 100-krotnie niższa niż w przypadku alkilacji HF i 1000-krotnie niższa niż przy alkilacji siarkowej.

Dane operacyjne

Brak kwasów ciekłych lub halogenów przekłada się na brak korozji. W oparciu o instalację pokazową, koszty utrzymania sprzętu są o wiele niższe, niż w przypadku procesów z kwasem ciekłym.

Stosowanie specjalnych środków ostrożności nie jest wymagane, innych niż te stosowane w jednostkach rafineryjnych przetwarzających węglowodory.

Brak potrzeby instalacji kosztowych systemów (zrzutu kwasów i natryskiwania wodą) oraz redukcji ciśnienia oparów, takich jak te wymagane dla jednostek HF. W porównaniu do jednostek H_2SO_4 , zużycie katalizatora jest niższe i nie wymaga dużych dziennych transportów zużytych i zregenerowanych kwasów do zewnętrznych zakładów regeneracji.

Zastosowanie

Instalacja tradycyjnych jednostek HF lub H_2SO_4 z procesem kwasu stałego jest niemożliwe. AlkyClean wykorzystuje reaktor obrotowy, umożliwiający wymianę katalizatora w strumieniu i, co za tym idzie, dostosowanie przeglądów do harmonogramu rafinerii. W przypadku napraw obejmujących jeden z reaktorów, jednostka funkcjonuje korzystając z pozostałych. Ponadto, należy zauważyć, że częsta rotacja procesami w reaktorach (reakcja/regeneracja) może prowadzić do powstania dodatkowych kosztów, większej złożoności i niższej niezawodności.

Ekonomika

W przypadku alkilacji kwasem stałym, koszty mediów i substancji chemicznych będą wyższe, niż zaportalowano dla alkilacji HF, ale niższe niż te dla procesu H_2SO_4 , ponieważ proces AlkyClean charakteryzuje się niższym zużyciem katalizatora. Tabela 6.1 przedstawia dane z oceny projektu w USA z roku 2008. Patrz także Sekcja 4.2.1 i 4.2.2.

Tabela 6.1: Koszty mediów i substancji chemiczne trzech procesów alkilacji

Wartości na tonę wyprodukowanego alkilatu	Kwas siarkowy	Kwas fluorowodorowy	Kwas stały
Media			
Elektryczność (USD 0,06/kWh)	7,7	1,20 – 3,90	8,02
Paliwo (USD 0,006/MJ)	Brak	5,7 – 17,06	Brak
Para (USD 0,014/kg)	11,71	1,41 – 14,11	14,50
Woda chłodząca (USD 0,026/m ³)	1,90	1,64	0,02
Woda przemysłowa	nieznaczące	nieznaczące	nieznaczące
Substancje chemiczne			
Świeży kwas (kg)	25,74 – 39,6 ⁽²⁾	1,64	13,48 ⁽¹⁾
Sód kaustyczny (USD 0,55/kg)	0,23	0,31	Vrak
Razem	47,28 – 61,14	24,6 – 25,96	36,02
(1) W oparciu o ceny z roku 2008 i uwolnienie Pt 5 %.			
(2) W oparciu o cenę kwasu siarkowego równą USD 330/t.			

Ogólne koszty inwestycyjne i operacyjne dla nowej jednostki alkilacji są z założenia znacznie niższe, jeżeli zamiast jednostki HF wybierzemy proces z kwasem stałym, z powodu znacznych oszczędności na wymaganych urządzeniach bezpieczeństwa (np. systemie wykrywania wycieków, systemach natrysku wodą, urządzeniach do zrzutu kwasów) oraz procedur zarządzania bezpieczeństwem, a także sprzętem wdrażanym w jednostkach HF.

Podstawa wdrożenia

Produkcja wysokiej jakości składnika mieszanki benzynowej o wysokiej liczbie oktanowej oraz niskiej zawartości siarki, azotu, benzenu i związków aromatycznych, dzięki wykorzystaniu czystej technologii kwasu stałego zastępującej korozyjny i trujących kwas ciekły. Technika ta prowadzi do istotnej redukcji oddziaływania na środowisko i ryzyka dla pracowników rafinerii i otoczenia. Technika ta uzyskała w roku 2010 nagrodę „Affordable Green Chemistry Award” przyznaną przez American Chemical Society.

Przykładowe zakłady

Brak pełnowymiarowych jednostek komercyjnych. Technologię wdrożono po ponad 10 latach intensywnych badań na skalę laboratoryjną i w zakładach pilotażowych. W tym okresie, Albemarle rozpoczęła realizację projektu we współpracy z przedsiębiorstwem inżynierskim Lummus Technology sprawdzającego i usprawniającego technologię z perspektywy inżynierskiej.

Po okresie B&R, rozpoczęto produkcję katalizatora na skalę zakładu, aby wykazać, że produkcja komercyjna jest możliwa. Projekt doprowadził do powstania wysokowydajnego katalizatora stosowanego w pokazowej jednostce alkilacji AlkyClean w rafinerii Neste Oil w Porvoo (Finlandia).

Literatura źródłowa

[52, Van Broekoven i wsp. 2008], [53, Van Rooijen i wsp. 2009].

6.2.1.4 Ciecze jonowe (IL)

Alkilacja jonowa jest procesem alkilacji izobutanem. Proces wykorzystuje ciecze jonowe (IL) w charakterze homogenicznego katalizatora do reakcji alkilacji w temperaturach otoczenia i umiarkowanych ciśnieniach. IL to jonowe, solopodobne materiały skraplające się poniżej 100 °C. IL były w przeszłości stosowane jako rozpuszczalniki i katalizatory homogeniczne z powodu na niskie ciśnienie oparów, dobrą rozpuszczalność w związkach organicznych i nieorganicznych oraz możliwość recyklingu do ponownego użycia. Kwasowy glinian chloru (III) jest wykorzystywany jako katalizator homogeniczny do alkilacji izobutanem. Jego użycie eliminuje ograniczenia w dystrybucji spotykane w systemach z kwasem stałym. Alkilowana benzyna łatwiej oddziela się od cieczy jonowej.

Związki czynne w alkilowanej benzynie to izo-octan lub trimetylopentany (TMP). Pomimo to, ilość i selektywność TMP w konwencjonalnych IL są niskie, co wymaga dostosowania kwasowości IL przez zmienienie frakcji molowej chlorku glinu (AlCl_3) w IL lub dodania kwasu solnego (HCl). Badanie wykazało, że dodanie WWA i chlorków metalu do kompleksu chlorku glinu zwiększa selektywność TMP.

Zakład pilotażowy funkcjonuje w Chinach (instalacja w istniejącej jednostce kwasu siarkowego o przepustowości 65 000 t/r).

Źródło: [88, Oil & Gas Journal, ZC i wsp. 2006]

6.2.2 Alkilacja redukująca zawartość benzenu w benzynie

Patrz Sekcja 6.14 dotycząca oczyszczania produktów.

6.3 Produkcja oleju bazowego

Nową technologią jest stosowanie membran do odzysku rozpuszczalnika w procesach ekstrakcji rozpuszczalnika/odparafinowania. Podstawą wdrożenia jest obniżenie zużycia energii. [202, Dekkers 2000]

6.4 Kraking katalityczny

Obiecujące badania w zakresie zwiększania efektywności środowiskowej jednostek krakingu katalitycznego obejmują:

- Możliwość przetwarzania cięższego wsadu, zawierającego więcej zanieczyszczeń (deaktywatory katalizatora), np. wanadu i niklu oraz o wyższej liczbie Conradsona (CCR). Uzyskano następujące wyniki: kontynuacja produkcji bardziej aktywnych katalizatorów i bardziej wydajnej (np. dwustopniowej) regeneracji katalizatorów. Podstawą wdrożenia to redukcja pozostałości (tj. modernizacja) i wyższa wydajność rafinerii (np. eliminacja jednostek wysokopróżniowych). [202, Dekkers 2000].
- Lepsza separacja katalizatora dzięki magnezom (Kellogg Tech). [191, UBA Austria 1998]

6.5 Reforming katalityczny

Obecnie stosowana praktyka używania coraz efektywniejszych katalizatorów (dostarczanych przez producentów katalizatorów) będą najprawdopodobniej kontynuowane. [202, Dekkers 2000]

6.6 Koksowanie

Całkowite zgazowywanie koksu jest uznawane za kluczową technologię głębokiego odsiarczania i produkcji wodoru. W tym procesie ropę można rafinować bez wytwarzania ciężkich pozostałości olejowych.

Zainteresowanie (publikacje badań i inne) i inwestycje w potencjalne wykorzystanie koksu w rafineriach do celów energetycznych jest coraz większe. Technologie IGCC i kotłów CFB są stale rozwijane, optymalizowane i stosowane z użyciem koksu.

6.7 System energetyczny

Niektóre obiecujące linie badań mających na celu zwiększenie efektywności środowiskowej systemów energetycznych to techniki redukcji CO₂ (dodatkowe informacje w Sekcji 6.15, Oczyszczanie gazu odlotowego). Kolejną jest integracja ciepła. Poszukiwanie usprawnień energetycznych trwa. Największy nacisk kładzie się na efektywną kogenerację i bardziej kompleksową integrację ciepła.

6.8 Eteryfikacja

Reakcje konwersji metanolu na benzynę (MTG) odwadniają metanol i przekształcają dostępny węgiel i wodór w różne węglowodory.

Katalizator MTG 'Shape-Selective' ogranicza reakcję syntezy do 10 węgli, co pozwala na uzyskanie benzyny bezsiarkowej o standardowej badawczej liczbie oktanowej (RON) 92.

Pierwszą instalacją MTG (14 500 baryłek dziennie) przekształcającą gaz ziemny na benzynę uruchomiono w Plymouth (Nowa Zelandia) w latach 1985 - 1997.

Zakład MTG drugiej generacji uruchomiono w Chinach (prowincja Szanksi).

Źródło: [114, ExxonMobil Research and Engineering 2013]

6.9 Produkcja wodoru

Wybrane obiecujące linie badań w zakresie technologii produkcji wodoru to:

- Proces hydrocarb, w którym olej reszkowy jest krakowany na węgiel i wodór. Proces ten można traktować jako wewnętrzne źródło gazu ziemnego w rafinerii. W procesie powstaje węgiel, wodór i metanol. Dla rafinerii o przepustowości 4,98 Mt/r obliczono, że może on zwiększyć całkowitą produkcję benzyny o 40%, tj. do 1 150 m³/d metanolu i 795 m³/d osadu C/H₂O [78, Steinberg i wsp. 1992].
- Piroliza metanu, korzystniejsza od rozkładu termicznego gazu ziemnego i bezpośredniej produkcji wodoru, chelatująca węgiel lub wykorzystująca go do innych celów. W procesie zostaje całkowicie wyeliminowana produkcja CO₂ [78, Steinberg i wsp. 1992], [213, Steinberg 2000].

Niektóre usprawnienia procesu oczyszczania wodoru pozwalają na obniżenie kosztów przez użycie nowych technik, np. ustrukturyzowanych złóż absorpcyjnych i zintegrowanych zaworów obrotowych. Proces szybkiej adsorpcji zmiennociśnieniowej (RCPSA) umożliwia:

- zmniejszenie kosztów budowy (30 % do 50 %) w porównaniu do PSA i niższe koszty eksploatacji;
- mniejsze wymogi przestrzenne – 1/4 PSA.

Źródło: [281, Exxon Mobil Research and Engineering 2010]

6.10 Procesy, w których zużywany jest wodór

Obiecujące linie badań w zakresie zwiększania efektywności środowiskowej systemów energetycznych to:

- Uwodornianie pozostałości i hydrokonwersja (np. technologia złoża osadowego). Procesy te realizowano wyłącznie w skali półkomercyjnej. Na chwilę obecną, nie funkcjonują żadne jednostki komercyjne.
- Techniki głębokiego odsiarczania benzyny o niższym zużyciu są w stadium badań i rozwoju. Brak dostępnych parametrów.

Należy też zauważyć, że odsiarczanie bunkrowego oleju paliwowego jest kolejnym wyzwaniem technicznym mogącym prowadzić do powstania nowych technik lub znacznych usprawnień obecnych.

Głębokie odsiarczanie benzyny i oleju gazowego

Procesy te zyskały na znaczeniu w ostatnich latach. Wiele nowo powstałych usprawnień, procesów optymalizacji i innowacji wkracza obecnie w fazę komercjalizacji.

- W standardowym procesie HDS działającym obecnie w bardziej restrykcyjnych warunkach stosuje się wiele katalizatorów nowej generacji – bardziej aktywnych i selektywnych. Ma to bezpośredni wpływ na ogólną wydajność procesu.
- Nowe procesy wykorzystują mniej technologii zużywających wodór. Obiecujące wyniki uzyskuje się z adsorpcji reaktywnej w wysokich temperaturach z tlenkami metali lub adsorpcją tlenkiem glinu. Nowymi technikami do rozważenia jest też ekstrakcja selektywna lub adsorpcja polarna (proces Irvada).

Techniki odsiarczania niewykorzystujące wodoru

Najbardziej obiecującą techniką w tej grupie jest odsiarczanie oksydacyjne (patrz Sekcja 2.13), wymagające jednak dalszych prac projektowych.

Poniżej przedstawiono wybrane nowe techniki:

- alkilacja olefin siarką tiofenową (proces OATS BP) ;
- membrana polimerowa (technika S-Brane Grace);
- ekstrakcja sodą kaustyczną (proces Exomer Exxon);
- odsiarczanie biochemiczne (Energy biosystems);
- adsorpcja selektywna (Penn State SARS).

Źródło: 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulphur diesel (ULSD) production'. [80, Stanislaus i wsp.2010]

Odsiarczanie selektywne wsadu do jednostek głównych

Oczyszczanie strumienia wychodzącego z jednostek destylacji pierwotnej staje się bardziej powszechne. Oczyszczanie wsadu przed dalszym wykorzystaniem w procesie rafineryjnym obejmuje przykładowo:

- redukcję pozostałości olefinowych C₃ lub C₄ z FCC: selektywna hydrogenacja alkin i diolefin przed dalszym wykorzystaniem w procesie alkilacji lub oligomeryzacji; benzyna ciężka z krakingu lekkiego, koksowanie: hydrogenacja selektywna diolefin i olefin przed dalszym wykorzystaniem w procesie reformingu katalitycznego;
- oczyszczanie wsadu w celu otrzymania produktów zgodnych ze specyfikacją, np. benzyny po krakingu parowym; selektywna hydrogenacja dienów jest obowiązkowa do ustabilizowania benzyny bez obniżenia liczby oktanowej;

- oczyszczanie wsadu w celu otrzymania pośrednich produktów petrochemicznych, np. pozostałości olefinowych C2 z krakingu parowego; selektywna hydrogenacja acetyleny w celu uzyskania etylenu zgodnego ze specyfikacją bez strat ilościowych.

6.11 Hydrokraking

Oczyszczanie wsadu cięższego wymaga optymalnych rozwiązań technicznych obejmujących katalizatory i mechanizm przepływu. Uwodornianie jest wykonywane przed krakingiem.

- Konwersję jednokrotnego przepływu (85 – 90 %) wykonuje się przy minimalnych kosztach inwestycyjnych. Produktem są destylaty średnie i duża ilość pozostałości.
- Jednostopniowa pełna konwersja wymaga nieco wyższych inwestycji, ale pozwala na uzyskanie wyższej jakości produktu oraz selektywności destylatów średnich.
- Dwustopniowa pełna konwersja wymaga najwyższych kosztów inwestycyjnych. W tym procesie powstają produkty o najwyższej jakości i najlepszej proporcji oleju napędowego/kerosenu (IFP i UOP).

6.12 Izomeryzacja

Hydroizomeryzacja katalityczna długich łańcuchów parafinowych w celu produkcji biopaliw

Technika ta wykorzystuje selektywność zeolitów do konwersji n-parafin.

	Zaawansowane biopaliwa			Tradycyjne biopaliwa
	Podstawowe i B&R	Demonstracyjne	Wstępne komercyjne	Komercyjne
Bioetanol	Etanol celulozowy			Etanol z cukru i skrobi
Biopaliwa dieslowskie	Biodiesel z glonów; Węglowodory cukrowe	BtL ¹ - diesel ze zgazowywania + FT ²	Uwodorniony olej roślinny	Biodiesel (transestryfikacja)
Inne paliwa i dodatki	Nowe paliwa (np. furanowe)	Biotubanol; DME ³ ; paliwa pirolityczne	Metanol	
Biometan	Rin-Sc ⁴			Biogaz (rozkład beztlenowy)
Wodór	Inne nowe techniki	Zgazowanie z reformingiem	Biogaz - reforming	

Biopaliwa ciekłe
 Biopaliwa gazowe

1. Biomasa do cieczy 2. Fischer-Tropsch 3. Dimetyloeter 4. Biogaz syntetyczny

Źródło: [97, IEA 2011]

Rys. 6.3: Status głównych technologii biopaliw

Biopaliwa powstają głównie ze wsadu zawierającego trójglicerydy (oleje roślinne, zużyte oleje spożywcze, tłuszcze zwierzęce, itp.) w drodze heterogenicznej hydrogenacji katalitycznej w jednym lub kilku etapach. Zawierają głównie normalne parafiny, niepożądane z uwagi np. na temperaturę zamarzania – przedział dla n-parafin C16 – C18 wynosi +18 °C i +28 °C. Z tego powodu, strukturę chemiczną n-parafin należy przekształcić do izoparafin o niższych temperaturach zamarzania i wysokiej liczbie cetanowej.

Odparafinowanie izomeryzacyjne (Mobil MIDW) jest stosowane do różnych strumieni (odparafinowanie odnawialnego oleju napędowego), i oparty o selektywność katalizatora, obecność zeolitu i metali z dehydrogenacji/hydrogenacji. W procesie długie łańcuchy parafinowe są konwertowane na izoparafiny.

Proces zapewnia płynność paliw w niskich temperaturach. Technika ta funkcjonuje obecnie w ośmiu jednostkach.

6.13 Destylacja pierwotna

Wśród nowych technik mających na celu redukcję zużycia energii w drodze destylacji pierwotnej w rafineriach należy wyróżnić technikę z kolumną o ścianach dzielonych (DWC).

Kolumna o ścianach dzielonych

DWC jest kolumną destylacyjną o pionowej ścianie działowej sekcji centralnej.

- Kolumna może zawierać tacki lub uszczelki dławicowe.
- Komora wsadowa obu przegród pełni funkcję jednostki wstępnego frakcjonowania, a produktowa jako główna kolumna.
- W przypadku znacznego podziału, DWC można użyć do produkcji trzech czystych produktów z jednej kolumny.
- DWC przetwarza powyżej 3 komponentów.

DWC redukuje koszty inwestycyjne i energii o ok. 30% w porównaniu do tradycyjnego systemu dwukolumnowego.

6.14 Obróbka produktów

Bioodsiarczanie oleju gazowego i ropy naftowej: w fazie badań [202, Dekkers 2000]

Benzyna po reformingu odpowiada za 70 – 85 % benzenu obecnego w puli benzyny (US EPA).

Technologie obróbki wstępnej separujące prekursorzy benzenu od wsadu do jednostki reformingu przechodzą obecnie pewne trudności: np. niższa produkcja oktanu i wodoru oraz problemy z zachowaniem zgodności ze specyfikacjami dla benzenu. Usuwanie prekursorów benzenu z wadu praktycznie eliminuje (0,3% w/w) benzen w reformacie. Stosowanie deheksanizera z kolumną boczną umożliwi zachowanie niezmiennego składu w górze procesu.

Technologie obróbki poprocesowej:

- Saturacja benzenu, konwertująca benzen na cykloheksan, czasami połączona z izomeryzacją w celu zwiększenia liczby oktanowej. Niektóre wady technologii saturacji obejmują: zużycie wodoru, obniżenie liczby oktanowej i konwersję benzenu na poziomie niewystarczającym do uzyskania wymaganych wartości.
- Ekstrakcja benzenu. Zmniejszenie ilości benzyny, konieczność stosowania zastrzeżonych (firmowych) rozpuszczalników wymagających dużej ilości ciepła, konieczność instalacji zbiorników magazynujących oraz dostępność rynku na wyekstrahowany benzen to główne wady technologii ekstrakcji. Technologia kosztowna.
- Alkilacja benzenu, często zwiększa liczbę oktanową i ilość benzyny, a technologia ta jest uznawana za pionierską. Jest to jedyna opcja redukcji benzenu zwiększająca ilość benzyny i niewymagająca zużycia H₂.

6.15 Oczyszczanie gazu odlotowego

Niektóre nowe techniki to:

- Biologiczne usuwanie H₂S [4, Hydrocarbon Processing 1998];
- techniki redukcji PM poprzez nowe techniki, w tym filtry ceramiczne (np. NGK, Japonia) oraz obrotowy separator PM (Lebon i Gimbrair, Holandia);
- Techniki redukcji CO₂.

Nowe techniki umożliwiające wychwytywanie i składowanie dwutlenku węgla (CCS)

Produkcja energii oraz inne zastosowania energii z paliw kopalnych to największe źródła emisji gazów cieplarnianych. Przez wiele lat, opracowanie technologii wychwyty i przechowywania CO₂, w szczególności z elektrowni węglowych, leżało w interesie międzynarodowym. Raport IPCC wskazuje na to, że technologii tej do tej pory nie opracowano w pełni.

Dzięki CCS, elektrownia może zmniejszyć emisje CO₂ do powietrza o ok. 80-90% w porównaniu do elektrowni bez technologii CSS. Jednocześnie, CSS prowadzi do obniżenia ogólnej efektywności elektrowni lub procesów przemysłowych z uwagi na konieczność alokacji dodatkowej energii na wychwytywanie, transport i składowanie. Ilość takiej energii zależy od wewnętrznej wydajności systemu wychwytywania oraz zarządzania energią w całej instalacji.

Elektrownia wyposażona w system CSS potrzebuje ok. 10 – 40% więcej energii niż zakład o podobnej wydajności bez CSS, z której większość pochłaniana jest przez wychwytywanie i sprężanie.

Przykładowo, następujące przedziały odnotowano dla trzech elektrowni: dla instalacji cyklu skojarzonego gazu ziemnego (NGCC), przedział wynosi 11 – 22 %, dla zakładów miału węglowego 24 – 40 % a dla jednostek zintegrowanego zgazowania paliwa (IGCC) 14 – 25 % (Źródło: IPCC report).

Techniki wychwytywania CO₂

Techniki te wciąż znajdują się na wczesnym etapie rozwoju i są testowane w instalacjach pilotażowych. Dostępne technologie są kosztowne i budzą wiele niepewności co do kosztów i zarządzania łańcuchem CO₂. Można je podzielić na 3 główne kategorie:

- spalania wtórnego;
- spalanie wstępne;
- spalanie z użyciem tlenu (oxy-fuel).

Spalanie wtórne obejmuje oddzielenie CO₂ od gazu odlotowego z elektrowni za pomocą absorpcji chemicznej. Ponieważ CO₂ jest oddzielany od gazu odlotowego, technologię tą stosuje się przede wszystkim w istniejących elektrowniach, bez konieczności poważnych modyfikacji samej elektrowni. Spalanie wtórne jest najbardziej zaawansowaną technologią, ale budzącą wątpliwości z zakresu wykorzystania i implikującą wdrożenie usprawnień technologicznych przed zastosowaniem komercyjnym i wielkoskalowym.

Z pomocą technologii **spalania wstępnego**, CO₂ jest wychwytywany przed spalaniem poprzez konwersję gazu ziemnego do mieszanki gazowej bogatej w wodór. Mieszanka gazowa wychwytuje CO₂, a nowe paliwo podlega „dekarbonizacji” (gaz wylotowy zawiera niewielkie ilości CO₂). Mimo, że proces spalania wstępnego wymaga modyfikacji turbin gazowych, aby umożliwić spalanie bogatego w wodór gazu, skuteczność technologii została udowodniona w zakładach produkcji amoniaku na całym świecie.

W technice spalania z użyciem tlenu **oxy-fuel**, spalanie ma miejsce w turbinie gazowej, do której zamiast powietrza doprowadzany jest czysty tlen. Oznacza to, że gaz odlotowy zawiera parę wodną i CO₂. CO₂ można oddzielić przez chłodzenie gazu odlotowego. Turbiny gazowe mają problemy z niską efektywnością przy spalaniu tlenu. Do dnia dzisiejszego nie opracowano lepiej przystosowanych turbin. Ponadto, produkcja tlenu jest energochłonna, a technologie równoważne są dość kosztowne. Z tych trzech technologii wychwyty, oxy-fuel znajduje się w

najwcześniejszej fazie rozwoju.

Koszty związane z wychwytem CO₂ z elektrowni wynoszą ok. 2/3 kosztów zarządzania całym łańcuchem CO₂, a koszty transportu i przechowywania stanowią pozostałą 1/3.

Transport of CO₂

CO₂ należy przetransportować od źródła do formacji geologicznej, gdzie będzie on składowany. Transport można zrealizować rurociągiem lub drogą morską. Transport jest ostatnim złożonym elementem w łańcuchu CO₂ i wymaga znacznych zasobów energetycznych i finansowych. Z uwagi na zróżnicowane zachowanie CO₂ w różnych ciśnieniach i temperaturach, transport należy realizować w warunkach kontrolowanych, aby uniknąć przejścia do stanu stałego i zatkania rur lub innych urządzeń. Wybór środka transportu będzie zależał od wymogów szczególnych, w tym liczby źródeł emisji, ilości emisji z każdego źródła, odległości od źródła do miejsca składowania oraz objętości transportowanego CO₂. Przy istniejących technologiach, transport rurociągiem jest uważany za najprostszą i efektywną kosztowo alternatywę.

Składowanie CO₂

Składowanie CO₂ w formacjach geologicznych na całym świecie niesie ze sobą istotny potencjał technologiczny. Pola naftowe i gazowe, czynne i zamknięte, a także inne formacje, to naturalni kandydaci do takiego składowania. Składowanie w nieczynnych zbiornikach podziemnych jest korzystnym rozwiązaniem w kontekście geologicznym, ponieważ formacje te, przez miliony lat przechowujące ropę naftową i gaz, są nieprzepuszczalne. Inne formacje geologiczne są również uważane za bezpieczne alternatywy dla składowania CO₂.

Pełnoskalowy test w rafinerii w Norwegii

W rafinerii Mongstad w roku 2010 uruchomiono nową elektrownię kogeneracyjną (CHP) o zdolności produkcyjnej 280 MW energii elektrycznej oraz 350 MW ciepła. W ramach umowy z rządem norweskim, w rafinerii Mongstad planuje się instalację pełnoskalowej instalacji do wychwytywania węgla. Na chwilę opracowywania niniejszego dokumentu, decyzja rządowa dotycząca realizacji projektu ma zostać wydana pod koniec 2016 r.

6.16 Oczyszczanie ścieków

Nowe techniki w tym zakresie opisano w CWW BREF [6, COM 2003].

7 KOŃCOWE UWAGI I ZALECENIA W ODNIESIENIU DO PRZYSZŁYCH PRAC

Ramy czasowe procesu oceny

Kluczowe punkty pośrednie procesu oceny przedstawiono w Tabeli 7.1.

Tabela 7.1: Najważniejsze punkty oceny BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu

Kluczowy punkt pośredni	Data
Reaktywacja TWG	29 stycznia 2008
Zaproszenie do składania wniosków	7 marca 2008
Spotkanie inauguracyjne	22 – 24 września 2008
Dyskusje w podgrupach w sprawie opracowania kwestionariusza	Koniec 2008
Gromadzenie informacji	Kwiecień 2008 – styczeń 2010
Pierwsze spotkanie podgrupy TWG w sprawie “podejścia bańki”	Maj 2010
Pierwsza wstępnie oceniona wersja REF BREF (D1)	23 lipca 2010
Drugie spotkanie podgrupy TWG w sprawie “podejścia bańki”	Kwiecień 2011
Druga wstępnie oceniona wersja REF BREF (D2)	16 marca 2012
Końcowe spotkanie TWG	11 – 15 marca 2013

W ramach procesu oceny przeprowadzono 19 wizyt w obiektach rafineryjnych w 9 krajach, w tym głównie w rafineriach ropy naftowej o różnej wielkości, konfiguracjach i stopniu złożoności, a także w rafineriach gazu.

Źródła i luki w informacjach

TWG otrzymała dużą liczbę dokumentów pomagających w ocenie BREF dla rafinacji ropy naftowej i gazu (REF BREF), zwłaszcza Systemu Informacyjnego BAT (BATIS) Komisji, co zapewniło wysoki poziom przejrzystości.

Główny wkład

Wkład obejmował informacje dotyczące ogólnych aspektów właściwych dla sektora rafineryjnego oraz informacje szczegółowe na temat jednostek rafinacji, w tym zwłaszcza danych o emisji i technikach.

W procesie gromadzenia danych uzyskano dużą ilość danych o emisjach i technikach stosowanych na poziomie rafinerii: Europejskie Biuro IPPC otrzymało 62 wypełnione kwestionariusze dla rafinerii. Ponadto, w okresie sporządzania uwag i komentarzy dla pierwszej i drugiej wersji wstępnej ocenianego REF BREF dostarczono informacje uzupełniające, dotyczące kwestii szczegółowych lub jednostek procesowych. CONCAWE (organizacja pozarządowa z sektora przemysłu) dostarczyło informacji szczegółowych na temat danych o emisji po ukończeniu drugiej wersji. Informacje te przekazano za pośrednictwem BATIS.

Informacje dotyczące kwestii szczegółowych omówionych podczas końcowego spotkania TWG

- Emisje związków azotu do wód:
W oparciu o dane dla ścieków rafineryjnych uzgodniono, że nie ma potrzeby monitorowania azotu amoniakalnego, ponieważ wartości pH są wystarczająco niskie i nie prowadzą do powstawania związków toksycznych.
- Emisje fenoli do wód:
Uzgodniono, że bieżące dane dotyczące fenoli były mylące (dane przedstawiające zarówno fenole i indeks fenolowy spowodowały przedstawienie tych samych wartości w tabelach w Rozdziale 3 i 4) oraz, że przy kolejnej ocenie zaleca się zebranie i użycie danych z monitoringu indeksu fenolowego zamiast fenoli.

Stopień porozumienia uzyskany podczas wymiany informacji

W odniesieniu do konkluzji BAT uzyskano wysoki stopień porozumienia. Odnotowano również kilka opinii sprzecznych, które zostały opisane w poniższej tabeli.

