

# **Charakterystyka technologiczna rafinerii ropy i gazu w Unii Europejskiej**

***Kierownik pracy: mgr inż. Mariusz Mihułka***

Koordynator projektu: mgr inż. Janusz Chuto

Wykonawcy: mgr inż. Marek Łaciński  
mgr inż. Józef Dzenajewicz  
dr inż. Andrzej Wieczorek

## **Przedmowa**

Przedstawione Państwu opracowanie wykonane zostało w ramach trójstronnej umowy zawartej pomiędzy Narodowym Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwem Środowiska a Instytutem Ochrony Środowiska w Warszawie.

Podstawowym celem tego opracowania jest charakterystyka technologiczna rafinerii ropy i gazu w Unii Europejskiej.

Ww. charakterystyka objęła:

- przegląd technologii i instalacji w krajach Unii Europejskiej
- ocenę technologii w aspekcie bazy surowcowej, materiałochłonności, energochłonności
- przegląd metod i instalacji ograniczania emisji substancji do środowiska
- zestawienie źródeł emisji oraz rodzajów i ilości substancji wprowadzanych do środowiska
- wymagania prawne w zakresie ograniczania i kontroli emisji w krajach UE
- standardy emisyjne w krajach UE
- najlepsze dostępne techniki rekomendowane przez Komisję Europejską

W ramach opracowania dokonano przeglądu dokumentu referencyjnego w sprawie najlepszych dostępnych technik w rafinerii ropy i gazu: „Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries” opracowanego przez Techniczną Grupę Roboczą przy Europejskim biurze IPPC w Sewilli, raportów opracowanych przez stowarzyszenia producentów oraz organizacje międzynarodowe w tym UNECE, OECD, CEFIC, dyrektyw UE oraz rekomendacji dotyczących BAT i BEP zawartych w PARCOM 94/5.

1.	Przedmowa .....	2
2.	Zakres dokumentacji .....	6
3.	Ogólna informacja o rafineriach ropy naftowej i gazu w europie .....	6
3.1	Światowy przemysł rafineryjny według regionów (1998) .....	8
3.2	Kryteria oceny technologicznej rafinerii ropy naftowej.....	9
3.3	Moce produkcyjne wybranych rafinerii w Europie. ....	11
3.4	Porównanie rafinerii polskich i europejskich. ....	12
4.	Charakterystyka procesów rafineryjnych w aspekcie emisji zanieczyszczeń .....	13
4.1	Podstawowe procesy produkcyjne.....	13
4.1.1	Instalacje destylacji .....	13
4.1.2	Instalacje konwersji katalitycznej .....	13
4.1.3	Instalacje uszlachetniania i oczyszczania .....	14
4.1.4	Czyszczenie instalacji, regeneracja katalizatorów .....	14
4.2	Operacje magazynowania, transportu i przeładunków .....	14
4.2.1	Magazynowanie .....	14
4.2.2	Transport rurociągami .....	15
4.2.3	Przeładunki .....	15
4.2.4	Załadunek asfaltu .....	16
4.2.5	Pobór prób .....	16
4.3	Instalacje odzysku węglowodorów .....	16
4.4	Instalacje odzysku siarki .....	17
4.5	Gospodarka wodno - ściekowa .....	18
4.5.1	Gospodarka ściekowa i separacja oleju .....	18
4.5.2	Wody procesowe .....	18
4.5.3	Ługi siarczkowe i kwaśne wody.....	18
4.5.4	Obróbka szlamów .....	19
4.6	Źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska .....	19
4.7	Osiągane wielkości emisji zanieczyszczeń.....	20
4.7.1	Emisja do powietrza .....	20
4.7.2	Emisja do wód. ....	23
4.7.3	Odpady stałe .....	24
4.8	Zużycie energii i surowców w procesie rafinacji ropy. ....	25
4.9	Emisja zanieczyszczeń z polskich rafinerii. ....	26
5.	Techniki ograniczenia emisji stosowane w rafineriach ropy naftowej. ....	29
5.1.	Emisja węglowodorów (LZO). ....	29
5.2.	Emisja tlenków azotu .....	33
5.3	Emisja dwutlenku siarki .....	34
6.	Najlepsze dostępne techniki (BAT) dla rafinerii ropy naftowej. ....	42
6.1	Najlepsze dostępne techniki dla rafinerii jako całości (BAT ogólny).....	42
6.1.1	Zasada dobrej praktyki i Zarządzanie ochroną środowiska. ....	42
6.1.2	Ograniczanie emisji do powietrza. ....	43

6.1.3	Ograniczanie zanieczyszczenia wód .....	45
6.1.4	Gospodarka odpadami stałymi. ....	47
6.2	Najlepsza dostępna technika (BAT) dla poszczególnych procesów produkcyjnych. ....	48
6.2.1	Proces alkilacji. ....	48
6.2.2	Produkcja olejów bazowych. ....	48
6.2.3	Materiały bitumiczne. ....	49
6.2.4	Kraking katalityczny .....	50
6.2.5	Reforming katalityczny .....	52
6.2.6	Koksowanie. ....	52
6.2.7	Systemy chłodnicze. ....	53
6.2.8	Proces odsalania .....	53
6.2.9	System energetyczny .....	54
6.2.10	Eteryfikacja. ....	56
6.2.11	Procesy separacji gazu rafineryjnego. ....	56
6.2.12	Procesy z zastosowaniem wodoru. ....	56
6.2.13	Wytwarzanie wodoru. ....	56
6.2.14	Izomeryzacja .....	57
6.2.15	Polimeryzacja .....	57
6.2.16	Destylacja ropy naftowej. ....	57
6.2.17	Obróbka końcowa produktów naftowych. ....	58
6.2.18	Magazynowanie i przeładunki produktów rafineryjnych. ....	58
6.2.19	Visbreaking. ....	59
6.2.20	Oczyszczanie gazów odpadowych. ....	59
7.	Wymagania prawne i standardy emisyjne w sektorze rafinerii ropy i gazu w Unii Europejskiej. ....	61
7.1	Konwencje międzynarodowe dotyczące zanieczyszczenia środowiska. ....	61
7.2	Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące przemysłu chemicznego. ....	62
7.3	Dyrektywy UE dotyczące ochrony środowiska w przemyśle chemicznym. ....	66
7.4	Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące sektora paliwowego. ....	67
7.5.	Przepisy prawne ochrony środowiska i standardy emisyjne dotyczące rafinerii ropy naftowej i gazu. ....	68
7.5.1.	Przepisy międzynarodowe .....	69
7.5.2.	Przepisy odnoszące się do emisji do powietrza. ....	70
7.5.3.	Przepisy dotyczące emisji do wody. ....	70
7.5.4	Przepisy o bezpieczeństwie zewnętrznym. ....	70
7.5.5.	Graniczne wielkości emisyjne w Unii Europejskiej. ....	70
7.5.6.	Standardy emisyjne dotyczące rafinerii. ....	72
7.5.6.1	Austria .....	72
7.5.6.2.	Belgia .....	74
7.5.6.3.	Dania .....	78
7.5.6.4.	Szwecja .....	78
7.5.6.5.	Włochy .....	78
7.5.6.6.	Norwegia .....	78

7.5.6.7. Wielka Brytania .....	78
7.5.6.8. Irlandia .....	79
7.5.6.9. Francja .....	79

## 2. Zakres dokumentacji

Niniejsze opracowanie dotyczy działalności przemysłowej określonej w punkcie 1.2 Załącznika nr 1 do dyrektywy IPPC nr 96/61/EC jako "Rafinerie ropy naftowej i gazu". Działalność ta obejmuje procesy rozdziału węglowodorów zawartych w ropie naftowej na szeroką gamę produktów naftowych: paliwa ciekłe i gazowe, oleje bazowe, woski, asfalty i surowce dla przemysłu petrochemicznego. W niektórych operacjach stosowane są procesy chemiczne dla uzyskania większej ilości niektórych frakcji i o odpowiednich właściwościach. W procesach rafineryjnych następuje też oczyszczenie produktów rozdziału ropy z zanieczyszczeń.

Niektóre z działalności i procesów, które mogą występować w rafinerii zostały ujęte tylko częściowo albo nie objęte zakresem BREF. Przykładem takich działalności jest:

- produkcja niższych olefin metodą krakingu parowego, produkcja aromatów (benzen, toluen, ksylen) i ich pochodnych alkilowych, produkcja cykloheksanu i kumenu jest ujęta w działalności "Produkcja wielkotonażowych związków organicznych" (punkty 4.1 (a) do 4.1(g) załącznika nr 1 do dyrektywy IPPC),
- spalanie energetyczne paliw ujęte w działalności "Instalacje spalania o wielkiej wydajności" (punkt 1.1 załącznika nr 1 do dyrektywy IPPC)
- procesy i operacje stosowane powszechnie w przemyśle takie jak chłodzenie, monitoring, magazynowanie, oczyszczanie scieków i gazów odlotowych, którym są poświęcone odrębne opracowania BREF.

Techniczna Grupa Robocza "Rafinerie ropy naftowej i gazu" nie ujęła też w zakresie BREF technik dotyczących dekontaminacji zanieczyszczonych gleb. Po analizie przyjęto, że nie należą one do technik zapobiegania ani ograniczenia emisji. Stosowane są, gdy gleba zostanie już zanieczyszczona.

## 3. Ogólna informacja o rafineriach ropy naftowej i gazu w Europie

Zasadniczym zadaniem procesów rafineryjnych jest przetwarzanie surowców naturalnych takich jak ropa naftowa i gaz ziemny na użyteczne produkty rynkowe. Ropa naftowa i gaz ziemny są mieszaniny węglowodorów, które występują jako surowce kopalne w różnych częściach świata.

Surowce te są przetwarzane w rafineriach na :

- paliwa do różnego rodzaju silników transportowych
- paliwa opałowe do produkcji ciepła i energii elektrycznej
- surowce dla przemysłu chemicznego
- produkty specjalne takie jak oleje smarowe, parafiny, woski i smoły
- energię jako produkt uboczny w formie ciepła (pary), energii elektrycznej.

Przetwarzanie ropy naftowej i gazu na produkty wymienione powyżej odbywa się w dużej liczbie instalacji.

Zespół procesów jednostkowych dla przetwarzania ropy i gazu w produkty użyteczne stanowi wraz z instalacjami i urządzeniami pomocniczymi kombinat nazwany rafinerią.

Rafinerie różnią się znacznie między sobą, co wynika z dużej gamy produktów rafineryjnych o zróżnicowanej charakterystyce jakościowej, zgodnej z wymaganiami narzuconymi przez rynek oraz określonymi w zapisach legislacyjnych danego państwa. Praktycznie nie ma dwu identycznych rafinerii.

Na obszarze Europy Zachodniej aktualnie pracują 104 rafinerie . Tylko cztery rafinerie przerabiają gaz. Spośród rafinerii europejskich 10 specjalizuje się w produkcji olejów smarowych lub mas bitumicznych.

Najwięcej rafinerii znajduje się na terenie Niemiec i Włoch. Nie ma rafinerii w Luksemburgu. Tabela 3.1.2. podaje liczbę rafinerii w poszczególnych krajach. Rafinerie usytuowane są na wybrzeżach morskich lub wzdłuż wielkich rzek, z uwagi na wysokie zużycie wody do chłodzenia oraz transport surowców i produktów.

W Europie jest kilka miejsc o bardzo dużej koncentracji rafinerii np.: Rotterdam-Holandia (5), Antwerpia-Belgia (5), Sycylia-Włochy (4).

### 3.1 Światowy przemysł rafineryjny według regionów (1998)

Tabela 3.1.1.

Region	Liczba rafinerii	% udziału w przerobie
Rejon Azji i Pacyfiku	203	23,38
Europa Zachodnia	105	18,08
Europa Wschodnia	93	15,05
Bliski Wschód	44	7,20
Afryka	44	3,74
Ameryka Północna	189	24,69
Ameryka Płd i Karaiby	72	7,86
<b>Łącznie</b>	<b>750</b>	<b>100,00 %</b>

- wg *Nafta-Gaz, Biznes*, lipiec 1999

#### Rafinerie w Europie Zachodniej

Tabela 3.1.2.

Kraj	Liczba rafinerii	Zdolność przerobowa Baryłki/dobę
Austria	1	209.950
Belgia	5	709.220
Dania	2	135.000
Finlandia	2	251.500
Francja	15	1.946.923
Niemcy	17	2.246.000
Grecja	4	395.000
Irlandia	1	66.500
Włochy	17	2.446.218
Holandia	6	1.188.842
Norwegia	2	312.000
Portugalia	2	304.300
Hiszpania	10	1.332.500
Szwecja	5	427.000
Szwajcaria	2	132.000
Anglia	13	1.854.000
<b>Łącznie</b>	<b>104</b>	<b>13.956.953</b>

1 baryłka = 158,9 dm<sup>3</sup>



### 3.2 Kryteria oceny technologicznej rafinerii ropy naftowej

O poziomie technologicznym współczesnej rafinerii ropy naftowej decydują rodzaje, ilości oraz parametry jakościowe produktów, które można uzyskać z przerobu różnych gatunków ropy.

W ocenie poziomu technologicznego instalacji produkcyjnych rafinerii pomocne są kryteria stosowane przez firmy zajmujące się oceną porównawczą rafinerii. Do podstawowych kryteriów oceny rafinerii tak w aspekcie ekonomiki produkcji (opłacalność produkcji) jak i spełniania surowych norm ochrony środowiska należą:

- 1 wskaźnik kompleksowości instalacji przerobu ropy
- 2 wskaźnik oktanowości
- 3 wskaźnik krakingu
- 4 wskaźnik odsiarczania

Im bardziej instalacje są powiązane technologicznie (kompleksowość), tym lepiej można wykorzystać surowiec i uzyskać wysoką wydajność produktów wysoko przetworzonych. Tylko w rafineriach posiadających tzw. blok wodorowy i stosujących procesy hydrowodowania i hydrokrakingu można uzyskać paliwa o jakości wymaganej normami międzynarodowymi.

Wskaźnik krakingu mówi o głębokości przerobu ropy, szczególnie ciężkich frakcji destylacji próżniowej na lekkie produkty typu benzyny, oleje napędowe, gaz ciekły.

Wskaźnik odsiarczania mówi o stopniu odzysku siarki z surowca w procesie Claus'a oraz o stopniu zanieczyszczenia paliw siarką.

Przedstawione kryteria nie wyczerpują całości zagadnienia gdyż nie mówią o szeregu rozwiązań technicznych, które bezpośrednio rzutują na emisje zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego. Należy tu wymienić:

- wskaźnik energochłonności, obrazujący zużycie mediów energetycznych na potrzeby własne rafinerii. Ma on duże znaczenie, gdyż mówi o emisji zanieczyszczeń energetycznych rafinerii.
- stopień hermetyzacji instalacji, zbiorników, zaworów, pomp, systemów nalewaków produktów mówi o wielkości emisji węglowodorów,
- typ oczyszczalni ścieków – emisja węglowodorów,
- rodzaje instalacji ograniczenia emisji znajdujących się na wyposażeniu rafinerii.

Podstawowym kryterium, mającym olbrzymie znaczenie jest wielkość jednostek produkcyjnych i ich moc przerobowa. Uważa się obecnie, że z punktu widzenia ekonomicznego minimalna zdolność produkcyjna jednostki przerobu ropy to 3 mln ton/rok. Aby rafineria dawała zyski, to najmniejszy kompleks rafineryjny powinien obejmować zintegrowane instalacje do głębokiego przerobu ropy o wydajności 7 mln t/rok.

Podstawowym wskaźnikiem oceny możliwości przetwórczych rafinerii jest wskaźnik kompleksowości. Rafinerie dzieli się na 4 klasy kompleksowości:

**Klasa 1** – to rafinerie posiadające instalacje do zachowawczego przerobu ropy + instalacje do izomeryzacji, reformingu.

**Klasa 2** – to rafinerie posiadające instalacje do termicznego krakingu ropy lub visbreakingu.

**Klasa 3** – to rozszerzenie klasy 2 o instalacje katalitycznego krakingu fluidalnego i/lub hydrokrakingu.

**Klasa 4** – to rozszerzenie klasy 3 o dalsze instalacje pogłębiające stopień przerobu ropy o maksymalny uzysk tzw. „białych produktów”.

Na podstawie tej klasyfikacji i specyfikacji technicznej polskich rafinerii z roku 2002 (tabela 3.2.1.) można ocenić, że Rafineria Płock znajduje się w 4 klasie kompleksowości, a Rafineria Gdańska w 3 klasie. Rafinerie Południowe z wyjątkiem Rafinerii Glimar nie posiadają zdolności przerobu ropy wymaganej dla 1 klasy.

Porównując możliwości technologiczne Rafinerii Płock z rafineriami państw Europy Zachodniej (104 rafinerie) można ocenić, że Płock znajduje się wśród 15 największych rafinerii, natomiast Gdańsk znajduje się na 20 do 25 pozycji.

Te dwie nasze rafinerie wytwarzają wysokiej jakości produkty zgodne z normami UE dla roku 2000. Konieczna jest dalsza rozbudowa i modyfikacja instalacji w obu rafineriach dla dotrzymania norm jakości paliw jakie ustalono w UE dla roku 2005.

### 3.3 Moce produkcyjne wybranych rafinerii w Europie.

Tabela 3.3.1.

Kraj	Liczba rafinerii	Wsad [ tys. baryłek/dobę ]									Moc przerobowa [ tys. baryłek/dobę ]		
		Ropa	Destylacja próżniowa	Koksowanie	Procesy termiczne	Kraking katalityczny	Reforming katalityczny	Hydrokraking katalityczny	Hydrorafinacja katalityczna	Katalityczna obróbka wodorem	Alkilacja	Izomeryzacja	Oksygenaty
Polska	7	382	155,0	-	-	46	39,000	49,5	-	114,500	3	-	1,600
Czechy	4	198	53,0	-	-	-	24,798	25,0	-	88,285	-	2,7	2,063
Węgry	3	232	116,5	-	14	24	29,600	-	38	59,000	3,3	2,7	1,860
Litwa	1	263,4	83,223	-	29,525	43,692	25,741	-	-	105,930	-	-	1,25
Słowacja	1	115	53,030	-	-	-	22,270	16,97	-	73,830	-	5,79	-
Niemcy	17	2.246	867,083	121,400	208,400	335,750	393,903	120,800	745,5	930,140	24,1	59,4	16,230
Szwecja	5	427	134,600	-	62,800	29,700	69,900	48,600	71,5	190,000	-	28,4	-
Francja	14	1.946	768,003	-	154,351	369,410	265,350	15,300	193,735	807,692	18,3	68,627	4,151
Grecja	4	387,5	126,200	-	45,600	66,400	53,500	28,000	16,3	154,700	2,4	12,2	1,750
Hiszpania	10	1.315	427,550	29,500	151,300	182,400	196,700	15,000	84,8	425,930	16,196	13,6	9,857

- baryłka = 158,9 dm<sup>3</sup> b/d = baryłka/dobę

### 3.4 Porównanie rafinerii polskich i europejskich.

Tabela 3.4.1.

Proces	Rafineria Płock	Rafineria Gdańska	MIDER w Leuna Niemcy	SCANRAFF w Lyskil Szwecja
1. Destylacja atmosferyczna	12.600	3.500	10.000	10.000
2. Destylacja próżniowa	6.430	1.600	4.500	4.500
3. Hydorafinacja benzyn	1.930	900	1.600	1.600
4. Reforming katalityczny	1.930	900	1.000	1.500
5. Hydorafinacja olejów napędow. (średnich destylatów)	1.600	1.600	2.000	3.000
6. Alkilacja	150	---	240	---
7. Izomeryzacja C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	600	b.d.		400
8. Hydrokraking próżniowych destylatów (wsadu na FCC)	2.600	1400	2.600	2.200
9. Fluidalny kraking katalityczny	2.300	---	2.350	2.000
10. Visbreaking próżniowej pozostałości	---	---	1.500	1.600
11. Hydorafinacja gudronu	1.800	---	--	---
12. Instalacja Claus'a; Odzysk siarki	27,4 Mg/godz.	10	80	80
13. Paliwa do silników odrzutowych	160		100	
14. Wytwarzanie asfaltów.	600	250	350	

Rafineria MIDER – najnowsza rafineria w Niemczech

Rafineria SCANRAFF – najnowocześniejsza rafineria w Szwecji

#### **4. Charakterystyka procesów rafineryjnych w aspekcie emisji zanieczyszczeń**

Źródła emisji zanieczyszczeń w rafineriach na ogół nie są związane z poszczególnymi instalacjami produkcyjnymi lecz z instalacjami pomocniczymi. Źródła te można pogrupować następująco:

- I. Kotły energetyczne i piece technologiczne, w których spalane są gazy odpadowe, gudrony i oleje opałowe.
- II. Instalacje spalające koks powstały w procesach technologicznych takich jak :
  - kraking katalityczny,
  - fluidalnego koksowanie,
  - reforming,
- III. Instalacje spalania odpadowych gazów :
  - z instalacji Claus'a,
  - z oksydacji asfaltów,
  - spalarnie odpadów stałych i szlamów,
  - pochodnie otwarte.
- IV. Odpowietrzenia zbiorników magazynowych oraz stacje nalewcze niskowrzących produktów.
- V. Emisja na skutek nieszczelności w armaturze i urządzeniach przetłaczających.
- VI. Emisja powstająca w trakcie poboru prób.

##### **4.1 Podstawowe procesy produkcyjne**

Procesy technologiczne w rafineriach prowadzone są w zamkniętych i szczelnych instalacjach. Pomimo tego występują emisje gazów i zrzuty cieczy wynikające ze sposobu prowadzenia procesu lub z konieczności zachowania warunków bezpieczeństwa.

###### **4.1.1 Instalacje destylacji**

Instalacje destylacji obejmują grupę urządzeń służących do rozdziału ropy naftowej oraz produktów pośrednich. Procesy destylacji prowadzone są pod różnymi ciśnieniami. Składnikami potencjalnej emisji z tych instalacji są : węglowodory, niewielkie ilości siarkowodoru oraz organiczne związki siarki. Odgazy z procesów destylacyjnych kierowane są do sieci gazu rafineryjnego. Jeżeli takiej sieci nie ma, to gazy te należy spalić w piecu technologicznym.

###### **4.1.2 Instalacje konwersji katalitycznej**

Potencjalnie z procesów konwersji może wystąpić emisja: węglowodorów, organicznych związków siarki, siarkowodoru, dwutlenku siarki, tlenku węgla i pyłu. Jest regułą odprowadzanie gazów węglowodorowych z procesów konwersji do instalacji wymywania siarkowodoru, a następnie kierowanie oczyszczonych gazów do sieci gazu rafineryjnego. Gazy siarkowodorowe odprowadza się do instalacji odzysku siarki.

Gazy z oksydacji asfaltu zawierające organiczne związki zapachowe należy spalić w piecu technologicznym. Gazy odlotowe z regeneracji katalizatora z procesu krakingu

katalitycznego zawierają dwutlenek siarki w ilości proporcjonalnej do zawartości w surowcu, a także pył katalizatora oraz tlenek węgla. Pył zawierający metale ciężkie, takie jak nikiel, wanad, usuwany jest w odpowiednim odpylaczu, a gorące gazy kierowane są do dopalenia tlenku węgla i związków organicznych w kotle odzysknicowym.

#### **4.1.3 Instalacje uszlachetniania i oczyszczania**

Procesy rafinacji prowadzi się w instalacjach odsiarczania przez uwodornienie, instalacjach konwersji i ekstrakcji merkaptanów oraz instalacjach mycia alkalicznego. Substancje emitowane to węglowodory, związki siarki oraz inne związki właściwe danemu procesowi. Sposoby ograniczenia emisji są analogiczne do procesów omawianych w punktach 4.1.1 i 4.1.2.

W procesie odsiarczania oleju przez uwodornienie wywiązuje się siarkowodór, który wraz z frakcją benzynową poddaje się dalszej obróbce w odpowiednich instalacjach. Produkty pośrednie olejów smarowych poddawane procesowi rafinacji są praktycznie wolne od składników gazowych. Jednak w podwyższonej temperaturze może wystąpić emisja mieszaniny rozpuszczalnika z olejem. Mieszanina ta spuszczana jest zaworem nadmiarowym do odbieralnika. Wywiązujący się gaz odprowadzany jest poprzez zawór redukcyjny do pieca, po uprzednim zmieszaniu z gazem inertnym.

#### **4.1.4 Czyszczenie instalacji, regeneracja katalizatorów**

Instalacje zatrzymane do okresowych przeglądów lub remontów muszą być opróżnione i dokładnie oczyszczone.

Opróżnianie i mycie instalacji można prowadzić poprzez zbiornik, którego wydech podłączony jest do pochodni.

Istotne jest żeby operacje opróżniania instalacji przeprowadzać bardzo dokładnie, aby uniknąć emisji podczas kolejnej operacji czyszczenia przy użyciu pary. Usunięte parą wodną gazy i ciecze resztkowe powinny być skierowane do węzła wymywania, kondensacji lub do spalania.

Podobne postępowanie zaleca się dla gazów i par powstających przy regeneracji katalizatorów w procesach odsiarczania.

### **4.2 Operacje magazynowania, transportu i przeladunków**

#### **4.2.1 Magazynowanie**

W temperaturze otoczenia gazy skroplone takie jak propan, butan oraz lekkie węglowodory pentan, heksan mają tak wysoką prężność par, że muszą być magazynowane w zbiornikach ciśnieniowych.

Pozostałe ciekłe produkty przechowywane są w zbiornikach bezciśnieniowych. Nad lustrami ciekłych produktów przechowywanych w zbiornikach ze stałym dachem, występuje mieszanina węglowodorów i powietrza, która może przechodzić do atmosfery przez odpowiednie zawory podczas napełniania zbiornika lub gdy wzrasta różnica ciśnienia między gazem a otoczeniem. Różnica ciśnienia być spowodowana wzrostem temperatury wewnątrz zbiornika, zmniejszeniem ciśnienia atmosferycznego, albo odparowaniem ciekłego produktu po częściowym opróżnieniu zbiornika.

Produkty rafineryjne, których prężność par w 20°C przekracza 2,0 kPa należy przechowywać w zbiornikach z pływającymi dachami o dobrym uszczelnieniu na obwodzie, lub w zbiornikach ze stałym dachem z wewnętrznym dachem pływającym odpowiednio uszczelnionym na obwodzie.

Ciecze toksyczne zwłaszcza te, których pary mają bardzo niski próg zapachowy należy przechowywać w zbiornikach ze stałym dachem z odprowadzeniem gazów do procesu produkcyjnego, albo do spalania.

