

BAT u upravljanju emisijama u vazduh: Standardi za hemijsku i petrohemijsku industriju

Marijana Kragulj Isakovski

Hemijski sektor

- Neorganska (kiseline/baze/soli, đubriva) → HCl/HF/Cl₂, NH₃, NO_x, SO₂, PM
- Osnovna organska (olefini/aromati, rastvarači, intermedijeri) → VOC (benzen, aldehidi), CO
- Polimeri, elastomeri, petrohemija (PE/PP/PVC, PS, PET, SBR...) → monomeri/VOC (VCM, stiren), PM, mirisi
- Specijalne/performance hemikalije (premazi/CAS, surfaktanti, aditivi) → VOC, izocijanati, odori
- Agrohemijske (formulacije/sinteza) → VOC, HCl/HBr/Cl₂, mirisi, prašina
- Farma/fina hemija (šaržni/višenamenski pogoni) → niski ali promenljivi VOC, NO_x
- Eksplozivi/propelanti (nitracije) → NO_x, kiseline/aerosoli
- Baterijski/elektronski materijali → VOC (NMP), HF/HCl/NH₃, PM-metali
- Zajedničke operacije (svima): rezervoari/pretakanje/LDAR, peći/bojleri, baklje → VOC, NO_x/CO

Integrirana strategija

- Procesno integrirane mere uključuju promene u aktuelnom procesu koji dovodi do zagađenja vazduha (promena pritiska, temperature, hemikalija), kao i promene u procesnoj opremi, sirovinama i pomoćnim hemikalijama.
- Koje mere ili kombinacije mera treba primeniti da bi se postigli najbolji rezultati zavisi od aktivnosti u postrojenju, mestu i količini generisanog zagađenja kao i od toga da li se radi o novom postrojenju ili rešavanju problema na postojećem.

Primarne mere – hemijska industrija

Emisiona kategorija	Primarna mera (na izvoru)	Tipičan efekat smanjenja (orientaciono)
VOC iz procesa/formulacija	Smanjenje potrošnje rastvarača; prelazak na manje isparljive/manje opasne; vodene formulacije (voda + tenzidi) gde je moguće	30–90% (u zavisnosti od procesa; premazi često 70–90%)
VOC iz sudova/otvorenih operacija	Hermetizacija sudova i mešača; zatvoreno uzorkovanje; hlađeni refluks/kondenzatori na izvoru	50–95%
Pretakanje/punjenje (tankovi, IBC)	Zatvoren povrat para (povrat gasova nazad u sistem), donje pretakanje, „suvi“ spojni priključci; jedinica za povrat para (kompresija + hlađenje/adsorpcija)	60–95% (povrat para tipično ≥90%)
Fugitivne emisije sa opreme	Program curenja + oprema sa malim curenjem (ventili sa mehom, dvostruke zaptivke pumpi); zatvaranje otvorenih krajeva cevi	40–80%
Sušenje/grejanje (CO/VOC)	Indirektno grejanje i sušenje; infracrveni grejači; optimizacija odnosa vazduh/gorivo; praćenje kiseonika/ugljen-monoksida	30–70%
Ventilacija/hvatanje na izvoru	Lokalni odsis (haube), zonirana ventilacija; cilj: manji, koncentrisan tok ka tretmanu (umesto velikog razređenog)	Kvalitativno: značajno olakšava tretman
Praškovi/aerosoli	Zatvorena manipulacija (silosi, zatvoreni transporteri), lokalna ventilacija sa vrećastim filterom/elektrofilterom	50–90% (PM)
Rad u inertnoj atmosferi	Proces u azotu za rizične rastvarače (manje isparenja, bezbednije od paljenja)	Kvalitativno: smanjuje emisije i rizik
Upravljanje rastvaračima	Povrat/reciklaža rastvarača (npr. destilacija, adsorpcija) i ponovno korišćenje	Do 70–95% smanjenja svežeg unosa i odvođenja
Optimizacija reakcija	Viši prinos, manje nus-produkata (katalizator, T/p, vreme); „čistije“ sirovine	Kvalitativno: manje gasova za tretman
Planiranje operacija	Pokretanja/zaustavljanja bez „hladnog“ ispuštanja; sporije zagrevanje i poravnanja pritisaka	Kvalitativno: smanjuje epizodne emisije