Tabela 7.2: Opinie sprzeczne

Nr opinii sprzecznej	Członek TWG	Opis opinii sprzecznej
1	AT, DE i EEB SE	Odmiennej opinię wyraziły Austria, Niemcy i Europejskie Biuro Ochrony Środowiska (EEB), które uznały, że poziomy emisji powiązane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT-AEL dla emisji do wód należy odnosić, ogólnie, do krótkoterminowych okresów uśredniania, tj. do średnich dziennych. Opinię sprzeczną wyraziła także Szwecja, proponując wyrażenie BAT-AEL dla emisji do wód jako ładunku jednostkowego o następujących poziomach: <ul style="list-style-type: none"> • COD: 10 – 50 g/t ropy (średnia roczna); • Azot całkowity: 2 – 15 g/t ropy (średnia roczna).
2	AT, DE, NL i EEB	Sprzeczną opinię wyraziła Austria, Niemcy, Holandia i Europejskie Biuro Ochrony Środowiska, które uznały, że poziomy emisji powiązane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) dla emisji do powietrza, powinny odnosić się do krótkoterminowych okresów uśredniania, tj. średnich dziennych.
4	CONCAWE	Odmiennej opinię wyraziła CONCAWE. Ten członek TWG uznał, że ograniczenia dotyczące zastosowania powinny obejmować aspekty ekonomiczne, tj. przez odniesienie się o “wysokich kosztów inwestycyjnych i ekonomicznych” wyjaśnić, że zastosowanie niektórych BAT (np. ESP, mokrego skrubera gazowego, konwertera COS) może zostać ograniczone dla istniejących jednostek.
5	CZ, EL, ES i CONCAWE	Odmiennej opinię wyraziły CONCAWE, Czechy, Grecja i Hiszpania, które uznały, że przedziały dla emisji SO ₂ do powietrza z jednostek krakingu katalitycznego dla poziomów emisji powiązanych z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) powinny być następujące: <ul style="list-style-type: none"> • 100 – 1 000 mg/Nm³ dla jednostek istniejących w trybie pełnego spalania, • 100 – 1 700 mg/Nm³ dla jednostek istniejących w trybie częściowego spalania.
6	CZ, EL, FI, PT, i CONCAWE	Odmiennej opinię wyraziły CONCAWE, Czechy, Grecja, Finlandia i Portugalia, które uznały, że przedziały dla emisji NO _x do powietrza z jednostek krakingu katalitycznego w trybie pełnego spalania dla poziomów emisji powiązanych z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) należy uzupełnić o następujący przypis ⁽²⁾ : ⁽²⁾ W niektórych projektach FCC, wszystkie techniki wtórne obejmują ograniczenia zastosowania, a w przypadku ograniczenia efektywności redukcji dodatku NO _x poniżej 50 %, mogą pojawić się poziomy rzędu 400 mg/Nm ³
7	NL i EEB BE i SE	Odmiennej opinię wyraziły Holandia i EEB, które uznały, że przedziały dla efektywności odzysku siarki w jednostkach odzysku siarki dla poziomów emisji powiązanych z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) powinny wynosić 99,5 – 99,9 % dla nowych i istniejących jednostek. Odmiennej opinię wyraziła Belgia i Szwecja, które uznały, że przedziały dla efektywności odzysku siarki w jednostkach odzysku siarki dla poziomów emisji powiązanych z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) powinny wynosić ≥ 99 % dla jednostek istniejących.
8	CZ, EL, IT i CONCAWE	Odmiennej opinię wyraziły CONCAWE, Czechy, Grecja i Włochy, które uznały, że przedziały dla istniejących jednostek spalania opalanych gazem poniżej 50 MW dla poziomów emisji powiązanych z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT-AEL) powinny być następujące: <ul style="list-style-type: none"> • NO_x: 30 – 300 mg/Nm³.

Ponadto, podczas końcowego spotkania TWG, uznano, że: „Powiązania pomiędzy „podejściem bańki”, a wdrożeniem IED wymagają dalszych analiz prawnych. Służby Komisji przeanalizują najwłaściwszą metodę uwzględnienia wyników spotkania TWG i będą kontynuować prace w tej kwestii w następnych miesiącach”.

Konsultacje Forum oraz procedura formalnego przyjęcia Konkluzji BAT

W odpowiedzi na opinię wyrażoną przez CONCAWE, Czechy, Grecję, Hiszpanię, Finlandię, Francję, Włochy, Polskę, Portugalie, Szwecję i Słowację, które uznały, że konkluzje BAT powinny odnosić się do podejścia „banki”, na forum spotkania IED z dnia 20 września 2013 r. sporządzono dokument konsultacyjny dotyczący tej kwestii, w tym propozycji brzmienia konkluzji BAT. Po dyskusji, uzyskano zgodę w dwóch głównych kwestiach:

- że w podejściu „banki” powinno uzyskać się co najmniej tak samo dobry, lub lepszy, efekt środowiskowy, uwzględniany przy wdrażaniu BAT-AEL na poziomie jednostki oraz
- że podejście „banki” powoduje przekroczenie górnej granicy emisji dla poszczególnych BAT-AEL.

Zgodnie z Art. 13 ust. 3 Dyrektywy IED, forum wydało opinię dotyczące wstępnej wersji dokumentu referencyjnego dla najlepszych dostępnych technik (DLA) dla rafinacji ropy naftowej i gazu, przedstawioną na spotkaniu forum z dnia 20 września 2013 r.:

- Forum aprobuje wstępną wersję dokumentu referencyjnego dla najlepszych dostępnych technik (DLA) dla rafinacji ropy naftowej i gazu przedstawioną przez Komisję,
- Forum uwzględnia dyskusje prowadzone podczas spotkania w dniu 20 września 2013 r. i wyraża zgodę na wprowadzenie zmian do wersji wstępnej dokumentu referencyjnego dla najlepszych dostępnych technik (DLA) dla rafinacji ropy naftowej i gazu, zgodnie z propozycjami przedstawionymi w Aneksie A do opinii, które należy dołączyć do dokumentu końcowego. Główne uzgodnione zmiany obejmują:
 - Zalecenie dotyczące stosowania norm monitoringu na początku Rozdziału 3;
 - Korektę błędów typograficznych i rzeczowych (np. struktury Sekcji 4.15, brakującej konwersji na jednostki SI);
 - Objaśnienie BAT dla monitoringu emisji do powietrza w jednostkach spalania (wartość progowa, monitoring SO_x, wyjątek dla metalu w spalaniu gazu);
 - Objaśnienie BAT dla koksowania (odprowadzanie);
 - Ponowne wprowadzenie przypadkowo usuniętych dwóch przypisów do BAT 35.;
 - Objaśnienie definicji proporcji H/C, o której mowa w przypisie 1 do BAT 36;
 - Objaśnienie definicji odsiarczania gazu odlotowego
- Forum potwierdza, że komentarze w Aneksie B do opinii za reprezentujące poglądy pewnych członków forum. Forum nie osiągnęło porozumienia w kwestii włączenia tych komentarzy do dokumentu końcowego.

Ponadto, Komisja uwzględniła opinię, o której mowa w Art. 13 do Dyrektywy IED, podczas przygotowywania projektu Decyzji Wykonawczej Komisji ustanawiającej konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do rafinacji ropy naftowej i gazu, w tym BAT 57 i BAT 58 dotyczących technik zintegrowanego zarządzania emisjami (tj. podejścia „banki”). W oparciu o Art. 75 Dyrektywy IED, Komitet, podczas spotkania w dniu 24 czerwca 2014 r., wydał pozytywną opinię na temat projektu Decyzji Wykonawczej Komisji.

Ponadto, Komisja sporządziła także Decyzję Wykonawczą określającą rodzaj, format i częstotliwość przekazywania informacji, które mają być udostępniane przez państwa członkowskie na temat technik zintegrowanego zarządzania emisjami stosowanych w rafineriach ropy naftowej i gazu. W oparciu o Art. 75 Dyrektywy IED, Komitet, podczas spotkania w dniu 24 czerwca 2014 r., wydał pozytywną opinię na temat projektu Decyzji Wykonawczej Komisji.

Następnie:

- Decyzja Wykonawcza Komisji 2014/738/UE ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do rafinacji ropy naftowej i gazu została przyjęta w dniu 9 października 2014 r. i opublikowana w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej (Dz. U. L 307, 28.10.2014, str. 38)

- Decyzja Wykonawcza Komisji 2014/768/UE określająca rodzaj, format i częstotliwość przekazywania informacji, które mają być udostępniane przez państwa członkowskie na temat technik zintegrowanego zarządzania emisjami stosowanych w rafineriach ropy naftowej i gazu została przyjęta w dniu 30 października, 2014 r. i opublikowana w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej (Dz. U. L 315, 01.11.2014, str. 15).

Zalecenia dotyczące przyszłych prac

Wymiana informacji ujawniła szereg kwestii, dla których podczas kolejnej oceny REF BREF niezbędne będzie zebranie informacji. Zalecenia obejmują:

- Emisje do wód:
 - gromadzenie danych krótkoterminowych z emisji, wyrażonych jako ładunki i stężenia powiązane z wykorzystaniem technik;
 - gromadzenie i stosowanie danych z monitoringu indeksu fenolowego zamiast fenoli.
- Emisje do powietrza:
 - emisje dioksyn i furanów (PCDD/F) do powietrza z jednostek reformingu katalitycznego wymagają dalszej oceny;
 - emisje metali z jednostek FCC i spalania wymagają dalszej oceny (w tym z jednostek spalania opalanych gazem);
 - wpływ użycia wsadu niskoazotowego na emisje NO_x z jednostek FCC wymagają dalszych badań;
 - wymagane jest gromadzenie danych jednostkowych do oceny potencjalnego, szkodliwego oddziaływania na skutek stosowania dodatków do redukcji siarki na emisję PM oraz powiązane systemy redukcji;
 - ponowne przeanalizowanie kwestii owych jednostek spalania (opalanych gazem i różnymi rodzajami paliw) ponieważ, z powodu braku danych, dla nowych jednostek nie sporządzono konkluzji BAT i BAT-AEL dla SO₂ i NO_x;
 - przeanalizowanie gromadzenia danych dla emisji NO_x z procesów koksowania;
 - przeanalizowanie bieżących prac w UE w zakresie normalizacji norm EN dla metod monitoringu rozproszonych emisji VOC.

Sugerowane tematy dla przyszłych prac B&R

Komisja wdraża i wspiera, w programach Badań i Rozwoju Technologicznego, szereg projektów dotyczących czystych technologii, nowych technologii oczyszczania ścieków i recyklingu oraz strategii zarządzania. Projekty te mogą potencjalnie stanowić wkład do przyszłych ocen BREF. Europejskie Biuro IPCC zachęca czytelników do informowania go o wszystkich wynikach badań mających zastosowanie do zakresu niniejszego dokumentu.

8 ANEKSY

8.1 Konfiguracje rafinerii

Obecnie na całym świecie działa ok. 650 rafinerii. Każdego roku do użytku oddawanych jest średnio 4 -6 rafinerii, głównie poza Europą (Chiny, Indie). Z drugiej strony, najstarsze działające rafinerie oddano do użytku pod koniec zeszłego wieku. Wiele z nich zostało rozbudowanych i zmodernizowanych. W branży stosuje się ok. 25 typowych procesów rafineryjnych (bez oczyszczania). Najprostszy rodzaj rafinerii, oparty o tzw. hydroskimming, składa się z co najmniej 5 jednostek przetwórczych. Niektóre duże i złożone rafinerie zawierają aż 15 różnych jednostek przetwórczych lub więcej.

W tej sekcji zostaną szczegółowo omówione 4 najbardziej powszechne konfiguracje rafinerii. Klasyfikacja rafinerii wg konfiguracji ma charakter arbitralny. Można zastosować różne, istniejące podejścia, ale w tym przypadku głównym celem było pokazanie zróżnicowania rodzajów rafinerii.

Konfiguracja	Jednostki rafineryjne
1	Hydroskimming (system podstawowy) + Jednostka izomeryzacji
2	System podstawowy + Jednostka wysokoprężniowa + Jednostka krakingu fluidalnego + Jednostka MTBE + Jednostka alkilacji + Jednostka krakingu lekkiego
3	System podstawowy + Jednostka wysokoprężniowa + Jednostka hydrokrakingu + jednostka izomeryzacji (+ Jednostka koksowania opóźnionego)
4	Duży kompleks rafineryjny składający się z Systemu 2 + Jednostki hydrokrakingu (+ jednostki krakingu pozostałości wodoru + IGCC + jednostki produkcji wsadu petrochemicznego + jednostki flexicokingu)

Ogólne schematy blokowe powyższych czterech konfiguracji przedstawiono na Rys. 8.1 do Rys. 8.4.

Pierwszy diagram dotyczy rafinerii w trybie hydroskimmingu z jednostką izomeryzacji. Taka rafineria produkuje przeważnie takie paliwa jak benzyna, kerosen (paliwo odrzutowe), destylaty średnie (olej napędowy i lekki olej grzewczy) oraz olej paliwowy, w proporcji zależnej od składu ropy. Po dodaniu jednostki destylacji próżniowej i konwersji, pozostałości atmosferyczne z jednostki destylacji ropy można przekształcić na paliwa o niższej temperaturze wrzenia o wyższej wartości produktowej. Omówiono 2 mechanizmy, tak aby przedstawić najczęściej stosowane procesy konwersji, tj. fluidalny kraking katalityczny i hydrokraking. Konfiguracja z jednostką krakingu fluidalnego (FCC) (N°2) może zawierać jednostkę MTBE i alkilacji, zwiększające produkcję i jakość benzyny. Jednostka krakingu katalitycznego lub krakingu lekkiego jest często dodawana do tego systemu w celu redukcji ilości ciężkiego oleju paliwowego. Konfiguracja z jednostką hydrokrakingu (N°3) może obejmować jednostkę koksowania opóźnionego redukującą produkcję paliwa ciężkiego i maksymalizującą produkcję paliw lekkich. Ostatnia omawiana konfiguracja to duża, złożona rafineria. Oprócz jednostek hydrokrakingu i FCC, rafineria zawiera jednostki konwersji pozostałości próżniowych, tj. jednostkę hydrokonwersji pozostałości oraz IGCC.

Złożoność powyższych 4 konfiguracji (prosta, złożona z krakingiem katalitycznym, złożona z hydrokrakingiem i bardzo złożona) można oszacować za pomocą różnych podejść stosowanych w branży. Jednym z nich jest wyrażenie każdej jednostki procesowej jako tzw. wskaźnika „równoważnej wydajności destylacji” (EDC) i obliczenia ich sum jako całkowitego wskaźnika EDC z rafinerii (jednostka destylacji ropy posiada z definicji EDC = 1). Złożoność jest sumą EDC.

Inne podejście to wyrażenie konwersji (materiału resztkowego na destylaty) z każdej jednostki konwersji na „równoważność krakingu katalitycznego”, oraz zdefiniowanie złożoności rafinerii jako sumy wszystkich równoważności krakingu katalitycznego. Przy porównywaniu rafinerii, należy przeanalizować zarówno konfigurację (włączone jednostki) oraz złożoność (wydajność

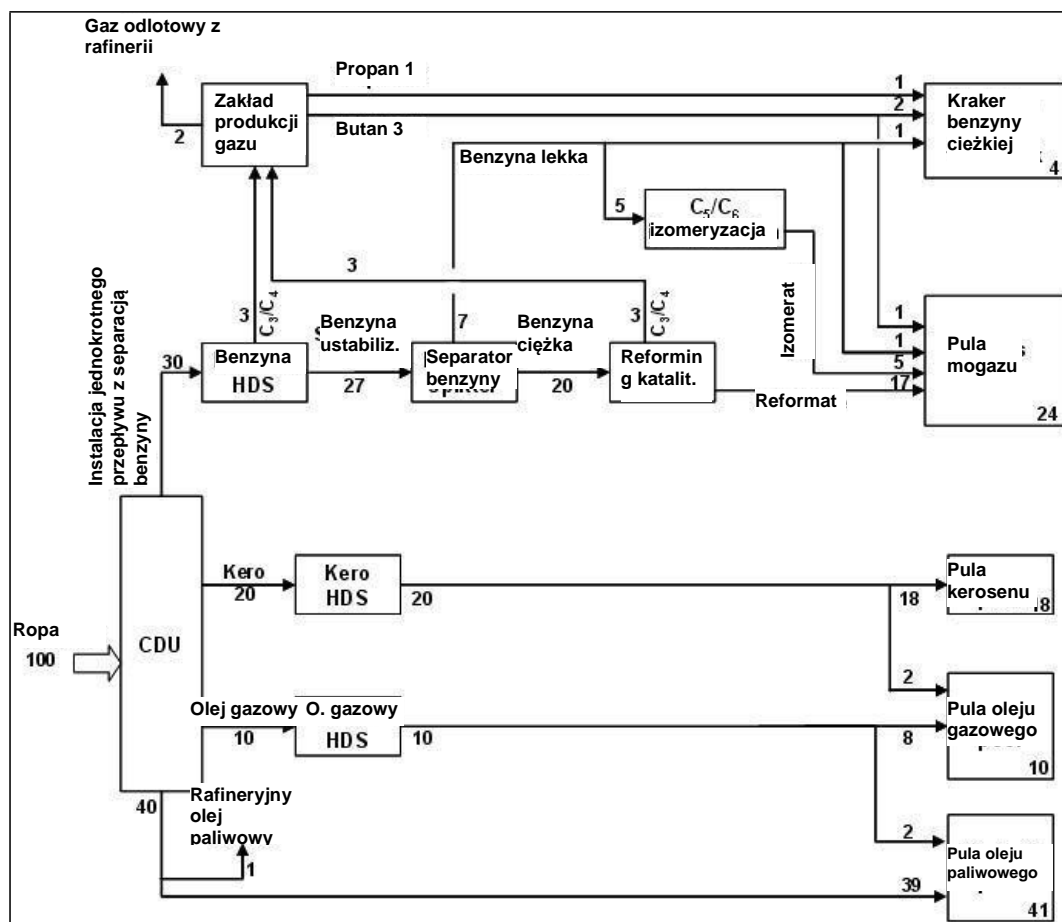
jednostek).

Zapotrzebowanie na energię będzie rosło od konfiguracji 1 do 4 oraz wraz ze złożonością. Podobne uogólnienie dotyczy zapotrzebowania na wodę procesową, produkcję siarki (i pobór siarki), itp. Często niezbędne będą oszacowania ilościowe. Na schematach przedstawiających konfiguracje w dalszej części zastosowano skróty nazw jednostek procesowych; dodatkowe informacje na temat jednostek procesowych – patrz Słowniczek.

8.1.1 Konfiguracja 1: jednostka hydroskimingu + izomeryzacji

Jest to najprostszy rodzaj rafinerii produkującej paliwa w operacjach jednokrotnego przepływu (patrz Rys. 8.1). Ten rodzaj rafinerii charakteryzuje się sztywnym wzorcem dystrybucji: produkowane paliwa są prawie w całości zależne od rodzaju przetwarzanej ropy. Zmiana trybu eksploatacji różnych jednostek procesowych ma niewielki wpływ na produkcję.

Wiele rafinerii typu hydroskiming zbudowano w latach 50-tych i 60-tych, kiedy to znacznie wzrosło zapotrzebowanie na paliwo oraz ciężki olej paliwowy, a koszt ropy był względnie niski. W latach 70-tych i 80-tych większość rafinerii typu hydroskiming rozbudowano o jednostkę krakingu. Część z nich nadal działa. W jednostkach destylacji ropy, ropa naftowa jest frakcjonowana na benzynę ciężką, będącą produktem z jednostki górnej jednokrotnego przepływu, kerosen, olej gazowy – tj. produkty poboczne, oraz pozostałości atmosferyczne z dna kolumny. Niestabilizowana benzyna ciężka z jednostki jednokrotnego przepływu jest przekazywana do jednostki uwodornienia benzyny ciężkiej, tak aby można ją było przetwarzać dalej w reformingu katalitycznym. Uwodorniona benzyna ciężka jest przetwarzana na frakcję lekką i ciężką.



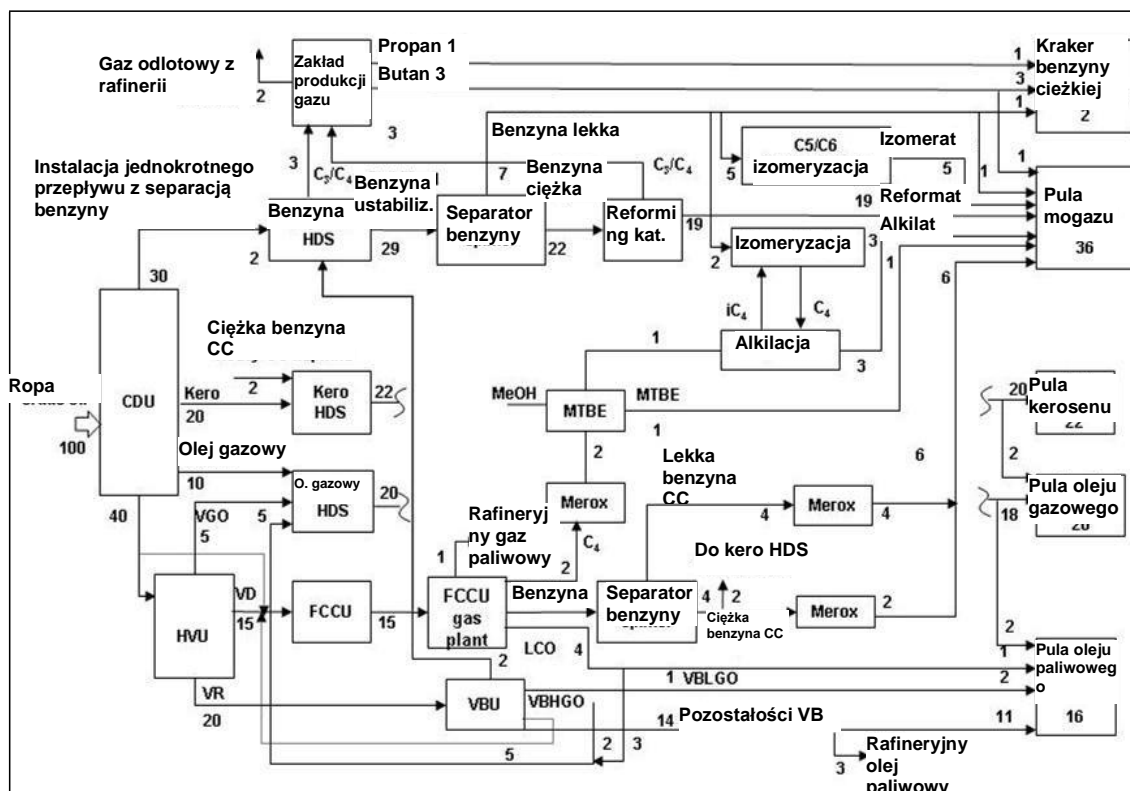
Rys. 8.1: Scheme 1: Jednostka hydroskimingu i izomeryzacji

W przeszłości, część frakcji benzyny lekkiej była stosowana jako element mieszanki benzyny silnikowej, a nadwyżkę sprzedawano jako wsad do jednostek krakingu benzyny ciężkiej. Ostatnio, w wyniku programu eliminacji łożu (TEL), w jednostkach hydroskimmingu zainstalowano wiele jednostek izomeryzacji w celu izomeryzacji strumienia benzyny lekkiej. Frakcja benzyny ciężkiej z jednostki uwodorniania benzyny ciężkiej jest uszlachetniana w jednostce reformingu katalitycznego do wysokooktanowego składnika mieszanki benzynowej. Wodór z jednostki reformingu katalitycznego jest wykorzystywany do odsiarczania oleju gazowego i benzyny ciężkiej. Te klasy benzyny są produkowane przez mieszanie izomeratu, reformatu i butanu w różnych proporcjach. Nasycone węglowodory lekkie z jednostki uwodorniania benzyny ciężkiej, izomeryzacji i reformingu katalitycznego w CDU są przesyłane do zakładu produkcji gazu. Propan z zakładu jest sprzedawany bezpośrednio jako propan lub mieszany z butanem i sprzedawany jako LPG. Część butanu wytworzonego w zakładzie produkcji gazu jest mieszany z propanem i sprzedawany jako PLG lub bezpośrednio sprzedawany jako butan. Komponenty lżejsze od propanu są przesyłane do systemu RFG. Kerosen jednokrotnego przepływu jest często uwodorniany w jednostce uwodorniania kerosenu (lub kero HDS) i sprzedawany jako paliwo odrzutowe. Część uwodornianego kerosenu jest zwykle stosowana jako element mieszanki oleju napędowego do samochodów..

Olej gazowy jednokrotnego przepływu jest uwodorniany w jednostce uwodorniania oleju gazowego w celu zredukowania zawartości siarki. Olej napędowy do samochodów jest wytwarzany przez mieszanie odsiarczonego kerosenu z odsiarczonym olejem gazowym. Olej grzewczy i żegluzowy olej napędowy (MDO) wytwarza się przez mieszanie gazu odsiarczonego z olejem gazowym jednokrotnego przepływu. Oba produkty posiadają wyższą maksymalną dopuszczalną zawartość siarki niż olej napędowy. Ciężki olej paliwowy jest produkowany z pozostałości atmosferycznych z regulacją lepkości i zawartości siarki poprzez dodanie odsiarczonego oleju gazowego. W niektórych przypadkach, pozostałości próżniowe są krakowane termicznie, co jednak nie zostało pokazane na schemacie. Kwaśne gazy odlotowej z jednostki uwodorniania benzyny ciężkiej oraz jednostek uwodorniania kerosenu i oleju gazowego (lub HDS oleju gazowego) są oczyszczane w jednostce oczyszczania aminami w celu usunięcia H_2S oraz innych związków kwaśnych, następnie przesyłane do systemu RFG. Kwaśny strumień LPG z jednostki uwodorniania benzyny ciężkiej są oczyszczane w jednostce oczyszczania aminami w celu redukcji zawartości siarki, a następnie łączone ze strumieniem słodkiego LPG z jednostek reformingu katalitycznego. Woda kwaśna ze wszystkich jednostek procesowych jest poddawana strippingowi i wykorzystywana jako woda do splukiwania w odsalaczu i oczyszczana w oczyszczalni ścieków. Kwaśny gaz odlotowy ze strippera wody kwaśnej jest łączony z gazem odlotowym bogatym w H_2S z jednostki oczyszczania aminami i przesyłany do jednostki odzysku siarki (SRU), gdzie H_2S jest konwertowany na siarkę pierwiastkową. Praktycznie beziarkowy gaz odlotowy jest uwalniany do atmosfery.

8.1.2 Konfiguracja 2: konfiguracja z jednostką krakingu katalitycznego

Schemat 2 to konfiguracja, w której rafineria typu hydroskimming została rozbudowana o jednostkę wysokopróżniową (HVU), jednostkę fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC) oraz krakingu lekkiego (VBU). W tej konfiguracji, znaczna część pozostałości próżniowych jest konwertowana na komponenty paliw lżejszych (patrz Rys. 8.2.). W wyniku powyższego, produkcja resztkowego oleju paliwowego oraz/lub eksport pozostałości atmosferycznych jest znacznie zmniejszony. Jednostki FCC są projektowane specjalnie do zwiększenia produkcji benzyny. W zależności od rynku rafineryjnego i strategii, można wytworzyć też znaczną ilość kerosenu, a cięższą frakcję zkrakowanej katalitycznie benzyny ciężkiej oddziela się i poddaje uwodornieniu wraz z kerosenem jednokrotnego przepływu. Ogólna produkcja destylatów średnich zwiększa się dzięki produkcji „lekkiego oleju smarnego”.

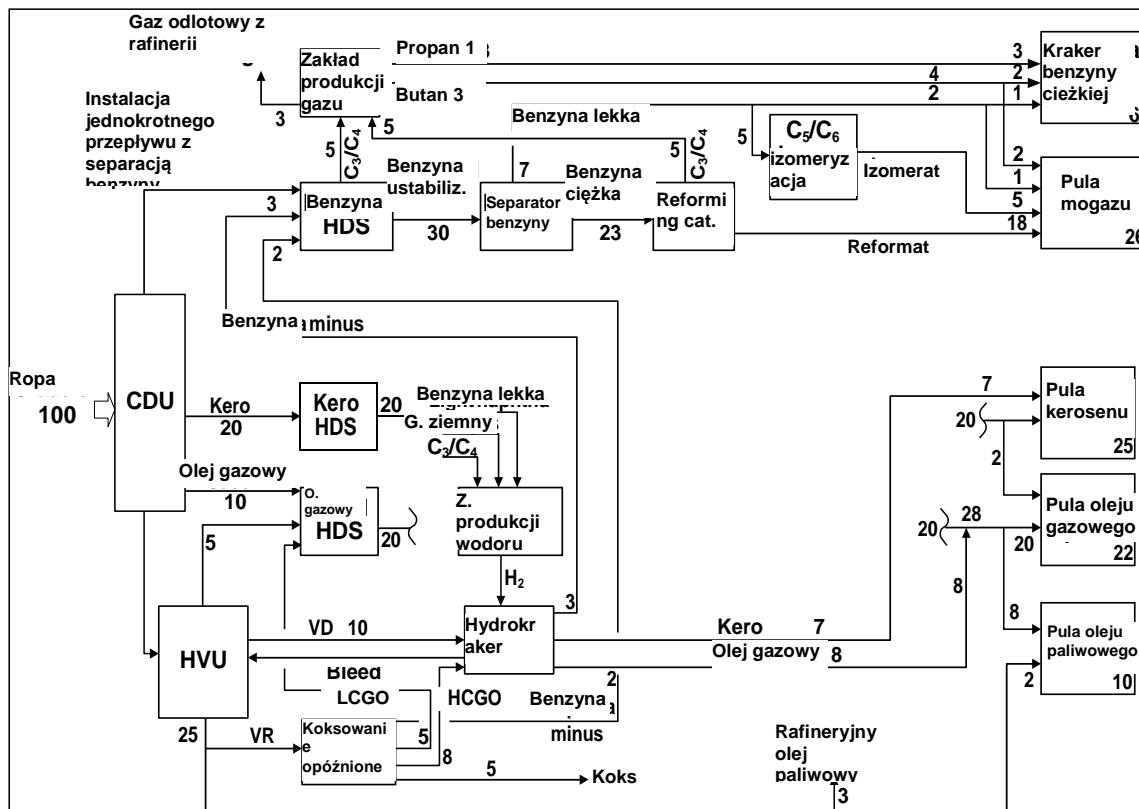


Rys. 8.2: Schemat 2: konfiguracja z jednostką krakingu katalitycznego

Wiele rafinerii z jednostką krakingu katalitycznego w Europie obejmują jednostkę krakingu lekkiego w celu zmniejszenia produkcji ciężkiego oleju paliwowego. W przypadku braku VBO, znaczne ilości wysokiej wartości składników oleju gazowego będą wymagać mieszania z pozostałościami próżniowymi, głównie w celu spełnienia wymogów specyfikacji dotyczących lepkości ciężkiego oleju paliwowego. VBU przekształca pozostałość próżniową w pozostałość o niższej lepkości, a dodatkowo benzynę ciężką i gaz. Ten rodzaj rafinerii charakteryzuje się elastycznym wzorcem dystrybucji produktów. Zmiany trybów eksploatacji w różnych jednostkach przetwarzania i mieszanie produktów mają duży wpływ na skład i proporcje paliwa. Ten rodzaj konfiguracji dominuje w Europie. Większość rafinerii FCC była zbudowana w latach 50-tych i 60-tych, podobnie jak proste rafinerie z hydroskimmingiem. W latach 70-tych i 80-tych, rafinerie rozbudowywano o jednostki krakingu katalitycznego.