W przypadku dodatkowych wymagań ze względu na bezpieczeństwo lub jakość przechowywanego produktu należy rozważyć możliwość zastosowania gazu ochronnego.

#### **4.2.2 Transport rurociągami**

Podczas transportu gazowych lub ciekłych produktów rafineryjnych występuje emisja na uszczelnieniach pomp, zaworów, sprężarek. Opracowano szereg metod dokładnego uszczelniania, toteż przy starannej obsłudze emisja ta może być bardzo niewielka.

##### Pompy

Do transportu ciekłych produktów rafineryjnych najkorzystniejsze są pompy odśrodkowe. Inne typy pomp takie jak zębate, ślimakowe, tłokowe stosuje się do specjalnych zadań.

Wały pomp są na ogół wyposażone w obrotowe uszczelnienia mechaniczne. Miękkie uszczelnienia przy okresowym ruchu pomp mogą być stosowane pod warunkiem dobrej obsługi, gdyż przy częstych rozruchach występuje zwiększone zużycie uszczelnień.

Mechaniczne obrotowe uszczelnienie składa się ze stałego pierścienia na obudowie i ruchomego obrotowego uszczelnienia na wale pompy, które ciasno przylegają do siebie. Ruchoma część uszczelnienia jest dociskana sprężyną do uszczelnienia stałego.

Istnieją różne typy uszczelnień mechanicznych, zależnie od własności transportowanej cieczy i warunków eksploatacyjnych. Przez zastosowanie podwójnego obrotowego uszczelnienia uzyskuje się dodatkowe zabezpieczenie na wypadek defektu jednego z nich.

##### Sprężarki

Produkty gazowe transportowane są za pomocą sprężarek odśrodkowych (turbosprężarek) lub tłokowych. Turbosprężarki są uszczelnione za pomocą dławic labiryntowych, pierścieni obrotowych lub pierścieni pływających w cieczach uszczelniających.

Aby zapobiec ucieczce transportowanego gazu jako czynnik uszczelniający stosuje się gaz inertny lub ciecz.

Sprężarki tłokowe mają uszczelnienia dławicowe różnej konstrukcji. Czynnik uszczelniający zapobiega przeciekom transportowanego gazu do otoczenia.

#### **4.2.3 Przeladunki**

W trakcie załadunku produktów rafineryjnych wywiązuje się emisja węglowodorów, które usuwane są z przestrzeni ładunkowej cystern transportowych (kolejowych, samochodowych).

##### Przeladunek gazu ciekłego

Płynny gaz (propan, butan lub ich mieszanina) transportowany jest w zbiornikach ciśnieniowych. Przeladunek odbywa się z jednego zbiornika do drugiego pod ciśnieniem, a gazy rurą zwrotną wracają do opróżnianego zbiornika lub kierowane są do sieci gazów reszkowych. Emisja do powietrza ograniczona jest do ilości gazu znajdującego się w martwej przestrzeni połączenia przeladunkowego.

## Przeładunek benzyn i niskowrzących produktów

Produkty rafineryjne przesyła się do zbiorników i cystern umieszczonych na pojazdach za pomocą rurociągów nalewczych, które powinny być zanurzone w pompowanej cieczy sięgając nad dno zbiornika napelnianego. Zapobiega to rozpryskom i intensywnemu parowaniu lotnych cieczy oraz zmniejsza emisję węglowodorów do powietrza. Bardziej odpowiednim sposobem zmniejszenia emisji z przeładunku jest zastosowanie zawrotu gazu z przestrzeni napelnianej cysterny do opróżnianego zbiornika magazynowego, odzysk par benzyn i lotnych produktów lub też spalanie.

### Zwrotny przepływ gazu ( waga gazowa )

Sposób ten można stosować pod warunkiem, że zawracany gaz nie jest kierowany do zbiornika z dachem pływającym, zbiornika z dachem stałym i wewnętrzną pokrywą pływającą oraz gdy napelnianie nie odbywa się bezpośrednio z linii komponowania (blendingu) benzyn. Szczegółowe wytyczne postępowania regulują odpowiednie przepisy bezpieczeństwa technicznego.

#### **4.2.4 Załadunek asfaltu**

Asfalt ładowany jest do cystern środków transportowych w podwyższonej temperaturze. W tych warunkach wydzielają się substancje o intensywnym zapachu postrzeganych jako odory. Powietrze usuwane z przestrzeni ładunkowej cystern należy odciągać i doprowadzać do instalacji spalającej.

#### **4.2.5 Pobór prób**

Punkty poboru prób dla kontroli przebiegu procesu instaluje się w taki sposób, aby pobierając próbkę reprezentatywną unikać dużej ilości tzw. "martwej objętości", którą należy spuścić do odpowiedniego zamkniętego pojemnika. Przykładowo: punkty poboru należy instalować po stronie tłocznej pompy.

### **4.3 Instalacje odzysku węglowodorów**

#### Instalacje absorpcji

Proces wmywania węglowodorów odbywa się w przeciwprądowych kolumnach absorpcyjnych. Czynnikiem absorpcyjnym jest z reguły mniej lotny produkt rafineryjny, mający dobrą zdolność absorpcji fizycznej węglowodorów. Zależnie od warunków technicznych, odgazowanie cieczy absorpcyjnej może odbywać się na miejscu lub w innej instalacji na terenie rafinerii. Odpędzony gaz węglowodorowy może być skroplony, lub spalony. W przypadku gazów zawierających butan należy stosować skraplanie.

#### Instalacje adsorpcji

Proces usuwania węglowodorów z powietrza odbywa się w kolumnach wypełnionych węglem aktywnym. Po wysyceniu złoża, prowadzi się jego regenerację w celu odpędzenia zaadsorbowanych węglowodorów, a następnie wykrapla zdesorbowane węglowodory.

#### Instalacje spalania

W niektórych przypadkach mieszaninę węglowodorów z powietrzem najkorzystniej jest spalić. W przypadku niskiej wartości opałowej mieszaniny konieczne bywa paliwo



uzupełniające. W przypadku instalacji spalania niezwykle ważne jest spełnienie wymagań bezpieczeństwa technicznego.

#### 4.4 Instalacje odzysku siarki

Gazy odlotowe z instalacji Claus'a zawierają takie zanieczyszczenia jak: dwutlenek siarki, siarkowodór, dwusiarczki, tlenosiarczki, tlenek węgla, lotne związki organiczne oraz siarkę elementarną. Emisja dwutlenku siarki i innych związków siarkowych zależy od skuteczności odzysku siarki w instalacji. Skuteczność ta zależy od wielu czynników takich jak:

- ilość stopni konwersji katalitycznej,
- skład strumienia gazów wlotowych,
- temperatura procesu i stanu katalizatora,
- stosunek stechiometryczny  $H_2S/SO_2$ ,
- wydajność eksploatacyjna procesu.

Skuteczność odzysku wzrasta wraz z liczbą stopni konwersji katalitycznej. Dla przykładu, instalacja Claus'a zasilana gazem o zawartości 90% siarkowodoru ma skuteczność odzysku siarki 85% dla jednego stopnia katalitycznej konwersji, a 95% dla dwu lub trzech stopni konwersji.

Skuteczność odzysku zależy od składu strumienia gazów wlotowych. Ze wzrostem stężenia siarkowodoru skuteczność odzysku siarki wzrasta.

Zanieczyszczenia zawarte w gazach wlotowych zmniejszają skuteczność odzysku siarki. Związki organiczne w gazach wlotowych wymagają dodatkowych ilości powietrza do ich spalania. Powstała w wyniku tego woda i inerty rozcieńczają strumień siarkowodorowy, a tym samym zmniejszają odzysk siarki.

Wielkocząsteczkowe związki organiczne zmniejszają aktywność katalizatora przez tworzenie sadzy na jego powierzchni. Również wysoka koncentracja dwutlenku węgla zmniejsza jego aktywność.

Reakcja Claus'a jest egzotermiczna, a odzysk siarki zależy od szybkości odprowadzenia ciepła i eksploatacji reaktorów w takiej temperaturze aby kondensacja siarki nie odbywała się na katalizatorze.

Dla skutecznego odzysku siarki wymagany stosunek siarkowodoru do dwutlenku siarki wynosi 2 : 1. Odchylenia od tego stosunku powodują straty w skuteczności odzysku.

Usuwanie związków siarki z gazów odlotowych po instalacji Claus'a może przebiegać według trzech schematów :

- I. Rozszerzenie procesu Claus'a dla uzyskania większej skuteczności odzysku siarki.
- II. Konwersję gazów siarkowych do dwutlenku siarki i usunięcie go jedną z wybranych technologii.
- III. Konwersję gazów siarkowych do siarkowodoru i usunięcie go jedną z wybranych technologii.

Procesy według pierwszego schematu polegają na przeprowadzeniu reakcji Claus'a w niższej temperaturze i odzyskanie dodatkowej siarki. Procesy takie jak IFP-1, BSR/Selectox, Sulfren i Amaco CBA zmniejszają stężenie związków siarki w gazach odlotowych do 1.500 - 2.500 ppm, i zwiększają odzysk siarki z instalacji Claus'a do 99%.

Procesy według drugiego schematu polegają na konwersji wszystkich związków siarki do dwutlenku siarki przez spalanie gazów odlotowych z instalacji Claus'a. Następnie dwutlenek siarki jest odzyskiwany w jednym z procesów takich jak Wellman -Lord i odprowadzany na instalację Claus'a dla odzysku siarki. Procesy tej grupy redukują stężenie związków siarki w gazach

odlotowych do 200 - 300 ppm, a nawet niżej. Całkowita skuteczność odzysku siarki wynosi 99,9%.

Metoda trzecia polega na konwersji związków siarki z gazów odlotowych po instalacji Claus'a gazem redukcyjnym (wodór) w obecności katalizatora do siarkowodoru. Siarkowodór z kolei usuwany jest ze strumienia gazów metodą absorpcji w aminach i po regeneracji skonwertorowany gaz kierowany jest na instalację Claus'a.

Inną metodą można usunąć siarkowodór z gazów z równoczesnym odzyskaniem siarki elementarnej bez konieczności stosowania procesu Claus'a.

Opisana metoda redukuje stężenia związków siarki w gazach odlotowych do 200 - 300 ppm, lub niżej. Skuteczność odzysku siarki wynosi 99,9%.

## **4.5 Gospodarka wodno - ściekowa**

### **4.5.1 Gospodarka ściekowa i separacja oleju**

Gospodarka ściekowa rafinerii oraz regeneracja wód odpadowych jest źródłem uciążliwości zapachowej. System ściekowy rafinerii odbiera zaolejone wody, ciecze myjące i wody procesowe.

Jedną z najskuteczniejszych metod ograniczenia emisji jest ograniczenie emisji u źródła jej powstawania. Skuteczna jest często niewielka modyfikacja procesu produkcyjnego lub urządzeń technologicznych.

Siarczki i merkaptany można usuwać na drodze strippingu parowego. Niekondensujące pary zbierane u szczytu kolumny strippingowej mogą być podawane do instalacji odzyskowych lub do spalania.

Wody zanieczyszczone powinny być odprowadzone do oczyszczalni ścieków zamkniętymi kanałami, aby nie dopuścić do emisji węglowodorów i substancji zapachowych. Oczyszczanie ścieków obejmuje szereg etapów takich jak :

- mechaniczna separacja olejów,
- zaawansowana obróbka ścieków - flokulacja, flotacja, sedymentacja, filtracja, napowietrzanie,
- oczyszczanie biologiczne przy użyciu osadu czynnego w tzw. biobłokach lub biofiltrach.

### **4.5.2 Wody procesowe**

Odpadowe wody procesowe, kondensaty i ciecze myjące często zawierają niskowrzące substancje zapachowe zaabsorbowane wskutek bezpośredniego kontaktu z produktami rafineryjnymi.

Wody te należy odgazować za pomocą pary lub gazu obojętnego. Po odgazowaniu wody mogą być odprowadzone do otwartego systemu oczyszczalni ścieków.

Odpędzony gaz jest spalany w piecu dopalacza termicznego lub katalitycznego. W niektórych warunkach wody procesowe mogą być używane w procesie odsalania ropy naftowej.

### **4.5.3 Ługi siarczkowe i wody kwaśne**

W pewnych przypadkach konieczne jest mycie produktów pośrednich roztworem alkalicznym dla usunięcia siarkowodoru. Powstają ługi siarczkowe o silnym zapachu odorowym. Mogą być one wykorzystane w procesach destylacji jako inhibitor korozji.

Wody, które w różnych procesach zwłaszcza ciśnieniowych miały kontakt z siarkowodorem, zwane są wodami kwaśnymi, gdyż zawierają rozpuszczony  $H_2S$ . Wody te mogą być wykorzystane do regulacji procesów spalania w piecach technologicznych i na pochodniach.

#### 4.5.4 Obróbka szlamów

Szlamy z oczyszczalni ścieków należy spalić w instalacji spalania szlamów, lub składować po odwodnieniu.

#### 4.6 Źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska

Podstawowe zanieczyszczenia odprowadzane do powietrza z procesów rafineryjnych to zanieczyszczenia gazowe.

Zanieczyszczenia pyłowe powstają w niewielkiej ilości przy spalaniu oleju opałowego, ze spalania odpadów, fluidalnego krakingu katalitycznego oraz podczas obróbki koksu naftowego.

Duża ilość składników ropy naftowej, produktów pośrednich i finalnych ma niską temperaturę wrzenia i odpowiednio wysoką prężność par.

Węglowodory z lekkich i średnich frakcji destylacji parują intensywnie przy swobodnym dostępie do nich powietrza. Emisja jest szczególnie ułatwiona przy magazynowaniu i przetłaczaniu na skutek przecieków i nieszczelności.

Zanieczyszczenia gazowe, które zwracają na siebie szczególną uwagę to nie tyle węglowodory, co związki organiczne o nieprzyjemnym zapachu. Należą do nich głównie tlenowe i siarkowe związki organiczne oraz siarkowodór.

Wiele surowych olejów i produktów pośrednich zawiera w swym składzie merkaptany. Niektóre pochodzą z ropy naftowej inne powstają w trakcie procesów przeróbki ropy. Należą one do substancji o szczególnie nieprzyjemnej woni.

W produktach rafineryjnych występują węglowodory o wysokiej toksyczności i szkodliwości dla zdrowia (np. benzen). Inne węglowodory takie jak niskowrzące olefiny mają wpływ na powstawanie tzw. "smogu fotochemicznego" w określonych warunkach pogodowych.

Ze spalania paliw w rafineriach wywiązuje się emisja: dwutlenku siarki, tlenków azotu, tlenku węgla, pyłu. Dwutlenek siarki powstaje także przy rafinacji produktów olejowych kwasem siarkowym oraz z instalacji Claus'a.

Ropa naftowa często zawiera rozpuszczony siarkowodór, jednak główne jego ilości powstają w procesach produkcyjnych zwłaszcza przy odsiarczaniu olejów przy użyciu wodoru.

Tlenek węgla i pyły pojawiają się w odgazach z instalacji krakingu katalitycznego oraz przy produkcji koksu naftowego.

#### Substancje zanieczyszczające powietrze z procesów rafineryjnych.

Tabela 4.6.1.

Rodzaj emisji	Źródło emisji zanieczyszczeń	Rodzaj emitowanych zanieczyszczeń
1	2	3
Emisja energetyczna	<ul style="list-style-type: none"><li>- elektrociepłownia ( produkcja pary, energii elektrycznej)</li><li>- spalanie olejów i gazów procesowych</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pył</li><li>- SO<sub>2</sub></li><li>- NO<sub>x</sub></li><li>- CO</li><li>- węglowodory</li></ul>

	- piece technologiczne (spalanie olejów i gazów procesowych)	- pył - SO <sub>2</sub> - NO <sub>x</sub> - CO - węglowodory
--	--	--

c.d. Tabeli 4.6.1

1	2	3
Emisja z procesów produkcyjnych	- instalacje destylacji (grupa urządzeń służących do rozdziału ropy naftowej)	- węglowodory - organiczne związki siarki - H <sub>2</sub> S
	- instalacje konwersji katalitycznej (procesy krakingu katalitycznego, fluidalnego koksowania, reformingu)	- węglowodory - organiczne związki siarki - H <sub>2</sub> S - SO <sub>2</sub> - CO - pył
	- instalacje uszlachetniania i oczyszczania (instalacje odsiarczania, ekstrakcji merkaptanów, mycia alkalicznego)	- węglowodory - związki siarki - odory
Emisja z magazynowania, transportu, przeładunków oraz obiegów chłodniczych, oczyszczalni ścieków, pochodni i wydmuchów	- magazynowanie	- węglowodory
	- przeładunki	- węglowodory - benzyny i niskowrzące produkty
	- chłodnie kominowe - oczyszczalnie ścieków	- węglowodory
	- transport rurociągami (uszczelnienia pomp, zaworów, sprężarek)	- węglowodory
	- pobór prób	- węglowodory

## 4.7 Osiągane wielkości emisji zanieczyszczeń .

### 4.7.1 Emisja do powietrza

#### Dwutlenek siarki

Usuwanie siarki było kiedyś jednym z podstawowych celów rafinacji z ropy naftowej. Siarka, która nie zostanie usunięta w czasie przerobu ropy, wcześniej czy później zostaje spalona z różnymi produktami naftowymi przez użytkowników. Występuje bezpośrednia zależność

między zawartością siarki w paliwie, a emisją SO<sub>2</sub>. Przykładowo z oleju opałowego o zawartości 1 % siarki powstają spaliny o zawartości 1700 mgSO<sub>2</sub> /Nm<sup>3</sup>.

Zmiany w dystrybucji siarki zawartej w przerabianej ropie naftowej pomiędzy emisję i paliwa zachodzące w rafineriach europejskich w latach 80 -90 przedstawiono w Tabeli 4.7.1.1.

Tabela 4.7.1.1 Zmiany w dystrybucji siarki pomiędzy emisję i paliwa w rafineriach Europejskich w latach 80 -90.

Rok	1979	1982	1985	1989	1992	1995
Przerób ropy [tys.ton]	680.000	494.000	479.000	527.000	624.000	637.000
Zawartość S w ropie [% wag.]	1,45	1,28	0,98	1,1	1,06	1,03
[tys.ton]	9860	6323	4694	5797	6615	6561
Odzysk siarki [tys.ton]	1023	1108	1090	1767	1782	2370
[% wag.]	10,40	17,5	23,2	30,5	26,9	36,1
Emisja SO <sub>x</sub> z rafinerii (jako S) [tys.ton]	884	772	526	525	523	563
Siarka pozostała w paliwach [tys.ton]	8945	4786	3439	3380	3364	2625

Wielkość emisji dwutlenku siarki z przeciętnej europejskiej rafinerii przedstawiono w Tabeli 4.7.1.1.

Tabela 4.7.1.1 Średnie wartości emisji SO<sub>2</sub> w przeciętnej rafinerii EU.

Źródło	Emisja SO <sub>2</sub> tyś. Mg /rok (w przel. na S)	Udział w całkowitej emisji z rafinerii [ % ]
Spalanie paliw w piecach i kotłach	257	59-69
Kraking katalityczny	58	7-14
Instalacja odzysku siarki	46	10-11
Pochodnie	22	5 - 9
Inne	49	5 -12
ogółem	432	

Zamieszczone powyżej dane przedstawiono w oparciu o raport CONCAWE (1998 r.) wykonany na podstawie prac studialnych przeprowadzonych w 70 rafineriach EU.

### Tlenki azotu

Głównym źródłem emisji NO<sub>x</sub> są procesy spalania prowadzone w piecach procesowych, kotłach, turbinach gazowych, regeneracjach katalizatora instalacji krakingu, spalarkach gazów i odpadów, pochodniach. Udziały tych źródeł w całkowitej emisji rafineryjnej wynoszą:

- spalanie paliw w kotłach, piecach, turbinach 60-70%

- regeneratory instalacji krakingu 16 %
- silniki, spalanie pozostałości gazowych 11%.

Emisja  $\text{NO}_x$  z rafinerii zależy silnie od rodzaju stosowanych paliw, zawartości azotu i wodoru w paliwach, rodzaju wyposażenia i warunków prowadzenia procesów spalania. Występują duże różnice w wielkościach emisji pomiędzy rafineriami, a także pomiędzy poszczególnymi jednostkami produkcyjnymi w tej samej rafinerii. Emisję tę cechują też duże zmiany wartości w czasie.

Wartość emisji całkowitej w poszczególnych rafineriach wynosi od 50 do 5000 Mg  $\text{NO}_2$ /rok. Wartości wskaźnika emisji zmieniają się w poszczególnych rafineriach od 60 do 500  $\text{MgNO}_2$ /tys.Mg przerabianej ropy (przeciętna wartość 200).

Stężenie tlenków azotu uśrednione dla całej objętości odprowadzanych spalin zmienia się w poszczególnych rafineriach od 130 do 420  $\text{mg NO}_2/\text{Nm}^3$  (przeciętna wartość 200).

### Emisja pyłów.

Główne źródła emisji pyłów to piece procesowe i kotły (spalające ciężkie oleje), regeneratory instalacji krakingu katalitycznego, instalacje koksovania, spalarki odpadów, pochodnie.

Występująca emisja pyłów zmienia się w zależności od rafinerii od 100 do 20.000 Mg/rok. Wskaźnik emisji wynosi od 10 do 3000  $\text{Mg}/\text{tyś. Mg}$  przerabianej ropy. Niższe wartości podanych zakresów występują w prostych rafineriach spalających głównie gaz lub w rafineriach, gdzie zastosowano efektywne instalacje odpylające (elektrofiltry, odpylacze tkaninowe).

Spośród metali ciężkich występujących w ropie naftowej znaczące to arsen, rtęć, nikiel i wanad. Nikiel i wanad gromadzą się w pozostałości z destylacji. Są one usuwane razem z pyłami w elektrofiltrach lub filtrach tkaninowych np. ze spalin z pieców procesowych lub regeneratorów katalizatorów. W poniższej tabeli pokazano przykładowe dane o wielkości emisji Ni oraz V do powietrza w dwóch rafineriach europejskich:

Tabela 4.7.2

Zdolność przerobowa rafinerii [ $10^6$ Mg ]	Emisja niklu		Emisja wanadu	
	Wskaźnik emisji [ $\text{Mg}/10^6$ Mg ropy]	Zakres stężeń występujących w gazach odlotowych [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ]	Wskaźnik emisji [ $\text{Mg}/10^6$ Mg ropy]	Zakres stężeń występujących w gazach odlotowych [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ]
15,3	0,196	0,2 - 1,2	0,327	0,3 - 2,1
12,3	0,772	0,02 - 2,35	1,666	0,05 - 5,1

### Lotne związki organiczne (LZO)

Straty LZO mogą być określone w sposób obliczeniowy lub bezpośrednio w oparciu o pomiary.

Zasadnicze źródła emisji LZO w rafineriach to odpowietrzenia aparatów, oddechy zbiorników magazynowych), pochodnie, oksydacja asfaltu, systemy wydmuchowe, emisja niezorganizowana z instalacji rurociągowych, oczyszczalni ścieków, instalacji przeładunków surowców i produktów.

Emisja niezorganizowana z przecieków na uszczelnieniach pomp, sprzężarek oraz zaworów, kołnierzy i innej armatury rurociągów może mieć 20 - 50 % udziału w całkowitej emisji LZO w rafinerii.

Wielkość emisji LZO w poszczególnych europejskich rafineriach ma wartość od 600 do 10.000 Mg/rok. Wartość wskaźnika emisji zawiera się w zakresie 50 do 6000 Mg/10<sup>6</sup> Mg przerabianej ropy.

Niektóre wycieki LZO mają ciągły charakter, np. z uszczelnień pomp, zaworów i kołnierzy rurociągów. Inne występują okresowo, np. awarie armatury czy przepełnienia zbiorników magazynowych i cystern.

Emisja niezorganizowana z uszczelnień może być obliczona w oparciu o wskaźniki opracowane przez USA EPA. Wartość wskaźnika przyjmuje się w zależności od stężenia węglowodorów zmierzonego przy samym źródle wycieku.

Tabela nr 4.7.3

Źródło emisji	Wskaźnik emisji LZO [g/h] dla trzech zakresów stężeń w ppm (obj.)		
	0 -1000 ppm	1001 -10.000 ppm	> 10.000 ppm
Zawór dla gazu lub par	0,14	1,65	45,1
Zawór dla cieczy o prężności par > 0,3 kPa (lekkie ciecze)	0,28	9,63	85,2
Zawór dla cieczy o prężności par < 0,3 kPa (ciężkie ciecze)	0,23	0,23	0,23
Pompy cieczy lekkich	1,98	33,5	437
Pompy cieczy ciężkich	3,80	92,6	389
Sprężarki	11,32	264	1608
Zawory bezpieczeństwa dla gazów	11,4	279	1691
Kołnierze rurociągów	0,02	8,75	37,5
Zawory wylotowe (z wolnym jednym końcem)	0,13	8,76	12,0

### Dwutlenek węgla

Na dwutlenek węgla wcześniej czy później zostaje przetworzona prawie całkowita ilość węgla zawartego w ropie naftowej. Niewielka część tego węgla (3 - 10%) zostaje przetworzona na CO<sub>2</sub> w samej rafinerii w czasie przerobu ropy na produkty handlowe.

Zasadniczymi źródłami emisji CO<sub>2</sub> rafinerii są piece procesowe, kotły energetyczne, turbiny gazowe, regeneratory katalizatorów krakingu, instalacje pochodni i spalania odpadów.

Wielkość emisji z pojedynczej rafinerii zmienia się w szerokim zakresie od 28500 do 1.120.000 Mg/rok, a wskaźnik emisji od 0,02 do 0,82 Mg CO<sub>2</sub>/ Mg przerabianej ropy.

### **4.7.2 Emisja do wód.**

Podstawowe zanieczyszczenia wód w procesach rafineryjnych to węglowodory, rozpuszczone związki gazowe i zawiesiny cząstek stałych. Odpadowe strumienie wody odprowadzane z terenu rafinerii to wody pochłódnicze, wody procesowe, ścieki sanitarno-bytowe i wody deszczowe.

Ilość powstających ścieków i ich charakterystyka zależy od konfiguracji rafinerii. Wody odpadowe są oczyszczane w miejscu powstawania i następnie wykorzystywane powtórnie lub kierowane do Centralnej oczyszczalni ścieków.

Charakterystyka ścieków odprowadzanych z typowej rafinerii EU została przedstawiona w poniższej tabeli:

Tabela 4.7.2.1.