Primarne mere petrohemijska industrija

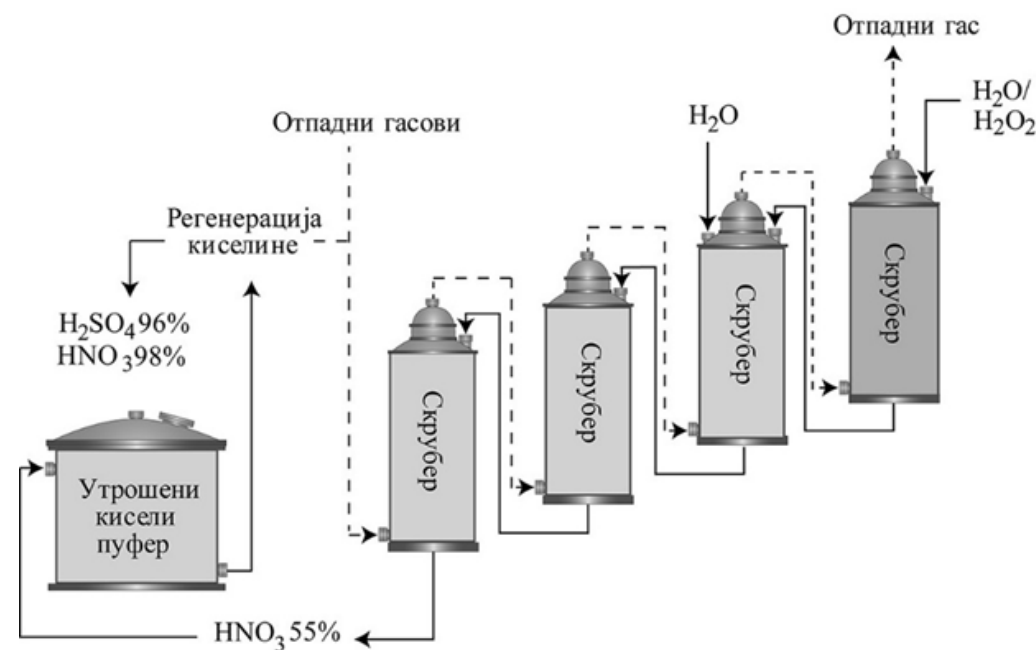
Emisiona kategorija	Primarna mera (na izvoru)	Tipičan efekat smanjenja (orjentaciono)
VOC – rezervoari	Plutajući krov sa dvostrukim zaptivkama; domed-fixed roof; inertisanje	↓ isparenja 80–98%
VOC – pretakanje	Zatvoren sistem „vapour-balance“, bottom-loading; suvi/spojni „dry-break“ priključci; povrat i ponovno korišćenje para na izvoru.(povrat para)	↓ gubici 60–90% (balance); 90–95% (VRU)
VOC – proces/fugitive	Program merenja curenja + „low-leak“ oprema (dvostruke zaptivke pumpi, bellows-sealed ventili), zatvoreno uzorkovanje, depressurisanje u fuel-gas sistem (umesto ventinga)	↓ fugitiva 40–80%; ↓ epizodnih ispusta >50%
Baklje (flaring)	„No routine flaring“, povrat bakljinog gasa, planirana održavanja/start-up/shutdown sa minimizacijom hladnog ventinga	↓ sati bakljanja 50–98%
NOx iz peći	Low-NOx gorionici, staged/lean burn, O ₂ -trim i dobro mešanje; rekuperacija toplote (manje opterećenje peći)	↓ NOx 30–60%
CO/VOC iz sagorevanja	Optimizacija odnosa vazduh/gorivo, kontinuirano praćenje O ₂ /CO, održavanje gorionika, predgrevanje vazduha	↓ CO/VOC 30–70%
H ₂ S/SO ₂ („kiseli“ gasovi)	Pre-tretman: aminska desumporizacija „acid-gas removal“, sour-water stripping; maksimalno vraćanje S u Claus/SRU pre spaljivanja tail-gasa	↓ SO ₂ iz procesa >95% (kroz pre-tretman)
Halogeni/kiseli gasovi (HCl/Cl ₂)	Zatvorene petlje hlorisanja; reciklaža i interna potrošnja HCl; izbor materijala protiv korozije; sprečavanje curenja	Sprečavanje incidentnih/fugitivnih ispusta >80%
Prašina/aerosoli	Zatvorena manipulacija koksom, pokrivene transportne linije, lokalna aspiracija, mokro gašenje koks-taloga i obuhvat gasova	↓ PM 50–90%