8.1.3 Konfiguracja 3: konfiguracja z jednostką hydrokrakingu

Schemat 3 to rafineria z hydroskimmingiem rozbudowana o HVU, jednostkę hydrokrakingu (HCU) oraz jednostkę koksowania opóźnionego (DCU, patrz Rys. 8.3.). W tej konfiguracji większość pozostałości atmosferycznych jest przekształcana na komponenty paliw lżejszych, czemu towarzyszy niższa produkcja resztkowego oleju paliwowego. Dodanie jednostki koksowania pozwala na całkowite wyeliminowanie produkcji resztkowego oleju paliwowego. Jednostki HCU są stosowane do zwiększenia produkcji benzyny i destylatów średnich. Niewielka liczba rafinerii z jednostką hydrokrakingu w Europie posiada jednostkę koksowania opóźnionego, zmniejszając produkcję paliw ciężkich i zwiększając produkcję paliw lekkich. DCU przekształca pozostałości ciężkie na lżejsze frakcje węglowodorów i koks benzynowy. W zależności od jakości, koks jest stosowany w branży cementowej i metalurgicznej lub aluminium. Wodór niezbędny do jednostki HCU jest dostarczany przez instalację produkcji wodoru. Jednostka reformingu katalitycznego zwykle nie wytwarza wystarczającej ilości wodoru dla HCU. Alternatywnie, zapotrzebowanie na wodór można pokryć przez częściowe utlenienie węglowodorów ciężkich oddzieleniem wodoru.

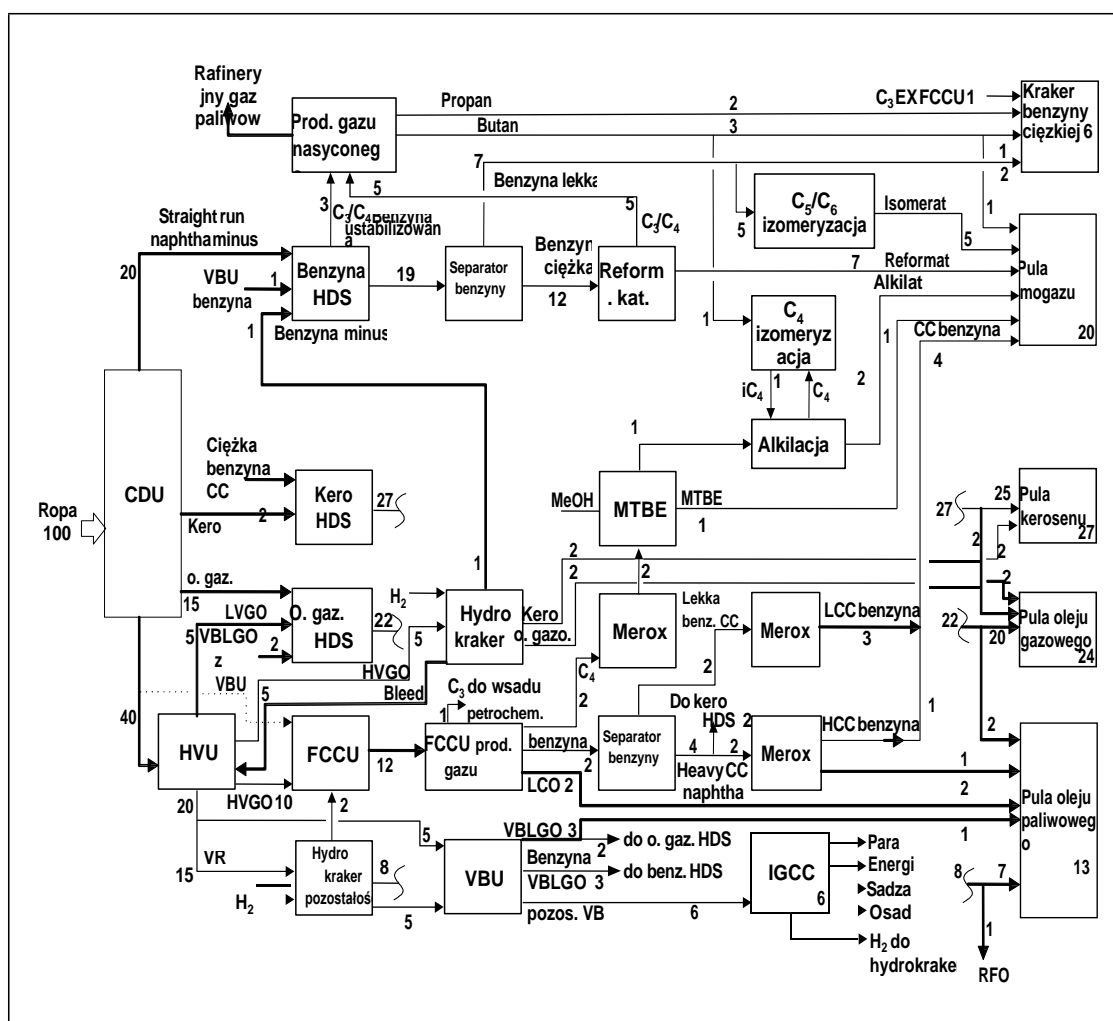


Rys. 8.3: Schemat 3: konfiguracja z jednostką hydrokrakingu

Ten rodzaj rafinerii charakteryzuje się wyższym stopniem elastyczności w odniesieniu do maksymalnej produkcji benzyny lub destylatów średnich, natomiast konfiguracja FCC jest przede wszystkim zorientowana na zwiększenie produkcji benzyny. Ok. 15% istniejących kompleksów rafineryjnych w Europie rozbudowano o jednostkę hydrokrakingu. Należy zauważyć, że taka rozbudowa wymaga względnie wysokich kosztów inwestycyjnych i dużego zużycia energii w porównaniu z instalacją krakingu katalitycznego.

8.1.4 Konfiguracja 4: rafineria złożona z jednostką hydrokonwersji i IGCC

Schemat 4 to rafineria z jednostką hydrokrakingu i dodatkową "konwersją głęboką", jednostką krakingu pozostałości oraz/lub gazyfikacji (IGCC), wprowadzającą bardziej kompleksową konwersję cięższego wsadu (patrz Rys. 8.4). Jest to przykład dużej, kompleksowej rafinerii i umożliwia produkcję wsadu petrochemicznego o wysokiej jakości. Większy zakres technik konwersji pozostałości ciężkich może w zasadzie wyeliminować konieczność mieszania pozostałości ciężkich z olejem paliwowym lub umożliwia przetwarzanie większej ilości oleju ciężkiego. Jednostka hydrokrakingu pozostałości, tj. Hycon, H-oil Unit lub inne rodzaje jednostek hydrokrakingu pozostałości konwertują pozostałości próżniowe do paliw transportowych o wysokiej wartości, np. benzyny, kerosenu i oleju napędowego. Dodanie jednostki hydrokrakingu pozostałości do rafinerii zwiększa jej elastyczność i zwiększa produkcję benzyny i destylatów średnich kosztem oleju paliwowego. IGCC konwertuje pozostałości z krakingu lekkiego na energię, parę, wodór i odpady. Główną korzyścią takiej konfiguracji jest produkcja wodoru z wykorzystaniem niskowartościowych pozostałości próżniowych zamiast cenniejszej benzyny lekkiej, innych węglowodorów lekkich lub gazu ziemnego. Ponadto, zmniejsza się produkcja oleju paliwowego, a produkcja LPG i oleju napędowego rośnie.



Rys. 8.4: Schemat 4: Rafineria złożona z jednostką hydrokonwersji i IGCC

Pozostałości po krakingu lekkim są przesyłane do IGCC, gdzie są konwertowane na gaz syntetyczny (H_2/CO). Powstały wodór można częściowo wykorzystać w jednostce hydrokrakingu i hydrokrakingu pozostałości. Pozostały gaz syntetyczny można spalić w turbinie gazowej z turbiną pary i uzyskać energię elektryczną, a także w kotle i uzyskać parę. Może to być efektywna energetycznie alternatywa dla klasycznych kotłów opalanych paliwem ciężkim. Strumień odpadów z IGCC to szlam i siarka odzyskane z jednostki przetwarzania sadzy. Ilość i jakość siarki zależą od jakości pozostałości poddanych krakingowi lekkiemu i od przetwarzanej ropy.

8.2 Wsad rafineryjny, produkty pośrednie i produkty

Niniejsza Sekcja zawiera krótkie wyjaśnienie właściwości fizyko-chemicznych wsadu, produktów pośrednich i produktów dostępnych w rafinerii. Ponieważ niektóre terminy mogą różnić się w zależności od kraju, w Aneksie przedstawiono krótki opis sposobu stosowania nazw w dokumencie. Ponadto, Aneks zawiera krótki opis dla czytelników niespecjalistycznych.

8.2.1 Ropa naftowa

Ropa naftowa jest mieszaną związków węglowodorów (95 – 99 % w/w) o różnym składzie chemicznym i strukturze molekularnej oraz zanieczyszczeń. Większość zanieczyszczeń, takich jak siarka, azot, wanad i nikiel są połączone z węglowodorami za pomocą wiązań chemicznych. Inne, takie jak piasek/gliny, woda i rozpuszczalne w wodzie sole cynku, chrom i sód są obecne w postaci materii nieorganicznej.

Węglowodory w ropie naftowej stanowią mieszaną trzech grup chemicznych: parafin (łańcuchy proste i rozgałęzione są zwykle zwane normalnymi i izo-parafinami), nafteny (pierścienie nasycone lub cykloparafiny) i związki aromatyczne (jeden lub więcej pierścieni nienasyconych). Najczęściej stosowane rozróżnienie rodzajów ropy naftowej to ropa słodka i kwaśna. Ropa słodka zawiera zwykle niewielkie ilości siarki i jest lekko parafinowa. Ropa kwaśna zawiera dużą ilość siarki i jest ciężko naftenowa.

Skład ropy jest najważniejszym parametrem przy określaniu przedziału i jakości produktów, które może wytwarzać rafineria. Zanieczyszczenia ropy, zwykle stanowiące 1 – 5% całości, również mają duże znaczenie przy określaniu wartości ropy oraz trudności w przekształceniu jej na produkty rynkowe. Najważniejszym zanieczyszczeniem jest siarka, obecna głównie w postaci związków organicznych, np. merkaptanów i siarczków. Siarka pierwiastkowa, H_2S i FeS mogą pojawić się małych ilościach. Całkowita zawartość siarki może wynosić zaledwie 0,04% w/w lub aż 5 % w/w. Ropa zawierająca ponad 0,5% w/w S jest zwykle określana jako „kwaśna”, a pozostałe jako „słodkie”. Ogólnie rzecz biorąc, zawartość siarki wzrasta we frakcjach o wyższej temperaturze wrzenia.

Przykłady rodzajów ropy przetwarzanej w rafineriach europejskich przedstawiono w Tabeli 8.1. Znaczna zmiana w rodzajach ropy przetwarzanej w tych rafineriach miała miejsce w latach 1993 – 1996 – z ropy z Bliskiego Wschodu na ropę z Morza Północnego. Wynikło to głównie z działania rynku, a trend ten można łatwo odwrócić. Zgodnie z raportem CONCAWE, średnia zawartość siarki przetwarzanej w rafineriach w Europie zmniejszyła się od 1,45 w roku 1979 do ok. 1,0 – 1,1 % w roku 1985 i dalej. Dostępność i obrót ropą niskosiarkową pomógł rafineriom europejskim w redukcji emisji SO_2 oraz w niektórym zakresie emisji NO_x do powietrza.

Tabela 8.1: Przykłady rodzajów i składów ropy naftowej

Pochodzenie ropy	Ropa	Gęstość kg/m^3	Lepkość kinetyczna mm^2/s	Siarka % w/w	Wanad mg/kg	Nikiel mg/kg
Bliski Wschód	Arabska Lekka	864	5,18	1,91	23,7	4,6
	Irańska Ciężka	870	7,85	1,67	68,2	21,4
	Arabska Ciężka	889	14,54	2,92	69,8	22,3
	Irańska Lekka	860	5,11	1,46	55,2	17,0
	Kuwejt	870	6,90	2,47	32,9	9,6
M. Północne	Statfjord	830	2,70	0,26	1,5	0,7
	Oseberg	845	3,47	0,24	1,6	0,8
Rosja	Ural	864	5,41	1,55	37,1	12,2

Kolejne dwie tabele przedstawiają zawartość metalu w ropie naftowej. Nikiel i wanad są obecne w postaci porfiryń w ropie. W celu określenia zawartości metali ciężkich w ropie, należy prowadzić próbkowanie. Dodatkowe informacje znajdują się w [150, Dekkers, Daane 1999]

Tabela 8.2: Zawartość metali w różnych rodzajach ropy naftowej

Źródło	Metale (ppm)			
	Fe	Ni	V	Cu
Wschodni Teksas	3,2	1,7	12	0,4
Zachodni Teksas	5,1	4,8	7,9	0,4
Mirando	7,6	1,9	1,4	0,5
Jackson	4,4	1,8	0,9	0,1
Scurry County	3,4	1,0	0,8	0,2
Wilmington	28	46,0	41,0	0,6
Santa Maria	17	97,0	223,0	0,3
Kettleman	24	35,0	34,0	0,4
Ventura	31	33,0	49,0	1,1
Tibu-Petrolea	1,6	9,0	60,0	0,9
Kuwejt	0,7	6,0	77,5	0,1
Kontynent	3,8	4,2	7,9	0,3
Kansas	5,8	5,8	20,8	0,4
Maroko		0,8	0,6	0,1
Redwater	3,4	10,6	4,5	0,1
Źródło: Speight, J O - The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker Inc.1980				

Tabela 8.3: Przedział zawartości metali i innych pierwiastków w ropie naftowej

Pierwiastek	Stężenie (ppm)		
V	5,0	–	1500
Ni	3,0	–	120
Fe	0,04	–	120
Cu	0,2	–	12,0
Co	0,001	–	12
Si	0,1	–	5,0
Ca	1,0	–	2,5
Mg	1,0	–	2,5
Zn	0,5	–	1,0
Al	0,5	–	1,0
Ce	0,001	–	0,6
Zr	0,001	–	0,4
Ti	0,001	–	0,4
Sn	0,1	–	0,3
Pb	0,001	–	0,2
Hg	0,03	–	0,1
B	0,001	–	0,1
Ga	0,001	–	0,1
Ba	0,001	–	0,1
Sr	0,001	–	0,1

Zgodnie z raportem [150, Dekkers, Daane 1999] wykazano, że ilości kadmu, cynku, chromu, miedzi i arsenu w ropie są o wiele niższe niż się przyjmuje. Przyczynami takiego stanu są niewłaściwe techniki analityczne i zanieczyszczenia podczas próbkowania. Tabela 8.4 przedstawia wyniki uzyskane w ww. raporcie.

Tabela 8.4: Zawartość określonych metali w wybranych rodzajach ropy w porównaniu do innych opublikowanych danych

Metal	Stężenie (µg/kg)	
		Dane publikowane ^(*)
Arsen	4 – 37	0,2 – 26 200
Kadm	0,40 – 4,9	0,10 – 29,1
Chrom	12 – 240	1,5 – 3 170
Miedź	10 – 195	30 – 7 180
Cynk	59 – 1 090	25 – 19 500

(*) Opublikowane dane z kilku źródeł w raporcie.
Źródło: [150, Dekkers, Daane 1999.]

Właściwości fizyczne i charakterystyka ropy

Ropa naftowa jest mieszanką wielu związków i, oprócz najlżejszych komponentów, jej pełna analiza chemiczna jest praktycznie niemożliwa. W wyniku powyższego, ogólne właściwości fizyczne wyraża się jako parametry proste, które można szybko oszacować. Podstawowe właściwości ropy określa się w oparciu o właśnie te informacje, porównując je z odpowiadającymi im parametrami dla znanego wsadu. Większość parametrów nie ogranicza się do ropy, ale może być też stosowana do produktów benzynowych. Jedną z najprostszych w pomiarzeniu właściwości ropy jest ciężar właściwy, wyrażany zwykle jako °API. Ropa jest często klasyfikowana jako “ciężka” lub “lekka” wg °API, przy czym ciężka ropa klasyfikowana jest w przedziale ok. 28 – 32 °API a lekka powyżej 32 – 35 °API.

8.2.2 Produkty pośrednie i produkty rafineryjne

Istnieje ponad 100 produktów rafineryjnych, w tym ciekłe i gazowe paliwa rafineryjne do użytku w gospodarstwach domowych i przemyśle, paliwa dla większości form transportu, oleje smarne dla wszystkich rodzajów maszyn oraz surowce podstawowe dla branży petrochemicznej. Pojedyncze rafinerie zwykle nie dostarczają wszystkich produktów, ale starają się wybrać te najlepiej dostosowane do jakości wsadu, dostępnego sprzętu przetwórczego oraz lokalnych wymogów rynkowych. Skład produktu będzie różnił się w zależności od rafinerii, i jest funkcją rodzaju ropy i stosowanych procesów rafinacji, ale ogólna jakość musi spełniać warunki specyfikacji dominujące na danym rynku. Większość grup produktów rafineryjnych przedstawiono w Tabeli 2.1 z podziałem na jednostki procesowe. Krótki opis grup produktów zamieszczono poniżej.

Rafineryjne paliwo gazowe (RFG)

Rafinerie wykorzystują frakcję C₁/C₂ jako gaz rafineryjny zaspokajający część zapotrzebowania na paliwo. Gaz rafineryjny może zawierać H₂. Do ekstrakcji H₂S stosuje się zwykle płukanie aminami.

Gaz płynny (LPG)

Czasami komponenty C₃ i C₄ są też wykorzystywane do paliwa rafineryjnego, ale w większości sprzedawane jako gaz płynny (LPG) w charakterze paliwa o wielu zastosowaniach. LPG jest sprzedawany jako mieszana frakcja LPG lub osobne frakcje C₃ i C₄. Propan ciekły zawiera zwykle min. 95% w/w związków C₃, a pozostała część to frakcja C₂ i C₄. Butany i buteny również są stosowane jako wsad petrochemiczny do produkcji MTBE, kwasu octowego, rozpuszczalników, polibutyleńców i gumy.

Benzyna ciężka i chemiczna benzyna ciężka

Benzyna ciężka jest frakcją benzyny surowej uzyskiwanej z destylacji ropy. Podobnie jak benzyna, benzyna ciężka jest czasami używana jako wsad w petrochemii.

Benzyna

Benzyna, paliwo do pojazdów silnikowych i lekkich statków powietrznych, to jeden z największych i najcenniejszych produktów rafineryjnych. Benzyna samochodowa, będąca najważniejszym rodzajem benzyny, składa się z mieszanki węglowodorów o frakcjach od C₄ do C₁₀, i temperaturze wrzenia pomiędzy 38 °C i 205 °C. Większość rafinerii wytwarza benzynę o

o 3 lub 4 liczbach oktanowych i różnej wartości przeciwstukowej. Benzynę do silników określa się angielskim terminem „mogas”.

Paliwo odrzutowe (kerosen, paliwo do turbin lotniczych)

Paliwo odrzutowe jest nazwą nadaną kerosenowi lub jego mieszankom, stosowanemu jako paliwo do turbin lotniczych (Avtur) w lotnictwie cywilnym i wojskowym. W większości rafinerii, podstawowym źródłem mieszanek paliwa odrzutowego jest frakcja kerosenu jednokrotnego przepływu ($C_8 - C_{12}$) z jednostki krakingu atmosferycznego. W przypadku rafinerii z jednostką hydrokrakingu, powstałe węglowodory spełniają wymogi dla paliwa odrzutowego w kontekście temperatury wrzenia i stanowią główny komponent produkcyjny. Jako wsad służy też lekki olej gazowy z jednostki koksowania po uwodornieniu oraz olej gazowy po krakingu termicznym. W niektórych krajach rozwijających się, kerosen wciąż jest podstawowym paliwem do gotowania i ogrzewania w gospodarstwach domowych. .

Olej napędowy/grzewczy/gazowy

Oleje napędowe powstają przez mieszanie frakcji kerosenu i oleju gazowego z jednostki destylacji ropy oraz frakcji olejów gazowych z jednostki wysokopróżniowej i konwersji. Większość rafinerii wymaga zmodernizowanego i elastycznego przetwarzania na potrzeby odsiarczania elementów mieszanki, aby spełnić obecnie obowiązujące wymogi dla zawartości siarki (500 ppm na chwilę obecną, 350 ppm od 2000 r. i 50 ppm od 2005 r.). Lekkie oleje grzewcze (frakcja kerosenu/oleju napędowego) są zwykle stosowane w gospodarstwach domowych.

Destylaty średnie/paliwa destylatowe

Alternatywne nazwy dla paliw o temperaturach wrzenia odpowiadających kerosenowi i olejowi gazowemu.

Fuel oils

Oleje paliwowe są powszechnie stosowane i produkowane w różnych klasach. Nazywa się je czasem olejami paliwowymi, ale w Europie termin ten jest stosowany zwykle do opisywania ciężkich olejów paliwowych (pozostałości atmosferycznych) stosowanych do produkcji energii elektrycznej, itp. Ciężkie oleje paliwowe są w ten sposób wykorzystywane przez dostawców prądu, lub sprzedawane jako paliwo bunkrowe dla okrętów dalekomorskich. Rafinerie stosują cięższe frakcje z destylacji ropy, destylacji próżniowej lub krakingu lekkiego do produkcji ciepła, energii elektrycznej i pary w piecach i kotłach.

Ciężkie oleje paliwowe zawierają pozostałości z destylacji ropy, składające się ze struktur węglowodorów zawierających komponenty wymagające dodatkowego przetwarzania umożliwiającego konwersję na cenniejsze produkty lekkie dla silników benzynowych i diesla. Pozostałości te zawierają zwykle dużą ilość siarki i PM, są zwykle bardzo lekkie i dlatego też mieszane z lekkimi olejami gazowymi, co pozwala na ich sprzedaż jako paliwo komercyjne dla statków i zakładów.

Oleje smarne, woski i smary

Oleje smarne są produkowane z pozostałości próżniowych przez frakcjonowanie pod ciśnieniem. Pozostałości z kolumny destylacji próżniowej są przetwarzane w celu usunięcia zanieczyszczeń (ekstrakcja rozpuszczalnikowa i odparafinowanie) i mieszane z różnymi dodatkami (organicznymi i nieorganicznymi), w celu uzyskania olei smarnych różnych klas. Oleje smarne można modyfikować mieszając je z zagęszczaczami, takimi jak mydło, glina lub żel krzemionkowy, uzyskując w ten sposób smary. W wyniku odparafinowania powstaje parafinowy lub mikrokryształiczny wosk poddawany hydrorafinacji w celu usunięcia koloru, zapachu i potencjalnie rakotwórczych węglowodorów, stosowany w gospodarstwach domowych.

Asfalt

Asfalt jest przeważnie stosowany w drogownictwie, ale ma też szereg innych zastosowań, np. w pokryciach dachowych. Głównym źródłem asfaltu są pozostałości z destylacji próżniowej ropy. Można je oczyścić za pomocą powietrza wdmuchiwanego w wysokiej temperaturze (proces wdmuchiwania asfaltu) w celu zwiększenia zawartości asfaltenów.

Koks benzynowy

Koks benzynowy to pozostałość po destrukcyjnej pozostałości benzynowych w jednostce kokowania opóźnionego. Jest powszechnie stosowany jako paliwo w branży cementowej i metalurgicznej, a także jako paliwo w elektrowniach, jeżeli zawartość siarki jest wystarczająco niska. Koks służy również jako surowiec do produkcji wyrobów węglowych i grafitowych.

Tabela 8.5: Przykładowa analiza koksu benzynowego

Analiza koksu benzynowego wykorzystywanego w zgazowywaniu tlenowym	
Analiza szczegółowa	% w/w
Węgiel	87,1 – 90,3
Wodór	3,8 – 4,0
Tlen	1,5 – 2,0
Azot	1,6 – 2,5
Siarka	2,1 – 2,3
Analiza przybliżona	% w/w
Substancje lotne	9,0 – 9,7
C związany	80,4 – 89,2
Wilgotność	0,9 – 10,2
Popiół	0,2 – 0,4
<i>Źródło: [175, Meyers 1997]</i>	

Siarka

Siarka jest zwykle produktem ubocznym rafinacji polegającej na usunięciu związków siarki z produktów ropopochodnych. Ilość siarki wytworzonej w rafinerii zależy od ilości siarki w ropie oraz wydajności zainstalowanego systemu odzysku siarki. Jest cennym produktem, stosowanym głównie jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego.

Zależność pomiędzy wsadem (zwykle ropą) i produktami

Uogólniając, można powiedzieć że każda ropa może zostać przetworzona na produkty dzięki odpowiedniemu wyborowi operacji w jednostkach rafinacji. Koszt produkcji będzie zależeć od wymaganych jednostek rafinacji, co z kolei zależy od rodzaju wybranej ropy. W teorii, koszt produkcji można zminimalizować przez staranne wybranie ropy. W praktyce, na konfigurację rafinerii wpływają takie czynniki, jak zmienna dostępność, cena i skład ropy oraz zmieniające się zapotrzebowanie rynkowe na produkty i specyfikacje. Kilka względnie podstawowych właściwości ropy (mieszanki) może określić wykonalność jej przetwarzania w danym kompleksie rafineryjnym.

Ogólnie uznano, że im cięższa ropa, tym wyższa ilość siarki, liczba Conradsona i zawartość metali ciężkich oraz tym niższa zawartość wodoru. Ropa ciężka jest trudniejsza w przetwarzaniu. Zwykle powstaje więcej oleju paliwowego. Ropa lekka jest bardziej odpowiednia do produkcji benzyny lekkiej i destylatów średnich. Innymi wskaźnikowymi właściwościami są zawartość siarki i temperatura krzepnięcia.

W celu oceny właściwości różnych produktów, np. liczby oktanowej w benzynie, zawartości związków aromatycznych w kerosenie, itp., należy przeprowadzić destylację ropy i przeanalizować frakcje o różnych temperaturach wrzenia. Pozwoli to na uzyskanie informacji o jednostkach procesowych niezbędnych do dalszej rafinacji, np. odsiarczania, reformingu lub ekstrakcji związków aromatycznych. Frakcje pozostałości analizowane są w podobny sposób i dają informacje o odpowiednich jednostkach konwersji.

8.3 Efektywność kosztowa wdrożenia wybranych technik

8.3.1 Podstawowe koncepcje w analizie efektywności kosztowej

ECM BREF [67, COM 2006] pozwala na uzyskanie przydatnych informacji Technicznym Grupom Roboczym (TWG) i autorom na etapie analizy konfliktów środowiskowych i ekonomicznych powstających przy ustalaniu technik wdrażanych w ramach IED.

Zgodnie z dokumentem, analizę efektywności kosztowej opisuje się następująco:

„Podstawowa zasada jest prosta: można wydać euro tylko raz. W kontekście polityki środowiskowej oznacza to, że celem, który należy osiągnąć, jest najwyższa efektywność środowiskowa każdego euro zainwestowanego w środowisko.

Najlepszą metodą porównywania kosztów i korzyści środka jest monetyzacja obu i porównanie ich w ramach analizy kosztów i korzyści (CBA). Jeżeli w wyniku porównania okaże się, że korzyści przeważają nad kosztami, oznacza to, że środek jest dobrą inwestycją. Jeżeli środki alternatywne wykażą pozytywne wyniki, środek o najwyższym wyniku będzie tym oferującą najwyższą efektywność. Taka analiza wymaga jednak dużej ilości danych. Ponadto, niektóre korzyści trudno poddać monetyzacji.

Analiza efektywności kosztowej jest prostsza od CBA, ponieważ korzyści dla środowiska nie są monetyzowane, ale określane ilościowo. Ten rodzaj analizy stosowany jest zwykle w celu wskazania środków preferowanych do osiągnięcia określonego celu środowiskowego po najniższym koszcie.

Efektywność kosztowa (CE) techniki jest zwykle definiowana jako:

CE = koszt roczny/roczna redukcja emisji (np. 5 EUR/kg zredukowanych VOC)

In the context of determination of BAT, the use of the CE concept is not straightforward.

Pozycjonowanie opcji BAT w oparciu o rosnącą EC jest przydatnym narzędziem np. do wykluczenia opcji niezasadnie kosztownych w porównaniu do uzyskanych korzyści dla środowiska.

8.3.2 Podstawowe hipotezy i założenia stosowane w REF BREF dotyczące ekonomiki

Aby umożliwić proste porównanie, często stosuje się następujące założenia pozwalające na oszacowanie kosztów redukcji.

- Roczne koszty kapitału (ACC) wynoszą 7,4 % (co odpowiada 4 % stopie odsetkowej w 20-letnim okresie amortyzacji).
- Zasada skalowania dla kosztów jednostki w MW w porównaniu do jednostki referencyjnej MW_{ref} przedstawia się następująco:

$$\text{Koszt_jednostka MW} = (\text{MW}/\text{MW}_{ref})^{0.6} \text{Koszt_jednostka MW}_{ref}$$

- Referencyjnym stałym kosztem eksploatacji jest koszt 4%/rok kosztu kapitału.

Literatura źródłowa

[67, COM 2006] [139, CONCAWE 6/11 2011]

8.4 Opis zeolitów

Zeolity są powszechnie stosowane w procesach przemysłowych lub laboratoriach. Są to mikrokrystaliczne mikrokrzemiany naturalnego lub syntetycznego pochodzenia, o strukturze z pierścieniu złożonych z tetrahedrycznych AlO_4^- i SiO_4 powiązanych atomami tlenu. Ujemny ładunek tetrahedrycznych kationów $-\text{AlO}_4$ jest bilansowany w drodze kompensacji w strukturze porowatej. Kationy te można zastępować innymi w drodze pełnej lub częściowej wymiany jonowej (Breck, 1974).

Struktura zeolitów jest strukturą otwartą, z dużymi porami i kanałami. Po pełnym odwodnieniu zeolitu, kanał można wypełnić innymi molekułami. Proces adsorpcji ma charakter selektywny i zależy od struktury zeolitu i rodzaju adsorbowanych molekuł. Z tego powodu, zeolity nazywa się czasem „sitami molekularnymi).

W zależności od liczby atomów tlenu tworzących otwory porowe, zeolity można sklasyfikować jako ekstra-duże zeolity ($>9 \text{ \AA}$), zeolity o średnich porach ($6 - 9 \text{ \AA}$), zeolity o średnich porach ($5 - 6 \text{ \AA}$) i zeolity o małych porach ($3 - 5 \text{ \AA}$), gdy dostęp do wnętrza pora odbywa się, odpowiednio, przez pierścienie o 18, 12, 10 lub 8 atomach tlenu (Giannetto, 1990).

Kwasowość zeolitów jest bardzo istotnym czynnikiem zależącym od struktury materiału i innych parametrów, np. liczby całkowitej miejsc kwasowych Brönsteda i Lewisa oraz siły i lokalizacji tych miejsc (Serralha, 2001).

Kwasowość Brönsteda jest oparta o obecność protonów jako kompensatorów kationów. Ten rodzaj kwasu zależy w dużej mierze od struktury i topologii zeolitu, składu chemicznego i otoczenia, w szczególności stosunku molowego Si/Al.