Parametr [mg/l]	Skład przed oczyszczeniem		Średni skład po oczyszczalni ścieków	Wskaźnik emisji [Mg/10 <sup>6</sup> Mg przerabianej ropy]
	średnie	max.		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
pH [-]	7	10	6 - 9	
temperatura [°C]	25	45	10 - 35	
Substancje ropopochodne	40	100	0,05 - 35	0,01 - 4,5
ChZT	300	700	0,05 - 9,8	3 - 125

c.d. Tabeli 4.7.2.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
BZT <sub>5</sub>	150	400	30 - 225	0,5 - 25
Zawiesina	10 - 20	75	2 - 50	1 - 50
Fenole	12	40	2 - 80	0,01 - 0,25
Siarczki	5	15	0,03 - 1,0	
Azot amonowy	25	50	5 - 35	
Azot ogólny	25	50	1,5 - 100	1 - 100
Fosforany	5	20	0,1 - 1,5	
Eter metylo-butylowy	0 - 3	15	< 1	
Fluorki	0 - 30	60	1 - 20	
Cyjanki	0 - 3	5	0,03 - 1,0	
Policykliczne węglowodory aromatyczne PAH (suma)	0,1	0,5	0,005 - 0,05	
Benzo-piren		0,01 - 0,1	< 0,05	
Benzen, toluen, etylobenzen, ksylen (suma)	5	10	< 0,001 - 3	
Benzen		10	< 0,001 - 1	
Metale ciężkie	1	2	0,1 - 1,0	
Chrom		100	0,1 - 0,5	
Ołów		10	0,2 - 0,5	

### 4.7.3 Odpady stałe

Wskaźnik ilości wytwarzanych odpadów stałych i osadów dla rafinerii europejskich wynosi od 0,01 do 2 kg/Mg przerabianej ropy. Zgodnie z danymi Banku Światowego ok. 80% tej wielkości stanowią odpady niebezpieczne, na skutek obecności toksycznych związków organicznych i metali ciężkich.

W rafineriach EU w 1993 r. wytworzonych zostało łącznie ok. 1 milion Mg odpadów. Kierunki unieszkodliwiania tych odpadów były następujące:

- 39,9 % zostało złożonych na składowiskach,



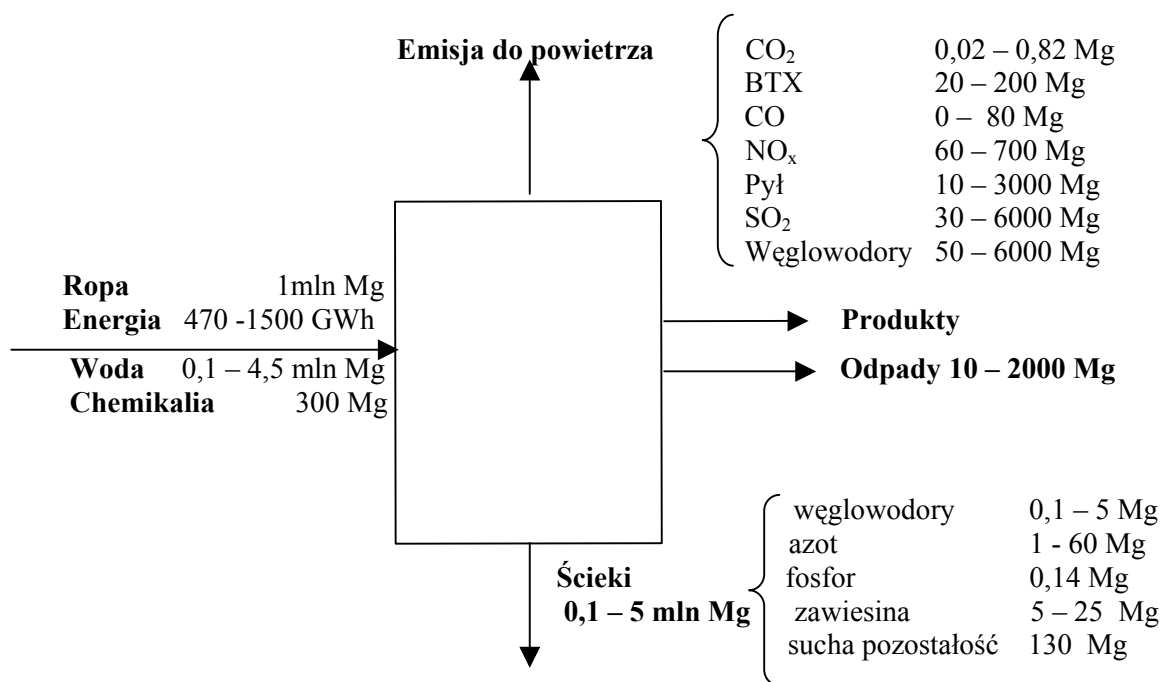
- 21,4% zawrócono do ponownego użycia (recykling) ,
- 14,9 % zostało spalone z wykorzystaniem energii,
- 8,4 % zostało spalone bez odzysku energii,
- 4,9% użyto jako materiał glebotwórczy,
- 1,7 % zużyto jako paliwa alternatywne,
- 0,6 % niezidentyfikowana reszta kierunków unieszkodliwiania.

#### 4.8 Zużycie energii i surowców w procesie rafinacji ropy.

Moc cieplna zużywana w poszczególnych rafineriach zmienia się w szerokich granicach od poniżej 10 do 200 MW. Całkowita moc cieplna zainstalowanych urządzeń sięga od kilkuset do ponad 1500 MW w największych rafineriach. Odpowiada to zużyciu energii 1,7 do 5,4 GJ/ tonę przerabianej ropy.

Zużycie energii silnie zależy od stopnia integracji energetycznej rafinerii, współczynnika kompleksowości, także powiązań strumieni ciepła pomiędzy rafinerią a instalacjami petrochemicznymi i instalacjami olejów smarowych.

Rysunek 4.8.1 pokazuje przykładowy bilans masowy uśredniony dla europejskiej rafinerii, w którym podano ładunki zanieczyszczeń wprowadzonych do środowiska (emisja, ścieki, odpady). W bilansie zwraca uwagę szeroki zakres wartości emisji do powietrza i wody, zależny od typu rafinerii i stosowanych procesów, głębokości przerobu ropy, stopnia odzysku siarki oraz zużycia energii na jednostkę przerobionej ropy.



Rys.4.8 1. Przykładowy bilans surowców, energii i emisji do środowiska z rafinerii dla 1mln Mg mocy przerobowej.

Poniżej w tabeli 4.8.1 podano porównanie zużycia energii w kilku wybranych rafineriach oraz stopień usuwania siarki.

Tabela 4.8.1

Rafineria	Zużycie energii GJ/Mg ropy	Stopień usuwania siarki %
-----------	-------------------------------	------------------------------

Rafineria Płock	4,3	80
Rafineria Gdańska	2,3	60
Rafineria Scanraff	1,6	90
Rafineria Mider	1,1	90
Średnie zużycie dla rafinerii w UE	1,69	40

W rafinerii Mider zwraca uwagę niski wskaźnik zużycia energii. Rafineria Mider w Leuna koło Halle jest najnowocześniejszą i najmłodszą rafinerią w Europie. Kompleks rafineryjny o mocy przerobowej 10 mln Mg ropy składa się z jednego ciągu technologicznego. Destylacja rurowo-wieżowa składa się z pięciu kolumn rektyfikacyjnych, z których pierwsze trzy pracują przy relatywnie niskich temperaturach. Dzięki temu zużycie energii przez całą instalację DRW wynosi w przeliczeniu na ropę – 1,15 Mg na 100 Mg wsadu z rurociągu „Przyjaźń”.

Minimalizacja zużycia energii na potrzeby własne w rafineriach, to nie tylko obniżenie kosztów produkcji ale i emisji zanieczyszczeń do środowiska (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>).

Rafineria Mider zaprojektowana została w oparciu o najostre wymagania w zakresie zużycia energii. Starsze rafinerie budowane w innych warunkach, składają się z linii technologicznych o mniejszej wydajności np. Płock – 3 mln Mg/rok, Gdańsk – 4,5 mln Mg/rok, i nie są one w stanie konkurować wskaźnikiem energochłonności z nowymi lub całkowicie zmodernizowanymi rafineriami. Wskaźnik energochłonności jest bezpośrednio związany ze wskaźnikiem emisji tlenków azotu oraz dwutlenku węgla.

Polskie rafinerie mimo dużego postępu technologicznego, pod wieloma względami odbiegają od standardów rafinerii w Unii Europejskiej. Poniesione w latach 1990 – 2000 nakłady na modernizację polskich rafinerii w Płocku i Gdańsku pozwalają jedynie osiągnąć jakość produktów na poziomie wymagań UE.

Rafinerie te mają przestarzały system zarządzania, olbrzymie koszty produkcji w tym koszty pracy. Rafineria Gdańska ma wielokrotnie wyższe zatrudnienie niż dwa razy większe rafinerie w Szwecji lub w Niemczech, podobnie jest w rafinerii w Płocku.

Proces restrukturyzacji rafinerii w Polsce dopiero się rozpoczął. Pozyskanie środków finansowych na restrukturyzację i modernizację obu rafinerii jest najważniejszym zadaniem na lata 2000-2005.

#### **4.9 Emisja zanieczyszczeń z polskich rafinerii.**

W tabeli nr 4.9.1 i 4.9.2 zestawiono dane o wielkości emisji zanieczyszczeń do powietrza z dwóch polskich rafinerii Płock i Gdańsk. W materiałach ujęto wielkości dla stanu istniejącego oraz prognozę dla roku 2000. Obie rafinerie realizują programy inwestycyjne, których zakończenie w poważnym stopniu wpłynie na zmniejszenie ładunków zanieczyszczeń do powietrza w tym szczególnie SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, pyły metali ciężkich, węglowodory.

Zmniejszenie emisji SO<sub>2</sub> do wielkości 1,0 kg SO<sub>2</sub>/Mg ropy w Płocku i 1,39 kg/Mg w Gdańsku to znaczący postęp w ciągu ostatniego dziesięciolecia 1990-2000.

Po uruchomieniu w Płocku instalacji hydrokrakingu wsadu na fluidalny kraking katalityczny oraz instalacji hydroodsiarczenia gudronu, stopień odsiarczenia ropy wyniesie ok. 80%.

W Gdańsku po uruchomieniu hydrokrakingu ciężkich frakcji z destylacji próżniowej stopień odsiarczenia wyniesie 62,8%.

Podniesienie stopnia odsiarczania wiąże się ze wzrostem lekkich frakcji w produktach (gaz suchy, LPG, benzyny, oleje napędowe) i ograniczeniem emisji pyłów metali ciężkich, częściowo  $\text{NO}_x$  i węglowodorów.

**Porównanie emisji zanieczyszczeń z przerobu ropy w rafineriach.**

Tabela 4.9.1.

Lp.		Rafineria Płocka			Rafineria Gdańska		
		1994	1995	1996	1996	1997	1998
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Przerób ropy [mln Mg/rok]	9,88	9,50	10,40	2,98	2,78	3,50
2.	Zawartość siarki w ropie [tys. Mg/rok]	106,72	93,15	109,29	b.d.	28,3	22,4
3.	Odzysk siarki [ % ]	28,24	31,30	29,29	b.d.	19,1	23,4
4.	Łączna emisja zanieczyszczeń [ tys. Mg/rok ]	57,8	57,9	58,0	7,041	6,174	6,590
5.	Emisja SO <sub>2</sub> [tys. Mg/rok]	43,0	41,0	39,8	5,958	5,137	5,498
6.	Emisja NO <sub>x</sub> [tys. Mg/rok]	6,0	5,9	6,2	1,07	1,01	1,07
7.	Emisja węglowodorów [ tys. Mg/rok]	3,5	3,0	2,8	1,19x10 <sup>-3</sup>	2,22x10 <sup>-3</sup>	2,1x10 <sup>-3</sup>

**Wskaźniki emisji zanieczyszczeń w kg/Mg ropy.**

Tabela 4.9.2

Lp.		Rafineria Płocka			Rafineria Gdańska		
		1994	1996	2000	1996	1998	2000
1.	Wskaźnik emisji zanieczyszczeń ogółem	5,85	5,57	2,47	3,36	1,88	1,63
2.	Wskaźnik emisji SO <sub>2</sub>	4,35	3,83	0,82	2,00	1,57	1,39
3.	Wskaźnik emisji NO <sub>x</sub>	0,60	0,60	0,55	0,36	0,306	0,213
5.	Wskaźnik emisji węglowodorów	0,35	0,27	0,22	0,004	0,006	0,006

- dane z Rafinerii Gdańskiej wg „Nafta - Gaz” czerwiec 1998

Dla porównania w tabeli 4.9.3 przedstawiono wielkość emisji SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> dla rafinerii Scanraff w Szwecji, oraz prognozowane wielkości emisji tych zanieczyszczeń w roku 2000 (po realizacji inwestycji) dla Płocka i Gdańska.

**Emisja SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i węglowodorów z rafinerii ropy w 2000 roku.**

Tabela 4.9.3

Lp.	Rafineria	Emisja Mg/mln Mg ropy		
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	węglowodory
1.	Rafineria Scanraff	200	100	-
2.	Rafineria Płock	833	600	270
3.	Rafineria Gdańska	1390	213	6
4.	Przedział emisji w rafineriach UE	30-6000	60-500	300-6000

Rafineria Scanraff zdecydowanie odbiega wielkością emisji od polskich rafinerii. Emisja  $\text{SO}_2$  jest ponad czterokrotnie mniejsza niż w Płocku, a w stosunku do Gdańska aż siedmiokrotnie mniejsza. Emisja  $\text{NO}_x$  jest sześciokrotnie mniejsza niż w Płocku ale taka sama jak w Gdańsku.

W poz.4. podano przedział emisji jaki spotyka się w rafineriach krajów Unii Europejskiej. Na tym tle nasze rafinerie prezentują się o wiele lepiej. Wskaźnik emisji  $\text{SO}_2$  dla Płocka wynosi 0,83 kg/Mg ropy i należy do bardzo niskich. Podobnie wskaźnik emisji tlenków azotu dla Gdańska 0,21 kg  $\text{NO}_2$ /Mg ropy jest jednym z najniższych w rafineriach europejskich.

## 5. Techniki ograniczenia emisji stosowane w rafineriach ropy naftowej.

### 5.1. Emisja węglowodorów (LZO).

Źródłami emisji węglowodorów w rafineriach ropy naftowej są:

- procesy konwersji węglowodorów,
- procesy magazynowania i operacji magazynowych ropy naftowej i jej produktów,
- procesy oczyszczania odcieków gazowych i płynnych,
- procesy załadunku i transportu ropy naftowej, półproduktów i produktów końcowych,
- procesy oczyszczania ścieków,
- terminale rurociągów,
- procesy odwadniania ropy naftowej i olejów lekkich
- operacje okresowe, takie jak wyłączenie instalacji i rozruch (elementy cyklu produkcyjnego).

Źródłami o mniejszych wielkościach emisji są procesy spalania płomieniowego paliw i węglowodorów, oraz układy rozładunku próżniowego.

Emisja niezorganizowana węglowodorów uwalniana jest z elementów instalacji takich jak kołnierze i złącza, odpowietrzenia aparatów i systemy pobierania próbek.

W powiększaniu wiedzy o wielkości emisji z poszczególnych części składowych rafinerii oraz ze składowania produktów w zbiornikach, jak również w ocenie emisji niezorganizowanych z zaworów, kołnierzy, kompresorów i zbiorników itp., ważną rolę mogą spełniać pomiary stężeń LZO.

Do pomiarów ogólnej emisji generowanej w rafineriach służy wiele technik, od tanich pomiarów w określonych miejscach, do pomiarów bardziej wszechstronnych, wykorzystujących techniki laserowe, jak na przykład lidarowe pomiary absorpcji różnicowej (*differential absorption lidar - DIAL*).

Należy zachęcać do systemowego stosowania pomiarów emisji w rafineriach, ponieważ istnieje rozbieżność pomiędzy emisjami zmierzonymi, a obliczonymi. Ponadto tego rodzaju pomiary mogą służyć dokładnemu planowi konserwacji oraz ocenie funkcjonalności środków obniżania emisji ze zbiorników magazynowych.

Niezorganizowane emisje LZO, na przykład z zaworów, kołnierzy, pomp i kompresorów można obniżyć poprzez programy systematycznej kontroli i konserwacji, w tym przez zapobiegawczą wymianę elementów uszczelniających.

Około 50-procentowa skuteczność obniżenia emisji w wyniku rocznych programów kontroli w rafinerii ropy naftowej nie powoduje zwiększenia kosztów eksploatacyjnych, lecz przynosi korzyści przez obniżenie strat węglowodorów. Jednakże, obniżenie o około 80% w wyniku programów kwartalnych wymaga już poniesienia dodatkowych kosztów.

Zawory można uszczelnić uszczelkami mieszkowymi. Kołnierze należy stosować tylko wtedy, gdy są wymagane ze względów bezpieczeństwa procesu i konserwacji. Należy je wyposażać w wysokogatunkowe uszczelki (np. połączenia kołnierzowe z występem i rowkiem).

Emisje LZO z pomp wirowych można ograniczyć do około jednej trzeciej przez zastąpienie uszczelnień zaciskowych uszczelnieniami mechanicznymi.

Turbosprężarki należy uszczelniać za pomocą dławików labiryntowych lub pierścieni z uszczelnieniem hydraulicznym.

Gazy i pary zawierające LZO, które mogą ulatniać się z systemów zabezpieczeń, takich jak odpowietrzenia czy systemy wydmuchowe, należy wprowadzać do kolektorów gazu. Zebrane gazy należy spalać płomieniowo (pochodnie) lub tam, gdzie jest to możliwe, w piecach technologicznych linii produkcyjnych.

Inne, nie kondensujące emisje z odpowietrzeń można obniżyć przy użyciu technik odzysku (absorpcji, adsorpcji na węglu), lub technik destrukcyjnych (spalania, biofiltracji).

Emisje LZO z systemów zrzutu ścieków można zmniejszyć zakładając pływające pokrywy na kanałach i w oczyszczalniach ścieków, umieszczając na powierzchni basenów oczyszczalni materiał izolacyjny, taki jak np. zbieracze piany z włókna szklanego lub wyposażając system w kolumny odpędowe, zwiększając równocześnie wydajność oczyszczania.

Koszty tych opcji mogą się różnić, zależnie od korzyści finansowych z obniżenia strat węglowodorów.

Znaczna część emisji LZO w rafineriach pochodzi ze zbiorników magazynowych ropy naftowej i produktów pochodnych.

Zbiorniki ze stałym dachem do składowania lotnych substancji organicznych (np. benzyny) w rafineriach ropy naftowej, centralach dystrybucyjnych i terminalach, można wyposażyć w wewnętrzne pokrywy pływające. W odniesieniu do średniej przepustowości produktu, instalacja ich może zmniejszyć emisję LZO aż do 95%.

Oprócz tego, w przypadku składowania benzyny, zaleca się stosowanie układów równoważących ciśnienie par i odzyskujących produkt z par. Po ich zamontowaniu, można osiągnąć 99-procentowe ogólne obniżenie wychwytywanej emisji.

Bardzo proste, lecz skuteczne środki ograniczania emisji ze zbiorników to: pokrywanie ich ścian farbami odbijającymi promieniowanie słoneczne oraz usprawnienie procedur eksploatacyjnych, np. unikanie zbędnego otwierania, częste kontrole itp.

Czas zwrotu inwestycji w przypadku instalacji pokryw pływających wynosi przeważnie rok lub dwa lata, dzięki ilości odzyskanego produktu.

Do magazynowania cieczy o średniej lotności i ropy naftowej należy używać zbiorników z pokrywami pływającymi, wyposażonymi we wtórne uszczelnienia, np. z uszczelkami dwu obręczowymi. Możliwe jest tu zmniejszenie emisji o 95%.

Sposoby obniżania emisji LZO dla poszczególnych źródeł w rafineriach ropy naftowej wraz z osiąganymi wartościami wskaźników emisji przedstawiono w tabeli 5.1.1.

**Źródła emisji LZO w rafineriach ropy naftowej, wybrane metody jej obniżania oraz osiągalne wskaźniki emisji .**

Tabela 5.1.1.

<b>Źródło emisji</b>	<b>Metoda obniżenia emisji</b>	<b>Osiągalny wskaźnik emisji LZO</b>
Różne typy rafinerii ropy naftowej, w tym procesy: - destylacji próżniowej - koksovania - krakowania termicznego - krakowanie katalityczne płynów - inne rodzaje krakowania katalitycznego - reforming katalityczny - hydrokraking katalityczny - hydroweracja katalitycz. - produkcja smarów - produkcja bitumin	- Ścisła kontrola emisji niezorganizowanych (monitoring półroczny lub kwartalny, naprawy i wymiana części) oraz podłączenie systemów odpowietrzania do systemów zamkniętych i zamknięte obiegi pobierania próbek - Kontrola systemu gromadzenia i oczyszczania ścieków - Spalanie płomieniowe emisji nie skraplających się z układów wydmuchowych i kolektorów gazowych - Niszczenie (spalanie, biofiltracja) lub regeneracja (adsorpcja na węglu, absorpcja) innych ulegających skropleniu emisji odlotowych.	20 -60 g/Mg surowca
<b>Przechowywanie i operowanie produktami naftowymi w rafineriach ropy naftowej</b>		
<b>Zbiornik z dachem stałym</b>		
Niskie ciśnienie par ( $0 < VP \leq 10$ kPa)	Przejście na zbiorniki z wewnętrzną pokrywą pływającą	1 - 3 g/Mg przepustowości
Wysokie ciśnienie par ( $VP > 10$ kPa)	Przejście na zbiorniki z wewnętrzną pokrywą pływającą	10 - 40 g/Mg przepustowości
	Zrównoważenie i odzysk par	150 - 160 g/Mg przepustowości
<b>Zbiornik z dachem pływającym</b>		
Niskie ciśnienie par ( $0 < VP \leq 10$ kPa)	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych, usprawnienie uszczelnień podstawowych i dodatkowych, kontrola szczelności pokrywy, pokrycie zewnętrznych powierzchni farbą o jasnym odcieniu	0,5 - 2 g/Mg przepustowości
Wysokie ciśnienie par ( $VP > 10$ kPa)	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych, usprawnienie uszczelnień podstawowych i dodatkowych, kontrola szczelności pokrywy, pokrycie zewnętrznych powierzchni farbą o jasnym odcieniu	5 - 25 g/Mg przepustowości
<b>Zbiornik z wewnętrzną pokrywą pływającą</b>		
Niskie ciśnienie par ( $0 < VP \leq 10$ kPa)	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych, usprawnienie uszczelnień podstawowych i dodatkowych, kontrola szczelności pokrywy, pokrycie zewnętrznych powierzchni farbą o jasnym odcieniu	1 - 3 g/Mg przepustowości
Wysokie ciśnienie par	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych, usprawnienie uszczelnień podstawowych i	10 - 40 g/Mg

(VP>10 kPa)	dodatkowych, kontrola szczelności pokrywy, pokrycie zewnętrznych powierzchni farbą o jasnym odcieniu	przepustowości
-------------	--	----------------

Uwaga: VP - ciśnienie parcjale pary nasyconej w warunkach magazynowania

### Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne ograniczenia emisji węglowodorów.

W tabeli 5.1.2. przedstawiono koszty inwestycyjne i eksploatacyjne wybranych kombinacji metod pierwotnych i wtórnych ograniczenia emisji, które można stosować w rafineriach ropy naftowej. Dane te opierają się o oceny wykonane w istniejących zakładach.

Należy pamiętać, że poszczególne liczby silnie zależą od czynników takich jak wydajność zakładu, skuteczność usuwania zanieczyszczeń, stężenia początkowe LZO w oczyszczanym gazie, rodzaj technologii oraz wyborze alternatywy pomiędzy zastosowaniem nowych instalacji lub modernizacją instalacji istniejących.

Podane przykłady są charakterystyczne dla poszczególnych parametrów, takich jak liczba godzin eksploatacyjnych w roku, natężenie przepływu gazu odlotowego i stężenie zawartych w nim substancji zanieczyszczających, wydajność instalacji odniesienia, stosowane rozpuszczalniki itp. Dane te mają jedynie charakter ilustracyjny i nie należy ich traktować jako wartości do ogólnego stosowania.

### Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne metod ograniczania emisji węglowodorów w rafineriach ropy naftowej.

Tabela 5.1.2.

Charakterystyka instalacji odniesienia	Metoda obniżania emisji	Koszty inwestycyjne [EURO]	Koszty eksploatacyjne [EURO/rok]	Obniżenie przepływu masy [Mg/LZO/rok]
<b>Przerób produktów naftowych</b>				
Rafineria typu 3 przepustowość: 5.000.000 Mg surowca/rok; czas eksploatacyjny: 8000 h/rok	Monitoring kwartalny, naprawa, wymiana i przebudowa układów dekompresyjnych na układy zamknięte, zastosowanie układów poboru próbek w obiegu zamkniętym	0	60.000	1.100
	Całkowicie zamknięty układ gromadzenia i oczyszczania ścieków	10.000	3.000	180
	Spalanie płomieniowe emisji nie kondensujących z układów wydmuchowych i układów gromadzenia gazów	1.300.000	3.000.000	9.600
	Odzysk innych, kondensujących substancji lotnych (adsorpcja, adsorpcja na węglu)	700.000	60.000	500
<b>Przechowywanie i przemieszczanie produktów naftowych w rafinerii</b>				
Zbiornik z dachem stałym średnica: 40 m.; wysokie ciśnienie par: VP >10 kPa; czas eksploat.: 8000h/rok	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych oraz pokrycie z zewnątrz farbą o jasnym odcieniu	25.000	0	50
	Przejście na zbiornik z wewnętrzną pokrywą pływającą	200.000	0	4.100
	Zrównoważenie i odzysk par	400.000	50.000	3.700



Zbiornik z dachem pływającym; średnica 40m; wysokie ciśnienie par: VP >10 kPa; czas eksploat.: 8000h/rok	Usprawnienie procedur eksploatacyjnych, usprawnienie uszczelnień pierwotnych i wtórnych, kontrola szczelności pokrywy, pokrycie z zewnątrz farbą o jasnym odcieniu	80.000	0	17.000
---	---	--------	---	--------

Uwaga: VP = ciśnienie parcjale pary nasyconej w warunkach magazynowania

## 5.2. Emisja tlenków azotu

Istnieje kilka wariantów zapobiegania lub ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> pochodzących ze źródeł stacjonarnych. Rozróżnia się generalnie metody pierwotne, wtórne (w tym dotyczące przebiegu danego procesu lub „końca rury”) i metody strukturalne. Mogą one być stosowane w przypadku zarówno nowych, jak i istniejących instalacji. Niżej przedstawiono opis dostępnych metod, które można stosować indywidualnie, lub w połączeniu z innymi metodami:

- Bardziej skuteczne techniki kontroli emisji NO<sub>x</sub>;
- Gospodarka energetyczna (bardziej racjonalne i oszczędne wykorzystanie energii);
- Odpowiednie projektowanie kotłów;
- Zastosowanie udoskonalonych technik spalania;
- Modyfikacja spalania (środki pierwotne);
- Nowe koncepcje technik spalania;
- Oczyszczania gazów odlotowych (środki wtórne);
- Utrzymanie urządzeń w należytym stanie (np. ich odpowiednia konserwacja, skuteczna kontrola).