Kontrola emisija u vazduh – end-of-pipe tehnike

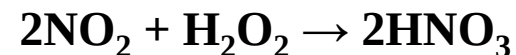
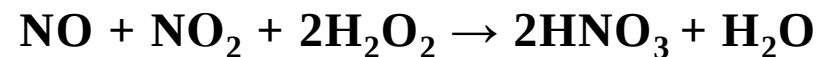
Tehnika	Polutanti (tipični u hem./petrohem.)	Princip rada	Tipična efikasnost
Apsorpcija (voda/alkalni/kiseli skruber)	HCl, HBr, SO ₂ , NH ₃ , H ₂ S, rastvorljivi VOC	Rastvaranje/neutralizacija u tečnoj fazi	70–95%
Apsorpcija aminima (gas sweetening)	H ₂ S, CO ₂ (acid gas)	Hemijska apsorpcija u rastvorima amina; izdvajanje „acid gasa“	90–99%
Neutralizacioni/oksidacioni skruber	Cl ₂ , HCN, SO ₂ , NO ₂	Reakcija sa NaOH/Na ₂ S ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ i sl.	90–99%
Adsorpcija (aktivni ugalj/zeoliti)	VOC (npr. benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, VCM/EDC), mirisi; NH ₃	Vezivanje na čvrstu fazu	80–99%
Kondenzacija/VRU (Vapor Recovery Unit)	VOC iz rezervoara, pretakanja i procesnih izduva	Hlađenje + (često) završna adsorpcija	70–99%
Biofiltracija/bioskruber	Biorazgradivi VOC, H ₂ S, NH ₃	Mikrobiološka oksidacija u medijumu	70–95%
Ciklon	Grublje čestice (prašina)	Separacija na bazi centrifugalne sile	50–90%
Elektrostatički filter (ESP)	Fine čestice, aerosoli	Elektrostatičko taloženje	85–99%
HEPA/ULPA/HEAF filter	Ultrafine čestice, kapljice aerosola	Mehanička separacija	>99%
Vrećasti filter	Prašina, vlakna, čestice	Filtracija kroz tkaninu	90–99%
Katalitička oksidacija	VOC, CO, NH ₃	Oksidacija na katalizatoru pri nižim T	90–98%
Termička oksidacija (TOX) / RTO	VOC, CO, zapaljivi gasovi; halogenovani VOC uz post-skruber za HCl/HBr	Sagorevanje (RTO: sa regeneracijom toplote)	95–99,9%
SCR (selektivna katalitička redukcija)	NO _x	Redukcija NO _x pomoću NH ₃ /uree na katalizatoru	80–95%
SNCR (sel. nekatalitička redukcija)	NO _x	Redukcija NO _x ubrizgavanjem NH ₃ /uree na visokoj T	50–80%
Optimizovano sagorevanje	CO, NO _x , nesagorljive materije	Kontrola O ₂ , T, vremena i turbulencije	60–90%
Baklja (kontrolisano spaljivanje)	VOC/zapaljivi gasovi (bezbednosna mera)	Termička destrukcija u baklji; ne za rutinsku obradu	>98% destrukcije (pri pravilnim uslovima)

Tehnike za smanjenje emisije i regeneracija NOx

- Izvori NOx: nitrovanje, regeneracija iskorišćenih kiselina, termalna oksidacija/incineracija (oksidacija N- organskih komponenti i N2 iz vazduha).
- Kontrola emisija NOx: SCR (selektivna katalitička redukcija) ili SNCR (selektivna nekatalitička redukcija) uz amonijak/ureu kao redukcijske agense.
- Postrojenja za eksplozive: nitrovanje je glavna jedinica; proces regeneracije iskorišćenih kiselina je ključna mera (ekonomski i ekološki razlozi).
- Regeneracija NOx skruberima (kaskada): prve 3 kolone voda, završna kolona H₂O₂ (vodonik-peroksid) za oksidaciju NO → poboljšanu apsorpciju.
- Koncentrovanje kiseline: protivstrujna ekstrakcija HNO₃ sa 92–95% H₂SO₄ → na vrhu 98–99% HNO₃, na dnu 63–68% H₂SO₄; dalje koncentrovanje H₂SO₄ stripingom (≈ 93%) ili vakuum-destilacijom (96–98%).
- Efekat mere: značajno povećanje efikasnosti apsorpcije (skruber); na izlazu NOx sa > 98% NO₂, uz smanjene emisije i mogućnost dobijanja HNO₃.