Siła miejsc kwasowych Brönsted wzrasta zwykle wraz ze wzrostem stosunku Si/Al. Dla zeolitu NaY wynosi on $> 1,5$ (Giannetto 1990), a zeolitu NaA 1 (miej kwaśny).

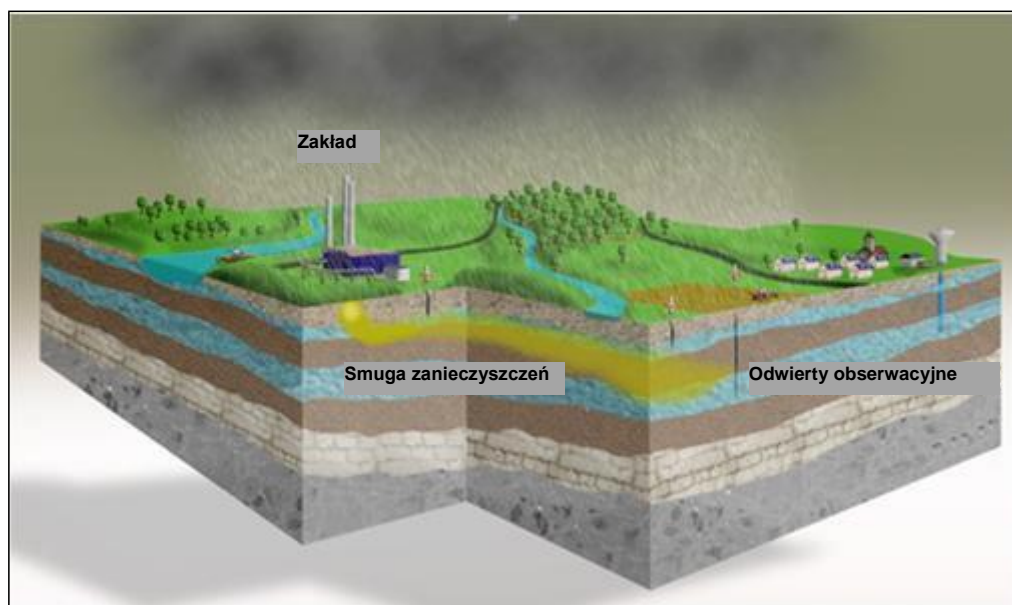
8.5 Monitoring gleb i wód gruntowych – przykład

Opis

Patrz także Sekcja 3.26.

Jak przedstawiono na Rys. 8.5, podstawowym celem sieci monitoringu wód gruntowych jest:

- zapewnienie punktu dostępu do pomiarów poziomu wód gruntowych;
- pobranie próbek, które precyzyjnie reprezentują warunki *in situ* w danym punkcie próbkowania.



Rys. 8.5: Przykład sieci monitoringu w przypadku zanieczyszczeń wód gruntowych

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Właściwie zaprojektowany i wdrożony system monitoringu wód gruntowych pozwala na:

- określenie kierunku przepływu i profilu lustra wód gruntowych;
- wykrycie uwalniania się zanieczyszczeń z podejrzanego lub znanego źródła;
- określanie zwiększenia się zanieczyszczonego obszaru;
- wsparcie przy zaprojektowaniu strategii zarządzania oraz monitorowaniu skuteczności i efektywności jej wdrożenia;
- działanie jako system alarmowy (w przypadku zwiększenia się smugi);
- ekstrapolację stężenia zanieczyszczeń w skażonym obszarze oraz wsparcie oceny ryzyka.

Wzajemne powiązania pomiędzy różnymi komponentami środowiska

Podczas wdrażania sieci monitoringu należy uwzględnić dwa istotne punkty:

- ryzyko zanieczyszczenia krzyżowego przyległych wód gruntowych, od odwiertu do odwiertu oraz/lub pionowo w ramach odwiertu od strefy zanieczyszczonej do niezanieczyszczonej;
- należy unikać zanieczyszczenia krzyżowego przyległych wód gruntowych zanieczyszczonymi wodami z płukania. Należy podjąć odpowiednie środki i uzyskać odpowiednie pozwolenia na utylizację lub zrzut ścieków.

Dane operacyjne

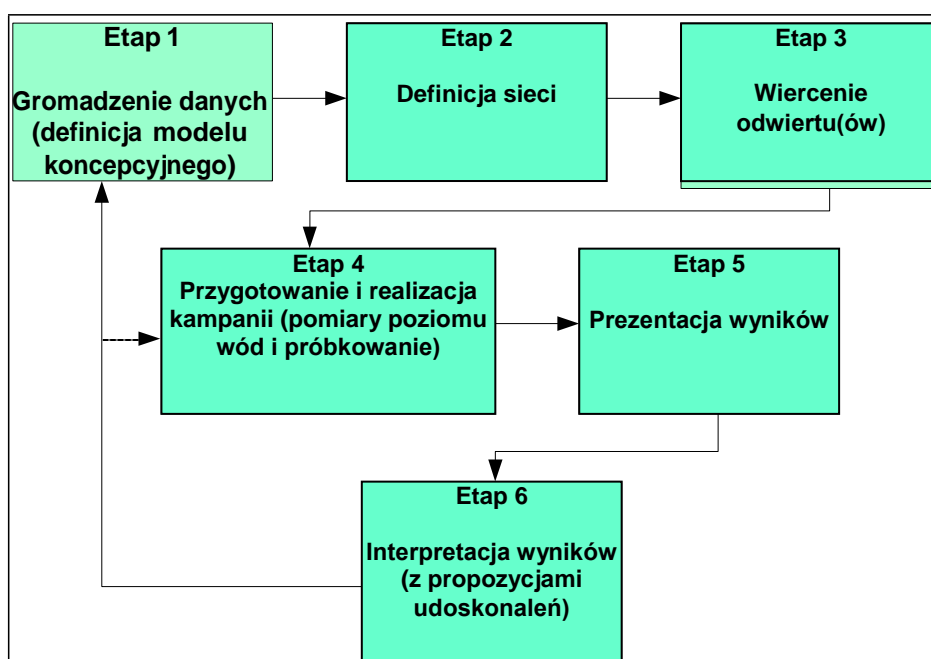
Różne etapy i dane operacyjne wymagane do zdefiniowania, wdrożenia i stosowania sieci monitoringu wód gruntowych można podsumować jak na Rys. 8.6. Instalacja odpowiedniej sieci

monitoringu (etap 1 – 3) jest procesem iteratywnym, a interpretacja wyników (etap 6) może prowadzić do jego modyfikacji.

Etap 1:

The concept model is based on a preliminary analysis of data that should be collected on the following aspects, including:

- warunki geologiczne i hydrogeologiczne (uskokowe, aluwialne lub krasowe);
- istniejące otwory obserwacyjne (piezometry), z uwzględnieniem potencjalnej akumulacji osadów na dnie otworu;
- substancje potencjalnie zanieczyszczające (lotne, rozpuszczalne i nierozpuszczalne), sklasyfikowane jako lekkie ciecze organiczne niemieszające się z wodą (LNAPL) lub gęste ciecze organiczne niemieszające się z wodą (DNAPL);
- pozostałe czynniki antropogeniczne (istniejące zanieczyszczenie, szyb pompowy, nawadnianie, ...);
- cele priorytetowe w zakresie ochrony.



Rys. 8.6: Główne etapy wdrożenia systemu monitoringu wód gruntowych

Etap 2:

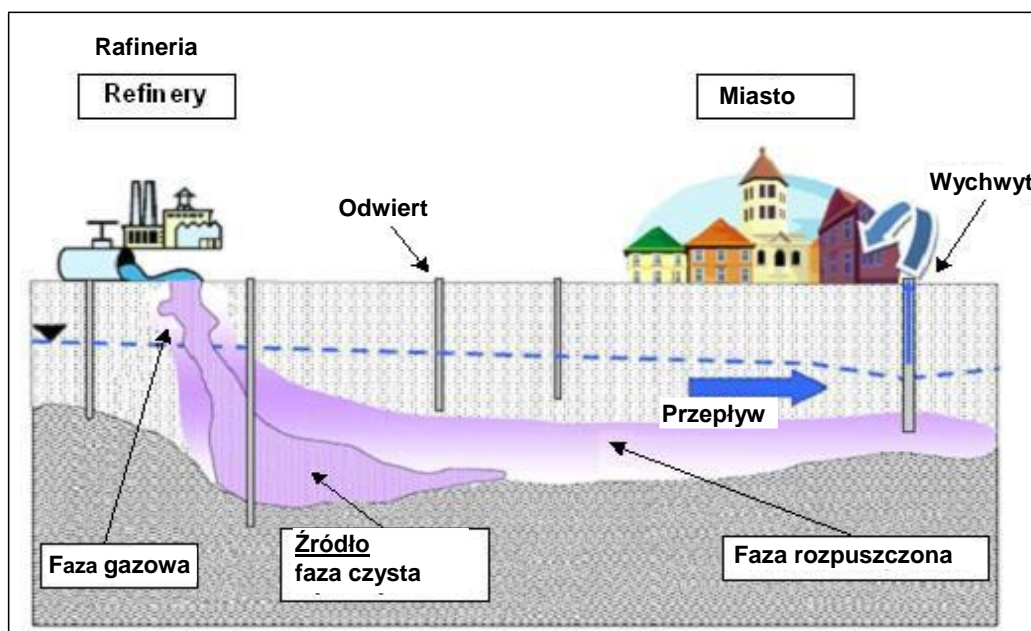
Informacje te mają wpływ na drugi etap projektu/strategii monitoringu, w szczególności w zakresie lokalizacji odwiertów, poziomu screeningu, wiercenia i metod instalacji, wyboru parametrów, częstotliwości płukania i pobierania prób oraz procedur. Standardowe częstotliwości mieszczą się w przedziale 2 – 6 miesięcy. Może być potrzebne dostosowanie się do warunków obiektu. Na tym etapie mogą być podejmowane szczególne środki ostrożności i decyzje operacyjne, w szczególności:

- Dla każdego monitorowanego ciągu wymagane jest wdrożenie co najmniej 3 odwiertów (1 górny do porównania warunków w górze w celu sprawdzenia jakości pomiarów oraz 2 odwierty dolne do określenia kierunku przepływu wód gruntowych metodą triangulacji (patrz Rys. 8.7).
- W obecności fazy czystej, niewłaściwe płukanie może prowadzić do redystrybucji lub rozprzestrzenienia się zanieczyszczeń; zaleca się płukanie o niskim natężeniu (mikropłukanie).
- W przypadku DNAPL, próbkowanie może być wykonywane w skale macierzystej warstwy wodonośnej, tak aby zapewnić zebranie zanieczyszczonych wód gruntowych ze smugi (jak przedstawiono na Rys. 8.8).

- W przypadku związków lotnych należy wprowadzić metodę próbkowania w niskim natężeniu przepływu. W celu uzyskania tych samych wyników mogą być niezbędne inne procedury oparte o wymogi specjalistów lokalnych.



Rys. 8.7: **Dobra praktyka oznaczania kierunku przepływu**



Rys. 8.8: **Przykład migracji chmury DNAPL w wodach gruntowych**

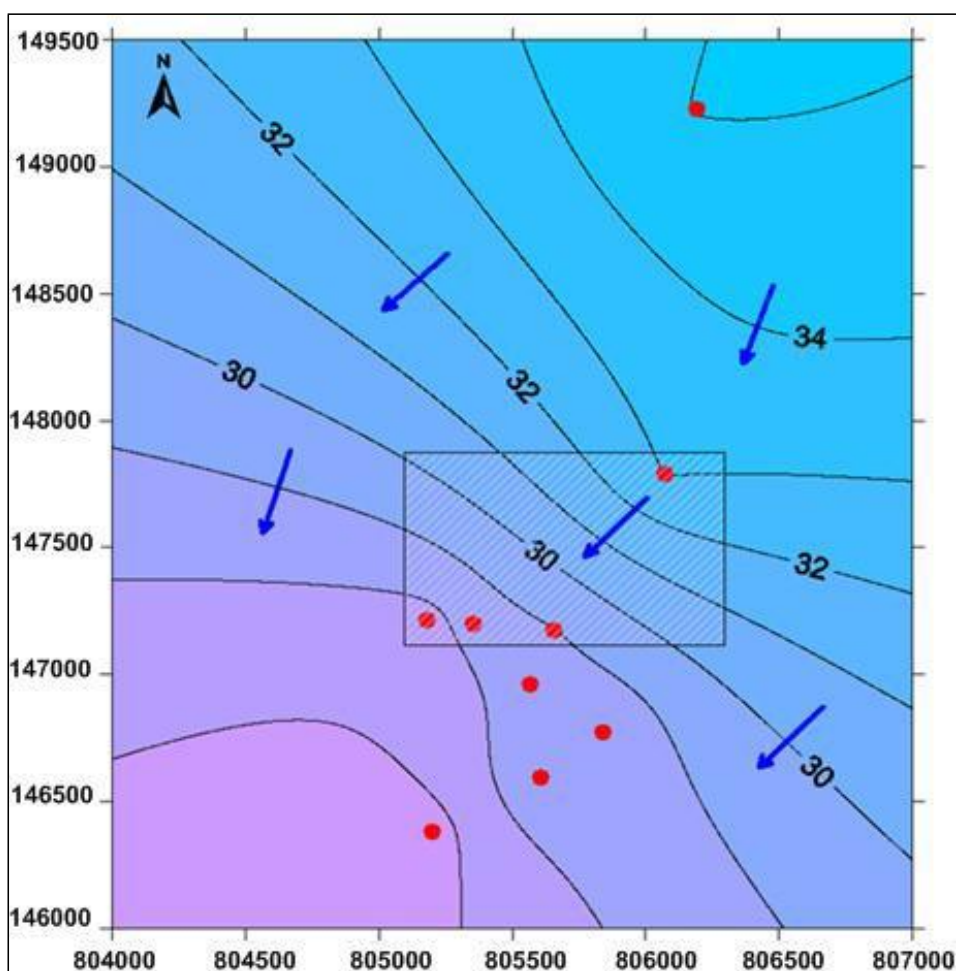
Etap 3 - 4: Przestrzeganie odpowiednich norm i wytycznych, np. 'Handbook of Suggested Practices for the Design and Installation of Ground-Water Monitoring Wells' (US EPA, marzec 1991) oraz normy ISO 5667 – 11 "Jakość wody – pobieranie próbek". Laboratoria wykonujące analizy powinny być akredytowane dla każdej badanej substancji i stosować określone procedury analityczne (np. dla granicy oznaczalności). Procedury kontroli jakości powinny obejmować zapobieganie zanieczyszczeniu sprzętu przy wierceniu i próbkowaniu.

W przypadku rafinerii ropy naftowej należy podjąć w szczególności następujące środki i środki ostrożności:

- można zalecić monitoring następujących parametrów (zależnie od kontekstu): BTEX, PAH, TPH, pH, temperatura i przewodność;

- materiały konstrukcyjne odwiertu (PVC lub HDPE) należy wybierać tak, aby nie wchodziły w interakcje z zanieczyszczeniami lub nie zmieniały składu wód gruntowych;
- na obiektach z wieloletnimi zanieczyszczeniami można zastosować wielopoziomowe odwierty do próbkowania w celu uzyskania szczegółowego trójwymiarowego profilu zanieczyszczeń wód gruntowych (np. DNAPL).

Etapy 5 - 6: przedstawienie wyników ułatwione dzięki użyciu narzędzi kartograficznych do mapowania piezometrycznego i smugi oraz rejestrów danych piezometrycznych i stężeń. Rys. 8.9 przedstawia przykład mapy poziomów wód gruntowych opartej o dużą liczbę odwiertów piezometrycznych i sporządzoną przy użyciu oprogramowania do interpolacji metodą krigingu; prostokąt przedstawia ślad środowiskowy rafinerii. W prostszych przypadkach, opartych o 3 – 4 zestawy piezometrów, interpolację można uzyskać wyłącznie przez triangulację. Przy interpolacji wyników należy uwzględnić zmiany sezonowe.



Rys. 8.9: Przykład mapy poziomów wód gruntowych wskazującej kierunki i zwroty przepływu (interpolacja metodą krigingu)

Zastosowanie

Technika mająca zastosowanie do nowych i istniejących rafinerii lub ich części.

Ekonomia

Koszt techniki jest wysoce zróżnicowany i zależy w szczególności od liczby monitorowanych odwiertów, substancji i kampanii pomiarowych.

Przykładowo, koszt wdrożenia trzech piezometrów na głębokości 8 – 10 metrów (dla zbiornika aluwiowego) szacuje się (2010) na ok. 8 000 – 12 000 EUR dla etapów 1 do 3. Koszt

kampanii (3 piezometry, próbkowanie, analiza i interpretacja), dla etapów 4 – 6, szacuje się na ok. 1 500 – 2 000 dla monitoringu BTEX, PAH, TPH, pH, temperatury i przewodności. Kampanię monitoringu przeprowadza się zwykle dwa razy do roku.

Podstawa wdrożenia

Zapobieganie i wczesne wykrywanie zanieczyszczeń wód gruntowych. Monitoring starych zanieczyszczeń w celu zapobiegnięcia, redukcji i zarządzaniu oddziaływaniem na zdrowie i środowisko.

Przykładowe zakłady

We Francji, monitoring wód gruntowych jest stosowany we wszystkich rafineriach.

Literatura źródłowa

[38, INERIS 2009]. TWG FR 2010

8.6 Emisje do powietrza – „podejście bańki”: metodologia

Aneks zawiera 4 załączniki A - D

Wprowadzenie

Aby zapobiec emisji zanieczyszczeń do atmosfery, REF BREF proponuje BAT-AEL dla określonych procesów rafinacji lub spalania.

Operator może podjąć odpowiednie środki, aby zachować zgodność z ww. wartościami „dla każdego kominu lub jednostki”.

Podejście oparte o „koncepcję bańki” mogą stosować organy właściwe do regulacji w obrębie jednego obiektu rafineryjnego. Takie podejście prowadzi do zdefiniowania jednej wartości dla całej rafinerii jako całości.

Niniejszy aneks ma na celu przedstawienie przykładowej metodologii w celu wykonania odpowiednich obliczeń.

Podejście uwzględnia specyfikę sektora rafineryjnego, w szczególności następujące czynniki:

- znany stopień kompleksowości zakładów rafineryjnych, z dużą ilością jednostek procesowych i energetycznych, często wzajemnie powiązanych przez wsad i źródło energii;
- częste (np.: co tydzień, lub nawet codziennie) regulowanie procesów w zależności od jakości otrzymanej ropy;
- techniczna konieczność w wielu zakładach utrzymywania spalania pozostałości rafineryjnych jako paliw energetycznych i częstego regulowania zakładowej mieszanki paliwowej zgodnie z wymaganiami procesu;
- potrzeba umożliwienia, kwantyfikacji i monitoringu redukcji emisji z rafinerii netto dla obiektów, w których kontrola instalacji nie może być zrekompensovana w inny sposób.

Podejście to uwzględnia wszystkie emisje łącznie i postrzega je jako emitowane przez „wirtualny wspólny komin”.

Warunkiem odgórnym podejścia jest to, że wynik całościowy oddziaływania na środowisko powinien być co najmniej tak dobry, jak gdyby BAT-AEL zostały uzyskane dla każdego procesu z osobna.

Definicja koncepcji: Czym jest „podejście bańki” i w jaki sposób można je zastosować w rafinerii?

Parametr bańki

Parametr “bańki” rozpatrywany dla danej rafinerii będzie zależeć od celu, w jakim narzędzie to jest wykorzystywane. Do celów niniejszego dokumentu, metodologię opracowuje się tak, aby obejmowała, w razie potrzeby, **wszystkie źródła emisji ciągłej z rafinerii**: tj. instalacje spalania, krakingu katalitycznego, jednostki odzysku siarki, kalcynacji koksu oraz inne procesy.

Substancje lub parametry objęte bańką

W oparciu o działania podjęte w latach 2009 – 2010 dotyczące przeglądu dokumentu, SO₂ i NO_x zostały uznane za dwa parametry, które muszą być traktowane priorytetowo we wspólnej metodologii BAT-AEL, dla których dostarczono wystarczająco pomocnych informacji i danych. Dlatego też bieżąca metodologia będzie się odnosić do tych dwóch substancji.

Okres uśredniania bańki

W konkretnym kontekście tego dokumentu, proponowana metodologia bazuje przede wszystkim na **rocznej średniej**, ponieważ długi okres uważany jest za najbardziej odpowiedni dla odzwierciedlenia najlepszych wyników osiągniętych w normalnych warunkach pracy i dający wystarczająco czasu i elastyczności, aby uwzględnić odpowiednie poprawki surowców, procesów i paliwa.

Wydajna kontrola rocznej bańki wymaga bardzo częstego lub ciągłego trybu monitorowania wszystkich rozważanych emisji. Z długookresowej bańki można łatwo wyprowadzić krótkookresową, przy użyciu wyników monitorowania. Jak pokazują przykłady regulacji metodą bańki stosowanych przez niektóre Państwa Członkowskie, przydatnym parametrem jest **średnia dzienna**.

Metodologia określania poziomu bańki w oparciu o indywidualne BAT-AEL.

Bańka na poziomie rafinerii jest sumą dwóch elementów:

- **Pierwszy element odnosi się do systemu energetycznego**, w tym uwzględniającego przynajmniej piece, kotły, centralny CHP lub zwykłe elektrownie i turbiny gazowe. Element ten zależy od przedziałów stężeń AOL zakładanych dla każdej kategorii instalacji podczas stosowania BAT. Obejmuje emisje z elektrowni wewnętrznych, w których energia jest eksportowana i wyłącza emisję z elektrowni zewnętrznych (poza zakresem pozwolenia
- **Drugi element dotyczy jednostek procesowych**, w tym o przynajmniej FCC, jeśli obecna, oraz SRU. Element ten zależy od odpowiednich stężeń AEL lub zakresów jednostkowych zakładanych emisji w każdej z nich, jeśli stosowana jest BAT. Obejmuje emisje z procesu koksowania: kalcynację koksu zielonego, koksowanie fluidalne, emisje ze SRU (zwłaszcza SO₂) oraz emisje CIĄGŁE z pochodni (płomień pilotowy). Wyłącza emisje z SWS i niekondensowalnych gazów nieoczyszczonych.

$$\begin{array}{l} \text{Bańka rafinerii} \quad \text{Stężenie z systemu energetycznego} + \Sigma \text{stężenie z jednostek procesowych} \\ \hline \text{FL}_{\text{spalanie}} \times [\text{Spalanie}] + \text{FL}_{\text{FCC}} \times [\text{FCC}] + \text{FL}_{\text{SRU}} \times [\text{SRU}] + \text{FL}_{\text{inne}} \times [\text{inne}] \end{array}$$

Gdzie: FL= gaz odlotowy
[...] = stężenie z procesu ...

W kontekście tego dokumentu i w celu wyrażenia znaczących AEL na poziomie zakładu, określenie bańki zawsze powinno opierać się na stężeniu i zakresach emisji jednostkowych oczekiwanych we wszystkich rozważanych instalacjach przy stosowaniu BAT oraz powinno zawierać następujące etapy:

- Etap 1. Wyczerpujące zidentyfikowanie i geograficzne mapowanie wszystkich uwzględnionych źródeł zgodnie z Załącznikiem A;
- Etap 2. Określenie objętości gazów odlotowych z każdego uwzględnionego źródła zgodnie z Załącznikiem B;
- Etap 3. Określenie masy emitowanej przez każde uwzględnione źródło zgodnie z Załącznikiem C;
- Etap 4. określenie związanego z bańką reżimu monitorowania zgodnie z Załącznikiem D.

8.6.1 ZAŁĄCZNIK DOTYCZĄCY „DOBRYCH PRAKTYK” DLA IDENTYFIKACJI I MAPOWANIA WSZYSTKICH ZIDENTYFIKOWANYCH ŹRÓDEŁ

Wprowadzenie

Proces przeprowadza się z zastosowaniem następującej metodologii:

- Etap 1. Wyczerpujące zidentyfikowanie i geograficzne mapowanie wszystkich uwzględnionych źródeł;
- Etap 2. Określenie objętości gazów odlotowych z każdego uwzględnionego źródła;
- Etap 3. Określenie masy emitowanej przez każde uwzględnione źródło;
- Etap 4. określenie związanego z banką reżimu monitorowania.

Pierwszy etap metodologii jest kluczowy, ponieważ kolejne (obliczenia) będą zależeć od poprawnej identyfikacji źródeł objętych banką.

Wyczerpująca identyfikacja wszystkich źródeł emisji (kominów) w analizowanym obszarze banki (produkcja energii i procesy), w tym:

- Szybkie oszacowanie poziomów emisji dla analizowanych emitowanych substancji (np. przez użycie współczynnika emisji);
- Priorytyzacja źródeł w rankingu;
- Sporządzenie listy obecnie stosowanych metod monitoringu oraz monitoringu wymaganego dla danego źródła.

Metody

Odniesienie do bieżącego mapowania, np. dla systemu ETS w zakresie emisji CO₂, z uwzględnieniem:

- włączenia wszystkich procesów spalania i **identyfikacji tych stosujących „paliwa niestandardowe”** ;
- włączenie wszystkich procesów rafineryjnych, o ile mieszczą się w obszarze;
- wyłączenie procesów, które mogą zachodzić na obiekcie, ale nie są procesami rafinacyjnymi np. kraking parowy (petrochemiczny).

Przedstawienie na mapie i w tabeli wszystkich dostępnych danych operacyjnych (objętość gazu odlotowego, ładunek, wyniki średnie pomiarów stężeń lub pomiary punktowe, itp.).

Odniesienia/Przykłady: Dokument wytycznych dotyczący emisji CO₂ (Decyzja 2007/589/WE) i Rozporządzenie UE 601/2012 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 czerwca 2012 r. w sprawie monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z Dyrektywą 2003/87/WE..

8.6.2 ZAŁĄCZNIK B DOTYCZĄCY WOLUMETRYCZNEGO SZACOWANIA GAZU

Podsumowanie proponowanych standardowych współczynników gazu odlotowego na potrzeby obliczenia bańki

Źródło	Paliwo lub wsad procesowy	Wsp. gazu odlotowego (gaz suchy), 3 % O ₂
Spalanie	Rafineryjny olej paliwowy (RFO)	12,3 Nm ³ /kg foe ⁽¹⁾
	Rafineryjny gaz paliwowy (RFG)	11,3 Nm ³ /kg foe
Jednostka odzysku siarki (SRU)	Gaz kwaśny	1 500 Nm ³ /t wsadu
Fluidalny kraking katalityczny (FCC)	Koks	12,3 Nm ³ /kg foe
Proces koksowania	Kalcynacja koksu zielonego	Od 1,8 do 3 Nm ³ na tonę koksu wg raportu
	Gaz odlotowy z koksowania fluidalnego	Brak danych
Spalanie w pochodniach (emisja ciągła)	Stosowanie współczynnika emisji ze spalania <i>Uwaga: Emisje inne niż ciągle nie zostały włączone</i>	
Gaz odlotowy i substancje nieulegające kondensacji ze strippera wody kwaśnej (SWS)	<i>Niewłączone</i>	

⁽¹⁾ kg foe: kg równoważnika oleju paliwowego = 41,868 MJ (IEA definiuje tonę równoważnika ropy jako 41,868 GJ)
Źródło: [77, REF TWG 2010] [127, Francja 2010]

Obliczenia szczegółowe i wyjaśnienia ogólne

B.1 NATĘŻENIE PRZEPLYWU GAZU ODLOTOWEGO – INFORMACJE OGÓLNE

Natężenie przepływu gazu odlotowego jest rzadko mierzone bezpośrednio. W takich przypadkach, niepewność pomiaru należy określić w drodze należyte udokumentowanych badań..

B.1.1 WYRAŻENIE POMIARÓW

W każdym przypadku, ilość gazów odlotowych musi być wyrażona w tych samych warunkach co inne parametry, do których się odnoszą.

O ile uwzględniane jest ciśnienie i temperatura, będą stosowane normalne warunki eksploatacji, tj.: :

- Temperatura = 273,15 K lub 0 °C
- Ciśnienie = 101 325 Pa lub 1 atm.

Warunki będą opisywane na piśmie, poprzedzając jednostkę objętości literą N: np. Nm³.

Z kolei skład gazu odlotowego, w którym wykonywane są pomiary, będą określane szczegółowo::

- zawartość wody: rzeczywista zawartość lub skorygowana do 0% (suche gazy odlotowe);
- zawartość tlenu: rzeczywista zawartość lub zawartość skorygowana do wartości standardowej (0 %, 3 % lub inna wartość).

Formuła konwersji dla składu gazu odlotowego:

Przepływ suchego gazu odlotowego = przepływ mokrego gazu odlotowego x (1 % wody w gazie odlotowym)

*Przepływ przy y % O₂ = przepływ przy x % O₂ * (21-x)/(21-y).*

B.1.2 WYKORZYSTYWANIE WYNIKÓW

Natężenia przepływu gazu odlotowego są stosowane do obliczenia ilości emitowanych zanieczyszczeń w oparciu o analizę gazów odlotowych.

Należy zachować szczególną uwagę, aby oba parametry produktu zostały wyrażone za pomocą tych samych jednostek i dla tych samych warunków.

B.2 GAZ ODLOTOWY Z KOTŁÓW I PIECÓW (SPALANIE)

B.2.1 INFORMACJE OGÓLNE

Gazy odlotowe emitowane z tych instalacji pochodzą ze spalania paliw i ewentualnie innych cieczy.

Dla paliw stosuje się następujący wzór: Przepływ gazu odlotowego = przepływ paliwa x współczynnik gazu odlotowego

Przepływ paliwa mierzy się wg zasad opisanych powyżej. Współczynnik gazu odlotowego reprezentuje ilość gazów odlotowych wytworzonych na jednostkę paliwa.

Jest on często wyrażany jako Nm³ suchego gazu odlotowego przy 3 % O₂ na standardową tonę (lub tonę równoważnika ropy – wygodne przy sumowaniu objętości gazu odlotowego wytworzonych przez różne rodzaje pali (np. stałe, ciekłe, gazowe) w celu wyrażenia masy zużytego paliwa jako ton równoważnika oleju (toe).

Międzynarodowa Agencja Energii (IEA) definiuje jedną tonę oleju mineralnego (ropy) (toe) jako równą 41,868 GJ), ***co umożliwia stosowanie przybliżonego stałego czynnika niezależnie od rodzaju paliwa.***

Podejście standardowego współczynnika gazu odlotowego nie jest wystarczająco precyzyjne do zachowania zgodności z poziomem niepewności wymaganym przez przepisy EU ETS. Zobowiązania ustawowe w zakresie zrównoważenia emisji CO₂ spowodowały, że rafinerie lepiej rozumieją skład atomowy używanych paliw. Obliczenia przedstawione poniżej oparto właśnie o taką charakterystykę.

B.2.2 WSPÓLCZYNNIK GAZU ODLOTOWEGO DLA CIEKŁYCH OLEJÓW PALIWOWYCH

Poniżej przeanalizowano ciekłe oleje paliwowe w oparciu o skład wg masy:

$$a \% C + b \% H + c \% S + d \% N + e \% O$$

$$\begin{aligned} \text{QFO gazów} & \quad [0,0889 C \% + 0,211 H \% + 0,0333 S \% + \\ \text{odlotowych} = & \quad + (6,8 x k + 0,8) N \% - 0,0263 O \%] x (21/18)/\text{NCVFO} \end{aligned}$$

w Nm³/kg równoważnika oleju paliwowego przy 3 % O₂, gaz suchy

Przy czym k jest ilością (udziałem) całkowicie utlenionego azotu.