### A. Metody strukturalne

Użycie czystych paliw i racjonalne wykorzystywanie energii powoduje obniżenie emisji NO<sub>x</sub>. Zazwyczaj użycie niektórych paliw zależy w danym kraju od posiadanych surowców energetycznych. Tak więc zastosowanie paliw zapewniających obniżenie emisji NO<sub>x</sub> jest zazwyczaj możliwe tylko w ograniczonym stopniu. Mimo, iż przejście na inne rodzaje paliw niesie w sobie znaczny potencjał obniżenia emisji NO<sub>x</sub> osiągnięcie tego potencjału zależy od specyficznych dla danego kraju warunków.

W celu osiągnięcia najbardziej skutecznego obniżenia NO<sub>x</sub> należy rozpatrzyć oprócz metod należących do gospodarki energetycznej także pewną kombinację opcji technicznych (zmiana paliwa, zastosowanie innych technologii spalania, modyfikacje procesów spalania i technologii procesowych, oczyszczanie gazów odlotowych).

### B. Metody pierwotne

Modyfikacje procesu spalania i technologii procesowych stosuje się w celu zmniejszenia tworzenia się NO<sub>x</sub> w czasie spalania. Obejmują one kontrolę ilości powietrza doprowadzanego do strefy spalania, kontrolę temperatury płomienia i stosunku ilości powietrza do ilości paliwa itp. Niektóre z tych opcji są typowe dla modernizacji, inne zaś dla nowych instalacji, lecz nowe rozwiązania można również stosować w przypadku modernizacji. Skuteczność i możliwość zastosowania może jednak podlegać pewnym ograniczeniom. Poniżej podano sposoby, które są szeroko stosowane zarówno pojedynczo, jak i w kombinacjach kilku jednocześnie:

- Spalanie ze zmniejszonym nadmiarem powietrza;
- Zmniejszenie wstępnego podgrzewania powietrza;
- Wyłączenie z eksploatacji niektórych palników;
- Stosowanie palników obniżających NO<sub>x</sub>;
- Recyrkulacja gazów odlotowych;
- Spalanie z doprowadzaniem dodatkowego powietrza nad strefę spalania;
- Obniżenie lub wtórne spalanie NO<sub>x</sub> w piecu;
- Wtrysk wody i/lub pary albo spalanie chudej mieszanki i/lub ze wstępnym zmieszaniem.

Technika obniżenia ilości NO<sub>x</sub> przez spalanie wtórne jest obecnie dobrze rozwinięta i można ją stosować w przypadku wszystkich paliw. Z dostępnych informacji wynika, że

stosowane metody, indywidualnie, czy w kombinacji z innymi metodami pierwotnymi, może zapewnić obniżenie emisji NO<sub>x</sub> o 70 do 80%.

Emisje NO<sub>x</sub> można także obniżyć stosując technologie powodujące obniżenie emisji NO<sub>x</sub> z samej swej natury, takie jak spalanie w złożu fluidalnym. Technika ta ma zastosowanie w przypadku bardzo wielu różnych paliw (węgiel, biomasa, pozostałości itp.). Dzięki stosunkowo niskiej temperaturze spalania (około 850°C) i stopniowaniu ilości doprowadzanego powietrza, technika ta pozwala uzyskać niskie emisje NO<sub>x</sub> i można ją stosować ogólnie bez metod wtórnych. Innym sposobem obniżenia emisji NO<sub>x</sub> jest spalanie z doprowadzeniem tlenu do strefy spalania; jednakże dotychczasowe wykorzystanie tej techniki ogranicza się do sektora produkcji szkła. Obecnie w rozwiązaniach projektowych kotłów i palników uwzględnia się już podstawowe modyfikacje procesu spalania. Na przykład, nowoczesne rozwiązania palników uwzględniają zastosowanie urządzeń do spalania z doprowadzeniem dodatkowego powietrza nad strefę spalania. Najnowsza generacja palników obniżających NO<sub>x</sub> obejmuje zarówno stopniowanie ilości doprowadzonego powietrza, jak i stopniowanie ilości doprowadzonego paliwa ( wtórne spalanie na poziomie palnika).

W przeciwieństwie do większości procesów spalania, zastosowanie modyfikacji spalania w procesach przemysłowych, w których występuje spalanie, podlega różnym ograniczeniom zależnym od samego procesu. Na przykład, w piecach do wypalania klinkieru cementowego lub w piecach do wytopu szkła, w celu zapewnienia wymaganej jakości wyrobu potrzebne są określone wysokie temperatury i równomierny rozkład temperatur. Stosowanymi, typowymi modyfikacjami procesu spalania są stopniowe spalanie z użyciem palników obniżających emisję NO<sub>x</sub> recyrkulacja gazów odlotowych i optymalizacja procesu (np. wstępna kalcynacja w piecach cementowych).

### C. Metody wtórne

Najbardziej dojrzałym i najszerzej stosowanym procesem oczyszczania gazów odlotowych, charakteryzującym się wysoką wydajnością usuwania (w niektórych sektorach i w pewnych przypadkach może ona osiągać nawet do 95%) i dużą dostępnością, jest proces selektywnej redukcji katalitycznej (*selective catalytic reduction* - SCR). W procesie SCR, jako czynnik redukcyjny wykorzystuje się zazwyczaj amoniak lub mocznik, lecz najczęściej korzysta się z bezwodnego amoniaku przechowywanego pod wysokim ciśnieniem. W Europie, z powodzeniem eksploatuje się obecnie wiele instalacji SCR, wykorzystujących te addytywy, zwłaszcza w zastosowaniu do kotłów. Zastosowanie SCR w zakładach opalanych gazem może obniżyć emisje NO<sub>x</sub> do bardzo niskich poziomów. Stosuje się ją w instalacjach opalanych gazem, ropą i węglem. Czasy życia katalizatora są znacznie dłuższe niż pierwotnie projektowano i osiągają od 6 do 10 lat w przypadku instalacji opalanych węglem i od 8 do 12 lat w przypadku instalacji opalanych gazem i ropą, przy czym wartości niższe uzyskuje się w układach o dużej zawartości pyłów, zaś wartości wyższe w układach gazu wydmuchowego. Metoda SCR znajduje także zastosowanie w mniejszych instalacjach spalających.

Przyjęła się ona jako technologia obniżania zawartości NO<sub>x</sub> przy spalaniu w kotłach i w niektórych procesach przemysłowych, takich jak:

- Zakłady produkcji kwasu azotowego;
- Huty szkła;
- Cementownie (zastosowanie SCR wypróbowano na skalę pilotowej; obecnie budowany jest zakład w skali przemysłowej);
- Piece rafineryjne;
- Spalanie niebezpiecznych odpadów (zazwyczaj w piecach obrotowych);
- Spalanie odpadów komunalnych (zazwyczaj w piecach rusztowych);
- Spalanie odpadów ze szpitali i z innych obiektów specjalnych - w jednostkach komunalnych i przemysłowych (piece obrotowe, zakłady pirolizy, spalanie fluidalne odpadów przemysłowych, takich jak osady, odrzuty i pozostałości produkcyjne), a także w stosunkowo niewielkich jednostkach (<10 MW<sub>t</sub>).

Proces selektywnej nie katalitycznej redukcji (*selective non-catalytic reduction* -SNCR) stosuje się w przypadku małych i średnich urządzeń o średniej zawartości NO<sub>x</sub> w doprowadzanym gazie. Proces SNCR zastosowano w wielu różnych urządzeniach do spalania i w piecach (przy produkcji szkła i cementu), jak również w spalarniach odpadów. Proces SNCR pozwala ogólnie obniżyć zawartość NO<sub>x</sub> o 30 do 70%. W połączeniu z recyrkulacją gazów odlotowych jest to atrakcyjna i niezawodna technologia, umożliwiająca umiarkowane usuwanie NO<sub>x</sub> (50 - 80%), zwłaszcza w mniejszych zakładach spalających i procesach przemysłowych.

Innymi technologiami oczyszczania gazów odlotowych są procesy łącznego usuwania NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>. Jedną z takich opcji jest proces polegający na zastosowaniu węgla aktywnego, który jednak stosuje się tylko w niewielu przypadkach, gdyż jest kosztowny i prowadzi do ograniczonej redukcji NO<sub>x</sub> (około 60%). Owa technologia SNOX, zapewniająca usuwanie zarówno tlenków siarki, jak i tlenków azotu, daje pewne korzyści w przypadku zasilania procesu materiałami o wysokiej zawartości siarki.

#### Metody ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> z kotłów energetycznych.

Tabela 5.2.1

Źródło emisji	Metody ograniczenia	Osiągalne stężenie NO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
<b>Małe kotły 1 - 10 MW<sub>t</sub> i średnie kotły 10 - 50 MW<sub>t</sub></b>		
Kocioł; paliwo: lekki olej opałowy	PM	150 - 300
Kocioł; paliwo: ciężki olej opałowy	PM	300 - 600
Kocioł; paliwo: gaz ziemny	PM	50 - 150
Kocioł przemysłowy; paliwo: gaz generatorowy	PM	100 - 300
<b>Duże kotły &gt; 50 MW<sub>t</sub></b>		
Kocioł; paliwo: ciężki olej opałowy	PM (bez spalania wtórnego)	250 - 500
	PM (ze spalaniem wtórnym)	≤ 200
Kocioł; paliwo: gaz ziemny	PM i SCR	60 - 150
	PM	50 - 200

Uwaga: PM - metody pierwotne

#### Metody ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> z procesów rafineryjnych.

Najbardziej istotnymi źródłami emisji NO<sub>x</sub> w rafineriach ropy naftowej są piece technologiczne, stosowane do podgrzewania ropy naftowej i produktów ropopochodnych. Znaczną część paliwa używanego w piecach w toku procesu produkcyjnego stanowi gaz rafineryjny. Do dużej różnorodności związków składających się na gaz rafineryjny przyczyniają się różne procesy, w wyniku czego emisje NO<sub>x</sub> są zmienne. Innymi paliwami stosowanymi w rafineriach ropy naftowej są gaz ziemny, koks naftowy, ciężki olej opałowy lub inne pozostałości z destylacji atmosferycznej i destylacji próżniowej, termicznego i katalitycznego krakingu.

W tabeli 5.2..2. przedstawiono wybór dostępnych metod obniżania emisji i odnośne stężenia NO<sub>2</sub> w gazach odlotowych osiągalne dla typowych źródeł emisji.

**Źródła emisji i wybrane metody ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> z pieców procesowych w rafineriach ropy naftowej.**

Tabela 5.2.2.

<b>Źródło emisji</b>	<b>Metody ograniczenia</b>	<b>Osiągalne stężenie NO<sub>2</sub> (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
Piec technologiczny Paliwo: koks ponaftowy	Środki pierwotne (PM)	≤ 200
Piec technologiczny Paliwo: ciężki olej opałowy	PM	250 - 600
Piec technologiczny Paliwo: gaz ziemny	PM	50 - 200
Piec technologiczny Paliwo: gaz generatorowy	PM	100 - 300
FCC	SCR	100 - 200

Wyjasnienia:

Paliwa stałe: 6% nadmiar O<sub>2</sub>; paliwa płynne: 3% nadmiar O<sub>2</sub>; paliwa gazowe: 3% nadmiar O<sub>2</sub>.

Podane wartości dotyczą różnych stężeń surowego gazu.

FCC - katalityczny kraking fluidalny

SCR - selektywna katalityczna redukcja

**Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne metod ograniczania emisji NO<sub>x</sub>.**

Tabela 5.2.3.

<b>Charakterystyka instalacji odniesienia</b>	<b>Metoda obniżania emisji</b>	<b>Koszty inwestycyjne [EURO]</b>	<b>Koszty eksploatacyjne [EURO/rok]</b>	<b>Obniżenie przepływu masy [Mg NO<sub>x</sub>/rok]</b>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Przemysł; Kocioł; Paliwo: gaz ziemny, Moc 160 MW <sub>t</sub> Czas ekspl: 6.000 h/rok	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych	2.800.000	170.000	140
Przemysł; Kocioł; Paliwo: gaz generatorowy Moc 160 MW <sub>t</sub> ; Czas eksploatacyjny: 6.000 h/rok	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i SCR	1.500.000	240.000	830
	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i SCR	3.400.000	560.000	1.040
	Recyrkulacja gazów odlotowych i SCR	1.300.000	210.000	780
	Recyrkulacja gazów odlotowych i SCR	3.200.000	530.000	1.030
	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i recyrkulacja gazów odlotowych i SCR	2.000.000	310.000	920
	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i recyrkulacja gazów odlotowych i SCR	3.850.000	630.000	1.070

1	2	3	4	5
Ogrzewnictwo komercyjne i instytucjonalne Kocioł; Paliwo: olej ciężki; Moc 5 MW <sub>t</sub> Czas eksploatacyjny: 2.000 h/rok	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych	245.000	13.000	3,1
	Doprowadzenie powietrza nad strefę spalania	51.000	2.500	0,75
	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i doprowadzenie powietrza nad strefę spalania	295.000	15.700	3,6
	Palnik zapewniający niską zawartość NO <sub>x</sub> w gazach odlotowych i recyrkulacja gazów odlotowych	295.000	16.500	4,5

### 5.3 Emisja dwutlenku siarki

Z danych zbiorczych Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ za rok 1990 wynika, że około 88% ogólnych emisji siarki pochodzi z procesów spalania (20% ze spalania przemysłowego), 5% z procesów produkcyjnych i 7% z rafinerii ropy naftowej.

W wielu krajach, największy indywidualny udział w emisjach siarki ma sektor elektroenergetyczny. W niektórych krajach, sektor przemysłowy (w tym rafinerie) jest również istotnym emitentem SO<sub>2</sub>.

Mimo, iż emisje z rafinerii w Europie są relatywnie małe, ich wpływ na emisje siarki z innych źródeł pozostaje duży z powodu zawartości siarki w produktach ropy naftowej. Z zasady, w produktach pozostaje 60% siarki zawartej w rudach, 30% odzyskuje się jako czystą siarkę, a 10% zawiera się w emisjach z kominów rafinerii. Zasadniczo rafinerie mają następujące możliwości ograniczenia emisji SO<sub>2</sub>:

- zwiększenie zużycia gazu (LPG, gaz ziemny itp.)
- obniżenie zawartości siarki w stosowanych paliwach
- stosowanie niskosiarkowych surowców
- stosowanie technik „końca rury”.

#### 5.3.1 Metody technologiczne ograniczenia emisji SO<sub>2</sub>.

##### 5.3.1.1 Zmiana rodzaju paliwa.

Emisje SO<sub>2</sub> powstające w trakcie spalania wiążą się bezpośrednio z zawartością siarki w stosowanym paliwie. Zamiana paliwa (np. przejście z węgla o wysokiej zawartości siarki na węgiel o niskiej zawartości siarki i/lub na paliwa ciekłe, lub z węgla na gaz) prowadzi do obniżenia emisji siarki, lecz mogą tu istnieć pewne ograniczenia, takie jak dostępność paliw niskosiarkowych i możliwość adaptacji istniejących systemów opalania do różnych rodzajów paliw. Aktualnie, w wielu krajach Europy, niektóre zakłady opalane węglem lub ropą przechodzą na opalanie gazem. Ułatwienie zamiany paliwa niosą w sobie zakłady z systemem dwupaliwowym.

##### 5.3.1.2 Oczyszczanie paliw.

Nowoczesnym procesem technologicznym jest oczyszczanie gazu ziemnego, szeroko stosowane z przyczyn eksploatacyjnych. Nowoczesną jest także technologia oczyszczania gazu

procesowego (kwaśnego gazu rafineryjnego, gazu koksowniczego). Podobnie nowoczesną jest technologia odsiarczania paliw ciekłych (frakcji lekkich i średnich).

Technicznie możliwe jest również odsiarczanie frakcji ciężkich, lecz należy tu mieć na uwadze własności surowej ropy naftowej. Odsiarczanie tzw. pozostałości atmosferycznej (czyli osadów dennych z jednostek destylacji ropy naftowej) nie jest stosowane powszechnie; preferuje się zazwyczaj przeróbkę ropy o niskiej zawartości siarki.

Technologie hydrokrakowania i pełnego przerobu ropy naftowej są już dojrzałe i łączą w sobie wysoki stopień retencji siarki z dużą wydajnością produktów lekkich. Liczba rafinerii pełnego przerobu stale rośnie. Takie rafinerie zazwyczaj odzyskują 80 do 90% zawartości siarki z ropy i przerabiają wszystkie pozostałości na produkty lekkie lub na inne produkty chodliwe na rynku. Ten rodzaj rafinerii zużywa więcej energii i wymaga większych inwestycji. Poniżej podano przykłady tego typu inwestycji w Rafinerii Płock i Rafinerii Gdańskiej.

W Rafinerii Płockiej we wrześniu 1999 roku została uruchomiona instalacja Hydroodsiarczania Gudronu (HOG) o zdolności przerobowej 1,8 mln t/rok. Instalacja została wybudowana w oparciu o licencyjną technologię H-Oil firmy Hydrocarbon Research Inc.

Instalacja przerabia pozostałości próżniowe z destylacji ropy naftowej, które dotychczas były bezpośrednio spalane w elektrociepłowni, w celu zaspokojenia własnych potrzeb energetycznych kombinatu, względnie stanowiły komponent olejów opałowych (tzw. pozostałościowych), produkowanych na zbyt lub surowiec do produkcji asfaltów.

Konieczność odsiarczania gudronu wynika z potrzeb ochrony środowiska, które przekładają się na nowe, znacznie zaostrzone uwarunkowania legislacyjne odnośnie dopuszczalnej emisji SO<sub>2</sub> do atmosfery przy spalaniu paliw.

Proces H-Oil umożliwia uzyskanie z surowca (zawierającego 2-3% siarki) oleju opałowego dla elektrociepłowni, o zawartości S 0,6 - 0,95% mas., pozbawionego ponadto większej części zanieczyszczeń metalicznych, w tym bardzo szkodliwego wanadu. Proces ten daje także w efekcie pogłębienie przerobu ropy, umożliwiając uzyskanie w rafinerii zwiększonej ilości lekkich produktów paliwowych (gazów płynnych, benzyny i oleju napędowego).

Instalacja HOG w Rafinerii Płock jest pierwszą w Polsce instalacją hydroodsiarczania pozostałości ropnych, a zarazem dziewiątą instalacją wybudowaną w świecie według technologii H-Oil (z wykorzystaniem w reaktorach tzw. wrzącego złoża katalizatora rafinującego).

Rafineria Gdańska wybudowała kompleks przerobu próżniowych destylatów ropy, w skład którego wchodzi instalacja hydrokrakingu wraz z instalacją produkcji i odzysku wodoru i odzysku siarki. Budowa kompleksu została zakończona w 2000 roku. Efektem jest zwiększenie udziału tzw. białych produktów przerobu ropy oraz obniżenie zawartości siarki w produkowanych paliwach oraz olejach opałowych komponowanych na potrzeby własnej elektrociepłowni.

### **5.3.1.3 Zaawansowane technologie spalania.**

Do technologii spalania, o podwyższonej sprawności termicznej i obniżonej emisji siarki zalicza się: spalanie w złożu fluidalnym (FBC), a także zintegrowany kombinowany cykl gazowy (IGCC), oraz kombinowany cykl turbin gazowych (CCGT).

Stacjonarne turbiny spalinowe można włączyć do systemów opalania w istniejących elektrowniach konwencjonalnych. Może to dać zwiększenie sprawności całkowitej o 5 do 7%, prowadząc m.in. do znacznego obniżenia emisji SO<sub>2</sub>. Jednakże, będą wówczas niezbędne poważne zmiany w układzie paleniska.

Spalanie w złożu fluidalnym jest technologią spalania węgla kamiennego i brunatnego, która może używać również innych paliw stałych, jak koks ponaftowy oraz paliwa gorszej jakości, takie jak odpady, torf i drewno. Emisje można dalej obniżyć drogą zintegrowanego spalania w tym układzie, w wyniku dodania wapna lub kamienia wapiennego do materiału złoża. Technika ta może

osiągać wartości dopuszczalne  $200 \text{ mg/m}^3$  lub  $1,7 \text{ g/kWh}_{\text{el}}$ , przy węglu o zawartości 1% siarki. Problemy może następczą wykorzystanie i/lub usunięcie produktów ubocznych z tego procesu i będą tu potrzebne dalsze aranżacje techniczne.

Na proces IGCC składa się zgazowanie ciężkich olejów i wytworzenie energii elektrycznej w kombinowanym obiegu turbiny gazowej i parowej. Olej zostaje zgazowany w komorze spalania turbiny gazowej. Kontrolę emisji siarki osiąga się poprzez zastosowanie urządzeń do oczyszczania gazu, umieszczonych w linii technologicznej za turbiną gazową. Obecnie moc zainstalowana wynosi około  $1.000 \text{ MW}_{\text{el}}$  (w 5 zakładach).

Są eksploatowane elektrownie oparte na kombinowanym cyklu turbin gazowych zasilanym gazem ziemnym jako paliwem, uzyskujące sprawność energetyczną około 48%, zaś planuje się CCGT o sprawności energetycznej netto do 56%.

### **5.3.2 Modyfikacje procesowe i modyfikacje dotyczące spalania.**

Nie istnieją modyfikacje procesu spalania, które byłyby porównywalne z metodami stosowanymi do  $\text{NO}_x$ , gdyż w trakcie spalania, siarka związana organicznie i nieorganicznie zostaje utleniona niemal całkowicie. Pewien procent siarki, zależny od właściwości paliwa i rodzaju technologii spalania, zostaje zatrzymany w popiołach. Zawartość siarki zatrzymanej w popiołach można regulować przez dodatek sorbentów (np. wapna, czy kamienia wapiennego) oraz warunkami spalania (np. temperatura).

W niniejszym opracowaniu jako modyfikacje procesowe, polegające na podawaniu czynnika do wnętrza jednostki spalającej, traktuje się procesy z suchymi addytywami dla kotłów konwencjonalnych.

### **5.3.3 Procesy odsiarczania gazów odlotowych (FGD).**

Celem tych procesów jest usunięcie już wytworzonych tlenków siarki, a traktuje się je jako metody wtórne. Wszystkie nowoczesne technologie oczyszczania gazów odlotowych opierają się na chemicznych procesach usuwania siarki metodą mokrą, suchą lub półsuchą oraz katalityczną.

W celu zrealizowania najbardziej wydajnego programu obniżania emisji siarki, oprócz środków związanych z gospodarką energetyczną, należy rozważyć kombinację różnych metod technologicznych prezentowanych w niniejszym punkcie.

W pewnych przypadkach, metody obniżające emisje siarki mogą także obniżać emisję  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i innych substancji zanieczyszczających. Procesy oczyszczania gazów odlotowych stosowane w elektrowniach, elektrociepłowniach i ciepłowniach: oczyszczanie mokre metodą wapieniową (LWS), suchą absorpcję rozpyłową (SDA), metodę Wellmana Lorda (WL), metodę amoniakalną (AS), oraz kombinowane procesy usuwania  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  (usuwanie metodą węgla aktywnego i kombinowane usuwanie katalityczne  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ ).

Udział LWS w wielkiej energetyce wynosi 90% zainstalowanej mocy FGD. W tym procesie można uzyskać wydajności usuwania siarki powyżej 95%. Równocześnie, wytwarzane są znaczne ilości gipsu jako produktu ubocznego posiadającego wartość użytkową. Dostępność tego procesu przekracza 99% i jest wyższa niż w przypadku innych procesów.



#### 5.3.4 Koszt instalacji ograniczenia emisji SO<sub>2</sub>.

Stopień odsiarczania	90 – 95%	mokra metoda wapniakowa
	50 – 70%	wtrysk suchego addytywu

Koszt inwestycyjny dla jednostki wielkości 75 – 300 MW<sub>t</sub>

75 – 180 EURO/kW <sub>t</sub>	dla metody mokrej
35 – 55 EURO/kW <sub>t</sub>	dla metody suchej

Roczny koszt eksploatacji jest zbliżony do kosztu inwestycji.

<u>Instalacja mokrego odsiarczania</u> – przepływ spalin -	200.000 – 650.000 Nm <sup>3</sup> /h
koszt inwestycji -	6 – 12 mln £
koszt eksploatacji -	1 – 2,5 mln £/rok

Ceny oparte na danych z 1998r. obejmują: urządzenia, licencje, fundamenty, konstrukcje i montaż. W szczególnych warunkach lokalnych ceny mogą wzrosnąć nawet o 50%.

## **6. Najlepsze dostępne techniki (BAT) dla rafinerii ropy naftowej.**

### **6.1 Najlepsze dostępne techniki dla rafinerii jako całości (BAT ogólny).**

Rafineria składa się z pewnej liczby pojedynczych procesów jednostkowych. W ten sposób pojedyncze procesy wbudowane w zintegrowaną rafinerię mogą wywierać znaczny wpływ na emisję. Rafineria złożona z wzajemnie połączonych i dobrze skojarzonych procesów może mieć stosunkowo niski poziom emisji zanieczyszczeń.

Przy określeniu BAT musi być uwzględniony wpływ na środowisko zarówno pojedynczych procesów, jak i rafinerii jako całości.

W niniejszym punkcie przedstawiono techniki dotyczące rafinerii jako całości. Wskazano w nim odpowiednie dla Rafinerii ropy naftowej i gazu ziemnego najlepsze dostępne techniki zarządzania ochroną środowiska oraz ograniczania emisji do powietrza, emisji do wód i wytwarzania odpadów stałych. Dane zawarte w tym punkcie wskazują, że najpoważniejszym czynnikiem dla ochrony środowiska w rafineriach jest emisja do powietrza.