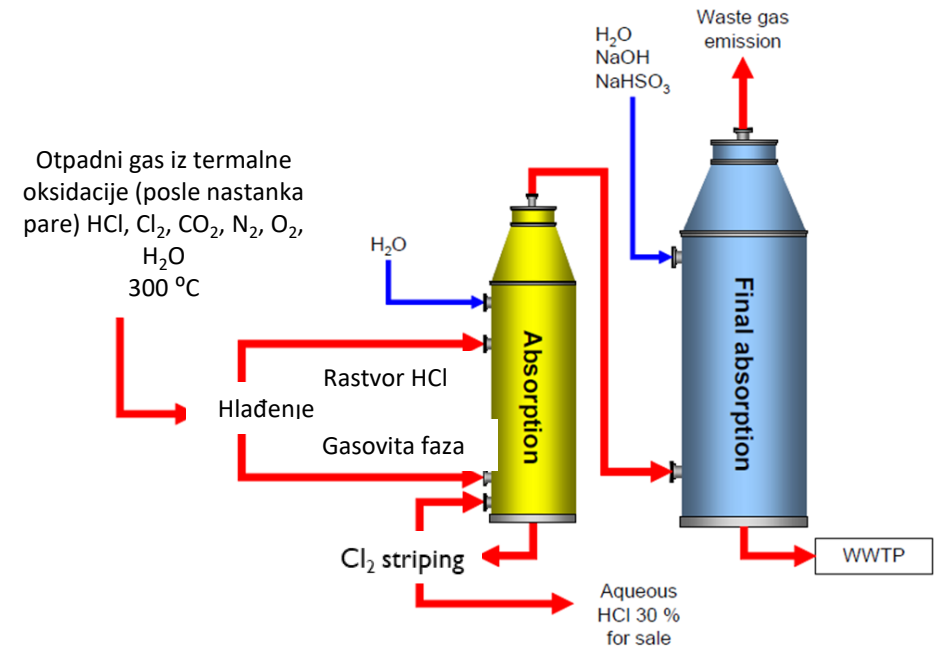


Regeneracija HNO₃ iz otpadnih gasova pomoću kaskadnih apsorbera (skrubera)



HCl regeneracija i apsorpcija hlora

- Izvor otpadnog gasa: termalna oksidacija gasova iz procesu hlorisanja → mešavina HCl + Cl₂.
- Rešenje – regeneracija HCl: primarna apsorpcija → do 99,95% povrata HCl manja potrošnja NaOH za neutralizaciju (ušteta).
- Tehnika je pogodna za sve otpadne gasove koji sadrže HCl iz procesa halogenacije, sulfohlorinacije, fosfogenacije i esterifikacije sa kiselim hloridom.
- Azeotrop (≈ 20,4% HCl): za proizvodnju koncentrovanog HCl iz razblaženih struja potrebni povećan pritisak i/ili snižena temperatura.
- Efekti: niže emisije i korozivnost, manje otpada i manji operativni troškovi, jednostavniji kasniji tretman.
- U petrohemiji (EDC/VCM) zatvaranje hlornog kruga (HCl → oksihlorinacija) je primarna mera; u hemiji sa hlorisanjem primarna je maksimalna apsorpcija i interna upotreba HCl, uz strogu kontrolu curenja i minimizaciju slobodnog Cl₂.
- End-of-pipe (skruberi, UV/apSORpcija za Cl₂) ostaje verifikaciona/sekundarna barijera.