NCVFO: wartość kaloryczna netto oleju paliwowego wyrażona jako MJ/kg

Przykłady:

Dla k = 0,2 (wartość standardowa)

Paliwa w poniżej tabeli pochodzą z badania ciężkich olejów paliwowych oraz FO rafinerii zanalizowanych w kontekście *balansu CO₂*.

Skorygowany wzór stechiometryczny dla azotu, przy azocie utlenionym do 20 % NO ₂ (w Nm ³ /kg)								
Vf = 0,0889 C % + 0,211 H % + 0,0333 S % + 0,0216 N % - 0,0263 O %								
	C %	H %	S %	N %	Vf jako Nm ³ /kg neutralny	NCV jako th/t	Vf jako Nm ³ /kg 3 % O ₂ gaz suchy	Vf as Nm ³ /kg foe, 3 % O ₂ , gaz suchy
HF FO badanie LSC	87,8	10,2	1,6	0,4	10,02	9 650	11,69	12,11
HF FO badanie HVF	86,8	10,1	2,4	0,7	9,94	9 400	11,60	12,34
HSC typ HVF	85,5	10	3,5	1	9,85	9 200	11,49	12,49
LSC typ HVF	87,5	10,5	1	1	10,05	9 500	11,72	12,34
'LSC' FO	87,3	12	0,5	0,2	10,31	9 900	12,03	12,15

HF = ciężki olej paliwowy

LSC = niska zawartość siarki

HSC = wysoka zawartość siarki

HVF = paliwo o wysokiej lepkości

Należy zauważyć, że współczynnik gazów odlotowych dla paliw ciekłych charakteryzuje się niskim zróżnicowaniem. Analizę składu paliw ciekłych przeprowadza się 6 – 12 razy w roku.

Współczynnik gazu odlotowego dla obliczeń bańki (komponent spalania):

W oparciu o powyższe, jako standardowy współczynnik gazu odlotowego dla paliw ciekłych proponuje się przyjąć standardową wartość 12,3 Nm³/kg równoważnika oleju paliwowego, 3 % O₂ (gaz suchy)

B.2.3 WSPÓŁCZYNNIK GAZU ODLOTOWEGO DLA PALIW GAZOWYCH

Gazy odlotowe analizuje się w oparciu skład masowy: a HC + b H₂ + c gazy obojętne.

Węglowodory zapisuje się w postaci generycznej C_nH_p

Q gazów odlotowych = (a x (4,76n + 0,94p) + b x 1,88 + c) x 22,4 / (a x (12 n + p) + b x 2 + c x 28) jako Nm³/kg

Objętość gazu odlotowego wyraża się na kg gazu paliwowego 0 % O₂ (spalanie neutralne), gaz suchy.

Aby wyrazić współczynnik w Nm³/kg foe, wynik należy podzielić przez wartość kaloryczną netto (NCV) paliwa.

Patrz wzór powyżej, aby przekształcić wynik dla różnej zawartości O₂.

Przykłady:

Tabela poniżej także wskazuje wartości kaloryczne netto dla różnych cząsteczek i przedstawia współczynnik gazów odlotowych (gaz suchy) w odniesieniu do ilości energii.

	HC							H ₂	Gaz obojętny
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈		
n/p	0,25	0,33	0,375	0,4	0,5	0,5	0,5	/	/
Wsp. neutralnego gazu odlotowego wyr. jako Nm ³ /kg	11,9	11,3	11,1	11,0	10,6	10,6	10,6	21,06	0,80
Wsp. gazu odlotowego, 3 % O ₂ wyr. jako Nm ³ /kg	13,9	13,2	12,9	12,8	12,4	12,4	12,4	24,6	0,9
NCV (MJ/kg) <i>Źródło: norma NF EN ISO 6976</i>	50,01	47,79	46,36	45,75	47,20	46,00	45,3	120	0
NCV wyr. jako th/t	11945	11414	11073	10927	11274	10987	10820	28662	0
Wsp. gazu odlotowego, 3 % O ₂ wyr. jako Nm ³ /kg std	11,7	11,6	11,7	11,7	11,0	11,3	11,5	8,6	/

Poniższa tabela przedstawia wartości dla typowych gazów odlotowych, odpowiadających średniej z 700 pomiarów różnych gazów odlotowych o różnym składzie. Pomiarów wykonano w 12 różnych jednostkach w 3 rafineriach (średnio 58 pomiarów dla każdej jednostki).

	% v/v	MM	% m	Suchy gaz odlotowy 3 % O ₂ Nm ³ /kg g. suchy	NCV	Suchy gaz odlotowy 3 % O ₂ Nm ³ /kg std g. suchy
CH ₄	25,0 %	16	23 %	13,92	50,01	11,65
C ₂ H ₆	19,0 %	30	33 %	13,23	47,79	11,59
C ₃ H ₈	7,0 %	44	18 %	12,95	46,36	11,69
C ₄ H ₁₀	3,5 %	58	12 %	12,81	45,75	11,73
C ₅ H ₁₂	1,0 %	72	4 %	12,70	45,35	11,72
H ₂	40,5 %	2	5 %	24,57	120	8,57
N ₂	3,5 %	28	6 %	0,93	0	
CO	0,5 %	28	1 %	2,47	10,11	10,23
Razem	100 %	17,5	100 %	13,02	48,07	11,34

Współczynnik gazu odlotowego dla obliczenia bańki (komponent spalania):

W oparciu o powyższe, jako standardowy współczynnik gazu odlotowego dla paliw gazowych proponuje się przyjąć wartość standardową 11,3 Nm³/kg równoważnika oleju paliwowego, 3 % O₂ (gazy suche).

B.3 GAZY ODLOTOWE Z Z JEDNOSTKI STRIPPINGU WODY KWAŚNEJ

Gazy odlotowe oraz/lub niekondensowalne z gazów pochodzących z jednostki SWS nie zostały uwzględnione w obliczeniach objętości gazów odlotowych stosowanych do obliczenia bańki.

Ponieważ uznano, że takie praktyki nie mogą zostać uznane za BAT, w tym że emisje z obliczeń bańki stalej mogłyby mieć negatywny wpływ na redukcje emisji, ponieważ ich tolerowanie w czasie uniemożliwiłoby operatorowi podejmowanie radykalnych działań.

B.4 GAZY ODLOTOWE Z JEDNOSTEK ODZYSKU SIARKI

Obliczenia te są uproszczonym wzorem opartym o przepływ gazu kwaśnego (AG) zasilającego jednostkę. Skład molowy gazu kwaśnego modeluje się w postaci 3 rodzin, do których w przypadku oczyszczania gazów z SWS należy dodać amoniak: $a \text{ H}_2\text{S} + b \text{ HC} + c$ gazy obojętne.

Gdzie:

$$\begin{aligned} a &= \% \text{ v/v H}_2\text{S} \\ b &= \% \text{ v/v węglowodorów} \\ c &= \% \text{ v/v gazów obojętnych} \\ a + b + c &= 1 \end{aligned}$$

Dla uproszczenia uznano, że HC stanowi C_2H_6 (MM= 30), a komponenty obojętne to przeważnie CO_2 . (MM = 44). Uproszczenia te mają zwykle niewielki wpływ na wynik (przy niskiej zawartości HC).

B.4.1 UZUPEŁNIAJĄCY GAZ PALIWOWY

Gaz paliwowy (FG) jest wtryskiwany do jednostki spopielania w celu całkowitego spalania resztkowego H_2S . Przepływ FG reprezentuje proporcja: $j = \% \text{ m FG do AG}$

B.4.2 ANALIZATORY

Analizatorami gazu są głównie:

- H_2S i SO_2 , w gazie odlotowym (TG) w dolnym strumieniu głównej strefy reakcji;
- SO_2 i O_2 w gazie odlotowym na wyjściu z jednostki spopielania.

W poniższych obliczeniach, o ile nie określono inaczej, stężenia podano dla gazów suchych.

B.4.3 OBLICZENIA

Uwzględniając rzeczywistą konwersję w jednostce siarki, przepływ molowy (odpowiadający 1 Mol AG) suchego gazu resztkowego dla 0 % O_2 wynosi:

$$f = Q \text{ TG mol} = (1,88a + 15,2b + c)/(1 - 4,76 * \% \text{ SO}_2 \text{ TG} + 0,88 * \% \text{ H}_2\text{S TG})$$

Objętość gazu odlotowego na wyjściu z jednostki spopielania:

$$Q \text{ obj. spop.} = (1 + 5,64 * \% \text{ H}_2\text{S TG}) * (1,88a + 15,2b + c)/(1 - 4,76 * \% \text{ SO}_2 \text{ TG} + 0,88 * \% \text{ H}_2\text{S TG}) + j * \% \text{ QGA} * 1000 * \text{PF (Nm}^3/\text{h suchego gazu odlotowego dla 0 \% O}_2)$$

Przykłady:

a) Pełna konwersja:

Skład molowy	H_2S	HC	Inerts	MM AG	Mol g. odl./mol AG	G. odlot. $\text{Nm}^3/\text{t AG}$
Przypadek 1	100 %	0 %	0 %	34	1,88	1 239
Przypadek 2	90 %	0,5 %	9,5 %	35	1,86	1 208
Przypadek 3	80 %	1 %	19 %	36	1,85	1 178

W powyższej tabeli, przypadku 1 i 3 odpowiadają wartościom ekstremalnym: przypadek 1 przedstawia przepływ AG z oczyszczania FG aminami, natomiast przypadek 3 to przepływ AG z jednostki FCC o wysokiej zawartości CO₂. W praktyce, przepływy te mieszają się, tak więc przypadek 2 odzwierciedla standardowy skład AG..

Współczynnik konwersji gazów odlotowych wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do zawartości gazów obojętnych i tak samo do stężenia HC. W trzech powyższych sytuacjach, dwa parametry częściowo niwelują się, co powoduje niewielkie zróżnicowanie.

b) Rzeczywista konwersja:

Qvol suchych gazów odlotowych ze spalaniem FG w jednostce spopielenia w Nm³ g. suchego/t AG przy 3 % O₂

Qvol suchych gazów odlotowych ze spalaniem FG w jednostce spopielenia w Nm ³ g. suchego/t AG przy t 3 % O ₂	Skład AG			Przyp. 2
FG=50 % m C ₁ , 50 %m C ₂				
%S [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->	0.25 %	0.50 %	1.00 %	0 %
Stosunek masy FG/GA				
0 %				1 517 1
1 %				1 652 1
2 %				1 788 1
3 %				1 924 1
4 %				2 060 2

Metodę tą należy stosować do celów sprawozdawczych.

Uproszczone obliczenia objętości gazu odlotowego z jednostki SRU:

Ta uproszczona metoda pozwala na wyrażenie objętości gazu odlotowego za pomocą niższej liczby parametrów.

Q spal, VOL = (2 + 5,76 x %S TG + j % x 18,32) x QGA/MMGA x 22,4 x 10³ x 21/18 (3 % O₂ gaz suchy)

Qvol suchych gazów odlotowych ze spalaniem FG w jednostce spopielenia w Nm ³ g. suchego /t AG przy 3 % O ₂		Q spop.				
%S TG [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->		0.25 %	0.50 %	1.00 %	2.00 %	3.00 %
Stosunek masy FG/AG (j %)						
0 %		1 532	1 544	1 568	1 617	1 666
1 %		1 671	1 683	1 707	1 756	1 805
2 %		1 810	1 822	1 847	1 895	1 944
3 %		1 949	1 961	1 986	2 035	2 083
4 %		2 088	2 101	2 125	2 174	2 223
5 %		2 227	2 240	2 264	2 313	2 362
6 %		2 367	2 379	2 403	2 452	2 501
7 %		2 506	2 518	2 542	2 591	2 640
8 %		2 645	2 657	2 682	2 730	2 779
9 %		2 784	2 796	2 821	2 870	2 919

Powyższa tabela umożliwia określenie objętości gazu odlotowego emitowanego przez SRU jako funkcję stosunku masy uzupełniającego gazu paliwowego w jednostce spopielenia do gazu kwaśnego zasilającego jednostkę.

Zmienność wyniku dla danej zawartości siarki w gazie odlotowym jest dwukrotna. Za wartość średnią można uznać stosunek masy FG/AG rzędu 4%, ponieważ odzwierciedla ona ograniczenia eksploatacyjne (konieczność zapewnienia dodatkowego FG do konwersji resztkowego H₂S), a także ograniczenia w zakresie efektywności energetycznej (konieczność minimalizacji zużycia FG w możliwie jak największym zakresie).

Stosunek ten jest specyficzny dla konfiguracji SRU i parametrów eksploatacyjnych.

B.4.4 WSPÓLCZYNNIK GAZU ODLOTOWEGO DLA OBLICZANIA BAŃKI (KOMPONENT SRU)

W celu określenia udziału gazu odlotowego wygenerowanego przez SUR, należy ustanowić uproszczony współczynnik gazu odlotowego, który można łatwo zastosować do wszystkich SRU, niezależnie od ich specyfikacji. Taki współczynnik powinien być:

- niezależny od parametrów zmiennych, takich jak ilość FG spalane w jednostce spopielenia, uwzględnianego w bilansie paliwa rafineryjnego (nawet, jeśli w porównaniu ze spalaniem jest to nieznaczna ilość);
- oparty o dostępne, weryfikowalne, powszechnie stosowane parametry (takie jak ilość wsadu AG do jednostki oraz efektywność odzysku siarki).

B.4.5 OZNACZENIE OBJĘTOŚCI GAZU ODLOTOWEGO JAKO FUNKCJI SKUTECZNOŚCI ODZYSKU SIARKI

Z definicji, efektywność odzysku S wynosi: $\eta = 1 - \% \text{nieprzekonwertowanego H}_2\text{S}$

Dla 1 mol AG daje to %S spop. mol wyrażonego jako funkcja η :

$$\%S \text{ spop. mol} = (100 \% - \eta) \times a/Q \text{ spop. mol} \quad (i)$$

$$\%S \text{ spop.} = (100 \% - \eta) \times a/(f_0 + 4,76 \times (100 \% - \eta) \times a)$$

$Q \text{ spop. vol} = (f_0 + 4,76 \times (100 \% - \eta) \times a) \times 22\,400/\text{MMGA}$
wNm³ suchego gazu odlotowego przy 0 % O₂/t AG

Gdzie $f_0 = 1,88a + 15,2b + c$

Rozważając standardowy przypadek, gdzie:

- $b=1$ (HC w AG = 1 % a HC to C_2H_6)
- uzupełniający FG to CH_4 (PF = 11,93 Nm^3/kg)
- $f_0 = 1,88a + 0,152 + (100 \% - a - 1 \%) = 0,88 * a + 1,142$

Obliczenia prowadzą do następujących wyników dla efektywności odzysku siarki.

Obj. g. odlotowego (Nm^3 dla 3 % O_2)/t oAG		MM_{GA} (g)	f_0	Efektywność odzysku siarki			
				99,90 %	99,50 %	99,00 %	98,00 %
Zaw. H_2S w AG (% v/v)	99 %	34,0	2,01	1 553	1 567	1 585	1 619
	90 %	34,9	1,93	1 453	1 466	1 481	1 511
	80 %	35,9	1,85	1 348	1 359	1 372	1 399

B.4.6 STANDARDOWY WSPÓŁCZYNNIK GAZU ODLOTOWEGO DLA OZNACZANIA BAŃKI (KOMPONENT SRU)

Zmienność poprzedniego wyniku jest względnie niska (poniżej 15% dla danej efektywności odzysku).

Można powiedzieć, że nawet przy 30% zmienności objętości gazu odlotowego z SRU, wpływ na wartość bańki jest bardzo ograniczony (średnie odchylenie standardowe 1,3%).

W oparciu o powyższe, jako standardowy współczynnik gazu odlotowego dla SRU proponuje się przyjęcie standardowej wartości 1 500 Nm^3/t gazu kwaśnego przy 3 % O_2 (gazy suche).

Odpowiada to zawartości H_2S rzędu 95 % oraz efektywności odzysku siarki 99,5 % ale, jak wspomniano, zróżnicowanie współczynnika jest niewielkie nawet przy różnicach w składzie AG i efektywności.

B.4.7 OZNACZANIE POZIOMU EMISJI SO_2 Z JEDNOSTKI SRU JAKO FUNKCJA EFEKTYWNOŚCI ODZYSKU SIARKI

Korzystając tych samych obliczeń i znając % S spop., można obliczyć poziom emisji SO_2 dla SRU wyrażonej jako stężenie SO_2 na wyjściu z jednostki spopielania (bez rozcieńczenia uzupełniającym gazem paliwowym).

Poziom emisji SO_2 jest zatem bezpośrednio powiązany z efektywnością odzysku jednostki:

$$[SO_2] = \%S \text{ spop.} \times 64/22,4 \times 10^6 \times 18/21$$

Wyrażone w mg/Nm^3 przy 3 % O_2 , gaz suchy, co prowadzi do następujących wyników:

SO_2 (mg/Nm^3 at 3 % O_2) spopielanie		MM_{GA} (g)	f_0	Efektywność odzysku siarki			
				99,90 %	99,50 %	99,00 %	98,00 %
Zaw. H_2S w AG (% v/v)	99 %	34,0	2,01	1 201	5 952	11 768	23 009
	90 %	34,9	1,93	1 137	5 636	11 150	21 826
	80 %	35,9	1,85	1 059	5 252	10 399	20 385

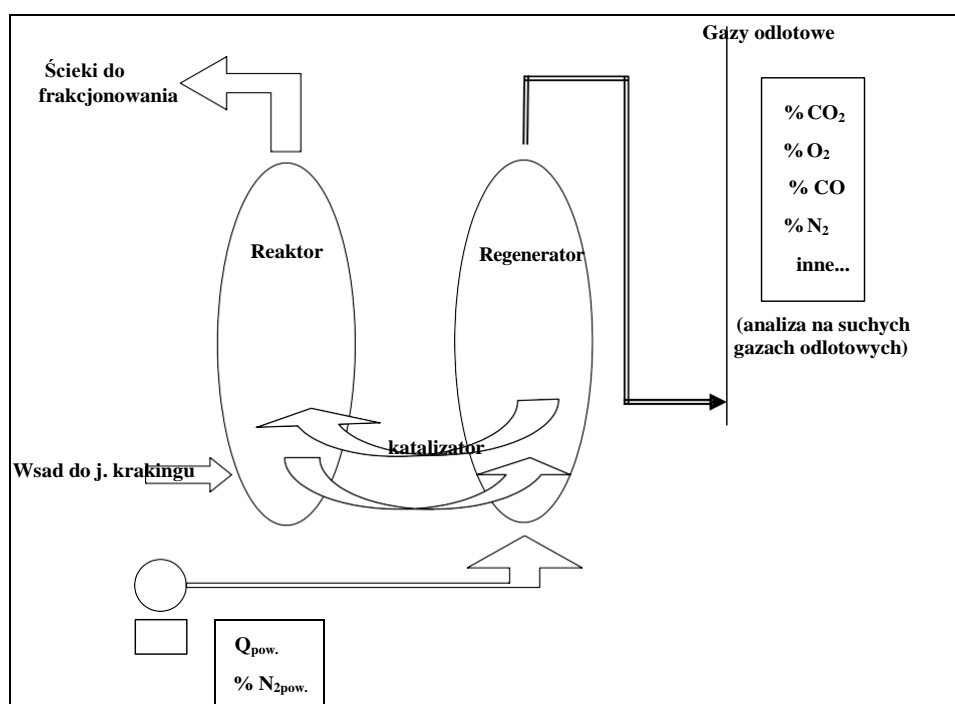
B.5 PRZEPIY W GAZU ODLOTOWEGO Z JEDNOSTKI FCC

Metodologia przedstawiona poniżej jest metodą najdokładniejszą i stosowaną w raportowaniu ETS. Wymaga znacznej ilości danych, w tym parametrów specyficznych dla obiektu i jednostki.

Dlatego też poniżej przedstawiono metodę uproszczoną, w oparciu o standardowy współczynnik gazu odlotowego. Ta ostatnia metoda będzie metodą stosowaną do określenia udziału gazu odlotowego z jednostki FCC w całkowitej objętości gazu odlotowego z rafinerii przy obliczaniu bańki.

B.5.1 PRZYPADK OGÓLNY

W procesie krakingu katalitycznego obserwowane jest zjawisko akumulacji koksu na katalizatorze podczas reakcji. Koks jest spalany w regeneratorze, co zapewnia ciepło niezbędne do reakcji i przywrócenia normalnej aktywności katalizatora.



Rys. 8.10: Uproszczony schemat jednostki fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC)

Qvol g. odlotowych

$$= \frac{Q_{\text{masy pow. na wejściu}} \times 0.79 \times \frac{MM_{\text{suche}}}{MM_{\text{pow.}}} + MM_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{\% \text{ wody}}{1 - \% \text{ wody}}}{\% N_2 \text{ gazy odlotowe}} - Q_{N_2 \text{ masy do frakcji}} \times \frac{1}{MM_{N_2}} \times 22,4 \times 1000 \text{ as Nm}^3/\text{h}$$

Gdzie:

Q masy powietrza na wejściu wyrażonej jako t/h wilgotnego powietrza

MM suchego powietrza = 28,97 kg/kMol

*MM*_{H₂O} × %wody(1- %wody) = 0,25 kg/kMol dla powietrza przy 20 °C i 60 % wilgotności względnej

*Q*_{N₂} masa do frakcji jako

t/h *MM*_{N₂} = 28 kg/kMol

Niech:

$$Q_{\text{vol g. odlot.}} \approx \frac{Q_{\text{masy pow. na wej.}} \times 605 - Q_{\text{N}_2 \text{ masy do frakcji}} \times 800}{\%N_{2\text{g. odlot.}}} \quad \text{jako Nm}^3/\text{h suchego gazu odlotowego}$$

pomierzona zaw. O₂

Uwaga 1: jeżeli analizator zanieczyszczeń w powietrzu jest zlokalizowany w innym miejscu niż pozostałe analizatory uczestniczące w obliczeniach przepływu gazu odlotowego, ilość gazu wchodzącego do obiegu pomiędzy 2 punktami pomiarowymi należy dodać do obliczanego przepływu gazu odlotowego powyżej.

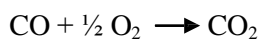
Uwaga 2: powyższy wzór oparto o założoną średnią zawartość wody odpowiadającą 60% wilgotności względnej w temp. 20 °C. Preferuje się stosowanie dokładnych danych, z uwagi na dostępność odpowiednich parametrów. Należy pamiętać, że warunki temperaturowe w punkcie mierzenia przepływu powietrza mogą różnić się od tych dla próbkowanego powietrza.

B.5.2 PRZYPADEK SZCZEGÓLNY KOTŁÓW CO

Jeżeli analizator zanieczyszczeń atmosferycznych jest umieszczony *w przepływie gazu wylotowego z kotła*, ilość uwzględnianych gazów odlotowych jest sumą gazów z regeneratora i sumą ze spalania paliw w kotle.

Pierwszą funkcję (gazy odlotowe z FCC) są obliczane z powyższego wzoru przez dodanie dodatkowego strumienia gazu odlotowego przez spalanie CO w ten sam sposób, jak w przypadku innych paliw.

Obie funkcje należy wyrazić w tych samych warunkach nadmiarowego powietrza, dla którego należy przyjąć wartość zerową (tj. stechiometryczną) w celu uproszczenia wzoru.



Ponieważ natężenie przepływu CO₂ jest równe przepływowi CO, dodatkowa ilość gazów odlotowych wygenerowanych ze spalania CO wynosi:

$Q_{\text{g. odlot. CO}}$ = ilość azotu w powietrzu stosowanego do spalania CO. Stąd:

$$Q_{\text{g. odlot. CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol g. odlot.}} \times \frac{1}{2} \times \frac{0.79}{0.21} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol g. odlot.}} \times 1.88$$

$$Q_{\text{vol g. odlot. 0 \% O}_2} = Q_{\text{vol g. odlot.}} \times \frac{21\% - \% \text{O}_2}{21\%}$$

$$Q_{\text{g. odlot. CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol g. odlot.}} \times 1.88$$

$$Q_{\text{vol g. odlot. 0 \% O}_2} = Q_{\text{vol g. odlot.}}$$

%O₂ jest zawartością O₂ w powietrzu wyjściowym z regeneratora (pomiar pomiaru) stosowanym we wzorze dla Q_{vol g. odlot.}

Całkowita objętość gazów odlotowych z FCC, wyrażona dla 0 % O₂ wynosi:

$$Q_{\text{całk. g. odlot.}} = Q_{\text{vol g. odlot.}} \times \left[\frac{21\% - \% \text{O}_2}{21\%} + \% \text{CO} \times 1.88 \right] \text{ w Nm}^3/\text{h, suchy g. odlot., 0 \% O}_2$$

B.5.3 WSPÓLCZYNNIK GAZU ODLOTOWEGO DLA OBLICZENIA BAŃKI (KOMPONENT JEDNOSTKI FCC)

Zużycie koksu jest łatwą do otrzymania zmienną, ponieważ roczne zużycie koksu w regeneratorskiej jednostce FCC jest sprawozdawane do organów. Współczynnik ustala się w oparciu o metody stosowane dla raportowania ETS (spalany koks jest odliczany od ilości emitowanego CO₂), co daje największą dokładność.

Analiza porównawcza z 6 FCC wykazała bardzo niewielką zmienność objętości gazów odlotowych z 1 kg koksu jako równoważnika oleju paliwowego (foe).

Uwaga: Standardowy współczynnik gazu odlotowego można wyrazić na tonę przetwarzanego wsadu, ale współczynnik będzie mieć wyższą zmienność, z uwagi na duże różnice w jakości wsadu.

W związku z powyższym, jako standardowy współczynnik gazu odlotowego dla jednostek FCC proponuje się przyjąć wartość 1,2 Nm³/kg koksu (foe) dla 3 % O₂ (gazy suche).

8.6.3 ANEKS C DOTYCZĄCY SZACOWANIA MASY/ŁADUNKU EMISJI

Poniższe tabele przedstawiają wartości referencyjne oparte o indywidualne BAT-AEL uwzględniane przy ustalaniu poziomu bańki dla rafinerii w kontekście emisji SO₂ i NO_x.

O ile nie określono inaczej, BAT-AEL odnoszą się do 3% zawartości tlenu.

Tabela 8.6: Wartości BAT-AEL i BAT-AEPL dla emisji SO₂

Źródło	Rodzaj	Wartości BAT-AEL/BAT-AEPL	Informacje dodatkowe
Spalanie			Patrz konkluzje BAT w Rozdziale 5
Jednostka odzysku siarki (SRU)			
Fluidalny kraking katalityczny (FCC)			
Kalcynacja koksu zielonego		{Brak BAT-AEL}	
Pochodnie (wyłącznie emisja ciągła)		Stosowanie BAT-AEL dla spalania	

Tabela 8.7: Wartości BAT-AEL i BAT-AEPL dla emisji NO_x

Źródło	Rodzaj	Wartości BAT-AEL/BAT-AEPL	Informacje dodatkowe
Spalanie			Patrz konkluzje BAT w Rozdziale 5
Jednostka odzysku siarki (SRU)		Emisje NO _x uznane za nieznaczące	
Fluidalny kraking katalityczny			Patrz konkluzje BAT w Rozdziale 5
Kalcynacja koksu		{Brak BAT-AEL}	
Pochodnie (wyłącznie emisja ciągła)		Stosowanie BAT-AEL dla spalania	

8.6.4 ANEKS D – MONITORING BAŃKI

Ustalanie stosownych wymogów monitoringu dla każdego rodzaju emisji zidentyfikowanej w procesie mapowania

Metoda ta pozwala w pełni skorzystać z istniejącego *planu monitoringu* CO₂ ETS i zidentyfikować odpowiednie źródła oraz ocenić poziom emisji (wolumetrycznie i masowo) dla każdej substancji ujętej w bańce.

Aby zdefiniować rodzaj monitoringu dla każdej warstwy, przykładowo, dla rosnącego poziomu emisji, należy:

- korzystać ze współczynnika emisji oraz monitoringu parametrów operacji;
- jw. i dodać okresowe pomiary emisji;
- jw. i dodać ciągłe pomiary emisji.

Poniższe wymogi można odnieść do odpowiednich źródeł emisji (uwzględniane wraz z wymogami dla monitoringu emisji określonymi w Rozdziale 5):

Źródło	Rodzaj monitoringu	Obserwacje
Spalanie	Ciągłe pomiary bezpośrednie SO ₂ lub obliczenia oparte o % S w paliwie Ciągłe pomiary bezpośrednie NO _x	Mogą mieć zastosowanie przepisy techniczne w spr. monitoringu Załącznik V do Dyrektywy IED Patrz również monitoring szczegółowy zależny od mocy w Sekcji 5.1.4
	Pomiary okresowe SO ₂ i NO _x dla najmniejszych źródeł	
Jednostka odzysku siarki (SRU)	Ciągłe pomiary bezpośrednie SO ₂	Możliwe obliczenie z % odzysku S i pomiarów S na wejściu
Fluidalny kraking katalityczny (FCC)	Ciągłe pomiary bezpośrednie SO ₂ lub obliczenia oparte o % S we wsadzie/koksie. Ciągłe pomiary bezpośrednie NO _x	Pomiar wymagany ogólnie przy stosowaniu katalizatorów DeSO _x i/lub DeNO _x
Proces koksovania	Ciągłe pomiary bezpośrednie SO ₂ i NO _x	
Pochodnie	Monitoring ciągłych emisji z pochodni pod kątem dodatkowego zużycia paliwa	

Opracowywanie formalnego planu monitoringu

Plan monitoringu składa się z następujących elementów:

- opisu monitorowanego procesu;
- listy źródeł emisji i strumieni monitorowanych dla każdego procesu;
- opisu stosowanej metodologii obliczeniowej lub pomiarowej oraz powiązanego poziomu pewności;
- opisu systemów pomiarowych oraz specyfikacji i dokładnej lokalizacji instrumentów pomiarowych stosowanych przy źródle emisji, tj. punktów pomiarowych, częstotliwości pomiarów, stosowanych urządzeń, procedur kalibracji, procedur gromadzenia i przechowywania danych oraz podejścia dla obliczeń potwierdzających oraz raportowania danych z operacji i współczynników emisji.

SŁOWNICZEK

Niniejszy słownik ma na celu ułatwienie zrozumienia informacji zawartych w niniejszym dokumencie. Definicje terminów w słowniczku nie są definicjami prawnymi (nawet pomimo zbieżności z definicjami w prawodawstwie unijnym). Mają one na celu pomóc czytelnikowi zrozumieć wybrane kluczowe terminy w kontekście ich stosowania w sektorze opisywanym w niniejszym dokumencie.