#### **6.1.1 Zasada dobrej praktyki i Zarządzanie ochroną środowiska**

Techniki te mają służyć ciągłemu udoskonalaniu stosowanych w rafinerii procedur ochrony środowiska. Zaliczają się do nich:

1. Wdrożenie i właściwe stosowanie Systemu Zarządzania Środowiskiem (SZS), obejmującego:
  - Przygotowywanie i publikację corocznego raportu o ochronie środowiska. Raport taki umożliwi rozszerzenie zastosowania wysokoefektywnych ulepszeń w innych zakładach i będzie nośnikiem wymiany informacji (art. 16 Dyrektywy). Zewnętrzna weryfikacja może poprawić wiarygodność raportu.
  - Przygotowanie rocznych planów usprawnień ochrony środowiska. Plany takie zapewniają ciągłą poprawę metod ochrony.
  - Zasady porównywania w sposób ciągły osiągniętych efektów w zakresie sprawności energetycznej, emisji do powietrza (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC i pyłów), zrzutów do wody i ilości odpadów. Porównania sprawności energetycznej z praktycznymi wynikami osiąganymi w innych rafineriach powinny powodować poprawę sprawności wewnętrznego systemu energetycznego.
  - Roczny bilans masowy siarki na wejściu w surowcach i wyjściu poprzez emisję i produkty (wliczając w to produkty nisko przetworzone i uboczne oraz ich dalsze zastosowanie i los)
2. Poprawianie stabilności pracy instalacji przez stosowanie zaawansowanych systemów sterowania i ograniczanie ilości postojów, skutkiem czego następuje minimalizacja czasu podwyższonej wartości emisji (np. przy rozruchu i zatrzymaniu instalacji)
3. Stosowanie zasad dobrej praktyki przy operacjach obsługi i czyszczenia,
4. Pobudzanie wrażliwości na zagrożenia ochrony środowiska na szkoleniach pracowników (programowane ćwiczenia).
5. Stosowanie systemów monitorujących co pozwala na odpowiednie sterowanie procesami i przez to wielkością emisji. W systemach monitoringu może być stosowane:
  - Ciągły pomiar zanieczyszczeń w strumieniach o dużej objętości (masie) i przy wysokiej zmienności stężeń,
  - Okresowy pomiar zanieczyszczeń lub oszacowanie ich przy użyciu odpowiadającego temu parametru w strumieniach o zmienności stężeń,
  - Regularne skalowanie aparatury pomiarowej
  - Okresowa weryfikacja wyników pomiarów przez równoczesny pomiar porównawczy.

## 6.1.2 Ograniczanie emisji do powietrza.

Ogólnie w praktyce ograniczanie emisji do powietrza jest zazwyczaj dokonywane przez łącznie skutków kilku usprawnień wprowadzających wysoką jakość działania procesu/operacji (np. zwiększenie sprawności instalacji odzysku siarki, zastosowanie technik ograniczenia NO<sub>x</sub>) i w całej instalacji produkcyjnej (np. sprawność energetyczna, odpowiednia gospodarka paliwami, bilans siarki).

Do najlepszych dostępnych technik służących zmniejszaniu emisji do powietrza zalicza się :

- Poporawę sprawności energetycznej (ograniczenie wszystkich zanieczyszczeń powietrza związanych z procesami spalania) przez zwiększenie integracji strumieni i odzysku energii w rafinerii oraz optymalizację zużycia energii w procesach produkcyjnych. Istnieją procedury porównań ilościowych sprawności energetycznej pomiędzy urządzeniami, które na podstawie obliczonych lokalnych różnic w przebiegu procesów umożliwiają wskazanie miejsc, gdzie celowe jest wprowadzenie usprawnień.
- Stosowanie jako podstawowego paliwa oczyszczonego gazu rafineryjnego, a jeśli to konieczne pokrywanie reszty zapotrzebowania energetycznego rafinerii gazem naturalnym lub gazem ciekłym LPG, albo też olejem opałowym w połączeniu ze stosowaniem technik oczyszczania spalin i unikania emisji.
- Ograniczanie emisji dwutlenku siarki przez:
  - Określenie ilościowe emisji siarki z różnych źródeł rafinerii i określenie głównych emitorów. Jest to element bilansu siarki.
  - Stosowanie najlepszych dostępnych technik ograniczania emisji SO<sub>2</sub> w systemach energetycznych, krakingu i koksowania.
  - Stosowanie wysoko skutecznych metod odzysku siarki
  - Ograniczanie emisji SO<sub>2</sub> ze stosunkowo małych źródeł, gdy mają one znaczący udział w emisji ogólnej rafinerii, o ile jest to uzasadnione ekonomicznie (np. pochodnie, wydechy z urządzeń wytwarzania próżni, spaliny z pieców grzewczych)

Techniczna Grupa Robocza "Rafineri Ropy Naftowej i Gazu" nie dokonała określenia jednego zakresu emisji SO<sub>2</sub> jako najlepszej dostępnej techniki, mimo że wykonano szereg porównań. Proponowane w poszczególnych krajach europejskich wartości emisji SO<sub>2</sub> wynikające z pełnego zastosowanie technik BAT są bardzo zróżnicowane (mg/Nm<sup>3</sup> przy 3% O<sub>2</sub>):

Stężenie w gazach odlotowych [mg/Nm <sup>3</sup> przy 3% O <sub>2</sub> ]	Wskaźnik emisji [ Mg SO <sub>2</sub> / 10 <sup>6</sup> Mg surowca ]
60 -200 (średnia dobową) proponowane przez 1 kraj	50- 230 (średnia roczna) proponowane przez 1 kraj
100 - 600 (średnia miesięczna) proponowane przez 2 kraje	50 -210 (średnia roczna) proponowane przez 1 kraj jako w oparciu o wartość górnego kwartyłu wielkości emisji w 40 istniejących rafineriach europejskich
850 (średnia dobową) proponowane przez 1 kraj	
800 - 1200 (średnia miesięczna) proponowane przez dwa kraje	
1000-1400 (średnia roczna) propozycja przemysłu w oparciu o aktualne	

osiągnięcia rafinerii EU	
--------------------------	--

Dane przytoczone w powyższej tabeli wskazują na duże zróżnicowanie zakresu oszacowań wartości emisji referencyjnych dla BAT i ich wzajemną nieporównywalność z uwagi na różne okresy uśredniania wartości pomiarowych.

- Ograniczanie emisji tlenków azotu przez:

- Określenie ilościowe emisji NO<sub>x</sub> z różnych źródeł w rafinerii i określenie głównych emitorów (np. z pieców i kotłów, turbin gazowych, regeneratorów instalacji krakingu katalitycznego).
- Stosowanie najlepszych dostępnych technik ograniczania emisji NO<sub>x</sub> w instalacjach energetycznych i krakingu.

Techniczna Grupa Robocza "Rafinerii Ropy Naftowej i Gazu" nie dokonała określenia jednego zakresu emisji NO<sub>x</sub> jako najlepszej dostępnej techniki, mimo że wykonano szereg porównań. Proponowane w poszczególnych krajach europejskich wartości emisji NO<sub>x</sub> wynikające z pełnego zastosowanie technik BAT są bardzo zróżnicowane:

Stężenie w gazach odlotowych [mg/Nm <sup>3</sup> przy 3% O <sub>2</sub> ]	Wskaźnik emisji [ Mg NO <sub>x</sub> / 10 <sup>6</sup> Mg surowca ]
70-150 (średnia dobową) proponowane przez 1 kraj	20-150 (średnia roczna) proponowane przez 1 kraj jako w oparciu o wartość górnego kwartyłu wielkości emisji w 40 istniejących rafineriach europejskich
100 - 200 (średnia miesięczna) proponowane przez 1 kraj	80-170 (średnia dobową) proponowane przez 1 kraj na podstawie danych z 40 istniejących rafinerii europejskich
150 (średnia miesięczna) i 200 (średnia dobową) proponowane przez 1 kraj	
250-450 (średnia miesięczna) proponowane przez dwa kraje w oparciu o dane z istniejących rafinerii	
200-500 (średnia roczna) propozycja przemysłu w oparciu o aktualne osiągnięcia rafinerii EU	

Powyżej przytoczone dane wskazują na duże zróżnicowanie zakresu oszacowań wartości emisji referencyjnych dla BAT i ich wzajemną nieporównywalność z uwagi na różne okresy uśredniania wartości pomiarowych.

- Ograniczanie emisji pyłów poprzez:

- Określenie ilościowe emisji pyłów z różnych źródeł w danej rafinerii (szczególnie pieców i kotłów, regeneratorów instalacji krakingu katalitycznego, instalacji koksowania) i określenie głównych emitorów .
- Minimalizacja emisji pyłów z przeładunków materiałów stałych (rozładunek i załadunek katalizatorów, przeładunki koksu, transport szlamów) przez stosowanie zasad dobrej praktyki i technik odpylania gazów.
- Stosowanie najlepszych dostępnych technik ograniczania emisji pyłów w instalacjach energetycznych, krakingu katalitycznego i koksowania.

Techniczna Grupa Robocza "Refinerii Ropy Naftowej i Gazu" uzyskała zbyt mało danych o emisjach pyłów by zaproponować referencyjny poziom tej emisji jako BAT.

- Ograniczanie emisji lotnych związków organicznych (LZO):
  - Określenie ilościowe emisji LZO z różnych źródeł w danej rafinerii (szczególnie pieców i kotłów, regeneratorów instalacji krakingu katalitycznego, instalacji koksovania) i określenie głównych emitorów.
  - Wdrożenie do bieżącej praktyki programu "Wykrywanie przecieków i ich usuwanie". W programie powinny zostać określone: rodzaje pomiarów, częstotliwość ich wykonywania, rodzaje podlegających kontroli grup związków chemicznych i elementów instalacji, sposoby i czas wykonania naprawy przecieków od momentu wykrycia.
  - Dobór i zastosowanie nisko-przeciekowych zaworów na instalacjach zawierających produkty o wysokim ciśnieniu par, np. zaworów z grafitowym pakietem uszczelniającym (szczególnie ważne dla zaworów probierczych),
  - Stosowanie nisko-przeciekowych pomp (np. konstrukcji bezuszczelnieniowej, z podwójnym uszczelnieniem, z uszczelnieniem gazowym lub dobrym uszczelnieniem mechanicznym) w instalacjach do przesyłania produktów o wysokim ciśnieniu par.
  - Minimalizacja ilości kołnierzy (łatwiejsze do wprowadzenia na etapie projektowania), montowanie pierścieni uszczelniających na przeciekających kołnierzach, stosowanie na uszczelki materiałów o wysokiej odporności cieplnej (także ogniowej) co ważne jest w przypadku wymienników ciepła.
  - Zaślepienie lub zatykanie otwartych końców zaworów odpowietrzających i odwadniających.
  - Stosowanie połączeń instalacyjnych zaworów o wysokiej potencjalnie emisji LZO do pochodni.
  - Stosowanie zawrotów instalacyjnych z odpowietrzeń sprężarek o wysokiej potencjalnie emisji LZO, a jeżeli to niemożliwe (np. z uwagi na odległość odpowiednich elementów instalacji) kierowanie takich wycieków do pochodni.
  - Stosowanie zamkniętych układów (obiegów) do poboru prób.
  - Minimalizacja spalania w pochodniach.
  - Zakrywanie separatorów, zbiorników i kanałów doprowadzających w systemie oczyszczania ścieków.
  - Stosowanie technik BAT do ograniczania emisji LZO z magazynowania i przeładunków węglowodorów.

### 6.1.3 Ograniczanie zanieczyszczenia wód

Najlepszą dostępną techniką (BAT) dla poprawy gospodarki wodnej w rafinerii jest :

- Wdrożenie do systematycznego stosowania Programu zarządzania gospodarką wodną (część Systemu zarządzania ochroną środowiska) ukierunkowanego na ograniczenie:
  - ilości wody zużywanej w rafinerii do wielkości:
    - zużycie wody świeżej 0,01 - 0,62 m<sup>3</sup>/Mg przerabianej ropy
    - zrzut wody procesowej (ścieków) 0,09 - 0,53 m<sup>3</sup>/Mg przerabianej ropy(górne wartości powyższych przedziałów odpowiadają średniej określonej na podstawie danych z 63 rafinerii europejskich).

Ograniczenie to można uzyskać w oparciu o:

- prace optymalizujące powiązania technologiczne strumieni wody procesowej,

- maksymalne jak tylko możliwe powtórne używanie oczyszczonych strumieni wód odpadowych,
- rozwiązań ograniczających ilość wytwarzanych wód odpadowych opracowanych dla poszczególnych jednostkowych procesów rafineryjnych
- Ograniczanie zanieczyszczenia wód poprzez:
  - Rozdzielenie odpadowych wód na strumienie ścieków zanieczyszczonych, niskozanieczyszczonych i niezanieczyszczonych oraz jeśli to możliwe z systemów odwodnień. Wymaga to integracji w jednym systemie strumieni zasilania wodą, wód deszczowych, balastowych, sanitarnych, procesowych, kotłowych, chłodniczych, gruntowych poprzez gromadzenie i magazynowanie wód odpadowych oraz różnych (I, II, III stopnia) systemów oczyszczania ścieków. Wiele z tych strumieni wody odprowadzane jest do pojedynczych oczyszczalni ścieków, gdzie mogą być mieszane i następnie odpowiednio oczyszczone. W istniejących instalacjach wprowadzenie segregacji może być bardzo kosztowne i może wymagać znacznej powierzchni na lokalizację.
  - Oddzielanie w momencie powstawania zrzutów wód chłodniczych od strumienia ścieków procesowych i następnie poddanie ich oczyszczaniu.
  - Stosowanie zasad dobrej praktyki w prowadzeniu procesów i czynności obsługowych w istniejących instalacjach .
  - Zapobieganie rozlewom i likwidacja ich w sposób kontrolowany.
  - Stosowanie technik do redukcji zanieczyszczenia ścieków w każdym z poszczególnych procesów i instalacji.
- Osiąganie następujących parametrów w ściekach odprowadzanych z centralnej oczyszczalni ścieków:

Parametr	Stężenie (mg/l) (średnia miesięczna) <sup>2</sup>	Ładunek zanieczyszczenia (g/Mg ropy surowej lub surowca zasilającego)* (średnia roczna)
Ogólna zawartość węglowodorów	0,05 -1,5 <sup>1</sup>	0,01 – 0,75 <sup>1</sup>
BZT <sub>5</sub>	2-20	0,5 - 11
ChZT <sub>2</sub>	30-125 <sup>3</sup>	3 - 70 <sup>3</sup>
Azot amonowy (jako N)	0,25 – 10 <sup>4</sup>	0,1 – 6
Azot ogólny	1,5 – 25 <sup>5</sup>	0,5 – 15 <sup>6</sup>
Zawiesina	2 – 50 <sup>7</sup>	1 - 25
Suma metali ciężkich (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn)	< 0,1 - 4	

\* Niższe wartości podanych w tabeli przedziałów zostały zaproponowane przez Techniczną Grupę Roboczą. Wyższe wartości zostały obliczone w oparciu przyjęty wskaźnik ilości ścieków 0,53 m<sup>3</sup>/Mg surowca (średnia z 63 rafinerii). Wskaźnik ładunku zanieczyszczenia może być łatwo obliczony dla danej rafinerii w oparciu o wartość stężenia i rzeczywisty wskaźnik ilości ścieków.

<sup>1</sup> Występuje tu brak porozumienia co do metod analitycznych oceny zawartości węglowodorów. Przedstawiciele przemysłu i 1 kraj członkowski uważa, jako wyższa wartość przedziału dla istniejących rafinerii z trójstopniową centralną oczyszczalnią ścieków jest reprezentatywna wielkość 3 mg/l. Jeden kraj proponuje tę wartość na poziomie 5 mg/l w oparciu o bieżące obserwacje danych z posiadanych aktualnie rafinerii.

<sup>2</sup> Jeden kraj wnosi, że wartość ta powinna być średnią dobową ponieważ taka wartość może być

łatwiej osiągnięta w dobrze zaprojektowanej i pracującej centralnej oczyszczalni ścieków. Przedstawiciele przemysłu wnoszą, że wartość ta powinna być średnią roczną ponieważ wszystkie ich dane oparte są na średnich rocznych.

- <sup>3</sup> Jeden kraj wnosi by wartość górna przedziału stężenia powinna wynosić 75, a ładunku 45 ponieważ standardowy stopień biologiczny redukuje ChZT o 90-97%. W konsekwencji 75 jest łatwe do osiągnięcia w dobrze zaprojektowanym i pracującym biobloku.
- <sup>4</sup> Jeden kraj wnosi, że górna wartość przedziału powinna wynosić 5. Poziom ten może być obniżony przez operację strippingu i biologiczny stopień nityfikacji/odazotowania.
- <sup>5</sup> Przedstawiciele przemysłu uważają, że w przypadkach gdzie azot nie jest zanieczyszczeniem istotnym, instalacja stopnia odazotowania nie powinien być wprowadzana jako BAT, gdyż efekt środowiskowy byłby bardzo niewielki. Dodatkowo wymaga to dużych nakładów inwestycyjnych i powodowało by wysoką emisję CO<sub>2</sub>.
- <sup>6</sup> Jeden kraj wnosi, że górna wartość przedziału powinna wynosić 8. Wykazał on (na podstawie aktualnych danych), że wartości poniżej 8 mogą być łatwo osiągnięte przy zastosowaniu instalacji strippingu i biologicznego stopnia nityfikacji/odazotowania.
- <sup>7</sup> Jeden kraj wnosi, że górna wartość przedziału powinna wynosić 30. Uzasadnienie stanowi to, że przy stosowaniu sedymentacji, flotacji, filtracji lub połączenia tych technik można ograniczyć zawartość zawiesiny o 60-99,99%.

- Wymagane stężenia końcowe w ściekach osiągnięte są przez odpowiednie łączenie następujących technik:
  - trójstopniowa oczyszczalnia ścieków, w której zastosowano proces grawitacyjnego oddzielania zawieszin, zaawansowane procesy separacji fizyczne i oczyszczanie biologiczne,
  - proces nityfikacji/odazotowania,
  - właściwy dobór wydajności centralnej oczyszczalni ścieków zapewniający zabezpieczenie biobloku przed szokiem toksycznym (nadmiernym incydentalnie ładunkiem zanieczyszczeń), np. przez wprowadzenie zbiorników buforowych, większych reaktorów itp.
  - stosowanie zasad dobrej praktyki w procesach produkcyjnych i czyszczenia instalacji dla zapobiegania zanieczyszczeniu wód odpadowych,
  - łączenie ścieków z oddzielnych procesów o porównywalnych cechach jakościowych dla oczyszczania wstępnego (np. podczyszczanie przez stripping kwaśnych wód z destylacji, krakingu katalitycznego, koksowania i innych źródeł).

#### 6.1.4 Gospodarka odpadami stałymi.

Najlepszą dostępną techniką (BAT) dla poprawy gospodarki odpadami stałymi w rafinerii jest :

- Wdrożenie „ Programu gospodarki odpadami stałymi” (jako części Systemu zarządzania ochroną środowiska) zawierającego następujące elementy:
  - Coroczne zestawienie rodzajów i ilości wytworzonych odpadów,
  - Wdrożenie programu ograniczania i pomiaru ilości powstających odpadów zawierającego recykling i odzysk

- Prowadzenie instalacji centralnej oczyszczalni ścieków przy maksymalnym spełnianiu wymagań jakościowych ścieków, ale przy minimalizacji ilości wytwarzanych szlamów,
- Wprowadzenie dobrego systemu organizacyjnego operacji czyszczenia instalacji i porządkowych,
- Stosowanie technik określonych w BREF dotyczących odpadów.
- Minimalizacja rozlewów olejów i likwidowanie możliwości ich powstawania jako przeciwdziałanie zanieczyszczeniu gleby:
  - wdrożenie "Programu likwidacji wycieków z instalacji rurociągowych i zbiorników". Program ten powinien uwzględniać przeglądy bieżące i okresowe, monitoring korozji, montaż detektorów przecieków, stosowanie podwójnych ścianek aparatów itp.
  - wysoko zaawansowaną analizę ryzyka możliwości powstania przecieków z wykazem miejsc gdzie przecieki są wysoce prawdopodobne (elementy do rozpatrzenia to produkty w zbiornikach/rurociągach, długość czasu użytkowania wyposażenia, rodzaj gleby i wód gruntowych). Wytypowanie miejsc, gdzie najbardziej są potrzebne szczelne tace i geomembrany. Opracowanie wielopoziomowego planu jest pierwszym krokiem koniecznym do opracowania programu działań.
  - dobór nowych instalacji z minimalną ilością rurociągów podziemnych. W instalacjach istniejących zawierających rurociągi podziemne należy oszacować ryzyko w sposób wskazany powyżej.
- Stosowanie technik ograniczenia powstawania odpadów stałych w każdym poszczególnym procesie/instalacji.

## 6.2 Najlepsza dostępna technika (BAT) dla poszczególnych procesów produkcyjnych.

### 6.2.1 Proces alkilacji.

Najlepsza dostępna technika dla procesu alkilacji obejmuje:

- Alkilacja HF.  
Ponieważ w procesie używany jest fluorowodór, może on stanowić zagrożenie dla obsługi i w okolicy instalacji. Jako BAT zalecane jest ograniczenie emisji:
  - do powietrza poniżej poziomu  $1 \text{ mg/m}^3$  (w skrubkach)
  - w zrzutach do wody do poziomu 20-40 ppm F (wytrącanie  $\text{AlF}_3$  lub  $\text{CaF}_2$ ). Nie został określony zalecany poziom zawartości fluoru w odpadach powstających przystosowaniu tej techniki.
- Alkilacja kwasem siarkowym.  
Jako BAT zaleca się minimalizację ilości i regenerację odpadowych roztworów kwasu siarkowego. Regeneracja może wymagać magazynowania i transportu odpadowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Odpadowe strumienie wody wytwarzane w tych procesach powinny być neutralizowane przed odprowadzeniem do Centralnej oczyszczalni ścieków.

### 6.2.2 Produkcja olejów bazowych.

(uwaga: BAT dla Wężła destylacji próżniowej i Wężła hydrokrakingu został określony w następujących punktach - Destylacja wstępna i Procesy z zastosowaniem wodoru)

Najlepsza dostępna technika dla procesu wytwarzania olejów bazowych to:



- Stosowanie trójstopniowego układu wyparnego przy odzysku rozpuszczalnika z procesów odasfaltowania, ekstrakcji i odwoskowania. W niektórych instalacjach, przejście z układu dwustopniowego odparowania na trójstopniowy nie jest możliwe z przyczyn technicznych (zwiększona temperatura i ciśnienie). System odparowania potrójnego jest stosowany zwykle dla surowców nie powodujących zagrożeń (np. wosków).
- Stosowanie N-metylo piroolidyny (NMP) jako rozpuszczalnika do ekstrakcji aromatów. W niektórych przypadkach zamiana furfurołu na NMP może być niekorzystna dla środowiska lub ze względów technicznych, szczególnie przy produkcji olejów bazowych o niskiej temperaturze wrzenia (np. destylatów olei transformatorowych). Wprowadzenie takiej zmiany jest zazwyczaj bardzo kosztowne ponieważ wymaga innych ilości rozpuszczalnika, zmiany temperatury i ciśnienia. Przedstawiciele przemysłu uważają, że oba rozpuszczalniki furfuroł i NMP są równocenne oraz brak jest wystarczających powodów dla jednoznacznego wyboru tylko jednego z nich.
- Stosowanie procesu uwodornienia do oczyszczania strumieni olejów bazowych i obróbki wykańczającej wosków. W niektórych przypadkach może być uzasadnione stosowanie oczyszczania glinokrzemianami, ze względu na niemożliwość osiągnięcia odpowiedniej jakości produktu poprzez proces uwodornienia. Powstają jednak wtedy odpady stałe.
- Przeanalizowanie możliwości wprowadzenia wspólnego obiegu czynnika grzewczego dla wszystkich instalacji odzysku rozpuszczalnika. Zastosowanie jednego obiegu gorącego oleju pozwala na ograniczenie liczby pieców grzewczych. Ułatwia to z kolei wprowadzenie oczyszczania spalin z tych pieców, co jest zalecane w przypadku stosowania oleju opałowego.
- Stosowanie technik zapobiegania emisji lotnych związków organicznych (LZO) z aparatów i urządzeń zawierających rozpuszczalniki (np. przy magazynowaniu). Prowadzenie bieżących analiz porównawczych zużycia rozpuszczalników.
- Stosowanie najlepszej dostępnej techniki dla instalacji odzysku siarki.
- Prowadzenie przeglądów możliwości strppingu wód odpadowych z węzła ekstrakcji aromatów, przed ich zawrotem do powtórnego wykorzystania.
- Uwzględnienie wpływu stosowanych rozpuszczalników przy projektowaniu i eksploatacji Centralnej oczyszczalni ścieków.
- Wdrożenie programu pomiarów prewencyjnych przecieków dla instalacji i urządzeń zawierających rozpuszczalniki dla zapobiegania zanieczyszczeniu gleby i wód gruntowych. Stosowanie rozpuszczalników roztwarzających się w wodzie.

### 6.2.3 Materiały bitumiczne.

Najlepsza dostępna technika dla produkcji materiałów bitumicznych obejmuje:

- Ograniczenie emisji aerozoli i LZO (powinno być uwzględnione jako część programu unikania emisji odorów):
  - Odzysk ciekłych składników aerozoli z odpowietrzeń operacji magazynowania i podczas zestawiania składu bitumów (np. instalacja elektrofiltrów lub absorpcji olejowej). Technika taka jest łatwiejsza do wprowadzenia gdy operacje te są prowadzone w układach odpowiednio zamkniętych.
  - Dopalanie w temperaturze powyżej 800 °C w paleniskach pieców procesowych. Przeprowadzenie tego w istniejących systemach dopalania innych gazów może być trudne technicznie.

- Wdrożenie programu pomiarów prewencyjnych przecieków (jako część programu zarządzania gospodarką odpadami) dla zapobiegania powstawaniu odpadów.
- Stosowanie najlepszej dostępnej techniki dla instalacji odzysku siarki.
- Stosowanie następujących technik dla procesu oksydacji asfaltu:
  - Oczyszczanie gazów pooksydacyjnych (np. usuwanie aerozoli olejów, pyłów, LZO)- część programu ograniczenia emisji odorów. Jeżeli jest stosowany skrubler wodny, roztwór poabsorpcyjny wymaga oczyszczenia przed zawróceniem go do powtórnego użycia. Jeżeli stosowane jest dopalanie gazów pooksydacyjnych, spaliny z dopalaczy mogą być skierowane do podgrzewaczy procesowych.
  - Kierowanie zgromadzonych kondensatów wodnych do instalacji strippingu wód kwaśnych (SWS). W niektórych przypadkach jakość i ilości powstających ścieków może wymagać SWS o bardzo dużych rozmiarach, co byłoby nieuzasadnione ekonomicznie.
  - Kierowanie kondensatów węglowodorów do rafineryjnego systemu odbioru rozlewów olejowych lub zastosowanie alternatywnej metody odzysku (np. odzysku szlamów).