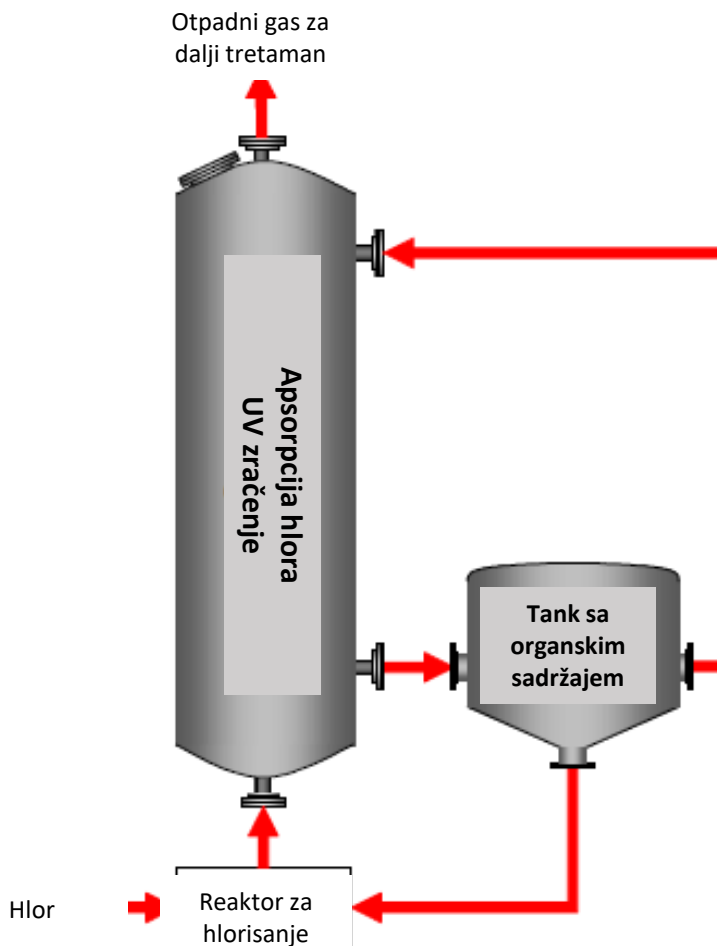
Apsorpcija hlora iz otpadnih gasova

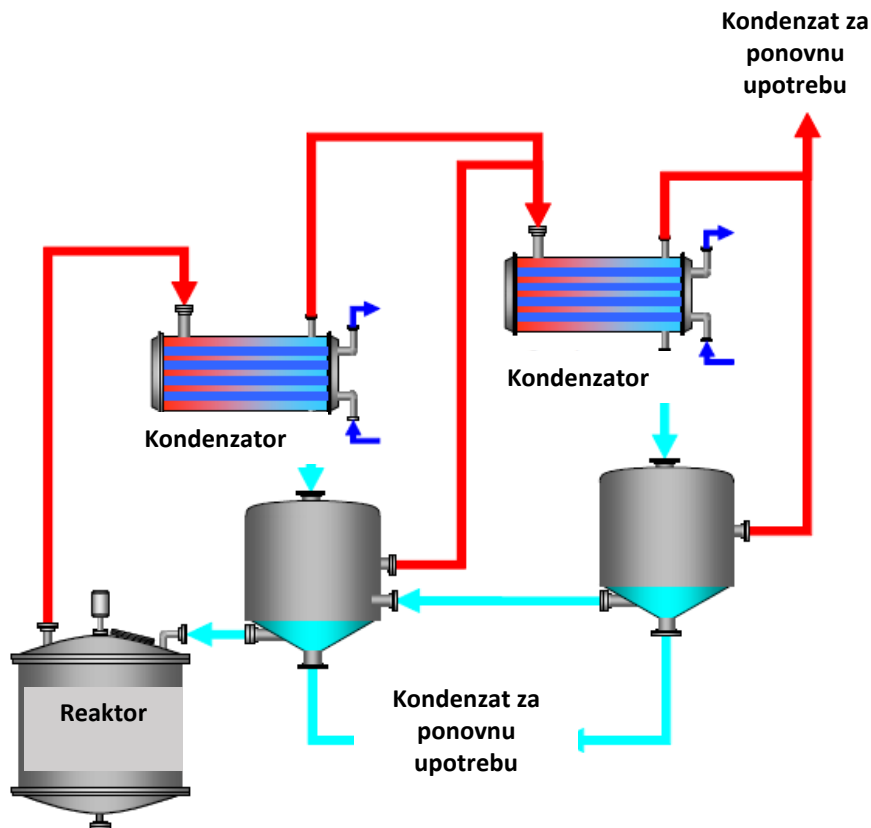
- Hlor koji u otpadne gasove dospeva iz procesa hlorisanja može se apsorbovati reakcijom sa organskim materijama u prisustvu UV zračenja.

Benefiti za životnu sredinu

- Apsorpcija i ponovna upotreba oko 80% hlora.
- Pojednostavljuje naredne korake tretmana.
- Primenljivo u halogenaciji alifatičnih jedinjenja.

Apsorpcija hlora





Dvofaza kondenzacija

Kondenzacija VOC iz reaktora i destilacije



Kondenzacija isparljivih organskih jedinjenja iz reaktora ili destilacije se sprovodi indirektnim hlađenjem otpadnih gasova pre tretmana, nakon čega sledi separacija gasa i tečne faze.

U zavisnosti od situacije (npr. od refluksa ili potrebnog temperaturnog profila destilacione kolone), kondenzat se potom vraća u proces ili skladišti za ponovnu upotrebu. Broj faza hlađenja i primenjene temperature zavise od rastvarača.



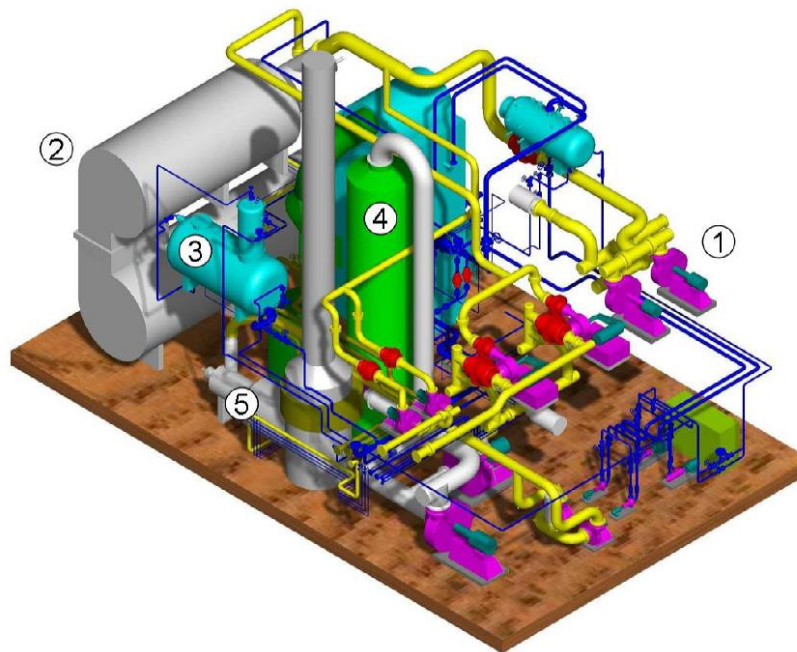
Na ovaj način je moguće postići smanjenje sadržaja i recikliranje VOC (70-95%) pre mešanja sa drugim otpadnim gasovima.