Glosariusz podzielono na następujące sekcje:

- I. Kody krajów ISO
- II. Jednostki monetarne
- III. Przedrostki jednostek
- IV. Jednostki
- V. Pierwiastki chemiczne
- VI. Związki chemiczne powszechnie stosowane w dokumencie
- VII. Akronimy i dokumenty techniczne

I. Kody krajów ISO

Kod ISO	Kraj
<i>Państwa Członkowskie (*)</i>	
AT	Austria
BE	Belgia
BG	Bułgaria
CZ	Czechy
CY	Cypr
DE	Niemcy
DK	Dania
EE	Estonia
EL	Grecja
ES	Hiszpania
FI	Finlandia
FR	Francja
HU	Węgry
HR	Chorwacja
IE	Irlandia
IT	Włochy
LT	Litwa
LU	Luksemburg
LV	Łotwa
MT	Malta
NL	Holandia
PL	Polska
PT	Portugalia
RO	Rumunia
SE	Szwecja
SI	Słowenia
SK	Słowacja
UK	Zjednoczone Królestwo
<i>Państwa niebędące Państwami Członkowskimi</i>	
CH	Szwajcaria
MK	Była Jugosłowiańska Republika Macedonii
NO	Norwegia
TR	Turcja
US	Stany Zjednoczone
(*) Kolejność Państw Członkowskich w porządku alfabetycznym wg nazw geograficznych w języku oryginalnym.	

II. Jednostki monetarne

Kod ⁽¹⁾	Kraj/terytorium	Waluta
<i>Waluty Państw Członkowskich</i>		
EUR	Strefa Euro ⁽²⁾	euro
BGN	Bułgaria	lew
CZK	Czechy	korona czeska
DKK	Dania	korona duńska
GBP	Zjednoczone Królestwo	funt szterling
HUF	Węgry	forint
LTL	Litwa	lit
PLN	Polska	złoty
RON	Rumunia	lej rumuński
SEK	Szwecja	korona szwedzka
<i>Pozostałe waluty</i>		
CHF	Szwajcaria	frank szwajcarski
JPY	Japonia	jen
NOK	Norwegia	korona norweska
USD	Stany Zjednoczone	dolar amerykański
(1)) Kody ISO 4217		
(2) W tym Austria, Belgia, Cypr, Estonia, Finlandia, Francja, Niemcy, Grecja, Irlandia, Włochy, Luksemburg, Malta, Holandia, Portugalia, Słowacja, Słowenia i Hiszpania		

III. Przedrostki jednostek

Symbol	Przedrostek	10 ⁿ	Słownie	Liczba dziesiętna
T	tera	10 ¹²	bilion	1 000 000 000 000
G	giga	10 ⁹	miliard	1 000 000 000
M	mega	10 ⁶	milion	1 000 000
k	kilo	10 ³	tysiąc	1 000
-----	-----	1	jeden	1
c	centy	10 ⁻²	jedna setna	0,01
m	mili	10 ⁻³	jedna tysięczna	0,001
μ	mikro	10 ⁻⁶	jedna milionowa	0,000 001
n	nano	10 ⁻⁹	jedna miliardowa	0,000 000 001

IV. Jednostki

Jednostka	Nazwa jednostki	Nazwa pomiaru (Symbol)	Konwersja
A	amper	natężenie prądu elektrycznego	
atm	atmosfera normalna	ciśnienie	1 atm = 101 325 Pa
bar	bar	ciśnienie	1,013 bar = 100 kPa = 1 atm
barg	bar ciśnienia względnego	ciśnienie względne w odniesieniu do prądu	
bbl	baryłka amerykańska	objętość	US bbl = 159 l
bpcd	baryłki na dzień kalendarzowy	średnie natężenie przepływu dla 365 dni eksploatacji w roku	
bpsd	baryłki na dzień przepływu	natężenie przepływu dla rzeczywistego czasu pracy jednostki	
Btu	brytyjska jednostka ciepła	energia	1 Btu ~ 1 054 J 1 TBtu ~ 1,054 mln GJ
°C	stopień Celsjusza	temperatura	
°API	stopień API	gęstość	Gęstość właściwa: = 141,5/(°API+131,5)
d	dzień	czas	
dB(A)	decybel	jednostka hałasu poziom ciśnienia akustycznego ważony filtrem A	
FOE	równoważnik oleju paliwowego	energia	1 t FOE = 4,25•10 ¹⁰ J
g	gram	waga	
h	godzina	czas	
ha	hektar	powierzchnia	1 ha = 10 ⁴ m ²
Hz	hertz	częstotliwość	
J	dżul	energia	
K	Kelvin	temperatura	0 °C = 273,15 K
kcal	kilokaloria	energia	1 kcal = 4,186 8 kJ
kg	kilogram	waga	
kWh	kilowatogodzina	energia	1 kWh = 3 600 kJ
l	litr	objętość	
m	metr	długość	
m ²	metr kwadratowy	powierzchnia	
m ³	metr sześcienny	objętość	
min	minuta	czas	
MW	megawat	energia	
Mt/yr	milion ton rocznie	przepustowość roczna	
N	Newton	siła	1 N = 1 kg m/s ²
Nm ³	normalny metr sześcienny	objętość przy 101,325 kPa, 273 K	
Pa	Pascal	ciśnienie	1 Pa = 1 N/m ²
ppb	części na miliard	skład mieszanin	
ppm	części na milion	skład mieszanin	
ppmw	części na milion (wagowo)	skład mieszanin	
psi	funty na cal	ciśnienie	1 bar = 14,5 psi
ppmv	części na milion (objętościowo)	skład mieszanin	
s	sekunda	czas	
sq ft	stopa kwadratowa	powierzchnia	1 sq ft = 0,092 m ²
St	Stokes	lepkość kinematyczna	1 St = 10 ⁻⁴ m ² /s
t	tona metryczna	waga	1 t = 1 000 kg lub 10 ⁶ g
t/d	tony dziennie	zużycie materiałów	
t/yr	tony rocznie	zużycie materiałów	
V	Wolt	napięcie	
% v/v	procent (udział) objętościowo	skład mieszanin	
% w/w	procent (udział) wagowo	skład mieszanin	
W	Wat	moc	
yr	rok	czas	
Ω	Ohm	opór elektryczny	

V. Pierwiastki chemiczne

Symbol	Nazwa	Symbol	Nazwa
Ac	Aktyn	Mn	Mangan
Ag	Srebro	Mo	Molibden
Al	Aluminium	N	Azot
Am	Ameryk	Na	Sód
Ar	Argon	Nb	Niob
As	Arsen	Nd	Neodym
At	Astat	Ne	Neon
Au	Złoto	Ni	Nikiel
B	Boron	No	Nobel
Ba	Bar	Np	Neptun
Be	Beryl	O	Tlen
Bi	Bizmut	Os	Osm
Bk	Berkel	P	Fosfor
Br	Brom	Pa	Protaktyn
C	Węgiel	Pb	Ołów
Ca	Wapń	Pd	Pallad
Cd	Kadm	Pm	Promet
Ce	Cer	Po	Polon
Cf	Kaliforn	Pr	Prazeodym
Cl	Chlor	Pt	Platyna
Cm	Kiur	Pu	Pluton
Co	Kobalt	Ra	Rad
Cr	Chrom	Rb	Rubid
Cs	Cez	Re	Ren
Cu	Miedź	Rf	Rutherford
Dy	Dyzproz	Rh	Rod
Er	Erb	Rn	Radon
Es	Einstein	Ru	Ruten
Eu	Europ	S	Siarka
F	Fluor	Sb	Antymon
Fe	Żelazo	Sc	Skand
Fm	Ferm	Se	Selen
Fr	Frans	Si	Silikon
Ga	Gal	Sm	Samar
Gd	Gadolin	Sn	Cyna
Ge	German	Sr	Stront
H	Wodór	Ta	Tantal
He	Hel	Tb	Terb
Hf	Hafn	Tc	Technet
Hg	Rtęć	Te	Telur
Ho	Holm	Th	Tor
I	Jod	Ti	Tytan
In	Ind	Tl	Tal
Ir	Iryd	Tm	Tul
K	Potas	U	Uran
Kr	Krypton	V	Wanad
La	Lantan	W	Wolfram
Li	Lit	Xe	Ksenon
Lr	Lawrans	Y	Itr
Lu	Lutet	Yb	Iterb
Md	Mendelejew	Zn	Cynk
Mg	Magnez	Zr	Cyrkon

VI. Wzory chemiczne powszechnie stosowane w dokumentacji

Wzór chemiczny	Nazwa
HF	Kwas fluorowodorowy
KOH	Wodorotlenek potasu. Zwany też potasem kaustycznym
H ₂ O ₂	Nadtlenek wodoru
H ₂ SO ₄	Kwas siarkowy
HCl	Kwas solny
MEK	Metyloetyloketon
MIBK	Metyloizobutyloketon
NaOH	Wodorotlenek sodu. Zwany też sodą kaustyczną
NH ₄ -N	Amoniak (obliczany jako N)
NO ₂ -N	Azotyn (obliczany jako N)
NO ₃ -N	Azotan (obliczany jako N)
NO _x	Suma tlenku azotowego lub azotu (II) oraz dwutlenku azotu (NO ₂) wyrażona jako NO ₂
SO _x	Suma dwutlenku siarki (SO ₂) i trójtlenku siarki (SO ₃) wyrażona jako SO ₂

VII. Akronimy i definicje techniczne

A

Absorpcja	Proces objętościowy, w którym jedna substancja przenika przez drugą
AC	Prąd zmienny
AC	Węgiel aktywny
ACC	Roczne koszty kapitału
Adsorpcja	Proces powierzchniowy. Przyleganie cząsteczek gazu, cieczy lub substancji rozpuszczonej do powierzchni stałej, co skutkuje powstaniem cienkiej warstwy na powierzchni substancji stałej (asymilacja powierzchniowa)
Amyleny	Penteny
AOC	(substancja) przypadkowo zanieczyszczona olejem (mineralnym)
API	American Petroleum Institute
API separator	Separator oleju/wody/osadów (opracowany przez American Petroleum Institute)
ASU	Jednostka osadu czynnego
Auto-Oil	Programy współpracy pomiędzy UE a branżą ropy naftowej i samochodową, mające na celu opracowanie najbardziej efektywnej kosztowo metody poprawy jakości powietrza w Europie. Efektem współpracy jest powstanie Dyrektyw w sprawie właściwości paliwa i emisji z pojazdów.

B

BAT-AEL	Poziom emisji powiązany z najlepszymi dostępnymi technikami
BAT-AEPL	Poziomy efektywności środowiskowej odpowiadające BAT
BBU	Instalacja oksydacji asfaltów (wydmuchiwanie)
BFO	Bunkrowy olej paliwowy
BFW	Woda zasilająca kocioł w celu produkcji pary lub gorącej wody
Biofuel	Ciekłe lub gazowe paliwo do transportu wytwarzane z biomasy
BOD	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
BREF	Dokument referencyjny dotyczący Najlepszych Dostępnych Technik (BAT)
BTEX	Benzen, toluen, etylobenzen, ksylen
BTX	Benzen, toluen, ksylen

C

CAGR	Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu
CAS	Chemical Abstracts Service (chemiczny nr rejestracyjny/chemiczna baza danych)
cat cracker	Kraking katalityczny (zwykle fluidalny kraking katalityczny)
CCGT	Turbina gazowa o cyklu złożonym
CCR	Węgiel resztkowy Conradsona (dodatkowe informacje pod: Concarbon)
CDD/CDF	Chlorodibenzoparadioksyny/furany
CDU	Jednostka destylacji atmosferycznej ropy
CEMS	System ciągłego monitoringu emisji.
CHP	Kogeneracja
CMR	Kancerogenne, mutagenne, toksyczne dla reprodukcji
COC	Stale zanieczyszczone olejem
COD	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
Concarbon	Węgiel Conradsona = pomiar pozostałości węgla (wyrażony w % w/w). Pomiar tendencji węglowodoru do tworzenia koksu
CONCAWE	Europejskie Stowarzyszenie Rafinerii na rzecz środowiska, zdrowia i bezpieczeństwa
CORINAIR	Europejska inwentaryzacja emisji do powietrza
CPI	Kolektor z blachy falistej
C _x	Węglowodory o liczbie x atomów węgla
CW	Woda chłodząca

D

DAF	Flotacja z rozpuszczonym powietrzem
DGF	Flotacja z rozpuszczonym gazem
DC	Prąd stały

DCU	Jednostka koksowania opóźnionego
DeNO _x	Proces/technika redukcji tlenków azotu z gazów odlotowych
DeSO _x	Proces/technika redukcji tlenków siarki z gazów odlotowych
DEA	Dietanoloamina
DGA	Diglikolamina
DIAL	Lidar absorpcji różnicowej
DIPA	Diizopropanoloamina
DNB	Instalacja oczyszczania biologicznego z nityfikacją/denitryfikacją
DS	Rozpuszczone substancje stałe
E	
EEA	Europejska Agencja Środowiska
EEB	Europejskie Biuro Ochrony Środowiska
EFRT	Zbiorniki z zewnętrzną pokrywą pływającą
EFTA	Europejskie Stowarzyszenie Wolnego Handlu (założone w dniu 3 maja, 1960 r.)
EIA	Ocena oddziaływania na środowisko
EII	Indeks efektywności energetycznej (indeks Solomona. Patrz Sekcja 3.10.1)
EIPPCB	Europejskie Biuro IPPC
EMAS	System Ekozarządzania i Audytu we Wspólnocie (WE 1221/2009)
EMS	System zarządzania środowiskiem (Patrz Sekcja 4.15.1)
Współczynnik emisji	Szacowana średnia wielkość emisji danej substancji zanieczyszczającej dla danego źródła do jednostek aktywności
EN	Normy Europejskie
EOP	Koniec rury
EPA	(Amerykańska) Agencja Ochrony Środowiska (również US EPA)
ETBE	Etylotetrabutyleter
EU	Unia Europejska
EU-27	Państwa Członkowskie Unii Europejskiej na dzień 1 stycznia 2007 r.
EU+	Państwa UE-27 plus Chorwacja, Była Jugosłowiańska Republika Macedonii, Norwegia, Szwajcaria i Turcja
F	
FAME	Ester metylowy kwasu tłuszczowego (nr ref.: EN 14214)
FBI	Instalacja spalania ze złożem fluidalnym
FC	Kontrola gazów odlotowych
FCC	Kraking katalityczny ze złożem fluidalnym lub fluidalny kraking katalityczny
FCCU	Jednostka krakingu katalitycznego ze złożem fluidalnym lub fluidalnego krakingu katalitycznego
FF	Wsad świeży (stosowany do kosztów eksploatacji np. EUR/t FF)
FFU	Jednostka flokulacji/flotacji
FGD	Odsiarczanie gazu odlotowego
FGR	Recyrkulacja gazu odlotowego
FID	Detektor jonizacji płomienia
FOE	Równoważnik oleju paliwowego
FRT	Zbiornik o nieruchomej pokrywie
G	
GAC	Granulowany węgiel aktywny
GC	Chromatografia gazowa
GCV	Kaloryczność brutto (patrz także NCV)
GO	Olej gazowy
GT	Turbina gazowa
GTCC	Turbina gazowa o cyklu złożonym
H	
HC (1)	Węglowodór
HC (2)	Hydrokraking
HCU	Jednostka hydrokrakingu

HDM	Hydrodemetalizacja
HDS	Hydroodsiarczanie
HFO	Ciężki olej paliwowy
HGO	Ciężki olej gazowy
HHV	Ciepło spalania (patrz także LHV)
HORC	Kraking katalityczny oleju ciężkiego i pozostałości
HP	Wysokie ciśnienie
HSE	BHP i Środowisko
HT	Wysoka temperatura
HVU	Jednostka wysokopróżniowa
Hydrofiner	Selektywny hydrokraking
I	
I-TEQ _{DF}	Międzynarodowy równoważnik toksyczności dla dioksyn i furanów
IAF	Flotacja wymuszona powietrzem
IED	Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/UE)
IFRT	Zbiornik z wewnętrzną pokrywą pływającą
IGF	Flotacja wymuszona gazem
IGCC	Zintegrowane zgazowanie paliwa
IMO	Międzynarodowa Organizacja Morska
IMPEL	Europejska Sieć Wdrażania i Egzekwowania Prawa Ochrony Środowiska
IPPC	Zintegrowane zanieczyszczanie i kontrola zanieczyszczeń
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
I-TEQ	Międzynarodowy równoważnik toksyczności (stosowany dla PCDD/F)
K	
kero	kerosen
L	
LCO	Lekki olej z koksowania
LCP	Duży obiekt energetycznego spalania
LDAR	Program LDAR (wykrywanie i naprawa wycieków)
LGO	Lekki olej gazowy
LHV	Wartość opałowa (patrz także HHV)
LP	Niskie ciśnienie
LPG	Gaz płynny
LT	Niska temperatura
LVGO	Lekki próżniowy olej gazowy
LVOC	Wielkotonazowa produkcja organicznego przemysłu chemicznego
M	
MAH	Węglowodory monoaromatyczne
MAH (2)	Główne wypadki i zagrożenia
MDEA	Monodietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MP	Średnie ciśnienie
MS	Państwo Członkowskie UE
MTBE	Metylotetrybutyloeter
N	
n-	normalne, linearne związki organiczne
N-	Normalny (odnosi się do objętości gazów w normalnych warunkach eksploatacji: temperaturze 0 °C, ciśnieniu 1 atm (101,3 kPa)
NA	Niedostępne (zwykle dane niedostępne w dokumencie)
Naftenowy	Nafteny składają się z jednego lub większej liczby pierścieni nasyconych złożonych z 5 lub 6 atomów wodoru w cząsteczkach, z którymi związane są odgałęzienia parafinowe

NCV	Kaloryczność netto lub wartość opałowa (patrz również GCV)
NG	Gaz ziemny
NGO	Organizacja pozarządowa
NMVOG	Niemetanowe lotne związki organiczne
NOC	Niezanieczyszczone olejem
NO _x	Tlenki azotu (NO + NO ₂ , wyrażone zwykle jako NO ₂)
O	
OP	Koszty operacyjne (stałe lub zmienne)
P	
PAC	Sproszkowany węgiel aktywny
PAH	Policykliczne węglowodory aromatyczne
PC	Kontrola ciśnienia
PCDD/F	Polichlorodibenzoparadioksyny/furany
Platformer	Rodzaj jednostki reformingu katalitycznego
PM	Pyły zawieszone
PM ₁₀	Pyły o wielkości poniżej 10 μm
PM _{2,5}	Pyły o wielkości poniżej 2,5 μm
Poly-unit	Jednostka polimeryzacji
PPI	Kolektor z płaskiej blachy
PPS	Ciśnieniowa separacja z przepływem krzyżowym w jednostce odsalania
PSA	Adsorpcja zmiennociśnieniowa stosowana do usuwania wodoru z katalizatorów zawierających platynę
PUF	Wskaźnik eliminacji - kg usuniętej SO ₂ na kg wprowadzonego dodatku
R	
RCC	Instalacja krakingu katalitycznego pozostałości
Residue (pozostałość)	Najcięższe frakcje z jednostek destylacji i konwersji. Frakcje te są stosowane jako wsad w innych procesach lub jako ciekłe paliwo rafineryjne
RFG	Rafineryjne paliwo gazowe
RO	Osmoza odwrócona
RON	Badawcza liczba oktanowa
RSH	Merkaptan
RVP	Ciśnienie par wg Reida
S	
S	Siarka
SCR	Selektywna Redukcja Katalityczna
SF	Filtr piaskowy
SNCR	Selektywna redukcja niekatalityczna
SO _x	Tlenki siarki (SO ₂ i SO ₃)
SRA	Dodatki redukujące siarkę
SRU	Jednostka odzysku siarki
SS	Zawieszone substancje stałe - zawiesina
SW	Woda kwaśna
SWS	Stripper wody kwaśnej
T	
TAME	tert-amylometyloeter
TCDD/F	Tetrachlorodibenzoparadioksyny/furany (wsk. toksyczności dla dioksyn)
TEC	Całkowite koszty budowy
TEL	Tetraetylołów
TKN	Całkowity azot Kjeldahla – suma azotu organicznego, amoniaku (NH ₃) oraz amonu (NH ₄) w analizie chemicznej gleby, wody lub ścieków.
TGT	Oczyszczanie gazu odlotowego w jednostce odzysku siarki
TML	Tetrametylołów

TN	Azot całkowity – suma całkowitego azotu Kjeldahla oraz azotyny i azotany
TOC	Całkowity węgiel organiczny
TSS	Zawiesina całkowita (w wodzie)
TSS (2)	Separator trzystopniowy (powietrze)
TWG	Europejska Techniczna Grupa Robocza ds. rafinerii
U	
U	Jednostka / instalacja(stosowana łącznie z nazwą procesu)
UF	Ultrafiltracja
Ultraformer	Rodzaj jednostki reformingu
US EPA	Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska
V	
V. I.	Indeks lepkości
VBU	Jednostka krakingu lekkiego
VGO	Próżniowy olej gazowy
VOC	Lotny związek organiczny
VR	Pozostałość próżniowa
VRO	Próżniowy olej resztkowy
VRU	Jednostka odzysku oparów
VSBGO	Olej gazowy z krakingu lekkiego
W	
WGS	Mokry skrubler gazowy
WHB	Kocioł na ciepło odpadowe
WWTP	Oczyszczalnia ścieków
Z	
Zeolity molekularne	Mikroporowe, glinokrzemowe minerały stosowane powszechnie jako sita

ŹRÓDŁA

- [4] Hydrocarbon Processing, 'Environmental Processes '98', *Hydrocarbon Processing*, 1998, p. 71 to 118.
- [5] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [6] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [7] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [8] EUROSTAT, Energy - Yearly statistics 2006, 2008.
- [9] Koottungal, 2006 Worldwide Refining Survey, 2008.
- [10] Ruggeri, 'The Turkey-Greece-Italy Gas Interconnection Project', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [11] Van Putten, 'Nord Stream: Secure gas supply for Europe', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [12] Basolas, 'LNG: security of supply and liberalisation', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008.
- [13] TOPSOE, 'The SNO_x Technology for Cleaning of Flue Gas from Combustion of Petroleum Coke and High Sulphur Petroleum Residues ', Personal Communication, 2006.
- [14] DI PISA i wsp., 'SNO_x Flue Gas Treatment Technology for Boilers Burning Petcoke - An experience of almost 9 years of continuous running', 2008, Rio de Janeiro 28-30 May 2008.
- [15] 2008 Refining Process HANdbook, 'SNO_x Technology for the Cleaning of Combustion Flue Gas', *Hydrocarbon Processing - 2008 Refining Process Handbook*, 2008.
- [16] Polders, *Belgium contribution for the REF BREF review*, 2009.
- [17] Jeavons & Francis, *Potential NO_x and SO₂ Control Measures for Existing Large Point Sources*, 2008.
- [18] Confuorto, 'Report on Initial Operation of the World's First FCCU Application of the LOTOX Technology at a Texas Refinery', *NPRA Environmental Conference, 24-25 September 2007*, 2007, Austin (Texas).
- [19] Resch i wsp., *Beyond 2020 - Characterization of Alternative Renewable Energy Scenarios for the EU*, Energy Economy Group & Fraunhofer Intitute, 2009.
- [20] Gary i wsp., *Petroleum Refining - Technology and Ekonomika - Fifth Edition*, CRC Press, 2007.
- [21] ENI SpA, *TWG Contribution on the FCCU Sannazzaro flue gas LABSORB treatment*, 2009.
- [22] Glenny i wsp., 'BP Australia GSS 3rd Stage Bloback Filter System to rduce RCCU Flue Gas Emissions ', *PERS 2008*, 2008, NICE, France.
- [23] Yaluris i wsp., 'Achieving Ultra-Low NO_x Emission', *Catalysts*, Vol. Catalagram Europe Fall 2006, 2006, pp. 12-19.
- [24] Bruhin i wsp., 'Catalytic solutions for FCC Unit Emissions', *World Petroleum Congress 2003*, 2003.
- [25] Pham i wsp., *SO_x RECLAIM - Draft Staff Report*, California South Coast Air Quality Management District, 2009.

- [26] Kramer i wsp., 'New technology provides opportunities in FCC regenerator emissions control', *NRPA Annual Meeting 2009*, 2009, San Antonio, Texas.
- [27] Vierheilig i wsp., 'The Role of Additives in Reducing FCC Emissions to Meet Legislation', *NRPA Annual Meeting 2003*, 2003, San Antonio, Texas.
- [28] Tebert i wsp., *Best available techniques in refineries in Germany*, OKOPOL, 2009.
- [29] Clearstone, *Guidelines on Flare and Vent Measurement*, GGFR & World Bank, 2008.
- [30] Sawyer i wsp., 'FCC flue gas scrubber alternatives: part 1', *PTQ Q3 2009*, 2009, pp. 133 - 137.
- [31] BARPI, *Significant incidents with explosion involving electroprecipitators in France, and other filtration systems at international level*, French Ministry for Ecology, 2009.
- [32] Mellqvist i wsp., *Emission measurements of Volatile Organic Compounds with the SOF method in the Rotterdam Harbour 2008*, 2008.
- [33] Lurgi, *Lurgi Sulfur Management*, 2005.
- [35] EEA, *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2007*, European Environment Agency, 2009.
- [36] CONCAWE 4/09, *Refining BREF Review - Air emission*, 2009.
- [37] Chen, *Recent advances in FCC technology*, 2006.
- [38] INERIS, *Démarche globale de surveillance des eaux souterraines dans le cadre du BREF Raffinage*, INERIS (France), 2009.
- [39] French contribution to TWG (item 4), *Management of a refinery to avoid pollution picks under unfavourable conditions (2 examples)*, 2009.
- [40] Nagata Y, 'Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method', *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 1990, pp. pp. 77-89.
- [41] ADEME, *Pollutions Olfactives - Origine, Legislation, Analyse, Traitement*, DUNOD, Paris, 2005.
- [42] Devos et al., *Standardized Human Olfactory Thresholds*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [43] INERIS, *Odour concentration determination by human noses*, INERIS, 2009, p. 2.
- [44] INERIS, *Assessment of annoyance caused by odours - Community survey by a committee of residents - "Odours observatory"*, INERIS, 2009, p. 4.
- [45] Sabo i wsp., *Assessment of control technology options for petroleum refineries in the Mid-Atlantic Region*, Mid-Atlantic Regional Air Management Association (MIRAMA), 2007.
- [46] COM, *Reference Document on the General Principles of Monitoring (MON REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [47] AIR NORMAND, 'In the wake of the "Nez Normands" - Odour monitoring methodology using a committee of residents', Personal Communication, 2006.
- [48] TOTAL, 'Waste water treatment - Odour control - Contribution to TWG', Personal Communication, 2010.
- [49] ExxonMobil, 'Odor monitoring - Contribution to REF TWG', Personal Communication, 2009.
- [50] White., 'Request for correction of information under the Data Quality Act and EPA's Information Quality Guidelines', Personal Communication, 2008.
- [51] Chambers i wsp., *Refinery Demonstration of Optical Technologies for Measurement of Fugitive Emissions and for Leak Detection*, Alberta Research Council, 2006.

- [52] Van Broekoven i wsp., 'Alkylation with solid catalyst', *Petroleum Technology Quarterly*, Vol. PTQ Q4 2008, 2008, pp. 87 - 93.
- [53] Van Rooijen i wsp., 'Results of an economic comparison study for refinery alkylation processes', Personal Communication, 2009.
- [54] Gallauner i wsp., *State of the art of technology in oil and gas refineries - Reference plants in Austria*, Umweltbundesamt (Austria), 2009, p. 79.
- [55] Dixon i wsp., 'Use of nitrates for odour control/reduction - Refinery case studies', Personal Communication, 2009.
- [56] EIGA, *Best available techniques for hydrogen production by steam methane reforming*, 2009.
- [57] Roberts et al., 'SOx-reducing additives for FCC - Results from tests submitted by CONCAWE Member companies (Dec 2009) ', Personal Communication, 2009.
- [59] TOTAL - Béraud-Dufour, P, 'Leak Detection and Repair (LDAR) programs for fugitive emissions of VOCs', Personal Communication, 2009.
- [60] ENI - A. Selvaggi, 'SMART LDAR', Personal Communication, 2009.
- [61] INERIS, *Detection/Quantification methods for fugitive/diffuse VOC emissions in refineries*, INERIS, 2009, p. 20.
- [62] CONCAWE, *Optical methods for remote measurement of diffuse VOCs: their role in the quantification of annual refinery emissions*, CONCAWE AQ/STF-72, 2008, p. 54.
- [63] CONCAWE, *Sulphur dioxide emissions from oil refineries in Europe (2006)*, 2010, p. 36.
- [64] CONCAWE, *Refinery BREF related environmental parameters for aqueous discharges from refineries in Europe*, 2010, p. 51.
- [65] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Mineral Oil and Gas Refineries (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [66] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Energy Efficiency (ENE BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2009.
- [67] COM, *Reference Document on Ekonomika and Cross-Media Effects (ECM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [68] Worrell i wsp., *Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries*, 2005.
- [69] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document to Industrial Cooling Systems (ICS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [70] O&Gas Journal, 'Oil & Gas Journal/Dec. 6, 2010', 2010.
- [71] BP, *BP Statistical review of world energy, 2010*, 2010.
- [72] COM, *Communication from the Commission on Energy infrastructure priorities for 2020 and beyond - A Blueprint for an integrated European energy network [COM(2010) 677 final]*, European Commission, 2010.
- [73] US DOE, *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment*, 2011.
- [74] EEA, *European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR)*, 2010.
- [75] O&Gas Journal, 'Baku Heydar Aliyev Refinery (Azerbaijan) OandG Journal-world refinery survey'january 2011', 2011.
- [76] Hydrocarbon processing, *Hydrocarbon processing*, 2011.
- [77] REF TWG 2010, *Comments from TWG 2010 on DRAFT 1 BREF review*, 2010.
- [78] Steinberg i wsp., 'Residual oil refining by the Hydrocarb process', 1992, p. 8.
- [79] Fayruzov i wsp., 'Oil and Gas Business 2009 ULSD PRODUCTION', 2009.

- [80] Stanislaus i wsp., 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production', 2010.
- [81] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (WI BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [83] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Non-ferrous Metals Industries (NFM BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [85] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [86] SFT, *Emissions to air from flaring*, 2009.
- [87] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Waste Treatments Industries (WT BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [88] Oil & Gas Journal, ZC i wsp., 'Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline', *Oil & Gas Journal*, Vol. 104, No 40, 2006, pp. 52-56.
- [89] Galp, *Reducing FCC NOx Emissions*, 2011.
- [90] COM, *Refinery site visit in UK. EIPPCB Report*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2011.
- [91] JEA, *Best Available Control Technology Analysis for JEA – Greenland Energy Center Units 1 and 2 Combined Cycle Combustion Turbines*, 2008.
- [92] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids, Fertilisers (LVIC-AAF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.
- [93] DG Environment, *What is Emas?*, 2010.
- [94] ISO, *Technical committee 207*, 2010.
- [95] ISO, *ISO 14001: 2004*, 2004.
- [96] Reg. 1221/, 'Regulation (EC) No 1221/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 on the voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), repealing Regulation (EC) No 761/2001 and Commission Decisions 2001/681/EC and 2006/193/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 342, 22.12.2009, 2009, pp. 1-45.
- [97] IEA, *Technology Roadmap - Biofuels for Transport*, International Energy Agency, 2011, p. 56.
- [98] COM, *Refinery site visit in Belgium. EIPPCB Report*, 2010.
- [99] Mandal i wsp., 'Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine', 2005.
- [100] API, *Manual of petroleum measurement standards. Chapter 19: Evaporative loss measurement, Sekcja 1: Evaporative loss from fixed-roof tanks*, 2002.
- [101] INERIS, *Protection cathodique*, 2008.
- [102] ORECO, *Contribution of Oreco A/S to the Mineral Oil & Gas Refineries BREF*, 2011.
- [103] EPA, *Air pollution control fact sheet SNCR*, 2002.
- [104] Tayyeb Javed i wsp., *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*, 2006.
- [105] EPA, *Air pollution control fact sheet SCR*, 2002.
- [106] Bong-Jo Sung i wsp., *Fine-Particle Collection Using an Electrostatic Precipitator Equipped With an Electrostatic Flocking Filter as the Collecting Electrode*, 2006.