#### 6.2.4 Kraking katalityczny

Instalacja krakingu katalitycznego jest zazwyczaj częścią kompleksu produkcyjnego zawierającego instalację gazu rafineryjnego, instalację mycia aminami gazów lekkich (C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>) i instalacje przetwarzania różnorodnych strumieni produktów. Najlepsze dostępne techniki dla tych związanych z krakingiem instalacji określone zostały oddzielnie (procesy separacji gazów, procesy stosujące wodór i oczyszczanie gazów odlotowych).

W niniejszym punkcie została określona najlepsza dostępna technika dla samego krakera (reaktor, regenerator, separatora frakcji, odbieralnik katalizatora, magazynowanie/załadunek, sprężarka gazów mokrych, absorber i odbutanowanie).

Najlepsza dostępna technika dla tak zdefiniowanego procesu krakingu obejmuje:

- Stosowanie pieca/kotła niepełnego utleniania CO w węzle regeneracji katalizatora. W piecu takim i bez użycia dodatkowych technik ograniczania emisji pomiary wykazują poziom stężeń CO w zakresie 50-100 mg/Nm<sup>3</sup> i związanej z procesem spalania emisji NO<sub>x</sub> 100-300 mg/Nm<sup>3</sup>. Dolne wartości tych zakresów nie występują równocześnie dla obu substancji. Jeden kraj członkowski wnosi, że dla obniżenia CO do odpowiedniego poziomu stężenie NO<sub>x</sub> powinno wynosić 300-450 mg/Nm<sup>3</sup>. Przedstawiciele przemysłu uważają, że ten zakres powinien wynosić 100-500 mg/Nm<sup>3</sup>.
- Monitoring i sterowanie stężeniem tlenu (zwykle ok. 2%) w instalacjach całkowitego spalania, w wyniku czego występujące w spalinach stężenia zawierają się w granicach 50 - 100 mg CO/Nm<sup>3</sup> i 300 -600 mg NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup>. Nie dotyczy to spalania CO w kotłach po regeneracji katalizatora.
- Zmniejszenie zużycia energii przez :
  - Stosowanie odzysku energii (rozprężarek) w regeneratorach gazu. Technika ta może nie mieć uzasadnienia ekonomicznego ani ekologicznego w przypadku małych lub niskociśnieniowych jednostek rozprężania.
  - Stosowanie kotłów odzysknicowych na gazach spalinowych z krakerów katalitycznych.

- Ograniczanie emisji NO<sub>x</sub> do poziomu 40 -150 mg/Nm<sup>3</sup> (dolna wartość jest osiągalna przy zastosowaniu oczyszczania spalin metodą katalitycznej selektywnej redukcji NO<sub>x</sub> (SCR) i surowców niskosiarkowych) przez odpowiednie zastosowanie:
  - zmian aparaturowych i parametrów eksploatacyjnych regeneratora katalizatora, szczególnie eliminujących obszary wysokiej temperatur. Technika ta może podwyższyć poziom emisji CO i nie może być stosowana jeżeli wymaga modernizacji całej instalacji regeneracji (nieopłacalność ekonomiczna).
  - hydroodsiarczania wprowadzanych surowców jeżeli jest to technicznie i ekonomicznie uzasadnione. Technika ta jest łatwiejsza do wprowadzenia, gdy jest dostępny wodór oraz są rezerwy w instalacjach oczyszczania gazu (mycia aminami i Clausa).
  - ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> w gazach spalinowych z regeneratora katalizatora metodą selektywnej niekatalitycznej redukcji (SNCR), osiągnięta skuteczność rzędu 60 -70 %
  - ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> w gazach spalinowych z regeneratora katalizatora metodą selektywnej katalitycznej redukcji (SCR), osiągnięta skuteczność rzędu 85 -90 %. Występuje przy tym dodatkowa emisja NH<sub>3</sub> 2-3 mg/Nm<sup>3</sup>. Stężenie to zwiększa się przy końcu okresu pracy katalizatora.
- Ograniczanie emisji pyłów do 10 - 40 mg/Nm<sup>3</sup>. Obniżenie górnej wartości tego przedziału jest z reguły trudne ze względu na niską niezawodność system pomiarów zapylenia spalin oraz istnieją trudności techniczne modernizacji istniejących elektrofiltrów. Z tych powodów stężenie 50 mg/Nm<sup>3</sup> jest bardziej realnym poziomem zapylenia gazów i bardziej osiągalnym przez odpowiednie zastosowanie następujących technik:
  - odpylanie w muticyklonach,
  - odpylanie w elektrofiltrach lub skrubkach po regeneracjach gazu. Skuteczność związana z BAT jest rzędu 95-99%. Górna wartość tego przedziału jest nieosiągalna przy zastosowaniu skrubków.
  - unikanie strat katalizatora do powietrza podczas załadunków i rozładunków katalizatora
  - hydroodsiarczanie wprowadzanych surowców jeżeli jest to technicznie i ekonomicznie uzasadnione. Technika ta jest łatwiejsza do wprowadzenia, gdy jest dostępny wodór oraz są rezerwy w instalacjach oczyszczania gazu (mycia aminami i Clausa).
  - dobór katalizatorów odpornych na ścieranie dla zmniejszenia częstotliwości wymian katalizatora i związanej z tym emisji.
- Ograniczanie emisji SO<sub>2</sub> do 10 -350 mg/Nm<sup>3</sup> (dolna wartość przedziału jest osiągalna jedynie w przypadku stosowania niskosiarkowych surowców i instalacji desulfuryzacji (FDG) ) przez odpowiednie zastosowanie następujących technik:
  - Hydroodsiarczanie wprowadzanych surowców jeżeli jest to technicznie i ekonomicznie uzasadnione. Technika ta jest łatwiejsza do wprowadzenia, gdy jest dostępny wodór oraz są rezerwy w instalacjach oczyszczania gazu (absorpcji aminowej i Claus'a).
  - Odsiarczanie spalin z regeneratorów ze skutecznością 95 - 99 % szczególnie w przypadku, gdy nie jest stosowane hydroodsiarczanie wprowadzanych surowców.
- Ograniczanie zrzutów do wody przez :

- hydroodsiarczanie podawanych surowców jeżeli jest to technicznie i ekonomicznie uzasadnione. Technika ta jest łatwiejsza do wprowadzenia, gdy jest dostępny wodór oraz są rezerwy w instalacjach oczyszczania gazu (mycia aminami i Clausa).
  - minimalizacja zużycia wody przez zawracanie oczyszczonych strumieni ścieków i stosowanie systemów kaskadowych, przy obserwacji zawartości czynników korozji.
  - powtórne użycie wody w odsalaczach lub w ostateczności przesyłanie do Centralnej oczyszczalni ścieków
- Ograniczanie ilości wytwarzanych odpadów przez:
    - zmniejszanie niekontrolowanych strat katalizatora (do powietrza, z elektrofiltrów, ze zbiorników ) przez właściwą gospodarkę wypracowanymi katalizatorami.
    - dobór katalizatorów odpornych na ścieranie dla zmniejszenia częstotliwości wymian katalizatora. Może to mieć przeciwny wpływ na osiągi całej jednostki krakingu katalitycznego (FCCU).

### **6.2.5 Reforming katalityczny.**

BAT dla instalacji reformingu katalitycznego obejmuje następujące techniki:

- odprowadzanie gazów powstających w węźle regeneracji katalizatora do skrubera. Roztwór poabsorpcyjny ze skrubera kierowany jest do Centralnej oczyszczalni ścieków.
- optymalizacja ilości chlorowanych aktywatorów w procesie regeneracji katalizatora (ma na celu minimalizację emisji węglowodorów chlorowanych do powietrza).

### **6.2.6 Koksowanie.**

Bat dla instalacji koksowania obejmuje następujące techniki:

- stosowanie kotłów odzysknicowych do rekuperacji ciepła wytwarzanego w procesie koksowania i kalcynacji
- alternatywne zastosowanie metody koksowania fluidalnego z gazyfikacją dla zwiększenia produkcji paliw gazowych i zwiększenia integracji cieplnej w rafinerii. Technika ta może być wzięta pod uwagę, gdy wśród produktów rafinerii nie jest wymagany klasyczny koks rafineryjny.
- Zastosowanie koksowania jako alternatywy do unieszkodliwiania osadów i rozlewów olejowych inną metodą destrukcji
- Stosowanie procesu konwersji COS zawartego w gazie z procesu koksowania fluidalnego z gazyfikacją do H<sub>2</sub>S
- Odprowadzanie kwaśnego gazu wytwarzanego w piecu koksowniczym do instalacji odzysku siarki,
- Ograniczanie emisji pyłów (w tym metali ciężkich) poprzez:
  - łączenie i recykling do procesu koksowania koksiku powstającego w procesach rafineryjnych, w możliwie dużym stopniu
  - staranne prowadzenie procesów przeładunków i magazynowania koks, zabudowa ścian osłonowych przed wiatrem wokół składowisk i zasobni surowego koks naftowego

- hermetyzację przenośników koksu z kierowaniem odciąganego powietrza do filtrów odpylających
- obudowy zamknięte powierzchni składowych i odpylanie odciąganego z nich powietrza w filtrach workowych,
- odpylanie występujących strumieni spalin zawierających cząstki stałe do stężenia 10- 50 mg/Nm<sup>3</sup> przez stosowanie elektrofiltrów, cyklonów albo filtrów tkaninowych. Przedstawiciele przemysłu wnoszą, że elektrofiltry nie mogą być stosowane ze względu na wysoką przewodność elektryczną pyłów koksu i w konsekwencji osiągnięte są wyższe stężenia wylotowe rzędu 100 mg/m<sup>3</sup>.
- Ograniczanie emisji SO<sub>2</sub> w gazach z wypalania koksu do 25 - 300 mg/Nm<sup>3</sup> przez stosowanie instalacji odsiarczania spalin o skuteczności powyżej 90%. Przedstawiciele przemysłu wnoszą, że osiągnięcie takiej efektywności odsiarczania nie jest możliwe z uwagi na bardzo duże stężenia wejściowe SO<sub>2</sub>. Proponują oni podniesienie górnej wartości stężenia do 500 mg/Nm<sup>3</sup>.
- Ograniczenie emisji do wód przez:
  - Stosowanie w procesach koksowania/kalcynacji jako wody do chłodzenia/gaszenia wód z oczyszczalni ścieków
  - Stosowanie strippingu odpadowych strumieni wody wytwarzanych w procesach koksowania, przed skierowaniem ich do centralnej oczyszczalni ścieków
- Ograniczanie ilości wytwarzanych odpadów przez zwiększenie oddzielania zaolejonych pyłów ze ścieków z gaszenia koksu, przed skierowaniem ich do Centralnej oczyszczalni ścieków. Oddzielone szlamy mogą być zawrócone do procesu koksowania.

### 6.2.7 Systemy chłodnicze.

BAT dla instalacji chłodzenia obejmuje następujące techniki:

- techniki wskazane w BREF dla systemów chłodniczych
- ograniczanie zapotrzebowania na czynniki chłodzące w rafinerii przez stosowanie zintegrowanych systemów chłodniczych i analiz optymalizacyjnych zapotrzebowania ciepła
- wzięcie pod uwagę podczas projektowania możliwości zastosowania chłodzenia powietrzem. Szerokie stosowanie tej techniki ograniczone jest powstającym hałasem, znacznym zapotrzebowaniem terenu na lokalizację oraz warunki klimatyczne.
- likwidacja w sposób maksymalnie możliwy wycieków oleju do wody chłodniczej (w systemach otwartych lub w obiegach cyrkulacyjnych)
- oddzielne oczyszczanie strumieni wody chłodzącej i wód procesowych.

### 6.2.8 Proces odsalania

BAT dla instalacji odsalania obejmuje następujące techniki:

- stosowanie wielostopniowych odsalaczy w nowo projektowanych jednostkach produkcyjnych. Efektem jest zmniejszenie zużycia wody i energii przy podwyższeniu skuteczności odsalania. Wymiana istniejących odsalaczy jednostopniowych na wielostopniowe może nie mieć uzasadnienia ze względu na zbyt mały efekt ekologiczny przy dużym koszcie realizacji.

- Stosowanie zasad dobrej praktyki dla optymalizacji prowadzenia procesu (minimalizacja korozji, utrzymywanie wysokiej skuteczności odsalania co ma wpływ na zanieczyszczenie katalizatorów w dalszych procesach, właściwa jakość ścieków odprowadzanych z procesu)
- Stosowanie jako wody odsalającej strumieni wody zawracanych z innych procesów rafinerii, w maksymalnie możliwy sposób .

### 6.2.9 System energetyczny

Techniki zalecane dla systemu energetycznego odnoszą się do wszystkich procesów, gdzie wytwarzana jest energia (zarówno ciepła jak i elektryczna). W konsekwencji powinny być analizowane razem z technikami przeznaczonymi dla wszystkich poszczególnych procesów rafineryjnych, a także z technikami dla rafinerii jako całości.

BAT dla systemu energetycznego obejmuje następujące techniki:

- Wdrożenie "Programu zarządzania energią " jako części "Systemu zarządzania ochroną środowiska". Celem jest zwiększanie sprawności energetycznej rafinerii. W dobrym Programie zarządzania energią powinny być zawarte między innymi następujące zagadnienia:
  - Sprawozdania z osiągniętej sprawności energetycznej rafinerii i program jej zwiększania,
  - Program zmniejszania zużycia energii,
  - Analiza danych z rankingów i porównań z innymi rafineriami w zakresie gospodarki energetycznej.
- Poprawa ogólnej sprawności energetycznej rafinerii:
- Stosowanie skutecznych energetycznie metod wytwarzania energii, takich jak wprowadzanie turbin gazowych, optymalizacja produkcji energii elektrycznej i ciepła w elektrociepłowni, wprowadzanie instalacji zintegrowanej gazyfikacji paliw (równoczesna produkcja pary, wodoru i energii elektrycznej), wprowadzanie wysokosprawnych energetycznie pieców procesowych i kotłów (w tym wymiana istniejących). Zastosowanie powinno być poprzedzone analizą w aspekcie efektywności ekonomicznej możliwości realizacji, długości czasu eksploatacji urządzeń, wartości istniejących emisji .
- Prowadzenie akcji doskonalenia procesów spalania,
- Optymalizacja zużycia pary w procesach strippingu
- Zwiększanie odzysku energii wewnątrz rafinerii,
- Stosowanie kotłów odzyskicowych dla zmniejszenia zużycia paliw na produkcję pary
- Identyfikacja możliwości i wdrożenie kooperacji w zakresie gospodarki energetycznej z innymi podmiotami poza rafinerią (energetyka komunalna, elektrownie zawodowe).
- Stosowanie jako podstawowego paliwa czystego gazu rafineryjnego i jeśli to konieczne uzupełnianie go paliwami ciekłymi (które wymagają oczyszczania spalin) albo gazem naturalnym lub ciekłym (LPG).
- Zwiększanie udziału odsiarczonych paliw w ogólnej ilości paliw używanych do wytwarzania energii. Jest to realizowane przez:
  - Maksymalizację zużycia gazu rafineryjnego o niskiej zawartości H<sub>2</sub>S (20 - 150 mg/Nm<sup>3</sup> - po absorpcji aminowej).

- Bilansowanie i sterowanie systemem gazu rafineryjnego (pomiędzy odbiorem gazu a utrzymaniem odpowiedniego ciśnienia w systemie) oraz użycie paliw bezsiarkowych (LPG i gaz ziemny)
- Spalanie gazu rafineryjnego tylko w warunkach rozruchu, zatrzymania, awarii lub z przyczyn bezpieczeństwa,
- Przetwarzanie ciężkich olejów stosowanych w rafinerii na paliwa niskosiarkowe.
- ograniczanie emisji CO przez stosowanie wysokosprawnych technik spalania
- ograniczenie emisji  $\text{NO}_x$ 
  - zmniejszanie zużycia paliw (na skutek zwiększania sprawności energetycznej)
  - wymiana istniejących palników na palniki niskoemisyjne, podczas remontów głównych.
  - w kotłach i piecach stosujących gaz rafineryjny i paliwa ciekłe przez odpowiednie stosowanie :
    - Palników niskoemisyjnych
    - Recyrkulację części spalin do strefy spalania
    - Technikę dopalania
    - Instalacji odazotowania spalin SCR/SNCR .
    - W turbinach gazowych przez odpowiednie stosowanie
    - Wtrysk rozcieńczalników (wtrysk wody lub pary obniża temperaturę w strefie spalania i w konsekwencji obniża emisję  $\text{NO}_x$  o 80-90%)
    - Instalacje odazotowania spalin (SCR)
- Ograniczanie emisji pyłów do 5 -20  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  przez odpowiednie stosowanie:
  - Maksymalizacja stosowania paliw gazowych i ciekłych o niskiej zawartości popiołu
  - Stosowanie do spalania paliw ciekłych palników z rozpylaniem parą (obniżenie zapylenia spalin o 60-80%)
  - Stosowanie elektrofiltrów i filtrów tkaninowych odpylania spalin z pieców i kotłów opalanych ciężkimi paliwami ciekłymi
- ograniczanie emisji dwutlenku siarki:
  - z procesów spalania paliw (kotły, piece procesowe, turbiny gazowe)
  - zwiększanie udziału paliw odsiarczonych w ogólnym zużyciu paliw
  - do 5 - 20  $\text{mg SO}_2/\text{Nm}^3$  przez stosowanie oczyszczonego gazu rafineryjnego (wymagany ciągły monitoring zawartości  $\text{H}_2\text{S}$  gazie rafineryjnym)
  - do 50 -850  $\text{mg SO}_2/\text{Nm}^3$  w spalinach z wszystkich stosowanych paliw ciekłych
  - hydroodsiarczanie niezbędnych ilości paliw ciekłych
  - stosowanie instalacji odsiarczania spalin (technika ta jest bardziej kosztowna)
- ograniczanie zużycia wody poprzez:
  - używanie kondensatów pary grzewczej z procesów produkcyjnych do odpowietrzania wody zasilającej kotłów. W przypadkach gdy skraplacze i zbiornik odpowietrzania są znacznie oddalone od siebie ich połączenie nie zawsze jest opłacalne.

- podgrzewanie wody zasilającej kotłów przy pomocy ciepła odpadowego. Gdy źródła ciepła odpadowego są bardzo odległe od instalacji przygotowania wody kotłowej ich wykorzystanie jest zbyt kosztowne w stosunku do uzyskanego efektu ekologicznego.

#### **6.2.10 Eteryfikacja.**

BAT dla procesu eteryfikacji obejmuje następujące techniki:

- Integrowanie strumieni ciepła zarówno wewnątrz instalacji jak i z całym systemem cieplnym rafinerii
- Kontrolowanie odpadowych strumieni wody powstających w procesie i zbiornikach magazynowych, dla zabezpieczenia przed zatruciem złoża biologicznego w oczyszczalni ścieków.

#### **6.2.11 Procesy separacji gazu rafineryjnego.**

BAT dla procesów separacji gazu rafineryjnego obejmuje następujące techniki:

- Wykorzystanie strumienia zużytego gazu z regeneracji sit molekularnych w węźle suszenia gazu LPG
- Zabezpieczanie przed uwalnianiem związków odorotwórczych do środowiska podczas magazynowania i przeladunków,
- Ograniczanie emisji niezorganizowanej lotnych związków organicznych (LZO)

#### **6.2.12 Procesy z zastosowaniem wodoru.**

BAT dla procesów, w których stosowany jest wodór obejmuje następujące techniki:

- Projektowanie jednostek hydrokrakingu (kraker i separator rozdziału frakcyjnego) z wysoką integracją strumieni ciepła dla zmniejszenia zużycia energii i z czterostopniowym systemem separatora frakcji. Stosowanie tych rozwiązań w instalacjach istniejących (wymiana) jeżeli to możliwe.
- Stosowanie odzysku ciepła ze strumieni procesowych o wysokiej temperaturze w kotłach odzysknicowych i odzysku energii ze strumieni o wysokim ciśnieniu,
- Kierowanie gazów odlotowych zawierających  $H_2S$  do systemu mycia aminowego gazu i następnie instalacji odzysku siarki,
- Kierowanie wód odpadowych zawierających  $H_2S$  i związki azotowe do odpowiednich oczyszczalni ścieków,
- Wymiana katalizatorów zawieszinowych na stałe złoża katalizatora o dużej zawartości metali katalizujących (przedłużenie czasu eksploatacji katalizatorów i uzyskanie wyższego stopnia odsiarczania)
- Organizacja gospodarowania zużytymi katalizatorami przez ich przekazanie do producenta (odzyskanie metali).

#### **6.2.13 Wytwarzanie wodoru.**



BAT dla procesów produkcji wodoru obejmuje następujące techniki:

- Stosowanie technologii konwersji pary wodnej paliwem w fazie gazowej w nowych instalacjach, z zastosowaniem odzysku ciepła z gazów spalinowych i połączeń strumieni cieplnych pomiędzy absorberem rozpuszczalnikowym a metanatorem
- Odzysk wodoru z procesów gazyfikacji ciężkiego oleju i koksu jeżeli technologia ta jest stosowana w rafinerii
- Stosowanie wysokiej integracji strumieni cieplnych w instalacji produkcji wodoru
- Stosowanie strumienia gazów inertnych odprowadzanego z węzła ciśnieniowego adsorpcyjnego oczyszczania wodoru jako paliwa wewnątrz rafinerii.

#### **6.2.14 Izomeryzacja**

BAT dla procesu izomeryzacji obejmuje następujące techniki:

- stosowanie technologii izomeryzacji katalizowanej aktywnymi chlorkami (Al i Pt) jeżeli może być zagwarantowana odpowiednia jakość i stopień zanieczyszczenia surowców do procesu, lub
- stosowanie innych typów katalizatorów (np. zeolity),
- optymalizacja zużycia chlorowanych związków organicznych używanych do podtrzymania aktywności katalizatorów chlorkowych.

#### **6.2.15 Polimeryzacja**

BAT dla procesu polimeryzacji obejmuje następujące techniki:

- optymalizacja zużycia katalizatora (kwas fosforowy),
- zagospodarowanie jak największej ilości zużytego kwasu fosforowego wewnątrz rafinerii (np. jako źródło fosforu w bioblokach oczyszczalni ścieków)
- przekazywanie niewykorzystanych ilości zużytego katalizatora do utylizacji firmom na zewnątrz rafinerii.

#### **6.2.16 Destylacja ropy naftowej.**

Destylacja jest podstawowym procesem rafineryjnym. Prowadzenie tego procesu wymaga szeregu dodatkowych operacji jednostkowych w jednym kompleksie produkcyjnym. Dlatego przy określaniu BAT dla destylacji należy wziąć pod uwagę techniki określone w BAT dla prowadzonych równocześnie procesów jednostkowych (odsalania, oczyszczania gazu rafineryjnego, hydrodsiarczania i innych).

BAT dla procesu destylacji obejmuje następujące techniki:

- maksymalizacja integracji strumieni ciepła

- projektowanie wysoko zintegrowanych jednostek produkcyjnych (destylacja progresywna) złożonych z destylacji atmosferycznej, destylacji próżniowej, instalacji benzyny lekkiej i ciężkiej oraz instalacji gazowej. Dobre połączenie strumieni ciepła może zmniejszyć zużycie energii do 30%.
- zwiększanie integracji strumieni cieplnych pomiędzy destylacją atmosferyczną i próżniową, a także innymi procesami jednostkowymi w instalacjach istniejących (wymaga analizy optymalizacyjnej możliwych rozwiązań)
- stosowanie w maksymalnym stopniu pomp próżniowych (z pierścieniem cieczy) w miejsce inżektorów parowych na kolumnach destylacji próżniowej. Zapobiega to powstawaniu znacznych ilości zanieczyszczonych kondensatów wodnych.
- stosowanie zaawansowanych systemów sterowania dla optymalizacji stopnia wykorzystania energii cieplnej
- zwracanie do destylacji rozlewów procesowych z rafinerii jako alternatywy dla innych sposobów ich wykorzystania. Technika ta może wywołać zakłócenia procesu odsalania i spowodować zanieczyszczenie wymienników ciepła.

### **6.2.17. Obróbka końcowa produktów naftowych.**

BAT dla instalacji końcowej obróbki produktów obejmuje następujące techniki:

- dla nowych instalacji proces uwadarniania, jeżeli wymagane jest usunięcie olefin i związków barwiących z produktów,
- przeanalizowanie możliwości zastosowania procesu katalitycznego odwoskowania na etapie projektu nowej instalacji,
- wdrożenie odpowiedniego systemu gospodarowania roztworami sody kaustycznej w celu minimalizacji zużycia sody kaustycznej i maksymalizacji recyklingu roztworów już wykorzystanych. Można w tym celu wykorzystać następujące techniki:
  - kaskadowy przepływ strumienia wodorotlenku i regeneracja zużytych roztworów przez stripping
  - rozkład zużytych roztworów w procesie odsalania (sposób ten może zwiększyć tworzenie się koksu w następnych procesach np. przy visbreakingu) lub w spalarni odpadów, jeżeli mają bardzo wysokie ChZT
- dopalanie powietrza odlotowego z procesu słodzenia (jako jeden z punktów programu ograniczenia emisji odorów)

### **6.2.18 Magazynowanie i przeładunki produktów rafineryjnych.**

BAT dla instalacji magazynowania i przeładunków obejmuje następujące techniki:

- Techniki wskazane w specjalnym BREF dotyczącym magazynowania,
- Magazynowanie gazów i cieczy w zbiornikach pod ciśnieniem równym ciśnieniu parcjalnemu magazynowanego produktu,
- Stosowanie wysokoskutecznych uszczelnień w zbiornikach z dachami pływającymi,
- Obwałowanie zbiorników na wszystkie chemikalia, oddzielne obwałowania dla poszczególnych substancji
- Stosowanie środków ograniczania emisji przy czyszczeniu zbiorników,

- Stosowanie zasad dobrej praktyki i ochrony środowiska,
- Minimalizacja liczby zbiorników i ich objętości przez odpowiednie stosowanie: ciągłych metod zestawiania mieszanek produktu (in-line blending), integrację jednostek produkcyjnych, kooperację z odbiorcami przemysłowymi. Technika ta jest dużo łatwiejsza do wprowadzenia na etapie projektu nowego zakładu.
- Stosowanie tzw. wagi gazowej przy przeładunkach (odprowadzanie oparów z napełnianej objętości do zbiornika opróżnianego). Przykładem braku możliwości zastosowanie tej techniki są zbiorniki z dachami pływającymi.
- Stosowanie instalacji odzysku oparów ze zbiorników, cystern transportowych, zbiorników statków.
- Ograniczanie zanieczyszczenia gleby przez stosowanie: programu inspekcji i obsługi uwzględniającego środki dobrej praktyki, podwójnych ścian zbiorników, pokryć nieprzepuszczalnych, zasad dobrej praktyki (odwadnianie, pobory prób),
- Instalacja samouszczelniających połączeń węży.
- Instalacja systemu barier i zamknięć dla zabezpieczenia przed uszkodzeniem wyposażenia spowodowanym przypadkowym ruchem pojazdów (cystern drogowych i kolejowych) podczas operacji napełniania.
- Wprowadzenie procedur wykluczających pracę nalewaka, gdy nie jest w pełni wprowadzony do zbiornika cysterny - dla unikania wylewów.
- Stosowanie oprzyrządowania lub procedur zabezpieczających przed przelaniem zbiorników w czasie napełniania.
- Instalacja w zbiornikach alarmów nadmiernych poziomów, niezależnych od normalnego systemu pomiarów stopnia napełnienia.