Indirektno hlađenje sprovodi se ledom ili različitim rashladnim sistemima, a potrebne temperature zavise od rastvarača.

Odgovarajuće temperature: rastvarači kao što su toluen ili butanol ispod - 50 °C. Za toluen postoje dva koraka: a) hladna voda na 5 °C, b) rastvor na -25°C, praćeno adsorpcijom na aktivnom uglju.

Termalna oksidacija VOC i koinsineracija tečnog otpada

- Kombinovani tretman: VOC (isparljiva organska jedinjenja) + tečni otpad; pažljiv izbor temperature i vremena zadržavanja.
- VOC struja može služiti kao vazduh/gorivo; po potrebi prirodni gas kao pomoćno gorivo.
- Efekat: do $\approx 99\%$ destrukcije VOC, uz smanjen ukupn energetska utrošak.
- Ključni moduli: sakupljanje gasa; komora sa DeNOx (SCR/SNCR) + kotao za paru; rezervoari za NH_3 (DeNOx) i reagense za skruber (NaOH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); uklanjanje kiselih/halogenih gasova; sistem supresije pare.
- Opcije – spaljivanje u dve faze (sa niskim O_2 /prisutan azotne komponente), uklanjanje PM (ESP/vrećasti filteri), regeneracija HCl/HBr .
- Bezbednost - ne primenjivati na tokove sa silanima, etilen-oksdom i gasove od hidrogenizacije (rizik nekontrolisanih reakcija).



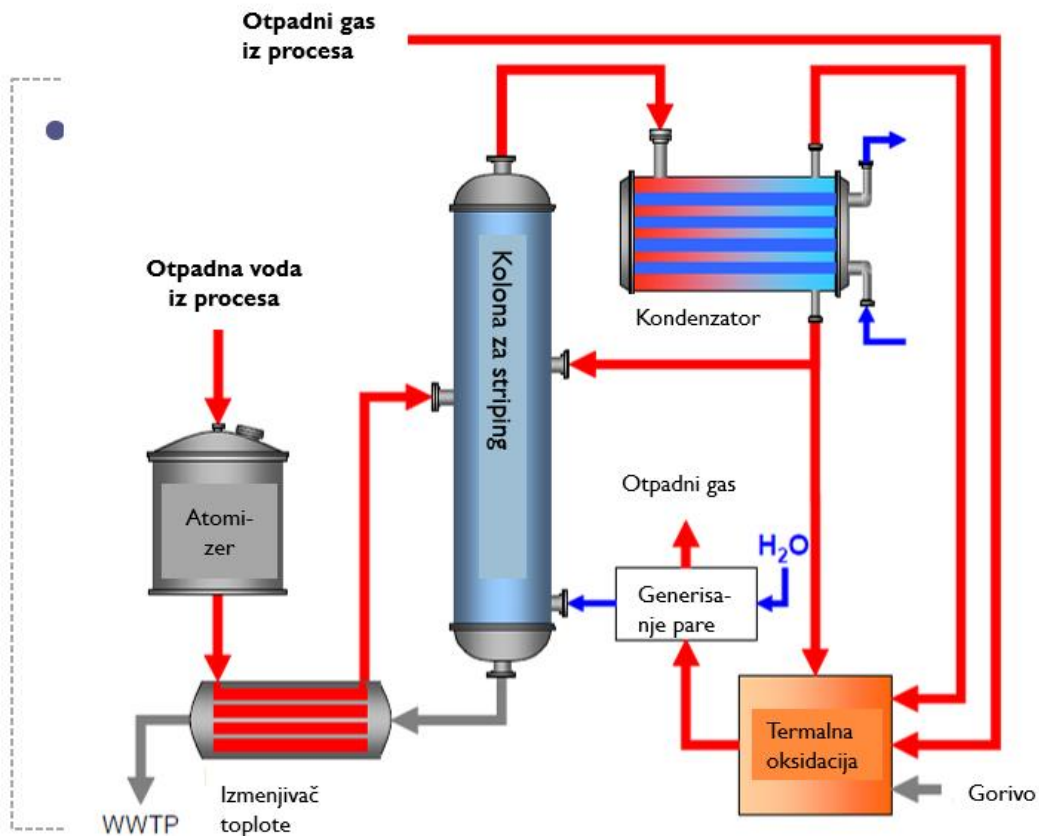
1. Kolektovanje otpadnog gasa
2. Jedinica za spaljivanje sa DeNOx sistemom i boilerom za produkciju pare zagrevanjem otpada
3. Tankovi za skladištenje NH_3 (DeNOx), medijum za skrubere (NaOH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
4. Sistem za uklanjanje kiselih gasova i halogena
5. Sistem za supresiju pare