- [107] Kohl, *Gas purification*, 1997.
- [108] Cansolv, *State of the art gas absorption solutions*, 2010.
- [109] IMPEL Network, *Diffuse VOC Emissions*, 2000.
- [110] ESA, *Sealing Technology: BAT guidance notes*, European Sealing Association, 2005, p. 71.
- [111] CONCAWE, *Refining BREF review – air emissions*, 2009.
- [112] CONCAWE, *Trends in oil discharged with aqueous effluents from oil refineries in Europe 2005 and 2008 survey data*, 2011.
- [113] US EPA, 'US EPA 2006 International Workshop on VOC fugitive losses: new monitors, emission losses, and potential policy gaps', *US EPA 2006 International Workshop*, 2006.
- [114] ExxonMobil Research and Engineering, 'Methanol to Gasoline Technology', Mitch Hindman, 2013, Anchorage, Alaska, USA.
- [115] Rudd i wsp., 'Measures to Reduce Emissions of VOCs during Loading and Unloading of Ships in the EU', Personal Communication, 2001.
- [116] ENTEC, *Assessment of implementation of the VOC stage 1 Directive 1994/63/EC*, 2009.
- [117] Germany - VDI 3479, *Emission control Marketing installation tank farms VDI 3479*, 2009.
- [118] VITO, *Contribution from Flanders (Belgium) to the review of the CWW BREF*, Flemish Institute for Technological Research (VITO), 2009.
- [119] CONCAWE, *CONCAWE contribution to the water discharge part of the DRAFT Refinery BREF Revision*, 2011.
- [120] CONCAWE, *Water treatment investments and operating costs*, 2012.
- [121] CONCAWE, *CONCAWE-Further analyses of daily sample information*, 2012.
- [122] CONCAWE, *CONCAWE effluent speciation project*, 2010.
- [125] CONCAWE, *Applications of the Refinery Bubble*, 2011.
- [126] CONCAWE, *Monitoring of refinery bubble emissions*, 2011.
- [127] France, *Determination of refinery bubble*, 2010.
- [130] Reza Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook*, 2012.
- [131] Ballaguet i wsp., 'Sulphur cycle in Encyclopedia of hydrocarbons, Vol. II', 2006.
- [132] O&Gas Journal, 'Worldwide refineries -Capacities as of January 2012 Oil & Gas Journal/Dec. 5, 2011', 2011.
- [133] EXXON, *EXOL SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY - EXXON Sell-sheet*, 2012.
- [134] COM, *esis.jrc.ec.europa.eu*, 2012.
- [135] Abdul-Halim A i wsp., 'Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol.10 No.2 (June 2009) 35-42 ISSN: 1997-4884', 2009.
- [137] Szeitl i wsp., 'Global base oil tendencies and the role of MOL's base stocks in the region', 2008.
- [138] Hsu i wsp., 'Practical Advances in Petroleum Processing - Volume 2 ExxonMobil - PQ Optimization Services USA', 2006.
- [139] CONCAWE 6/11, *Cost effectiveness of emissions abatement options in European refineries- CONCAWE Report 6/11*, 2011.

- [140] Jensen-Holm i wsp., 'Combating NOx from refinery sources using SCR-Air Pollution Control, Catalyst & Technology, Haldor Topsøe - 2nd Annual World Refining Technology Summit & Exhibition 2010, Abu Dhabi', 2010.
- [141] TWG FI, REF BREF D2 / Comments from Finland/ FCC DeNox additives % reduction, 2012.
- [142] TWG DE, REF BREF D2 / Comments from Germany /FCC TEST RUN: The influence of air staging of the CO boiler to the NOx content in the FCC flue gas, 2012.
- [143] Oekopol, Reported distribution of dust emissions daily values from the continuous monitoring of a German FCC equipped with ESP - Oekopol 2012, 2012.
- [144] COM, 'EIPPCB communication with ORL refinery in Haifa (Israel)', Personal Communication, 2012.
- [145] TWG CONCAWE, Additional data from refinery sites monitoring, 2012.
- [146] TWG DE, TWG 2012 DE comment on D2 / SNCR at two calciners, 2012.
- [147] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.2. Crude Petroleum Handling and storage. Draft 3, 1992.
- [148] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.3. Refining petroleum or gas. Draft 3, 1993.
- [149] Ministero dell'Ambiente, The italian refining industry, 1999.
- [150] Dekkers, Daane, 'Metal contents in crudes much lower than expected/Oil and Gas Journal (March 1, 1999)', Vol. March 1,1999, 1999, pp. 44-51.
- [151] Sema,Sofres, *Technical note on the best available technologies to reduce emissions of pollutants into the air from the refining industry. Application of articles 7 and 13 of the Directive 84/360 EEC/Report made for European Commission*, 1991, p. 135.
- [152] CONCAWE, Sulphur dioxide emissions from oil refineries and combustion of oil products in western Europe and Hungary (1995), 1998.
- [155] API, Environmental design considerations for petroleum refining crude processing units, 1993.
- [156] MCG, Pollution Control for Petroleum Processes/March Consulting Group commissioned research for the Department of Environment (HMIP), 1991.
- [157] CONCAWE, Oil refinery waste disposal methods, quantities and costs/1993 survey, 1995.
- [158] CONCAWE, A field guide on reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations, 1990.
- [159] WB, Pollution prevention and abatement handbook. Petroleum refining, 1998.
- [160] Janson, Swedish BAT notes on refineries/Swedish environmental protection agency, 1999.
- [161] USAEPA, Profile of the Petroleum Refining Industry (EPA Office of compliance Sector Notebook Project), 1995.
- [162] HMIP UK, Guidance on effective flaring in the gas, petroleum, petrochemical and associated industries (Technical guidance note (abatement) A1), 1993.
- [163] FWE, A strategic review of the petroleum refinery industry sector/Foster Wheeler Energy Ltd. work for Environment Agency of UK, 1999.
- [164] Noyes, Petroleum refining/Pollution Prevention Technology Handbook, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publication, 1993.
- [165] Ademe, Desulphurisation techniques of industrial processes (Les techniques de désulfuration des procédés industriels)/Paris, 1999.

- [166] CONCAWE, Best available techniques to reduce emissions from refineries, 1999.
- [167] VDI, Emission control from mineral oil refineries/VDI/UBA, 2000.
- [168] VROM, Dutch notes on BAT for the mineral oil refineries/ Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM)- Directorate for Air and Energy-Raytheon Engineers and Constructors, 1999.
- [169] Bloemkolk i wsp., 'Design alternatives for the use of cooling water in the process industry: minimisation of the environmental impact from cooling systems/Journal for Cleaner Production', 1996, pp. 21-27.
- [170] REPSOL, Technical information of several REPSOL refineries, 2001.
- [171] UN/ECE, VOC task force on emission reduction for the oil and gas refining industry/DFIU-IFARE, 1998.
- [172] MRI, Emission factors, 1997.
- [173] HMIP UK, Natural Gas Processing/UK environmental protection agency, 1997.
- [174] HMIP UK, Petroleum Processes: Oil Refining and Associated Processes/HMSO, 1995.
- [175] Meyers, Handbook of petroleum refining processes/McGraw-Hill, USA, 1997.
- [176] R. E. Constructors, Validation of inventories of NO_x measures in the refinery sector (Validatie van de inventarisatie van NO_x maatregelen in de raffinage sector)/Environmental processes '98-Hydrocarbon processing, 1998.
- [177] WRA, Efficient operations of refineries in westernandcentral europe./Improving environmental procedures and energy production, Vienna, Austria, Honeywell, 1999.
- [178] HELPE, Contribution of Hellenic Petroleum to the refinery BREF, 1999.
- [181] USAEPA, Average Emission Factor Approach, 1996.
- [182] Ecker, State of the art of refineries focused on the IPPC directive-Umweltbundesamt, Austrian Environmental Agency, 1999.
- [183] HP, Refining Processes '98, 1998.
- [185] Pernis, Environmental report 1998, Technical Information of the refinery, 1999.
- [186] Smithers, VOC emissions from external floating roof tanks: Comparison of remote measurements by laser with calculation methods/CONCAWE, 1995.
- [191] UBA Austria, State of the art in the refining industry with regard to the IPPC-directive (Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie), 1998.
- [192] Ademe, 'International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x conference/International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x and N₂O emission control: panel of available techniques, Paris', 2001.
- [193] BMUJF, Emissionsbegrenzung und Anwendungsbereich von stat. Motoren, 1999.
- [194] Winter, Comments from Austrian TWG member to the first draft, 2000.
- [195] Krause, Comments from German TWG member to first draft, 2000.
- [196] CONCAWE, Comments from Concaawe to first draft, 2000.
- [197] MWV, Comments from German refinery association to first draft, 2000.
- [198] UKPIA, Comment from UK refinery association to first draft, 2000.
- [199] Lameranta, Comments from Finish TWG member to first draft, 2000.
- [200] Gilbert, Comments from French TWG member to first draft, 2000.
- [201] Manduzio, Comments from Italian TWG member to first draft, 2000.
- [202] Dekkers, Comments from Dutch TWG member to first draft, 2000.

- [204] Canales, Comments from Spain TWG member to the first draft, 2000.
- [205] Jansson, Comments from Swedish TWG to first draft, 2000.
- [207] TWG, Comments from TWG to second draft of Refineries BREF, 2001.
- [208] Confuorto, Controlling FCC unit flue-gas emissions with scrubbers-Belco, 2000.
- [209] Pozo, Comments to delayed coking chapter of first draft, 2000.
- [210] Shawcross, Information on coking, calcining and etherification processes-Conoco, 2000.
- [211] Power, SCONOx emissions control technology, 2000.
- [212] Power, Flakt-Hydro Process/ABB, 2000.
- [213] Steinberg, A new process for ammonia production with reduced CO₂ emission or coproduct carbon production/Draft, 2000.
- [215] Demuynck, ISO 14001 as instrument of deregulation, beginner of sustainable development and base for EMAS-SECO, FEB, SSTC, 1999.
- [216] Johnston, 'Complexity index indicates refinery capability value/Oil and Gas Journal (March 18, 1996)', 1996, p. 74.
- [217] Statoil, Information from Statoil Karsto natural gas plant-Statoil, Norway, 2000.
- [218] HMIP UK, *UK refineries 'lag behind' on pollution abatement/ENDS Report*, 2000, pp. 11-12.
- [220] IFP, *Reports from the IFP*, 2000, p. 150.
- [221] Italy, Italian contribution to Chapter 4, 2000.
- [222] UBA, German Notes on BAT in the Refinery Industry. The German Refinery Industry, 2000.
- [223] Bakker et al., Parcom recommendations of 22 June 1989 concerning refineries/PARCOM, 1994.
- [224] Kerkhof, Superclaus/Jacobs Engineering, 2000.
- [227] USAEPA, Exposure and human health reassessment of 2, 3, 7, 8-TCDD and related compounds, 2000.
- [228] TWG, Comments from TWG members to the second draft of Chapter 4 and Chapter 5.1, 2000.
- [230] G. J. M. Phylipsen, K. Blok, i wsp., Handbook on international comparisons of energy efficiency in the manufacturing industry/Dept. of Science, Technology and Society/Utrecht university, 1998.
- [231] Sequeira, Lubricant base oil and wax processing/Marcel Dekker/New York, 1998.
- [232] Italy, 'Italian IGCC project sets pace for new refining area/Oil and gas journal/Dec. 9 1996', 1996.
- [233] L. Helm, C. Spencer, i wsp., Hydrocarbon Processing, 1998.
- [234] HMIP UK, Chief Inspectors Guidance Note - Processes Subject to Integrated Pollution Control - Combustion Processes: Large Boilers and Furnaces 50 MWth and over, 1995.
- [240] Hommeltoft, Information about solid catalyst alkylation/Haldor Topsoe A/S, 2000.
- [241] O&Gas Journal, 'Special report on refining catalyst demand', 2000.
- [242] Crowther, Low temperature NO_x oxidation-BOC gases, 2001.
- [243] Blas, *Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels/Department of Chemical Engineering University Collage London*, 2000.

- [244] France, Information on sulphur balance in refineries, de-NO_x cost effectiveness and TGTU processes/Ademe and Environmental Ministry of France, 2001.
- [245] M. H. F. Services, Multiple Hearth Sludge Furnace Combustion, 2001.
- [246] AL Group, *Petroleum Refining Sector, NO_x controls report, Technical advice on emission control technology applied in California/Ministry of Environment, Air and Energy Directorate*, 2001, p. 20.
- [247] FEI, Risk Assessment of MTBE, 2001.
- [249] Balik i wsp., Identifying pollution prevention options for a petroleum refinery/Pollution prevention review, 1991.
- [250] COM, Strategy to review the chemical BREFs Outcomes of Information Exchange Forum (IEF) meetings, March 2007, 2007.
- [251] Credit Suisse, 'South Korea innovation -Base oil business—the growth driver', 2012.
- [252] Ullmann's, 'Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry- Lubricants, 2. Components page 422-424', 2012.
- [253] CONCAWE, Base Oils: a contribution to the refinery BREF, 2012.
- [254] CONCAWE, *Effluent Quality and Water Use Survey A factual summary for the IED-TWG that elaborates the revision of the Refinery Best Available Techniques Reference Document V4 - January, 2013*, 2012.
- [255] CONCAWE, *Refinery BREF – Short Term Values - CONCAWE Response*, 2012.
- [257] TWG IT, Revised contribution from Italy on the Gela SNO_x unit, 2012, 2012.
- [258] Texas Commission on environmental quality, *Texas Commission on environmental quality DRAFT Flare waste gas flow rate and composition measurement methodologies evaluation document- prepared by Shell Global Solutions*, 2010.
- [259] TWG CONCAWE, CONCAWE Comments on the VRU Sekcja of the REF BREF, 2012.
- [260] Energy Institute, *Protocol for the estimation of petroleum refinery process plant fugitive VOC emissions*, Energy Institute London, 2010.
- [261] Criterion, 'Less Fuel – Less Fire – Less Pollution- Using Low Temperature Tail Gas Catalysts and Catalytic Incineration in Sulfur Plants', 2006.
- [263] TWG, REF BREF TWG - Compiled comments on Draft 1 (2010), 2010.
- [264] G. Electric, Fuel LHV range and combustor types, 2012.
- [265] Siemens, Industrial Gas Turbines- The comprehensive product range from 5 to 50 megawatts, 2012.
- [266] Chiesa i wsp., 'Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel, AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS JOURNAL OF ENGINEERING FOR GAS TURBINES AND POWER', 2003.
- [267] ECN, ECN, Energy Research Centre of the Netherlands -Notes for the BREF LCP, 2012.
- [268] Götaverken Miljö Cie, Dioxin removal by ADIOX®- Typical applications in various flue gas cleaning processes, 2012.
- [269] Axens IFP, AXENS' COMMENT ON EUROPEAN'S BEST AVAILABLE TECHNIQUES REFINING OF MINERAL OIL AND GAS DRAFT 2 (MARCH 2012), 2012.
- [270] CONCAWE, Hydrotreating and the relationship between feed S content and SO₂ emissions -, 2012.
- [272] US EPA, *High production volume(HPV) Chemical challenge program test plan-Lubricating oil basestocks category-Submitted to the US EPA by The Petroleum HPV Testing Group - March 24, 2003*, 2003.

- [273] O&Gas Journal, 'Surging GTL promises lube-market opportunities 08/02/2010 By Ricardo Prada Silvy, Ana Carlota Belizario dos Santos, and Eduardo Falabella Sousa', 2010.
- [274] IARC, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 33 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 2, Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, 1983.
- [275] Litchfield, D.K. Litchfield, "Controlling odors and vapors from API separators", The Oil and Gas Journal, November 1, (1971), pag. 60-62.', 1971.
- [276] Kamienski i wsp., 'Hydrocarbon Engineering, Coking without the coke, Flexicoking technology as a method of maximising the value of resid conversion.Reprinted from March 2008', 2008.
- [277] BP, Statistical review of world energy (2012), 2013.
- [278] TWG-IT, Italian additional data and assessments on economical issues of the revised REF Bref, 2012.
- [279] IEA, 'Recent Developments in EU Refining and Product Supply, EU refining forum, 12 April 2013', 2013.
- [280] ALBERMARLE, SO_x-reducing catalyst additive, 2008.
- [281] Exxon Mobil Research and Engineering, Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption (RCPSA), 2010.
- [282] EurObserver'ER, 'Biofuels Barometer', Vol. 198, 2010.

Europe Direct jest usługą, dzięki której znajdziesz odpowiedzi na pytania dotyczące Unii Europejskiej

Bezpłatny nr telefonu (*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Niektórzy operatorzy telefonii komórkowej nie realizują połączeń z numerami 00 800 lub połączenia te są płatne.

Dodatkowe informacje na temat Unii Europejskiej są dostępne w Internecie.
Dostęp do nich można uzyskać przez ogólnoeuropejski serwer <http://europa.eu>.

Jak otrzymać publikacje unijne?

Nasze publikacje są dostępne w księgarni unijnej EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu>), w której można złożyć zamówienie u dowolnego agenta sprzedaży.

Biuro Publikacji posiada globalną sieć agentów sprzedaży. Dostęp do ich danych kontaktowych można uzyskać wysyłając faks na numer (352) 29 29-42758.

Komisja Europejska

EUR 27140 EN – Wspólne Centrum Badawcze – Instytut Prospektywnych Badań Technologicznych

Tytuł: Dokument referencyjny BAT dla rafinacji ropy naftowej i gazu

Autorzy: Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

Luksemburg: Biuro Publikacji Unii Europejskiej

2015 – 754 str. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – seria Scientific and Technical Research – ISSN 1831-9424

(online) ISBN 978-92-79-46198-9 (PDF)

doi:10.2791/010758

Misja JRC

Misją Wspólnego Centrum Badawczego, jako wewnętrznej służby naukowej Komisji, jest zapewnienie niezależnego, opartego na dowodach wsparcia naukowego i technicznego na potrzeby polityk UE w całym ich cyklu.

Ściśle współpracując z Dyrekcjami Generalnymi w zakresie polityk, JRC odnosi się do najbardziej palących



problemów
stojących
przed
społeczeństwem,
symulując
jednocześnie
innowacje
poprzez
rozwój nowych
metod,
narzędzi i
standardów
oraz wymianę
wiedzy z
Państwami
Członkowskimi
,
społecznościami
naukowymi i
partnerami
międzynarodowymi.

*Służba
społeczeństwu
Wsparcie dla
innowacji
Wsparcie
legislacyjne*

dok.:10.2791/010758
ISBN 978-92-79-46198-9

5.14 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do krakingu lekkiego (tzw. visbreaking) oraz innych procesów termicznych

BAT 53. Aby ograniczyć emisje do wody pochodzące z krakingu lekkiego (tzw. visbreaking) oraz innych procesów termicznych, w ramach BAT należy zapewnić odpowiednie oczyszczanie strumieni ścieków, stosując techniki zawarte w BAT 11.

5.15 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do oczyszczania gazów odlotowych z siarki

BAT 54. Aby ograniczyć emisje siarki do powietrza pochodzące z gazów odlotowych zawierających siarkowodor (H₂S), w ramach BAT należy stosować wszystkie poniższe techniki.

Technika	Opis	Możliwość zastosowania ⁽¹⁾
i. Usuwanie kwaśnych gazów np. poprzez oczyszczanie roztworami amin	Patrz sekcja 5.20.3	Technika ma ogólne zastosowanie.
ii. Instalacja odzysku siarki, np. w procesie Clausa	Patrz sekcja 5.20.3	Technika ma ogólne zastosowanie.
iii. Instalacja oczyszczania gazów resztkowych	Patrz sekcja 5.20.3	W przypadku modernizacji istniejącej instalacji oczyszczania gazów resztkowych możliwość zastosowania może być ograniczona rozmiarami tej instalacji i konfiguracją instalacji oraz rodzajem funkcjonującego już procesu odzysku siarki.
⁽¹⁾ Technika może nie mieć zastosowania do wydzielonych rafinerii olejów smarów i asfaltów, w przypadku których ilość uwalnianych związków siarki wynosi poniżej 1 t/dobę.		

Poziomy efektywności środowiskowej odpowiadające BAT (BAT-AEPL): Patrz tabela 5.17.

Tabela 5.17: Poziomy efektywności środowiskowej odpowiadające BAT w odniesieniu do systemu odzysku siarki (H₂S) zawartej w gazach odlotowych

	Poziom efektywności środowiskowej powiązany z BAT (średnia miesięczna)
Usuwanie kwaśnych gazów	Usunięcie siarkowodoru (H ₂ S) w oczyszczanym rafineryjnym paliwie gazowym, aby osiągnąć wartość BAT-AEL dotyczącą opalania gazami w odniesieniu do BAT 36.
Skuteczność odzysku siarki ⁽¹⁾	Nowa instalacja: 99,5 — > 99,9 %
	Istniejąca instalacja: ≥ 98,5 %
⁽¹⁾ Skuteczność odzysku siarki oblicza się dla całego ciągu operacji oczyszczania (w tym na etapie instalacji odzysku siarki oraz instalacji oczyszczania gazów resztkowych) jako frakcję zawartości siarki w surowcu zasilającym, jaką odzyskano w strumieniu siarki skierowanego do studzienek zbiorczych. Jeżeli stosowana technika nie obejmuje odzysku siarki (np. skruber zasilany wodą morską), wydajność odzysku siarki odnosi się do skuteczności usuwania siarki, wyrażonej jako % siarki usuniętej w całym ciągu operacji oczyszczania.	

Powiązane monitorowanie określono w BAT 4.

5.16 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do pochodni

BAT 55. Aby zapobiec emisjom do powietrza pochodzącym z pochodni, w ramach BAT spalanie w pochodniach należy stosować wyłącznie ze względów bezpieczeństwa lub w przypadku nierutynowych warunków eksploatacyjnych (np. przy rozruchu i wyłączaniu)

BAT 56. Aby ograniczyć emisje do powietrza pochodzące z pochodni w przypadkach, w których spalanie w pochodniach jest nieuniknione, w ramach BAT należy stosować poniższe techniki.

Technika	Opis	Możliwość
i. Właściwa konstrukcja obiektu	Patrz sekcja 5.20.7	Technika ma zastosowanie do nowych jednostek. W istniejących jednostkach można zmodernizować system odzysku gazów z pochodni.
ii. Zarządzanie obiektem	Patrz sekcja 5.20.7	Technika ma ogólne zastosowanie.
iii. Właściwa konstrukcja urządzeń do spalania na pochodniach	Patrz sekcja 5.20.7.	Technika ma zastosowanie do nowych jednostek.
iv. Monitorowanie i sprawozdawczość	Patrz sekcja 5.20.7	Technika ma ogólne zastosowanie.

5.17 Konkluzje dotyczące BAT w odniesieniu do zintegrowanego zarządzania emisjami

BAT 57. Aby osiągnąć całościowe ograniczenie emisji NO_x do powietrza pochodzących z jednostek spalania energetycznego i z jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego, w ramach BAT należy stosować technikę zintegrowanego zarządzania emisjami jako alternatywę dla stosowania BAT 24 i BAT 34.

Opis

Technika ta obejmuje zintegrowane zarządzanie emisjami NO_x pochodzącymi z kilku lub wszystkich jednostek spalania energetycznego i z jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego w rafinerii, polegające na wdrożeniu i stosowaniu najbardziej odpowiedniej kombinacji BAT w różnych odnośnych jednostkach oraz na monitorowaniu ich efektywności, aby wynikowy całkowity poziom emisji był równy poziomowi emisji, który osiągnięto by dzięki zastosowaniu do poszczególnych jednostek wartości BAT-AEL, o których mowa w BAT 24 i BAT 34, lub niższy od tego poziomu.

Powyzsza technika jest w szczególności odpowiednia w przypadku obiektów rafinacji ropy naftowej:

- posiadających uznaną złożoność obiektu oraz wiele jednostek spalania energetycznego i jednostek technologicznych, które są wzajemnie powiązane pod względem dostaw surowca i energii;
- cechujących się częstymi zmianami procesów, uzależnionymi od jakości otrzymywanej ropy naftowej;
- cechujących się techniczną potrzebą wykorzystywania pozostałości z procesów technologicznych jako paliw na potrzeby wewnętrznych, co prowadzi do częstych zmian w mieszaniu paliw stosownie do wymogów procesu technologicznego.

Poziomy emisji powiązane z BAT: Patrz tabela 5.18.

Ponadto w przypadku każdej nowej jednostki spalania energetycznego lub nowej jednostki fluidalnego krakingu katalitycznego objętej systemem zintegrowanego zarządzania emisjami zastosowanie nadal mają wartości BAT-AEL określone w ramach BAT 24 i BAT 34.

Tabela 5.18: Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji NO_x do powietrza w przypadku stosowania BAT 57

Wartość BAT-AEL dla emisji NO_x pochodzących z jednostek objętych BAT 57, wyrażona w mg/Nm³ jako średnia wartość miesięczna, jest równa lub niższa od średniej ważonej stężeń NO_x (wyrażonych w mg/Nm³ jako średnia miesięczna), które osiągnięto by, stosując w praktyce w każdej z tych jednostek techniki umożliwiające odnośnym jednostkom osiągnięcie:

- a) w odniesieniu do jednostek procesu krakingu katalitycznego (regeneratora): zakresu wartości BAT-AEL określonego w tabeli 4 (BAT 24);
- b) w odniesieniu do jednostek spalania energetycznego spalających tylko paliwa rafineryjne lub jednocześnie paliwa rafineryjne i inne paliwa: zakresów wartości BAT-AEL określonych w tabelach 5.9, 5.10 i 5.11 (BAT 34).

Powyzsza wartość BAT-AEL wyrażona jest następującym wzorem:

$$\frac{\sum [(\text{natężenie przepływu spalin w danej jednostce}) \times (\text{stężenie SO}_2, \text{ jakie osiągnięto by dla tej jednostki})]}{\sum (\text{natężenie przepływu spalin we wszystkich odnośnych jednostkach})}$$

Uwagi:

1. Mające zastosowanie warunki odniesienia dla tlenu określono w t 5.1.
2. Wazenie poziomów emisji pojedynczych jednostek odbywa się w oparciu o natężenie przepływu gazów spalinowych w danej jednostce, wyrażone jako średnia wartość miesięczna (Nm³/godzinę), które jest charakterystyczne dla normalnej pracy tej jednostki w instalacji rafineryjnej (przy zastosowaniu warunków odniesienia, o których mowa w uwadze 1).
3. W przypadku znacznych i strukturalnych zmian paliwa, które oddziałują na mającą

zastosowanie wartości BAT-AEL w odniesieniu do jednostki, lub innych znacznych i strukturalnych zmian charakteru lub działania odnośnych jednostek, bądź też w przypadku ich wymiany lub rozbudowy lub dodania jednostek spalania energetycznego, jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego lub instalacji odzysku siarki, należy odpowiednio skorygować wartość BAT-AEL określoną w tabeli 5.18.

Monitorowanie związane z BAT 57.

BAT dotycząca monitorowania emisji NO_x w ramach techniki zintegrowanego zarządzania emisjami jest taka sama jak BAT 4, do której dodaje się co następuje:

- plan monitorowania obejmujący opis monitorowanych procesów, wykaz źródeł emisji i źródeł strumieni emisji (produkty, gazy odlotowe) monitorowanych w odniesieniu do każdego procesu oraz opis stosowanej metodyki (obliczeń, pomiarów) oraz podstawowych założeń i powiązanego poziomu ufności;
- ciągłe monitorowanie natężeń przepływu gazów spalinowych w odnośnych jednostkach poprzez dokonywanie bezpośrednich pomiarów lub zastosowanie równoważnej metody;
- system zarządzania danymi do celów gromadzenia, przetwarzania i zgłaszania wszystkich danych dotyczących monitorowania koniecznych do określenia emisji pochodzących ze źródeł objętych techniką zintegrowanego zarządzania emisjami.

BAT 58. Aby osiągnąć całościowe ograniczenie emisji SO_2 do powietrza pochodzących z jednostek spalania energetycznego, jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego oraz instalacji odzysku siarki ze spalin, w ramach BAT należy stosować technikę zintegrowanego zarządzania emisjami jako alternatywę dla stosowania BAT 26, BAT 36 i BAT 54.

Opis

Technika ta obejmuje zintegrowane zarządzanie emisjami SO_2 pochodzącymi z kilku lub wszystkich jednostek spalania energetycznego, jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego oraz instalacji odzysku siarki w rafinerii, polegające na wdrożeniu i stosowaniu najbardziej odpowiedniej kombinacji BAT w różnych odnośnych jednostkach na oraz monitorowanie ich efektywności, aby wynikiowy całkowity poziom emisji był równy poziomowi emisji, który osiągnięto by dzięki zastosowaniu do poszczególnych jednostek wartości BAT-AEL, o których mowa w BAT 26 i BAT 36, oraz wartości BAT-AEPL określonej w ramach BAT 54, lub niższy od tego poziomu.

Powyzsza technika jest w szczególności odpowiednia w przypadku obiektów rafinacji ropy naftowej:

- posiadających uznaną złożoność obiektu oraz wiele jednostek spalania energetycznego i jednostek technologicznych, które są wzajemnie powiązane pod względem dostaw surowca i energii;
- cechujących się częstymi zmianami procesów, uzależnionymi od jakości otrzymywanej ropy naftowej;
- cechujących się techniczną potrzebą wykorzystywania pozostałości z procesów technologicznych jako paliw na potrzeby wewnętrznych, co prowadzi do częstych zmian w mieszaninie paliw stosownie do wymogów procesu technologicznego.

Poziom emisji powiązany z BAT: Patrz tabela 5.19.

Ponadto w przypadku każdej nowej jednostki spalania energetycznego, nowej jednostki fluidalnego krakingu katalitycznego lub nowej instalacji odzysku siarki objętej systemem zintegrowanego zarządzania emisjami zastosowanie nadal mają wartości BAT-AEL określone w ramach BAT 26 i BAT 36 oraz wartość BAT-AEPL określona w ramach BAT 54.