#### **6.2.19 Visbreaking.**

BAT dla instalacji visbreakingu obejmuje następujące techniki:

- Stosowanie głębokiej konwersji termicznej lub hydrovisbreakng,
- Ślądzenie gazów po visbreakingu
- Oczyszczanie gazów i odprowadzanej wody w przypadku obecności w nich związków siarki
- Ograniczanie postawania koksu. Ilość wytwarzającego się w procesie koksu można zmniejszyć przez kontrolowanie zawartości sodu we wprowadzanych surowcach lub dodatek addytywów, które zmniejszają szybkość formowania się koksu.

#### **6.2.20 Oczyszczanie gazów odpadowych.**

W niniejszym punkcie określone zostały najlepsze dostępne techniki dla procesów związanych z oczyszczaniem gazu rafineryjnego oraz unieszkodliwianiem gazów resztkowych (pochodnie).

Punkt ten nie dotyczy innych technik ograniczania emisji do powietrza. Są one wskazane w punkcie określającym najlepsze dostępne techniki dla rafinerii jako całości (BAT ogólny) oraz w BAT dotyczących poszczególnych procesów rafineryjnych. W poniższej tabeli wskazano procesy, dla których techniki ograniczenia emisji zostały określone w poprzednich punktach tego rozdziału:

Substancja	Proces
CO	Kraking katalityczny, System energetyczny
CO <sub>2</sub>	System energetyczny
NO <sub>x</sub>	Cała rafineria, Kreking katalityczny, System energetyczny
Pył	Cała rafineria, Kraking katalityczny, Reforming, Koksowanie, System energetyczny
SO <sub>x</sub>	Cała rafineria, Kraking katalityczny, Koksowanie, System energetyczny, Visbeaking
VOC	Cała rafineria, Produkty bitumiczne, Separacja gazów, Magazynowanie

### Absorpcja H<sub>2</sub>S aminami

BAT dla instalacji odsiarczania gazu rafineryjnego w procesie absorpcji aminowej obejmuje następujące techniki:

- Stosowanie procesu z regeneracją roztworów cyrkulacyjnych amin
- Powtórne stosowanie odpadowych roztworów amin, gdziekolwiek to możliwe
- Ograniczanie stężenia H<sub>2</sub>S w gazie rafineryjnym do poziomu 20 -150 mg/Nm<sup>3</sup>,
- Posiadanie wystarczających wydajności instalacyjnych pozwalających na nieprzerwane prowadzenie procesu w przypadku zakłóceń (np. aparaty rezerwowe, absorbery awaryjne, system absorpcji wielostopniowej)
- Programowanie wielkości produkcji lub posiadanie zbiorników magazynowych do kontrolowania ilości odprowadzanych ścieków w celu zabezpieczenia pracy biobloku na oczyszczalni ścieków przed zakłóceniami.

### Instalacje odzysku siarki.

BAT dla instalacji odzysku siarki obejmuje następujące techniki:

- Stosowanie wielostopniowej jednostki odzysku siarki o skuteczności odsiarczania 99,5-99,9 %. Ostateczna wartość stopnia odsiarczania, powinna być przyjęta w oparciu o analizę efektywności kosztowej inwestycji. Wskazany zakres skuteczności zapewnia w gazach odlotowych po dopaleniu stężenie SO<sub>2</sub> rzędu 2000 - 400 mg/Nm<sup>3</sup>.

Jeden kraj członkowski UE wnosi, że w przypadku jednostek wykazujących stężenie powyżej 2000 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> wymagane jest zastosowanie dodatkowej instalacji odsiarczania spalin.

Jeden kraj członkowski UE wnosi, że określony jako BAT zakres stopnia odsiarczania dotyczy nowych instalacji. Uważa on, że dla instalacji istniejących stopień odsiarczania powinien wynosić 98,5 - 99,5%

- Posiadanie instalacji odzysku o konfiguracji zapewniającej oczyszczenie całej ilości gazu rafineryjnego. Może to zostać osiągnięte przez zainstalowanie dwu równoległych jednostek odsiarczania, każda o wydajności odpowiedniej dla normalnych warunków eksploatacyjnych rafinerii, przy założeniu przerobu ropy o największej przewidywanej zawartości siarki.

- Posiadanie instalacji odzysku siarki o wydajności odpowiedniej dla planowej obsługi procesów rafineryjnych na dwa lata, bez znaczącego zwiększenia emisji siarki
- Osiąganie wskaźnika wykorzystania instalacji co najmniej 96%, wliczając w to okresy planowych remontów głównych
- Stosowanie nowoczesnych systemów sterowania i kontroli. Optymalizacja parametrów procesu konwersji  $H_2S$  do siarki na podstawie ciągłych pomiarów składu gazów na wlocie i wylocie z instalacji.
- Stosowanie odpowiednich rozwiązań projektowych strefy spalania pieców i efektywnego systemu sterowania temperaturą i stężeniem tlenu w piecu, gdzie odsiarczane są gazy ze strippingu kwaśnych ścieków, ponieważ spalanie musi być wówczas zaprojektowane i prowadzone dla warunków pełnego rozkładu amoniaku. Pozostałość amoniaku spowodowałaby możliwość zablokowania katalizatora solami amonowymi (węglany, siarczki). Dlatego zawartość amoniaku w gazie musi być wówczas monitorowana.
- Stosowanie w instalacjach, w których poziom emisji  $H_2S$  jest relatywnie niski ( $< 2$  Mg siarki/dobę), alternatywnych do metody  $H_2S/SO_2$  metod odsiarczania gazu (np. chetatów Fe, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, absorpcja w NaOH, adsorpcja na sitach molekularnych). Techniki te są szczególnie odpowiednie dla zlokalizowanych oddzielnie rafinerii olejów smarowych, wytwórni materiałów bitumicznych i niektórych instalacji gazu ziemnego.

#### Spalanie w pochodniach.

BAT dla procesu spalania w pochodniach obejmuje następujące techniki:

- Stosowanie pochodni jako systemu bezpieczeństwa (w czasie rozruchów, zatrzymania i jako techniki zabezpieczającej).
- Zapewnienie bezdymnej i niezawodnej pracy pochodni
- Minimalizacja spalania w pochodniach przez odpowiednie łączenie technik:
  - Wprowadzanie do systemu paliw gazowych rafinerii
  - Instalacja systemu odzysku gazu
  - Stosowanie wysokiej integracji zaworów nadmiarowych
  - Stosowanie wysokiej jakości systemów sterowania procesami
- Ograniczanie odprowadzania gazów do pochodni przez stosowanie zasad dobrej praktyki i zarządzania.

## **7. Wymagania prawne i standardy emisyjne w sektorze rafinerii ropy i gazu w Unii Europejskiej**

### **7.1 Konwencje międzynarodowe dotyczące zanieczyszczenia środowiska.**

- Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (Genewska 79r.) - Polska od 17.10.85r. - 3 stacje pomiarowe zgłoszone do europejskiego monitoringu.
  - Protokół w/s kontroli emisji tlenków azotu i ich transgranicznego przemieszczania - Polska podpisała w 1988r.
  - Protokół w/s przemieszczania i ograniczania emisji dwutlenku siarki - Polska podpisała w 1994r.

- Protokół w/s kontroli emisji trwałych związków organicznych - Polska podpisała w czerwcu 1998r.
- Protokół w/s kontroli emisji metali ciężkich - Polska podpisała w czerwcu 1998r.
- Konwencja w/s ochrony warstwy ozonowej (Wiedeńska 85r.) - Polska od 11.10.90r. - uczestnictwo w badaniach
  - Protokół Montrealski (87r.) - Polska od 90r., ograniczenie m.in. CCl<sub>4</sub> pozwolenia eksportowe, zakaz stosowania halonów, aerozole - znak bezpieczeństwa PCBC
  - Polska ratyfikowała Poprawki londyńskie i kopenhaskie.
- Konwencja o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania odpadów niebezpiecznych (Bazylejska 89r.) - Polska od 92r. - ograniczenia w eksporcie, ustalenie listy odpadów niebezpiecznych.
- Ramowa Konwencja Narodów Zjednoczonych w/s zmian klimatu (92r.) - Polska od 26.10.94r. - emisja gazów cieplarnianych w 2000r. na poziomie roku bazowego - Polska wypełniła swoje zobowiązania - emisja CO<sub>2</sub> spadła w 95r. o 30% w stosunku do emisji z 1988r. - roku bazowego dla Polski
  - Protokół z Kioto - 1997r.- Polska od 15.07.98r. - redukcja koszyka gazów cieplarnianych w latach 2008-2012 o 6% w stosunku do roku bazowego (1988).
- Konwencja o ocenach oddziaływania na środowisko w kontekście transgranicznym (Konwencja z Espoo 1991r.) - Polska od 1997r.
- Konwencja w/s transgranicznych skutków awarii przemysłowych (Helsinki 1992r.) - Polska utworzyła Regionalny Ośrodek Koordynacji EKG ONZ ds. szkoleń i ćwiczeń.

24.06.1998r. Polska podpisała w Aarhus protokół w/s Metali Ciężkich obligujący do ograniczania łącznej emisji do powietrza kadmu, ołowiu i rtęci. W przypadku metali ciężkich najczęściej obaw budzi możliwość przemieszczania się w środowisku kadmu, ołowiu i rtęci. Protokół zobowiązuje do wprowadzenia norm emisji metali ciężkich dla 11 kategorii źródeł stacjonarnych oraz ustalenia norm zawartości ołowiu (0,013 g/dm<sup>3</sup>) w benzynie handlowej oraz rtęci w bateriach alkaliczno-manganowych. Polska musi rozważyć eliminację rtęci, kadmu i ołowiu z takich wyrobów wytwarzanych przez branżę chemiczną jak: farby, lakiery czy amalgamaty dentystyczne - w tym ostatnim przypadku chodzi oczywiście o rtęć. Pierwiastek ten stosowany jest w dużych ilościach podczas produkcji chloru metodą elektrolizy rtęciowej. Pracujące w Polsce instalacje zostały zmodernizowane w celu minimalizacji emisji Hg do środowiska, jednakże może się to okazać niewystarczające, gdyż elektroliza rtęciowa ma być w Europie Zachodniej zastąpiona do 2005r. technologią membranową lub przeponową. Do tej samej grupy uregulowań należą przepisy dotyczące np. ograniczenia uwalniania azbestu do powietrza, wody i gruntu zawarte w dyrektywie 87/217/EWG.

## 7.2 Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące przemysłu chemicznego.

Transformacja zasad funkcjonowania przemysłu chemicznego, w procesach dostosowawczych do członkostwa w Unii Europejskiej przebiega i będzie przebiegać w oparciu o Dyrektywę Unii i wcześniejsze dyrektywy EWG. Również pod pojęciem „przepisy prawa technicznego Unii Europejskiej” rozumie się na ogół dyrektywy.

Dyrektywa Komisji 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 roku w sprawie ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących klasyfikacji, pakowania i oznakowania chemikaliów obejmuje substancje chemiczne niebezpieczne dla szeroko pojętego środowiska naturalnego. Dyrektywa ta, wielokrotnie uzupełniana zawiera bardzo rozbudowany katalog związków chemicznych zaliczanych do grupy niebezpiecznych.

Jej zawartość jest wykorzystywana przez szereg, mających istotne znaczenie dla przemysłu chemicznego, dyrektyw Unii Europejskiej.

Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych państw członkowskich dotyczących ograniczeń sprzedaży i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji i preparatów „pociągnęła za sobą” szereg regulacji szczegółowych dotyczących stosowania azbestu, PCB (polichlorowane bi-fenyle) i PCT (polichlorowane tri-fenyle), DDT, substancji niebezpiecznych w bateriach, akumulatorach i innych, a także stała się podstawą lub została wykorzystana w szeregu dalszych regulacji, jak na przykład:

- Decyzja Komisji 85/71/EWG z dnia 21 grudnia 1984 roku w sprawie listy substancji chemicznych notyfikowanych zgodnie z dyrektywą Rady 67/548/EWG,
- Rozporządzenie Rady EWG/428/89 z dnia 28 lutego 1989 roku dotyczące eksportu niektórych produktów chemicznych,
- Rozporządzenie Rady EWG/1734/88 z dnia 16 czerwca 1988 roku dotyczące eksportu ze Wspólnoty i importu do wspólnoty niektórych niebezpiecznych środków chemicznych,
- Dyrektywa 88/379/EWG z dnia 7 czerwca 1988 roku w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych państw członkowskich dotyczących klasyfikacji i etykietowania niebezpiecznych preparatów,
- Dyrektywa 96/82/UE z dnia 9 grudnia 1996 roku w sprawie działania w przypadku zagrożenia poważnymi awariami przemysłowymi pociągającymi za sobą zagrożenia substancjami niebezpiecznymi przez niektóre rodzaje działalności przemysłowej,
- Dyrektywa Rady 94/55/UE z dnia 21 listopada 1994 roku dotycząca zbliżenia prawa krajów członkowskich w zakresie transportu drogowego substancji niebezpiecznych oraz Dyrektywa 96/49/UE z 23 lipca 1996 dotycząca zbliżenia prawa krajów członkowskich w zakresie kolejowego transportu substancji niebezpiecznych,
- Dyrektywa Rady 80/1107/EWG z 27 listopada 1980 roku w sprawie ryzyka związanego z narażeniem pracowników na czynniki chemiczne, fizyczne i biologiczne na stanowiskach pracy,
- Dyrektywa Rady 87/18/EWG z dnia 18 grudnia 1986 roku w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących stosowania zasad dobrej praktyki laboratoryjnej i ich adaptacji do badań substancji chemicznych,
- Dyrektywa Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 roku w sprawie odpadów niebezpiecznych.

Pojęcie substancje niebezpieczne jest przywoływane w około 250 ważniejszych dokumentach Unii Europejskiej, natomiast sama dyrektywa dotycząca substancji niebezpiecznych w ponad 60 dokumentach urzędowych Unii.

Grupa dyrektyw dotycząca substancji niebezpiecznych znajduje swoje odniesienie do trzech regulacji Unii Europejskiej mających szczególne znaczenie dla przemysłu chemicznego. Należą do nich, poza dyrektywą o odpadach, dyrektywy dotyczące: ograniczenia zanieczyszczeń powietrza powodowanych przez zakłady przemysłowe, wielkich awarii przemysłowych i kompleksowego zarządzania środowiskiem, to znaczy Dyrektywy: 84/360/EWG z dnia 28 czerwca 1984 roku o zanieczyszczeniach powietrza, 96/82/UE z 14 stycznia 1997 roku w sprawie wielkich awarii przemysłowych oraz 96/61/UE z 24 września 1996 roku w sprawie zintegrowanego systemu kontroli zapobiegania zanieczyszczeniom środowiska.

Trzy wymienione wyżej dyrektywy stanowią ciąg rozwojowy postanowień dotyczących przemysłu chemicznego i pracujących w nim obiektów pomocniczych.

Dyrektywa 84/360/EWG niezwykle lapidarnie precyzowała zakres dotyczący przemysłu chemicznego wymieniając następujące kategorie zakładów objętych postanowieniami odpowiedniego artykułu:

- Rafinerie ropy naftowej,
- Elektrownie ciepłne o mocy cieplnej wynoszącej więcej niż 50 MW,
- Zakłady chemiczne produkujące olefiny, pochodne olefin, monomery i polimery,
- Zakłady chemiczne wytwarzające inne organiczne półprodukty,
- Zakłady produkujące podstawowe chemikalia nieorganiczne,
- Spalarnie odpadów w ogóle i odpadów niebezpiecznych.

Lista, branych przez dyrektywę pod uwagę substancji zanieczyszczających obejmowała również stosunkowo skromną ilość substancji chemicznych, to jest: dwutlenek siarki i inne związki siarki, tlenki azotu i inne związki azotu, tlenek węgla, związki organiczne, w szczególności węglowodory (z wyjątkiem metanu), metale ciężkie i ich związki, pył azbestowy oraz pył z włókien mineralnych i szklanych, chlor i jego związki oraz fluor i jego związki.

Dyrektywa 96/61/UE z dnia 24 września 1996 roku w sprawie zintegrowanego systemu kontroli i zapobieganiu zanieczyszczeniom środowiska obejmuje bez porównania większy zakres zagadnień dotyczących przemysłu chemicznego niż dyrektywa 84/360/EWG.. Wprowadza ona niezwykle brzemienne w skutkach obowiązki stosowania, „najlepszych dostępnych technik” Warunkom najlepszych dostępnych technik wytwarzania muszą odpowiadać nowe obiekty produkcyjne wchodzące do eksploatacji po wejściu w życie dyrektywy 96/61/UE. Pozostałe obiekty produkcyjne objęte dyrektywą muszą być dostosowane do jej postanowień w ciągu ośmiu następnych lat. Osiem lat od uruchomienia obiektu to zazwyczaj okres, po którym większość eksploatowanych w warunkach ekstremalnych obiektów przemysłu chemicznego wymaga kompleksowej modernizacji lub likwidacji i zastąpienia nowymi obiektami produkcyjnymi o znacznie wyższym poziomie techniki.

Pojęcie „najlepsza dostępna technika” oznacza technikę o najbardziej efektywnym i zaawansowanym stopniu rozwoju, stwarzającą praktyczną możliwość uzyskania wymaganego poziomu emisji, a w przypadkach w których nie jest to możliwe, zmniejszenie emisji i obciążenia środowiska jako całości, przy czym:

- pojęcie „technika” obejmuje technologię i jej eksploatację od uruchomienia do likwidacji danej produkcji,
- pojęcie „dostępna technika” oznacza technikę o rozwoju w takiej skali, która pozwala na jej zastosowanie w odpowiednim sektorze, na ekonomicznie i technicznie dostępnych warunkach,
- pojęcie „najlepsza technika” oznacza technikę najbardziej efektywną, dla osiągnięcia generalnie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Aneks czwarty do tej dyrektywy, jako atrybuty „najlepszej dostępnej techniki” wymienia między innymi: małą ilość lub brak odpadów powstających w procesie produkcyjnym; stosowanie nisko toksycznych substancji; recykling wytwarzanych lub zużywanych w procesie surowców i produktów; wykorzystywanie najnowszych osiągnięć nauki i techniki; uwzględnianie problemów dotyczących środowiska, efektów i wielkości emisji; niskie i efektywne zużycie oraz własności surowców stosowanych w produkcji; efektywne wykorzystanie mediów energetycznych; redukcję do minimum obciążenia naturalnego środowiska i ryzyka z tego tytułu; minimalizację groźby awarii przemysłowych i ich skutków dla środowiska.

Dyrektywa ta, w aneksie trzecim, ściśle precyzuje substancje, które powinny być brane pod uwagę dla określenia limitów emisji dla poszczególnych obiektów i tak dla powietrza są to: dwutlenek siarki i inne związki siarki, tlenki azotu i inne związki azotu, tlenek węgla, lotne związki organiczne, metale i ich związki, pył, azbest (pył zawieszony, włókna), chlor i jego związki, fluor i jego związki, arsen i jego związki, cyjanek, substancje i preparaty, co do których udowodniono, że posiadają właściwości rakotwórcze i mutagenne lub właściwości, które mogą wpłynąć na rozmnażanie drogą powietrzną oraz polichlorowane dwubenzodioksyny i polichlorowane dwubenzofurany;



dla wody: związki chloroorganiczne i substancje mogące utworzyć takie związki w środowisku wodnym, związki fosforoorganiczne, związki cynoorganiczne, substancje i preparaty, co do których udowodniono, że posiadają właściwości rakotwórcze i mutagenne lub właściwości, które mogą wpłynąć na rozmnażanie w lub poprzez środowisko wodne, węglowodory trwałe oraz trwałe i bioakumulacyjne, toksyczne substancje organiczne, cyjanki, metale i ich związki, biocydy i środki ochrony roślin, materiały zawieszane, substancje, które przyczyniają się do eutrofizacji (zwłaszcza azotany i fosforany), substancje, które mają niepożądany wpływ na równowagę tlenową (oraz można je pomierzyć z wykorzystaniem parametrów takich jak BZT, CHZT.).

Dyrektywa w sprawie zintegrowanego systemu kontroli emisji, w aneksie drugim przytacza 15 będących w mocy dyrektyw, które powinny służyć do określenia wielkości emisji nie objętych szczegółową listą dyrektywy 96/61/UE:

1. Dyrektywa 87/217/EWG w/s zapobiegania i redukcji zanieczyszczenia środowiska przez azbest
2. Dyrektywa 82/176/EWG w/s wartości granicznych i celów jakościowych dla uwolnień rtęci przez przemysł elektrolizy chloroalkalicznej
3. Dyrektywa 83/513/EWG w/s wartości granicznych i celów jakościowych dla uwolnień kadmu
4. Dyrektywa 84/156/EWG w/s wartości granicznych i celów jakościowych dla uwolnień rtęci przez sektory inne niż przemysł elektrolizy chloroalkalicznej,
5. Dyrektywa 84/491/EWG w/s wartości granicznych i celów jakościowych dla uwolnień hexachlorocyclohexanu
6. Dyrektywa 86/280/EWG w/s wartości granicznych i celów jakościowych dla uwolnień pewnych niebezpiecznych substancji, które zawiera Lista 1 Aneksu do Dyrektywy 76/464/EWG, zmienianej kolejno przez Dyrektywę 88/374/EWG i 90/415/EWG zmieniające Aneks II do Dyrektywy 86/280/EWG
7. Dyrektywa 89/369/EWG w/s zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza przez nowe zakłady spalania odpadów komunalnych
8. Dyrektywa 89/429/EWG w/s redukcji zanieczyszczenia powietrza przez istniejące zakłady spalania odpadów komunalnych
9. Dyrektywa 94/67/EWG w/s spalania odpadów niebezpiecznych
10. Dyrektywa 92/112/EWG w/s procedur harmonizacji programów dla redukcji i ostatecznie całkowitej eliminacji zanieczyszczenia spowodowanego przez odpady przemysłu dwutlenku tytanu
11. Dyrektywa 88/609/EWG w/s ograniczenia emisji pewnych substancji zanieczyszczających do powietrza z dużych spalarni zmieniona przez Dyrektywę 94/66/EC
12. Dyrektywa 76/464/EWG w/s zanieczyszczenia spowodowanego przez pewne niebezpieczne substancje uwalniane do środowiska wodnego Wspólnoty
13. Dyrektywa 75/442/EWG o odpadach, zmieniona przez Dyrektywę 91/156/EWG
14. Dyrektywa 75/439/EWG w sprawie usuwania zużytych olejów
15. Dyrektywa 91/689/EWG o odpadach niebezpiecznych.

Dyrektywa 96/61/UE będzie czynnikiem wprowadzającym intensywne procesy modernizacyjne przemysłu a w części przypadków czynnikiem prowadzącym do eliminacji (likwidacji) znacznej liczby przestarzałych obiektów produkcyjnych nie nadających się do

modernizacji. Jeśli uwzględnimy fakt, że obejmuje ona podstawowy zakres chemii surowcowej a chemia przetwórcza objęta jest postanowieniami innych dyrektyw UE to można powiedzieć, że cały przemysł chemiczny znajdzie się pod presją właściwie nie tyle wymagań ochrony środowiska i bezpieczeństwa, ile polityki przemysłowej Unii Europejskiej. Ma ona na celu bardzo szybką modernizację przemysłu chemicznego. Przepisy dyrektywy 96/61/UE regulują pracę przemysłu w warunkach normalnych. Ścisły związek z nią ma dyrektywa mówiąca o sytuacjach nienormalnych, to znaczy o wielkich awariach przemysłowych, zagrażających uwolnieniem do środowiska toksycznych substancji i zasadach postępowania w przypadkach zagrożeń takimi awariami. Chodzi tu o dyrektywę 96/82/UE. Substancje i instalacje je wytwarzające, o których jest mowa w dyrektywie, praktycznie w całości dotyczą przemysłu chemicznego, w większości zaś chemii surowcowej.

Dyrektywa ta jest uzupełnieniem i zaostrzeniem części regulacji technicznych dyrektywy 96/61/UE ustalającej zintegrowany system zapobiegania i kontroli zanieczyszczenia środowiska w odniesieniu do substancji szczególnie niebezpiecznych w przypadku poważnych awarii obiektów przemysłowych operujących tymi substancjami.