Koinsineracija halogenovanih otpadnih rastvarača

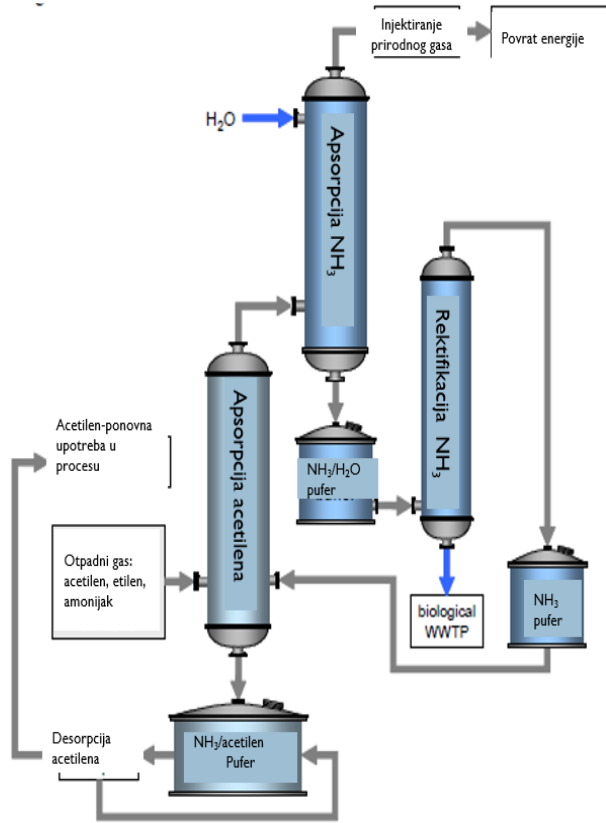
- Koinseracija otpadnih rastvarača zajedno sa otpadnim gasovima.
 - Zahteva adekvatnu temperaturu,
 - vreme zadržavanja i
 - turbulenciju
 - 1100°C i vreme zadržavanja od 2 sekunde,
 - Potrebo je pratiti temperaturni profil u cilju prevencije de-novo (ponovnog) formiranja polutanata.
 - Ova tehnika je primenljiva za sve rastvarače, a ograničenje predstavlja visok sadržaj vlage (npr. kriogena kondenzacija).

Striping i termička oksidacija metanola

- Recirkulacija/prečišćavanje metanola iz otpadne vode često neisplativo (azeotropi) → češće jeftinija kupovina čistog metanola.
- Metanol je biorazgradiv, ali može opteretiti postrojenje za otpadne vode.
- Alternativa: striping parom → parna faza na termičku oksidaciju (sa procesnim gasovima) → efikasno snižava kontaminacija otpadne vode/gasova uz manju energiju.
- Prag izbora (HPK): $< 14\,500 \text{ mg/L HPK}$ → često bolji biološki tretman nego striping i oksidacija.
- $< 3\,500 \text{ mg/L HPK}$ → isparavanje skupo (energetski trošak).
- Operativa: optimizovati sadržaj vode u kondenzatu (energetski uticaj).
- $\text{VOC} < \sim 5\%$ u odnosu na ulaz: integrisane mere protiv difuznih/fugitivnih emisija; TO/RCO/adsorpcija (aktivni ugalj); on-site mere na izvoru.



Regeneracija i uklanjanje acetilena



Sistem za regenerisanje acetilena

- Procesi sa velikim količinama visoko volatilnih komponenti kao acetilen (C_2H_2) veliki izazov.
- Acetilen se često primenjuje kao reaktant i prisutan kao gas sa etilenom (C_2H_4) i amonijakom (NH_3).
- Polazni bilans (pre optimizacije): reakcijska potrošnja $C_2H_2 \sim 30\%$, gubitak $C_2H_4 \sim 20\%$, gubitak $C_2H_2 \sim 50\%$.
- Nakon optimizacije, gubitak acetilena se regeneriše i reciklira.
- Tečni NH_3 se koristi za apsorpciju acetilena iz otpadnih gasova i reciklira se nakon desorpcije u reakcioni ciklus. Preostali NH_3 se apsorbuje u drugoj fazi u vodi; preostalo organsko opterećenja (uglavnom etilen) se koristi kao izvor energije za *on-site* generisanje pare.
- Smeša NH_3/H_2O (oko 15% NH_3) se dobija i ponovo koristi u procesu nakon rektifikacije.
- Povrat medijuma: dobija se smeša NH_3/H_2O ($\sim 15\%$ NH_3) $\rightarrow$ rektifikacija i povrat u proces; rezidualna voda $\rightarrow$ biološki tretman.
- Termalne petlje: rad na $T < -33^\circ C$ (ispod tačke ključanja NH_3). Medijum za hlađenje u ovom slučaju amonijak. Kompresori/sistemi za ekspanziju, „vruć“ komprimovan NH_3 kao izvor toplote; grejanje desorpcionih kolona za acetilen; višak toplote u kule za hlađenje (minimalna potrošnja vode).
- Bezbednost - C_2H_2 je veoma eksplozivan; moguća dekompozicija pri blagom nad pritisku i bez $O_2 \rightarrow$ visoka toplota/pritisak; potrebni HAZOP, interlok, detekcija curenja NH_3/C_2H_2 , adekvatni materijali i ventilacija.