Tabela 5.19 Poziomy emisji powiązane z BAT w odniesieniu do emisji SO₂ do powietrza w przypadku stosowania BAT 58

Wartość BAT-AEL dla emisji SO₂ pochodzących z jednostek objętych BAT 58, wyrażona w mg/Nm³ jako średnia wartość miesięczna, jest równa lub niższa od średniej ważonej stężeń SO₂ (wyrażonych w mg/Nm³ jako średnia miesięczna), które osiągnięto by, stosując w praktyce w każdej z tych jednostek techniki umożliwiające odnośnym jednostkom osiągnięcie:

- a) w odniesieniu do jednostek procesu krakowania katalitycznego (regeneratora: zakresu wartości BAT-AEL określonego w tabeli 5.6 (BAT 26);
- b) w odniesieniu do jednostek spalania energetycznego spalających tylko paliwa rafineryjne lub jednocześnie paliwa rafineryjne i inne paliwa: zakresów wartości BAT-AEL określonych w tabeli 5.13 i w tabeli 5.14 (BAT 36); oraz
- c) w odniesieniu do instalacji odzysku siarki: zakresów wartości BAT-AEPL określonych w tabeli 5.17 (BAT 54).

Powyższa wartość BAT-AEL wyrażona jest następującym wzorem:

$$\frac{\sum [(natężenie przepływu spalin w danej jednostce) \times (\text{stężenie SO}_2 \text{ , jakie osiągnięto by dla tej jednostki})]}{\sum (\text{natężenie przepływu spalin we wszystkich odnośnych jednostkach})}$$

Uwagi:

1. Mające zastosowanie warunki odniesienia dla tlenu określono w tabeli 5.1.
2. Wazenie poziomów emisji pojedynczych jednostek odbywa się w oparciu o natężenie przepływu gazów spalinowych w danej jednostce, wyrażone jako średnia wartość miesięczna (Nm³/godzinę), które jest charakterystyczne dla normalnej pracy tej jednostki w instalacji rafineryjnej (przy zastosowaniu warunków odniesienia, o których mowa w uwadze 1).
3. W przypadku znacznych i strukturalnych zmian paliwa, które oddziałują na mającą zastosowanie wartość BAT-AEL w odniesieniu do jednostki, lub innych znacznych i strukturalnych zmian charakteru lub działania odnośnych jednostek, bądź też w przypadku ich wymiany lub rozbudowy lub dodania jednostek spalania energetycznego, jednostek fluidalnego krakingu katalitycznego lub instalacji odzysku siarki, należy odpowiednio skorygować wartość BAT-AEL określoną w tabeli 5.19.

Monitorowanie związane z BAT 58.

BAT dotycząca monitorowania emisji SO₂ w ramach podejścia zintegrowanego zarządzania emisjami jest taka sama jak BAT 4, do której dodaje się, co następuje:

- plan monitorowania obejmujący opis monitorowanych procesów, wykaz źródeł emisji i źródeł strumieni emisji (produkty, gazy odlotowe) monitorowanych w odniesieniu do każdego procesu oraz opis stosowanej metodyki (obliczeń, pomiarów) oraz podstawowych założeń i powiązanego poziomu ufności,
- ciągle monitorowanie natężeń przepływu gazów spalinowych w odnośnych jednostkach poprzez dokonywanie bezpośrednich pomiarów lub zastosowanie równoważnej metody,
- system zarządzania danymi do celów gromadzenia, przetwarzania i zgłaszania wszystkich danych dotyczących monitorowania koniecznych do określenia emisji pochodzących ze źródeł objętych techniką zintegrowanego zarządzania emisjami.

GLOSARIUSZ

5.20. Opis technik służących zapobieganiu emisjom do powietrza i ich kontroli

5.20.1. Pył

Technika	Opis
Elektrofiltr (ESP)	<p>Działanie elektrofiltrów polega na tym, że cząsteczkom nadawany jest ładunek elektryczny, co pozwala oddzielić je pod wpływem pola elektrycznego. Elektrofiltry mogą działać w bardzo różnych warunkach.</p> <p>Skuteczność redukcji może zależeć od liczby pól, czasu przebywania (rozmiaru), właściwości katalizatora oraz urządzeń do usuwania cząsteczek poprzedzających filtr.</p> <p>W jednostkach fluidalnego krakingu katalitycznego powszechnie stosuje się elektrofiltry z trzema polami oraz elektrofiltry z czterema polami.</p> <p>Elektrofiltry mogą pracować na sucho lub z wtryskiem amoniaku, aby usprawnić gromadzenie cząsteczek.</p> <p>W przypadku kalcynowania surowego koksu efektywność wychwytywania elektrofiltru może być ograniczona ze względu na trudność z naelektryzowaniem cząsteczek koksu.</p>
Wielostopniowe cyklonowe odpylacze	<p>Cyklonowe urządzenie lub system do gromadzenia zainstalowane po dwóch stopniach cyklonów. Powszechnie stosowana konfiguracja, ogólnie znana jako odpylacz trzeciego stopnia, składa się z pojedynczego zbiornika zawierającego wiele konwencjonalnych cyklonów lub udoskonaloną technologię cyklonu przelotowego. W przypadku fluidalnego krakingu katalitycznego sprawność zależy przede wszystkim od stężenia cząsteczek i rozkładu wielkości drobinek katalizatora po przejściu przez wewnętrzne cyklony regeneratora.</p>
Płuczki wirowe	<p>Płuczki wirowe łączą zasadę działania cyklonu z intensywnym kontaktem z wodą, np. płuczka Venturiego.</p>
Filtr przepływu wstecznego trzeciego stopnia	<p>Ceramiczne lub wykonane ze spieków metalowych filtry przepływu wstecznego, w których substancje stałe po zatrzymaniu się na powierzchni w postaci osadu zostają usunięte w wyniku zainicjowania przepływu wstecznego. Usunięte substancje stałe są następnie wypłukiwane z systemu filtracyjnego.</p>

5.20.2 Tlenki azotu (NOX)

Technika	Opis
Zmiany w procesie spalania	
Spalanie etapowe	<ul style="list-style-type: none"> • Stopniowanie powietrza — wiąże się z substechiometrycznym opalaniem i dodaniem pozostałego powietrza lub tlenu do pieca w celu pełnego spalania, • Stopniowanie paliwa — pierwotny płomień o niskim impulsie powstaje u wylotu palnika; wtórny płomień jest wytwarzany u podstawy płomienia pierwotnego, obniżając temperaturę jego środkowej części
Recyrkulacja gazów spalinowych	Ponowne wprowadzenie gazów odlotowych z pieca do płomienia w celu zmniejszenia zawartości tlenu, a tym samym temperatury płomienia. Stosuje się specjalne palniki wykorzystujące wewnętrzną recyrkulację gazów spalinowych do celów chłodzenia podstawy płomieni i obniżenia zawartości tlenu w najgorętszej części płomieni.
Stosowanie palników z niską emisją NO _x	Technika ta (obejmująca palniki z bardzo niską emisją NO _x) opiera się na zasadach polegających na ograniczaniu szczytowych temperatur płomienia, opóźnianiu i zarazem uzupełnianiu spalania oraz zwiększaniu przepływu ciepła (zwiększona zdolność emisyjna płomienia). Może się ona wiązać ze zmienioną konstrukcją komory spalania pieca. Konstrukcja palników z bardzo niską emisją NO _x wiąże się ze stopniowaniem spalania (powietrza/paliwa) oraz recyrkulacją gazów spalinowych. Suche palniki z niską emisją NO _x stosuje się w przypadku turbin gazowych.
Optymalizacja spalania	W technice tej wykorzystuje się technologię kontroli w celu osiągnięcia najlepszych warunków spalania w oparciu o stałe monitorowanie odpowiednich parametrów spalania (np. zawartość O ₂ , CO, stosunek powietrza (lub tlenu) do paliwa, elementy niespalone).
Wtrysk rozcieńczalnika	Obojętne rozcieńczalniki, np. gazy spalinowe, para, woda, azot dodawane do urządzeń spalających obniżają temperaturę płomienia i w efekcie obniżają również stężenie NO _x w spalinach.
Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	Technika opiera się na redukcji NO _x do azotu w złożu katalitycznym w wyniku reakcji z amoniakiem (na ogół w roztworze wodnym) w optymalnej temperaturze roboczej około 300–450 °C. Można zastosować jedną warstwę katalizatora lub większą ich ilość. Większy stopień redukcji NO _x osiąga się dzięki zastosowaniu większej ilości katalizatora (dwie warstwy).
Selektywna niekatalityczna (SNCR) redukcja	Technika polega na redukcji NO _x do azotu w wyniku reakcji z amoniakiem lub mocznikiem w wysokiej temperaturze. Przedział temperatur roboczych musi być utrzymany w granicach 900–1 050 °C w celu zapewnienia optymalnych warunków reakcji.
Utlenianie NO _x w niskich temperaturach	Proces utleniania w niskich temperaturach polega na wtrysku ozonu do strumienia gazów spalinowych w optymalnej temperaturze poniżej 150 °C w celu utlenienia nierozpuszczalnego NO i NO ₂ do wysoce rozpuszczalnego N ₂ O ₅ . N ₂ O ₅ jest usuwany w płucze wodnej w wyniku wytworzenia rozcieńczonego kwasu azotowego oraz ścieków, które można wykorzystać w procesach prowadzonych w obiekcie lub zneutralizować w celu usunięcia i które mogą wymagać dodatkowego usunięcia azotu.

5.20.3 Tlenki siarki (SO_x)

Technika	Opis
Oczyszczanie rafineryjnego paliwa gazowego	Niektóre rafineryjne paliwa gazowe mogą nie zawierać siarki u źródła (np. w reformingu katalitycznym i procesach izomeryzacji), natomiast w większości innych procesów powstają gazy zawierające siarkę (np. gazy odlotowe pochodzące z instalacji do krakingu lekkiego, instalacji do uwodorniania lub jednostek krakowania katalitycznego). Wspomniane strumienie gazów wymagają odpowiedniego oczyszczania w zakresie odsiarczania gazów (np. przez usuwanie gazów kwaśnych — Patrz poniżej — w celu usunięcia H ₂ S), zanim zostaną wprowadzone do systemu rafineryjnego paliwa gazowego.
Odsiarczanie rafineryjnego oleju opałowego (RFO) poprzez uwodornienie	Poza doбором ropy naftowej o niskiej zawartości siarki, odsiarczanie paliwa realizuje się, stosując proces uwodornienia (Patrz poniżej), w którym zachodzą reakcje uwodornienia, prowadzące do obniżenia zawartości siarki.
Stosowanie gazu w celu zastąpienia paliwa ciekłego	Ograniczenie stosowania ciekłego paliwa rafineryjnego (na ogół ciężkiego oleju opałowego zawierającego siarkę, azot, metale itd.) przez zastąpienie tego paliwa skroplonym w zakładzie gazem ropopochodnym (LPG) lub rafineryjnym paliwem gazowym (RFG) lub dostarczonym z zewnątrz paliwem gazowym (gazem ziemnym) o niskiej zawartości siarki i innych niepożądanych substancji. Na poziomie pojedynczej jednostki spalania energetycznego, w ramach opalania
Stosowanie dodatków katalitycznych obniżających zawartość SO _x	Stosowanie substancji (np. katalizatora z nośnikiem w postaci tlenków metali), która przenosi siarkę związaną z koksem z regeneratora z powrotem do reaktora. Największą efektywność tej techniki osiąga się w trybie całkowitego spalania, a nie w trybie głębokiego spalania częściowego. Uwaga: dodatki katalityczne obniżające zawartość SO _x mogą wywierać szkodliwy wpływ na emisje pyłu, zwiększając straty katalizatora spowodowane ścieraniem oraz na emisje NO _x na skutek uczestniczenia
Uwodornienie	Polegające na reakcji hydrogeneracji uwodornianie ma na celu głównie produkcję paliw o niskiej zawartości siarki (np. 10 ppm benzyny i oleju napędowego) oraz optymalizację konfiguracji procesu (konwersja ciężkich pozostałości i produkcja destylatów średnich). Technika ta pozwala obniżyć zawartość siarki, azotu i metali w surowcu zasilającym. Ponieważ wymagana jest obecność wodoru, konieczne jest zapewnienie dostatecznej zdolności produkcyjnej. Ponieważ w ramach tej techniki siarka zawarta w surowcu zasilającym wchodzi w reakcję z wodorem w
Usuwanie kwaśnych gazów np. przez oczyszczanie roztworami amin	Oddzielanie kwaśnych gazów (głównie siarkowodoru) od paliw gazowych poprzez ich rozpuszczanie w rozpuszczalniku chemicznym (absorpcja). Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są aminy. Zasadniczo stanowi to pierwszy etap oczyszczania, jaki jest konieczny,
Instalacja odzysku siarki	Specjalna instalacja, w której na ogół prowadzony jest proces Clausa, mający na celu usuwanie siarki z bogatych w siarkowodór (H ₂ S) strumieni gazów z instalacji oczyszczania roztworami amin i instalacji oczyszczania kwaśnej wody. Za instalacją odzysku siarki na ogół stosuje się instalację oczyszczania
Instalacja oczyszczania gazów resztkowych	Rodzina technik, wykorzystywanych dodatkowo poza instalacją odzysku siarki, których celem jest usprawnienie procesu usuwania związków siarki. Techniki te można podzielić na cztery kategorie w zależności od stosowanych zasad: <ul style="list-style-type: none"> • bezpośrednie utlenianie do wolnej siarki • kontynuacja reakcji Clausa (warunki poniżej temperatury rosy) • utlenianie do SO₂ i odzyskiwanie siarki z SO₂ • redukcja do H₂S i odzyskiwanie siarki z H₂S (np. w procesie oczyszczania roztworami amin).

Technika	Opis
Oczyszczanie na mokro	<p>W procesie oczyszczania na mokro związki gazowe rozpuszcza się w odpowiednim płynie (woda lub roztwór zasadowy). Jednocześnie można usuwać związki stałe i gazowe. Po oczyszczaniu w płuczce wodnej gazy spalinowe są nasycone wodą i przed ich odprowadzeniem do atmosfery konieczne jest oddzielenie kropelek. Uzyskaną ciecz należy oczyszczać w procesie oczyszczania ścieków, a nierozpuszczalny materiał usuwa się w procesie osadzania lub filtracji.</p> <p>W zależności od rodzaju roztworu stosowanego płuczce technika ta może być:</p> <ul style="list-style-type: none"> • techniką nieregeneracyjną (np. na bazie sodu lub magnezu) • techniką regeneracyjną (np. roztwór amin lub sody) <p>W zależności od metody kontaktu różne techniki mogą wymagać np.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • płuczki Venturiego wykorzystującej energię z gazu na wlocie poprzez opryskiwanie tego gazu cieczą • wież z wypełnieniem, wież półkowych, komór natryskowych. <p>Jeżeli skrubery są głównie przeznaczone do usuwania SO_x, konieczny jest odpowiedni projekt, aby umożliwić również efektywne usuwanie pyłu. Najczęściej stosowany orientacyjny poziom efektywności usuwania SO_x zawiera się w przedziale 85–98 %.</p>
Oczyszczanie metodą nieregeneracyjną	<p>Stosowanie roztworu na bazie sodu lub magnezu jako odczynnika alkalicznego do celów pochłaniania SO_x, na ogół w postaci siarczanów. Techniki te polegają między innymi na stosowaniu:</p> <ul style="list-style-type: none"> • mokrego kamienia wapiennego • wodnego roztworu amoniaku • wody morskiej (Patrz poniżej).
Oczyszczanie wodą morską	<p>Szczególny rodzaj oczyszczania metodą nieregeneracyjną, w którym wykorzystuje się alkaliczność wody morskiej jako rozpuszczalnika. Technika ta zasadniczo wymaga uprzedniej redukcji emisji pyłu.</p>
Oczyszczanie metodą regeneracyjną	<p>Stosowanie specjalnego odczynnika pochłaniającego SO_x (np. roztworu pochłaniającego), który na ogół umożliwia odzysk siarki jako produktu ubocznego w trakcie cyklu regeneracyjnego, w którym ponownie wykorzystuje się odczynnik.</p>

5.20.4 Techniki skojarzone (SO_x, NO_x i pył)

Technika	Opis
Oczyszczanie na mokro	Patrz sekcja 5.20.3
Skojarzona technika SNO _x	<p>Technika skojarzona stosowana do usuwania SO_x, NO_x oraz pyłu, w przypadku gdy ma miejsce pierwszy etap usuwania pyłu, po którym następują pewne określone procesy katalityczne. Związki siarki są odzyskiwane w postaci skoncentrowanego kwasu siarkowego o jakości handlowej, natomiast NO_x ulegają redukcji do N₂.</p> <p>Ogólny poziom efektywności usuwania SO_x zawiera się w przedziale: 94–</p>

5.20.5 Tlenek węgla (CO)

Technika	Opis
Kontrola procesu spalania	Wzrost emisji CO spowodowany dokonaniem zmian w procesie spalania (techniki podstawowe) w celu ograniczenia emisji NO _x może być ograniczony skrupulatną kontrolą parametrów operacyjnych.
Katalizatory z aktywatorami utleniania tlenku węgla (CO)	Stosowanie substancji, która wybiórczo aktywuje utlenianie CO do CO ₂ (spalanie).
Kocioł ogrzewany tlenkiem węgla (CO)	<p>Specjalne urządzenie wtórnego spalania, w którym CO obecny w gazach spalinowych jest wykorzystywany za regeneratorem katalizatora w celu odzyskania energii.</p> <p>Urządzenie to wykorzystuje się zazwyczaj wyłącznie wraz z jednostkami fluidalnego krakingu katalitycznego częściowego spalania.</p>

5.20.6 Lotne związki organiczne (LZO)

Technika	Opis
Odzyskiwanie oparów	<p>Emisje lotnych związków organicznych podczas załadunku i rozładunku najbardziej lotnych produktów, a w szczególności ropy naftowej i lżejszych produktów, można redukować, stosując różne techniki, np.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • absorpcję: cząsteczki oparów rozpuszczają się w odpowiedniej cieczy absorpcyjnej (np. w glikolach lub frakcjach oleju mineralnego, takich jak nafta lub reformat). Nasycony roztwór do oczyszczania poddaje się desorpcji przez ponowne podgrzewanie na kolejnym etapie. Poddane desorpcji gazy muszą ulec kondensacji, być dalej przetworzone i spalone lub ponownie wchłonięte w odpowiednim strumieniu (np. odzyskiwanego produktu), 28.10.2014 PL Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 307/79 • adsorpcję: Cząsteczki oparów są zatrzymywane w aktywowanych miejscach na powierzchni adsorpcyjnych materiałów stałych, np. węgla aktywnego lub zeolitu. Substancja adsorbująca jest okresowo regenerowana. Powstały produkt desorpcji jest następnie wchłaniany w strumieniu obiegowym odzyskiwanego produktu w dalszej płuczce wieżowej. Gaz resztkowy z płuczki wieżowej przekazywany jest do dalszego oczyszczenia • separacja membranowa gazów: cząsteczki oparów są przepuszczane przez selektywne membrany w celu rozdzielania oparów/mieszaniny powietrza na substancję bogatą w węglowodory (permeat), którą następnie poddaje się kondensacji lub absorpcji, oraz na substancję pozbawioną węglowodorów (retentat) • dwuetapowe chłodzenie/dwuetapowa kondensacja: w wyniku chłodzenia oparów/mieszaniny gazów cząsteczki oparów ulegają kondensacji i są oddzielane jako ciecz. Ponieważ wilgotność prowadzi do oblodzenia wymiennika ciepła, wymaga się zastosowania dwuetapowego procesu kondensacji umożliwiającego naprzemienne działanie • systemy hybrydowe: kombinacje dostępnych technik <p><i>Uwaga:</i> procesy absorpcji i adsorpcji nie mogą znacząco ograniczyć emisje metanu.</p>
Likwidacja oparów	<p>LZO można likwidować, stosując np. utlenianie termiczne (spalanie) lub utlenianie katalityczne, w przypadkach, w których odzyskiwanie nie jest łatwo wykonalne. Wymogi w zakresie bezpieczeństwa (np. urządzenie do odcinania płomienia w palniku) są konieczne w celu zapobieżenia eksplozji.</p> <p>Utlenianie termiczne zazwyczaj zachodzi w jednokomorowych, wyłożonych wykładziną ogniotrwałą instalacjach do utleniania wyposażonych w palnik gazowy i komin. W przypadku gdy obecna jest benzyna, efektywność wymiennika ciepła jest ograniczona i wstępne temperatury ogrzewania utrzymuje się na poziomie 180 °C, aby zmniejszyć ryzyko zapłonu. Temperatury robocze wynoszą 760 °C — 870 °C, a czas przebywania zazwyczaj wynosi 1 sekundę. W przypadku gdy do tego celu nie jest dostępny specjalny piec do spopielenia, można wykorzystać istniejący piec, aby zapewnić wymaganą temperaturę i wymagany czas przebywania.</p> <p>Utlenianie katalityczne wymaga katalizatora w celu przyspieszenia tempa utleniania w wyniku adsorpcji tlenu i LZO znajdujących się na jego powierzchni. Katalizator umożliwia zajście reakcji utleniania w niższej temperaturze niż temperatura wymagana w przypadku utleniania termicznego: wynoszącej zazwyczaj 320 °C — 540 °C. Pierwszy etap wstępnego podgrzewania (elektrycznego lub przy użyciu gazu) przeprowadza się, aby osiągnąć temperaturę konieczną do rozpoczęcia procesu katalitycznego utleniania LZO. Etap utleniania zachodzi w momencie, w którym powietrze przechodzi przez warstwę katalizatorów stałych.</p>

Technika	Opis
Program LDAR (leak detection and repair) (wykrywanie i naprawa wycieków)	<p>Program LDAR (wykrywanie i naprawa wycieków) jest ustrukturyzowanym podejściem mającym na celu ograniczenie niezorganizowanych emisji LZO poprzez wykrywanie, a następnie naprawę lub wymianę nieszczelnych komponentów. Obecnie do celów wykrywania wycieków dostępna jest metoda detekcji zapachu (<i>sniffing</i>) (określona w normie EN 15446) oraz metoda optycznego obrazowania gazów (<i>optical gas imaging</i>).</p> <p>Metoda detekcji zapachu: pierwszym krokiem jest wykrywanie za pomocą ręcznego analizatora LZO, służącego do dokonywania pomiarów stężenia w pobliżu urządzenia (np. poprzez zastosowanie jonizacji płomieniowej lub fotojonizacji). Drugi krok obejmuje umieszczenie komponentu w worku w celu przeprowadzenia bezpośrednich pomiarów u źródła emisji. Drugi krok zastępuje się czasami zastosowaniem matematycznych krzywych korelacji, wyprowadzanych z danych statystycznych przedstawiających wyniki otrzymane ze znacznej liczby wcześniejszych pomiarów przeprowadzonych na podobnych komponentach.</p> <p>Metody optycznego obrazowania gazów: W przypadku obrazowania optycznego wykorzystuje się małe ręczne kamery o lekkiej konstrukcji umożliwiające wizualizację przecieków gazu w czasie rzeczywistym, które wraz z normalnym obrazem danego komponentu są widoczne na urządzeniu do zapisu wideo w postaci „dymu”, pozwalając na łatwą i szybką lokalizację znacznych wycieków LZO. Aktywne systemy wytwarzają obraz z rozproszonym wstecznie światłem promieni lasera, które odbija się na komponentcie i jego otoczeniu. Systemy pasywne opierają się na naturalnym promieniowaniu podczerwonym urządzeń i otoczenia.</p>
Monitorowanie niezorganizowanych emisji LZO	<p>Pełną kontrolę i kwantyfikację emisji na miejscu można przeprowadzać przy zastosowaniu odpowiedniej kombinacji metod uzupełniających, np. przenikanie promieniowania słonecznego (<i>Solar occultation flux</i>, SOF) lub lidarów absorpcji różnicowej (<i>differential absorption lidar</i>, DIAL). Wyniki te mogą być wykorzystywane do oceny tendencji w czasie, przeprowadzania kontroli krzyżowej oraz aktualizowania/walidacji trwającego programu LDAR.</p> <p>Przenikanie promieniowania słonecznego (SOF): technika oparta na zasadzie zapisu i analizy spektrometrycznej z transformacją Fouriera szerokopasmowego spektrum podczerwonego, ultrafioletowego/widocznego promieniowania słonecznego na określonej trasie na powierzchni ziemi, przy czym promieniowanie nie jest równoległe do kierunku wiatru i przecina chmurę zanieczyszczeń.</p> <p>Absorpcja różnicowa z zastosowaniem technologii LIDAR: DIAL jest laserową techniką wykorzystującą absorpcję różnicową z zastosowaniem technologii LIDAR (wykrywanie i wyznaczanie zasięgów światła), która jest optycznym odpowiednikiem technologii RADAR opartej na dźwiękowych falach radiowych. Technika ta opiera się na rozpraszaniu wstecznym impulsów wiązki lasera przez aerozole atmosferyczne oraz analizie właściwości spektralnych powracającego światła wychwyconego za pomocą teleskopu.</p>
Urządzenia o wysokim poziomie integralności	<p>Urządzenia o wysokim poziomie integralności obejmują np.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • zawory z podwójnym uszczelnieniem dławicowym • pompy/kompresory/mieszalniki magnetyczne • pompy/kompresory/mieszalniki wyposażone w mechaniczne uszczelnienia zamiast uszczelnienia dławicowego • uszczelki o wysokim poziomie integralności (takie jak uszczelki spiralnie zwijane • złącza pierścieniowe) do zastosowań o krytycznym znaczeniu.

5.20.7 Inne techniki

Technika	Opis
Techniki zapobiegania emisjom pochodzącym ze spalania na pochodniach lub ograniczania takich emisji	<p>Właściwa konstrukcja obiektu: obejmuje dostateczną wydajność systemu odzysku gazów z pochodni, stosowanie zaworów nadmiarowych o wysokim poziomie integralności oraz innych środków mających na celu stosowanie spalania w pochodniach wyłącznie w charakterze systemu bezpieczeństwa w przypadku operacji innych niż normalne (rozruch, wyłączenie, tryb alarmowy).</p> <p>Zarządzanie obiektem: obejmuje środki organizacyjne i kontrolne mające na celu ograniczenie zdarzeń spalania na pochodniach poprzez równoważenie systemu rafineryjnego paliwa gazowego, stosowanie zaawansowanych kontroli procesów itd.</p> <p>Konstrukcja urządzeń do spalania na pochodniach: obejmuje wysokość, ciśnienie, wspomaganie parą, powietrzem lub gazem, rodzaj końcówek pochodni itd. Celem konstrukcji jest umożliwienie przeprowadzania bezdymnych i skutecznych operacji oraz zapewnienie efektywnego spalania nadwyżek gazów podczas spalania w pochodniach w przypadku nierutynowych operacji.</p> <p>Monitorowanie i sprawozdawczość: ciągłe monitorowanie (pomiaru przepływu gazów i ocena innych parametrów) gazów przesyłanych do spalania na pochodniach oraz powiązanych parametrów spalania (np. mieszanina gazów oraz zawartość ciepła podczas przepływu, współczynnik wspomagania, prędkość, natężenie przepływu gazów przy oczyszczaniu, emisje zanieczyszczeń). Zgłaszanie zdarzeń spalania w pochodniach umożliwia stosowanie współczynnika spalania w pochodniach jako wymogu zawartego w systemie zarządzania środowiskowego oraz w celu zapobiegania przyszłym zdarzeniom. Można również stosować zdalne monitorowanie wizyjne pochodni, korzystając z kolorowych monitorów telewizyjnych podczas zdarzeń spalania w pochodniach.</p>
Dobór aktywatora katalitycznego, aby uniknąć powstawania dioksyn	Podczas regeneracji katalizatora reformatora na ogół potrzebny jest chlorek organiczny do celów skutecznego reformowania wydajności katalizatora (aby przywrócić odpowiednią równowagę chlorkową w katalizatorze i zapewnić poprawne rozproszenie metali). Dobór odpowiedniego związku chlorowanego wpłynie na możliwość wystąpienia emisji dioksyn i furanów.
Odzyskiwanie rozpuszczalnika do celów procesów produkcji oleju bazowego	<p>Instalacja odzysku rozpuszczalnika obejmuje etap destylacji, na którym rozpuszczalniki są odzyskiwane ze strumienia oleju, oraz etap oczyszczania (parą lub gazem obojętnym) w urządzeniu do frakcjonowania.</p> <p>Stosowane rozpuszczalniki mogą być mieszaniną (DiMe) 1,2-dichloroetanu (DCE) i dichlorometanu (DCM).</p> <p>W instalacjach przetwarzania parafiny proces odzyskiwania rozpuszczalnika (np. w przypadku DCE) przeprowadza się, stosując dwa systemy: System przeznaczony dla parafiny odolejonej oraz system przeznaczony dla parafiny miękkiej. Oba systemy składają się z bębnowo-pneumatycznych i instalacji do oczyszczania próżniowego. Strumienie z odparafinowanego oleju i produkty parafinowe są oczyszczane w celu usunięcia śladowych ilości rozpuszczalników.</p>

5.21 Opis technik zapobiegania emisjom do wody i kontroli takich emisji

5.21.1 Wstępne oczyszczanie ścieków

Technika	Opis
Wstępne oczyszczanie strumieni kwaśnej wody przed ich ponownym wykorzystaniem lub oczyszczaniem	Przesyłanie wytworzonej kwaśnej wody (np. pochodzącej z jednostek destylacji, krakingu, koksowania) do odpowiedniej instalacji wstępnego oczyszczania (np. instalacji do oczyszczania)
Wstępne oczyszczanie innych strumieni ścieków przed ich oczyszczaniem	Aby utrzymać odpowiednią wydajność oczyszczania, konieczne może być przeprowadzenie wstępnego oczyszczania.

5.21.2 Oczyszczanie ścieków

Technika	Opis
Usuwanie substancji nierozpuszczalnych poprzez odzyskiwanie ropy naftowej	Techniki te zasadniczo obejmują: <ul style="list-style-type: none"> • separatory API • kolektory z blachy falistej • kolektory z płaskiej blachy • kolektory pochyle • zbiorniki buforowe lub wyrównawcze.
Usuwanie substancji nierozpuszczalnych poprzez odzyskiwanie zawiesiny ogólnej i rozproszonego oleju	Techniki te zasadniczo obejmują: <ul style="list-style-type: none"> • flotacja z rozpuszczonym gazem • flotacja wymuszona gazem • filtrowanie przez piasek.
Usuwanie substancji rozpuszczalnych, w tym biologiczne oczyszczanie i osadzanie w odstojnikach	Techniki biologicznego oczyszczania mogą obejmować: <ul style="list-style-type: none"> • systemy złóż stałych • systemy złóż zawieszonych <p>Jednym z najpowszechniej stosowanych systemów złóż zawieszonych w oczyszczalniach ścieków jest proces osadu czynnego. Systemy złóż stałych mogą obejmować złożo biologiczne lub złożo zraszane.</p>
Dodatkowy etap oczyszczania	Specjalne oczyszczanie ścieków mające stanowić uzupełnienie poprzednich etapów oczyszczania, np. w celu redukcji związków azotu lub węgla. Technikę tę zasadniczo stosuje się w przypadkach, w których istnieją specjalne wymagania lokalne dotyczące ochrony zasobów wodnych.