### 7.3 Dyrektywy UE dotyczące ochrony środowiska w przemyśle chemicznym.

Z punktu widzenia ochrony środowiska, znaczenie dla przemysłu chemicznego mają dyrektywy związane z:

- ⇒ **Wykorzystaniem i stosowaniem określonych substancji i preparatów chemicznych** (Dyrektywa 96/59/WS w/s usuwania PCB/PCT, 87/217/EWG w/s azbestu, 91/157/EWG w/s baterii i akumulatorów zawierających substancje niebezpieczne, 93/86/EWG + 98/101/WE j.w., 67/548/EWG dotyczącymi klasyfikacji, pakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych, trwałe substancje organiczne (persistent organic pollutants), 880/92/EW w/s oznakowania ekologicznego Eco-label).
- ⇒ **Jakością środowiska** - Dyrektywa 80/779/EWG w/s dopuszczalnych i zalecanych stężeń SO<sub>2</sub> i pyłu, 802/884/EWG w/s stężenia ołowiu, 85/203/EWG w/s stężenia NO<sub>2</sub>, 99/30/EWG w/s granicznych wartości niektórych zanieczyszczeń w powietrzu, 92/72/EWG w/s zanieczyszczenia powietrza ozonem, 96/62/WE w/s oceny i zarządzania jakością powietrza, 76/464/EWG w/s zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje odprowadzane do środowiska - rtęć, kadm, fluoro-, fosforyno-organika, 80/778/EWG w/s jakości wód pitnych (od 2003r. zastąpiona 98/83/EC).
- ⇒ **Normami emisji** - dyrektywa 84/360/EWG w/s ograniczenia zanieczyszczeń powietrza z zakładów przemysłowych, 88/609/EWG w/s ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń z dużych obiektów energetycznego spalania paliw, 89/369/EWG w/s zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza przez nowe zakłady spalania odpadów komunalnych, 76/464/EWG w/s zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje odprowadzane do środowiska wodnego (wraz z dyrektywami córkami).
- ⇒ **Kontrolą bezpiecznego funkcjonowania instalacji** - „dyrektywa Seveso” 82/501/EWG, 96/82/WE COMAH w/s kontrolowania zagrożenia poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych, 96/62/WE w/s zintegrowanego zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczeń, 85/337/EWG w/s ocen oddziaływania na środowisko ze zmianami 97/11/EWG.
- ⇒ **Dostępem ludności do informacji środowiskowych** - dyrektywa 90/313/EWG w/s swobodnego dostępu do informacji o środowisku, 85/337/EWG w/s ocen oddziaływania na środowisko ze zmianami 97/11/EWG.

#### 7.4 Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące sektora paliwowego.

Unia Europejska wydała szereg aktów prawnych bezpośrednio bądź też pośrednio dotyczących sektora paliwowego. Akty te dotyczą zarówno zagadnień z zakresu ochrony środowiska, jak też norm jakościowych oraz poziomu minimalnych rezerw paliw.

Dostosowanie do przepisów unijnych w zakresie sektora naftowego, dotyczy przede wszystkim zakresu związanego z bezpieczeństwem dostaw paliw (w tym podstawowy problem: utworzenie 90-dniowych zapasów paliw ciekłych), liberalizacja handlu produktami naftowymi, przyjęcia zasad unijnej polityki podatkowej, poprawy parametrów jakościowych paliw silnikowych związanych z ochroną środowiska.

Wśród najważniejszych aktów prawnych Unii Europejskiej dotyczących sektora paliwowego należy wymienić następujące:

- Dyrektywa Rady Unii Europejskiej numer 94/55 z 21 listopada 1994 r., dotycząca zbliżenia przepisów prawnych państw członkowskich w zakresie transportu drogowego artykułów niebezpiecznych;
- Dyrektywa Rady Ministrów numer 85/210 z 20 marca 1985 r., dotycząca zbliżenia przepisów prawnych państw członkowskich w zakresie zawartości ołowiu w benzynie (zmieniona Dyrektywą 98/70 w sprawie jakości paliw silnikowych);
- Dyrektywa Rady Ministrów numer 93/12 z 23 marca 1993 r., dotycząca zawartości siarki w niektórych paliwach ciekłych (zmieniona Dyrektywą 98/70 w sprawie jakości paliw silnikowych);
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego oraz Rady Unii Europejskiej numer 98/70/EC z 13 października 1998 r., dotycząca jakości benzyny oraz oleju napędowego;
- Dyrektywa 72/238/EWG z dnia 24 lipca 1973 r., w sprawie środków zmierzających do złagodzenia zakłóceń w dostawach ropy naftowej i produktów naftowych;
- Dyrektywa 68/414 z 20 grudnia 1968 r., zmieniona Dyrektywą 72/425 w sprawie nałożenia na kraje członkowskie obowiązku utrzymywania minimalnych zapasów ropy naftowej lub produktów naftowych, zaktualizowana w roku 1998 Dyrektywą 98/93 oraz Decyzją 68/416 w sprawie umów międzyrządowych, dotyczących przechowywania rezerw;
- Dyrektywa Rady 97/11/EEC z dnia 3 marca 1997 r., w sprawie oceny oddziaływania inwestycji na środowisko;
- Dyrektywa Rady i Parlamentu Europejskiego 94/63/EEC z dnia 20 grudnia 1994 r., w sprawie regulacji dotyczących emisji lotnych związków organicznych (LZO) z magazynów (terminali) paliw oraz emisji z procesów dystrybucji paliw od terminali do stacji paliw;
- Rozporządzenie Rady 736/96 z 22 kwietnia 1996 r., w sprawie notyfikowania Komisji projektów inwestycyjnych ważnych dla Wspólnoty w sektorach ropy naftowej, gazu i energii;
- Rozporządzenie Komisji 2386/96 z 16 grudnia 1996 r., wdrażające powyższą Regulację;
- Dyrektywa Rady 85/536 z dnia 5 grudnia 1985 r., w sprawie oszczędności ropy naftowej poprzez stosowanie alternatywnych składników w benzynie.

W roku 1998 Komisja Europejska wydała dwie nowe dyrektywy, które obowiązują od roku 2000:

- Dyrektywę 98/70/EEC w sprawie jakości paliw silnikowych. Dyrektywa wprowadza dwa etapy parametrów ekologicznych paliw: od roku 2000 i do roku 2005 oraz zakaz sprzedaży na terytorium UE paliw o parametrach nie odpowiadających określonym w Dyrektywie. Najważniejsze ustalenia Dyrektywy 98/70 to: zakaz sprzedaży benzyn zawierających ołów od

1 stycznia 2000 r., ograniczenie zawartości siarki w olejach napędowych poniżej 0,035 %, ograniczenie zawartości siarki i węglowodorów aromatycznych w benzynach;

- Dyrektywę 98/93/EEC w sprawie zapasów obowiązkowych paliw naftowych. Dyrektywa pozostawia obowiązek utrzymywania 90-dniowych zapasów paliw w trzech kategoriach: benzyny silnikowe, oleje napędowe oraz oleje opalowe, a także wprowadza zaostrzenie środków administracyjnych i kontrolnych poziomu zapasów.

Poniższa tabela przedstawia główne zmiany w zakresie wymagań jakościowych, jakie zostały już przyjęte w UE i jakie mają zostać wprowadzone w latach 2000 i 2005. Ostateczne decyzje w zakresie parametrów, jakie będą obowiązywały począwszy od 2005 r., zostaną podjęte w najbliższym czasie.

### Wymagania dotyczące jakości paliw w Unii Europejskiej i w Polsce .

Tabela 7.4.1.

Lp.		Unia Europejska		Polska	
		2000	2005	Obecnie	2000
1.	<u>Benzyna</u>				
	siarka, ppm -max	150	50	1000	500
	benzen, obj. % -max	1	1	5	5
	aromaty, obj. % -max	42	35	-	-
	Olefiny, obj. % -max	18	**	-	-
	RVP lato, kPa - max	60	**	70	70
	prężność par				
2.	<u>Oleje napędowe</u>				
	siarka, ppm -max	350	50	3000	500
	liczba cetanowa -min	51	**	45	49
	poliaromaty, wag %-max	11	**	-	-
	gęstość, kg/dm <sup>3</sup> max	0,845	**	0,870	0,860
	destylacja, T95 max	360	**	-	370

\*\* Jeszcze nie ustalone

### 7.5. Przepisy prawne ochrony środowiska i standardy emisyjne dotyczące rafinerii ropy naftowej i gazu.

Rafinerie są źródłem emisji zanieczyszczeń do powietrza, wody oraz generują odpady. Większość emitowanych zanieczyszczeń ma charakter transgraniczny. Toteż przepisy prawne i

polityka środowiskowa w odniesieniu do rafinerii są pod wpływem regulacji międzynarodowych (dyrektywy Unii Europejskiej, konwencje międzynarodowe).

Przepisy odnoszą się do jakości produktów, emisji z rafinerii, a ostatnio do sprawozdawczości środowiskowej. Także zagadnienie awarii jest ujęte w raportach bezpieczeństwa zewnętrznego i w pozwoleniach na lokalizację.

### 7.5.1. Przepisy międzynarodowe.

Zestawienie głównych przepisów Unii Europejskiej odnoszących się do rafinerii podano w tabeli nr 7.5.1.1, zamieszonej poniżej.

Tab.7.5.1.1. Zasadnicze przepisy prawne Unii Europejskiej, odnoszące się do rafinerii ropy i gazu

Nazwa przepisu	Przepis dotyczy
Dyrektywa 96/61/EC	Zintegrowane zapobieganie i ograniczenie zanieczyszczeń
Dyrektywa 88/609/EEC i ostatnio zmieniona przez Dyrektywę 2001/80/EC	Limity emisji określonych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów spalania energetycznego
Dyrektywa 75/442/EEC i zmieniona przez Dyrektywę 91/156/EEC	Odpady
Dyrektywa 91/689/EEC	Odpady niebezpieczne
Dyrektywa Rady 84/360/EEC	O zwalczaniu zanieczyszczeń powietrza z instalacji przemysłowych
Dyrektywa 67/548/EEC	O zbliżeniu praw, przepisów i decyzji administracyjnych odnośnie klasyfikacji, pakowania, oznakowania substancji niebezpiecznych
Decyzja Rady 94/904/EC	Ustanowienie listy odpadów niebezpiecznych stosownie do artykułu 1 (4) Dyrektywy Rady 91/689/EEC o odpadach niebezpiecznych
Dyrektywa 94/63/EC	O ograniczeniu emisji lotnych związków organicznych z magazynowania benzyny i dystrybucji z terminali do stacji obsługi
Dyrektywa 96/82/EC	O ograniczeniu ryzyka większych awarii, obejmujących substancje niebezpieczne
Dyrektywa Rady 1989/13/EC	O limitach emisji lotnych związków organicznych ze stosowania rozpuszczalników organicznych w określonych działaniach i instalacjach
Rozporządzenie Rady EEC Nr 1836/93	O udziale dobrowolnym firm sektora przemysłu w programie ekzarządzania.
Dyrektywa Parlamentu Europejskiego	O zbliżeniu praw w krajach członkowskich dotyczących

i Rady 94/9/EC	urządzeń i systemów ochrony pracujących w warunkach wybuchowych
----------------	---

## 7.5.2. Przepisy odnoszące się do emisji do powietrza.

Tab. 7.5.2.1 Dyrektywy odnoszące się do emisji do powietrza

Przepis prawny	Dotyczący
Dyrektywa o narodowym pułapie emisji	Dyrektywa ważna dla ograniczenia CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> i LZO
Protokół zanieczyszczeń powietrza (Geteborg 1 grudnia 1999)	Protokół ważny dla ograniczenia SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> i LZO
Zapobieganie emisji lotnych związków organicznych podczas przeładunku cieczy	Podczas przeładunku cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym, pary ze zbiornika napelnianego są emitowane do powietrza. Taka operacja przeładunku jest uważana jako mająca wpływ na środowisko gdy są emitowane lotne związki organiczne.  Dyrektywa 94/63/EC Etap 1 opisuje metody ograniczenia emisji oraz instalacje odzysku par lub systemy odzysku par aby zapobiec emisji lotnych związków organicznych .
Dyrektywa o jakości powietrza	Dyrektywa jakości powietrza podaje graniczne wartości emisyjne. Uzgodniono graniczne wartości dla pyłu .
Dyrektywa o wielkich instalacjach energetycznego spalania paliw 2001/80/EC	Nowe instalacje (te które rozpoczęły pracę od 1 lipca 1987) o mocy indywidualnej pieców większej od 50MWt lub grupa pieców o łącznej mocy cieplnej większej od 50 MWt, objęte są zakresem działania Dyrektywy. i muszą spełniać jej wymagania. Dyrektywa nie obejmuje wprost procesów rafineryjnych takich jak: regeneratory fluidalnego krakingu katalitycznego, koksowanie, turbiny gazowe.  Dyrektywa wymaga aby kraje członkowskie przedstawiły programy stopniowego obniżania emisji SO <sub>2</sub> i NO <sub>x</sub> z wielkich pieców energetycznych eksploatowanych przed 1987r.

## 7.5.3. Przepisy dotyczące emisji do wody.

Decyzja OSPARCOM 89/5 ustanawiająca limity zrzutu oleju do wód.

## 7.5.4 Przepisy o bezpieczeństwie zewnętrznym.

Obecnie rafinerie są zobowiązane do opracowania raportów bezpieczeństwa zewnętrznego na podstawie wytycznych Unii Europejskiej 82/501 (post-Seveso).

Wytyczne Seveso–1 były wprowadzane w 1999 roku i obejmują dalsze wymagania w zakresie sprawozdawczości o bezpieczeństwie. Stosują się one do rafinerii jako całości.

## 7.5.5. Graniczne wielkości emisyjne w Unii Europejskiej.

Tab. 7.5.5.1

Substancja	
SO <sub>2</sub>	Dyrektywa o wielkich piecach energetycznych ustala zawartość siarki w paliwach ciekłych na poziomie 1700 mg/Nm <sup>3</sup> jako ogólny limit (wg koncepcji klosza) dla istniejących pieców rafineryjnych. Dla innych instalacji rafineryjnych limit emisji SO <sub>2</sub> wynosi 1000 mg/Nm <sup>3</sup> gazów spalinowych. Proponowana rewizja Dyrektywy obejmuje propozycje obniżenia emisji SO <sub>2</sub> z nowych instalacji rafineryjnych do 450 mg/Nm <sup>3</sup> .
pyły	Dyrektywa o wielkich piecach energetycznych ustala granice dla całej emisji pyłu – 50 mg/Nm <sup>3</sup> .

## 7.5.6. Standardy emisyjne dotyczące rafinerii.

### 7.5.6.1. Austria

Tab. 7.5.6.1. Graniczne wielkości emisyjne dla rafinerii w Austrii.

Środowisko	Zanieczyszczenie	Graniczna wielkość emisyjna	Jednostka miary	Komentarz
1	2	3	4	5
Gleba	Osady	-		Graniczne wielkości odpowiednie jak dla składowania
	Odpady	-		
Woda	Woda	0,6	m <sup>3</sup> /t	m <sup>3</sup> /t wprowadzonej ropy do procesu
	pH	6,5 – 8,5		
	Temperatura	30	°C	
	Substancje rozpuszczalne	-		
	Zawiesina	30	mg/l	
	ChZT	75	mg/l	
	BZT <sub>5</sub>	20	mg/l	
	Węgiel organiczny całkowity	5	mg/l	
	H <sub>2</sub> S	0,5	mg/l	Jako siarka
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5	mg/l	Jako azot

	Olej	2,0/3,0	mg/l	2,0 od 2005 roku po biologicznym oczyszczaniu, obecnie 10mg/l
	Fenol	0,2	mg/l	
	Metale	0,5/3,0/0,5/0,5/0,02/1,0	mg/l	Pb/Fe/Cu/Ni/Mg/V
	SO <sub>3</sub>	2,0	mg/l	
Powietrze	Wg pozwolenia rafinerii Schwechat		Wszystkie wartości mg/Nm <sup>3</sup>	Claus,SNCR,SCR 3%O <sub>2</sub> ,gaz suchy
	H <sub>2</sub> S	10		
	NH <sub>3</sub>	10		
	CO	1000 paliwo gazowe, 175 paliwo ciekłe, 2000 kraling katalityczny		
	CO <sub>2</sub>	-		

c.d tab. 7.5.6.1.

1	2	3	4	5
	SO <sub>2</sub>	1700 kraling katalityczny 800 Elektrownia II odsiarczanie nafty hydrodsiarczanie destylatów próżniowych. Instalacja odzysku siarki Instalacja visbreakingu <sup>(4)</sup>		<50/50 – 300/>300 MW 1) 2) w 3%O gaz suchy
	Lotne związki organiczne	-		
	NO <sub>x</sub>	200–300 paliwo gazowe 100-150 Elektrownia I 900 – Elektrownia II (spalanie ciężkich pozostałości) 300 regeneratu kralingu katalitycznego fluidalnego		Odpowiedno do wydajności cieplnej <sup>1)3)</sup> i paliwa przy 3% O gaz suchy



	pyły	50/35 10 paliwa gazowe 110 Elektrownia II (spalanie ciężkich pozostałości)		Dla istniejących /nowych instalacji/ > 5MW dla olejów ciężkich
	Metale ciężkie	Ni : 1 Pt : 5 V : 5		Dla instalacji krakingu katalitycznego fluidalnego

- 1) dla instalacji istniejących
- 2) 800 mg/Nm<sup>3</sup> dla elektrowni rafineryjnej
- 3) 900 mg/Nm<sup>3</sup> dla elektrowni rafineryjnych
- 4) 700 mg/Nm<sup>3</sup> dla nowego kotła w elektrowni (ostatnio zainstalowanego)

### 6.5.6.2. Belgia

Tab. 7.5.6.2. Graniczne wielkości emisyjne dla rafinerii w Belgii.

Środowisko	Zanieczyszczenie	Graniczna wielkość emisyjna	Jednostka miary	Komentarz
1	2	3	4	5
Gleba		Metody zapobiegania zanieczyszczenia gleby ze stosowania i magazynowania chemikaliów. Wymagania konstrukcyjne		Bez szczegółowych przepisów dla rafinerii
		Okresowe badanie gleby		Rafinerie są na liście działalności powodujących ryzyko zanieczyszczenia gleby
Hałas	Poziomy emisji w zależności od rodzaju obiektów / obszar przemysłowy	55 dB(A)		Bez szczegółowych przepisów dla rafinerii
Odpady		Odpowiednie unieszkodliwianie i usuwanie odpadów		Bez szczegółowych przepisów dla rafinerii
		Raport roczny do Agencji Odpadów		Lista 30 rodzajów odpadów z rafinerii, które należy ująć w raporcie
Woda	Woda	0,5	m <sup>3</sup> /t	m <sup>3</sup> /t przerobu ropy naftowej w rafinerii prostej <sup>(1)</sup>
		06 – 1,2	m <sup>3</sup> /t	m <sup>3</sup> /t przerobu ropy naftowej w rafinerii kompleksowej <sup>(2)</sup>
	pH	6,5 – 9,0		6,0 – 9,5 jeżeli w ściekach
	Temperatura	30	°C	45°C jeżeli w ściekach
	Substancje rozpuszczalne	60	mg/l	1000 mg/l jeżeli w ściekach
	Sedymentacje	0,5	ml/l	
	Węglowodory	20	mg/l	CCl <sub>4</sub> - ekstr, w ściekach 500 mg/l w eterze naftowym ekstr..
	Detergenty	3	mg/l	
	Warstwa oleju i tłuszcz	nie dostrzegalna		

	BZT <sub>5</sub>	35	mg/l	Bez limitu w ściekach
	Cr (VI)	0,05	mg Cr/l	

c.d. tab. 7.5.6.2.

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
	ChZT	200	mg/l	250 dla rafinerii kompleksowych
	Fenol	0,5	mg/l	1 dla rafinerii kompleksowych
	Azot	10	mg N/l	Kjeldahl, 30 mgN/l dla rafinerii kompleksowej, bez limitu w ściekach
	Siarczki	1	mg S/l	
	Węgiel organiczny całkowity	200	mg C/l	250 mgC/l dla rafinerii kompleksowej, bez limitu w ściekach
	Cr	0,5	mg Cr/l	
	P	2	mg P/l	
	Pb	0,05	mg Pb/l	
Powietrze wartości dla 3% O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	1300	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja całkowita typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa łącznie z emisją ze spalania odpadów. (obecnie graniczna wielkość emisji oraz zakres stosowania w nowelizacji)
		1700	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne olej opałowy, 50 do 300 MWt
		1700 - 400	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne olej opałowy, 300 do 500 MWt
		400	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne olej opałowy ≥500 MWt
		35	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne gaz opałowy,
	NO <sub>x</sub>	450	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa oraz ze spalania odpadów (obecnie w nowelizacji)

		450	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne olej opałowy
		350	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne gaz opałowy
	Pył	150	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa oraz ze spalania odpadów

c.d. tab. 7.5.6.2.

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
		50	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne olej opałowy
		5	mg/Nm <sup>3</sup>	Nowe piece energetyczne gaz opałowy
		50	mg/Nm <sup>3</sup>	Kraking fluidalny katalityczny – regeneracja (przed 01.01.2005: 300 mg/Nm <sup>3</sup> )
	CO	150	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa oraz ze spalania odpadów
	Ni	2	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa oraz ze spalania odpadów
	V	7	mg/Nm <sup>3</sup>	Emisja typu „klosz” dla całego paliwa i emisja procesowa oraz ze spalania odpadów
	H <sub>2</sub> S	10	mg/Nm <sup>3</sup>	
	Dioksyne	0,5	ngTQE/ Nm <sup>3</sup>	Nowe rafinerie 0,1 ngTQE/Nm <sup>3</sup> emisja docelowa
		2,5	ngTQE/ Nm <sup>3</sup>	istniejące rafinerie 0,4 ngTQE/Nm <sup>3</sup> emisja docelowa
	C	1% gazów odpadowych		Sprawność spalania gazów odpadowych na pochodni przy rozruchu i ztrzymaniu

Uwagi do tabeli:

1. Rafineria prosta: magazynowanie, mieszanie, destylacja atmosferyczna, destylacja próżniowa, odsalanie, katalityczne odsiarczanie, reforming i/lub produkcja kwasu siarkowego.
2. Rafineria kompleksowa: gdy występuje jedna lub więcej instalacji: kraking katalityczny, hydrokraking, visbreaking, produkcja wodoru, koksowanie, alkilacja, produkcja asfaltu i bitumów, produkcja kwasu naftenowego, uszlachetnianie olejów bazowych, produkcja rozpuszczalników, izomeryzacja, polimeryzacja i inne procesy petrochemiczne.

### **7.5.6.3. Dania**

Graniczna wielkość emisyjna dla SO<sub>2</sub> – 1000mg/Nm<sup>3</sup> dla odpadowych paliw w rafinerii i maksymalna zawartość siarki w olejach opałowych 1% S.

Graniczna wielkość emisyjna dla SO<sub>2</sub> – 35mg/Nm<sup>3</sup> do 5mg/Nm<sup>3</sup> dla paliw gazowych i gazu ciekłego.

Graniczna wielkość emisyjna dla NO<sub>x</sub> – 225mg/Nm<sup>3</sup> dla paliw ciekłych i gazowych.

### **7.5.6.4. Szwecja**

#### Powietrze

Maksymalne stężenie SO<sub>2</sub> z rafinerii (wg koncepcji klosza) dozwolone w roku 2000 wynosiło 800 mg/Nm<sup>3</sup>. Stosowanie paliw o zawartości S powyżej 0,5% jest zabronione w całym kraju.

Odzysk siarki w tym i ze spalania gazów resztkowych na pochodni musi przekraczać 99%.

NO<sub>x</sub> i pyły muszą być ograniczone do granic wykonalności.

Całkowita emisja roczna dla rafinerii Scanraff w 2000 roku była dozwolona na poziomie 2000t SO<sub>2</sub>/r i 1000t NO<sub>x</sub>/rok.

Stężenie pyłów z krakingu katalitycznego nie może przekraczać 75 mg/Nm<sup>3</sup> (zdolność przerobowa rafinerii 10 mln ton ropy)

### **7.5.6.5. Włochy**

Maksymalne dozwolone stężenie SO<sub>2</sub> z rafinerii (wg koncepcji klosza) w roku 2000 wynosiło 1700 mg/Nm<sup>3</sup>

### **7.5.6.6. Norwegia**

W Norwegii nie stosuje się standardów emisyjnych. Graniczne emisje ustala się dla każdego przypadku indywidualnie.

Norwegia ustanowiła specjalne podatki dla zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>. W 12 powiatach południowej i południowozachodniej Norwegii ciężki olej opałowy nie może zawierać powyżej 1%S.

W północnej części Norwegii dozwolone jest stosowanie ciężkich olejów o zawartości do 2,5%S. Jednak z uwagi na podatek, olej ciężki o zaw. 2,5%S jest droższy od oleju o 1%S i praktycznie nie jest stosowany.

### **7.5.6.7. Wielka Brytania**

W Wielkiej Brytanii nie ma standardów emisyjnych dla rafinerii, ale wytyczne najlepszej dostępnej techniki podają oczekiwane wielkości emisji dla nowych instalacji. Istniejące instalacje mają

obowiązek osiągać standardy BATNEEC (najlepszej dostępnej techniki bez ponoszenia nadmiernych kosztów).

#### 7.5.6.8. Irlandia

Tab. 7.5.6.8. Graniczne wielkości emisyjne dla rafinerii w Irlandii

Substancja	Stężenie mg/m <sup>3</sup>	
	Rafinerie ropy	Rafinerie gazu
H <sub>2</sub> S	5	5
HF	5	-
Pyły procesowe	100	
z operacji materiałowych	50	
Lotne związki organiczne (jako węgiel całkowity z wyłączeniem pyłów)	ograniczenie rocznej emisji	ograniczenie rocznej emisji
NO <sub>x</sub>	ograniczenie rocznej emisji	350
SO <sub>2</sub> ciekłe paliwa rafineryjne	ograniczenie rocznej emisji	1700
odparowany LPG		5
inne paliwa gazowe		35

#### 7.5.6.9. Francja

##### Powietrze

Maksymalne dozwolone stężenie SO<sub>2</sub> w emisji z rafinerii określone metodą klosza od roku 2000 wynosi 1700 mg/Nm<sup>3</sup>.

##### Emisja do wody

W zależności od kategorii rafinerii, strumienie masowe na tonę wytwarzanego produktu są ograniczane do następujących wielkości.

Tab.7.5.6.9. Graniczne wielkości emisyjne dla rafinerii we Francji.

Kategoria rafinerii	1	2	3
<b>Graniczny przepływ masowy (średnia miesięczna)</b>			
Przepływ wody [m <sup>3</sup> /t]	0,25	0,65	1
Zawiesina [g/t]	6	15	25
ChZT [g/t]	25	65	100
BZT <sub>5</sub> [g/t]	6	15	25
Azot całkowity [g/t]	5	12,5	20
Węglowodory [g/t]	1,2	3	4

Fenole	0,06	0,15	0,25
--------	------	------	------

c.d. tabeli 7.5.6.9.

<b>Kategoria rafinerii</b>			
<b>Graniczny przepływ masowy (średnia roczna)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Przepływ wody [m <sup>3</sup> /t]	0,2	0,5	0,8
Zawiesina [g/t]	5	12,5	20
ChZT [g/t]	20	50	80
BZT <sub>5</sub> [g/t]	5	12,5	20
Azot całkowity [g/t]	4	10	16
Węglowodory [g/t]	1	2,5	3
Fenole [g/t]	0,05	0,125	0,2