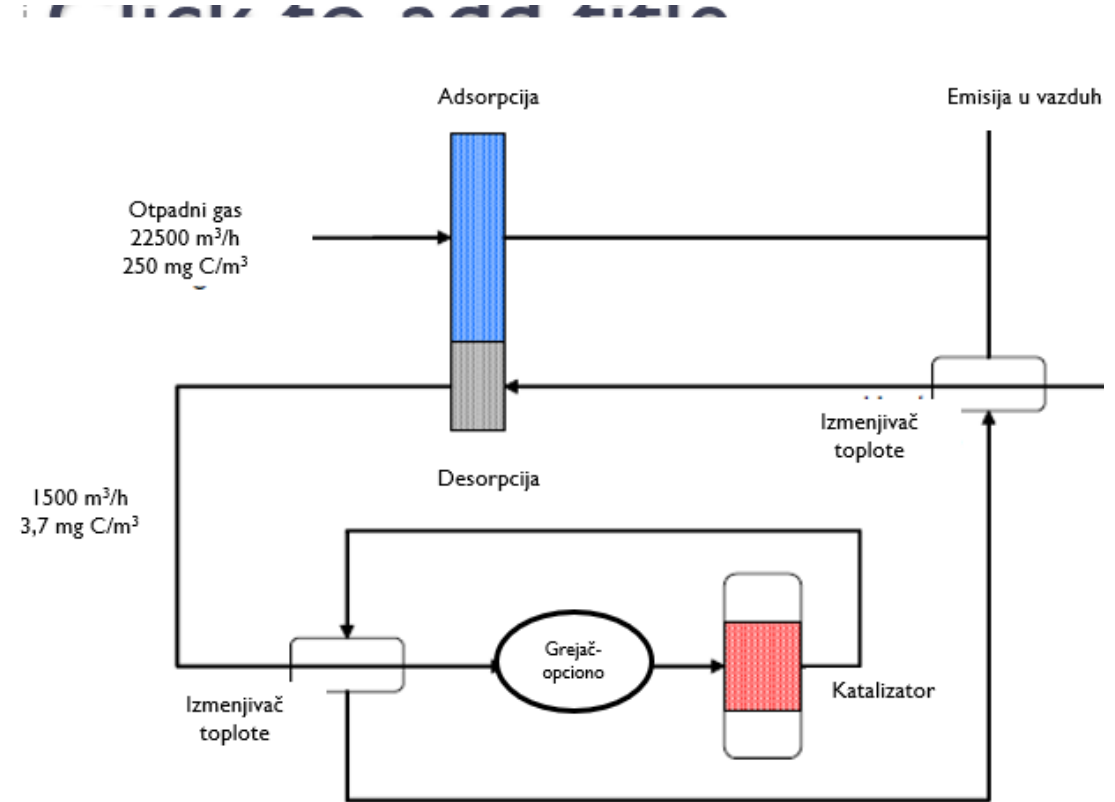
Kuplovano koncentrisanje i katalitička oksidacija VOC

Adsorpcija VOC (10–120°C) → (2) desorpcija 5–20% adsorbenta se zagreva toplim vazduhom → gas sa visoko-koncentrisanim tokom → (3) katalitička oksidacija (ili kondenzacija).

Integrisana varijanta: katalizator često integrisan sa adsorbentom → oksidacija odmah posle desorpcije.

Energija - 5–30 × manja potrošnja energije nego kod direktne termičke/katalitičke oksidacije; kontinualan rad bez dodatnog goriva i bez predzagrevanja.

- Uslovi /materijali - gas do 120°C; adsorbent nezapaljiv i termički stabilan do 500 °C.
- Opseg primene: VOC 10–1000 mg/m³; rastvarači npr. toluen, ksileni, stiren, glikoli.



Kuplovano koncentrisanje i katalitička oksidacija VOC

Modularni sistemi za tretman otpadnih gasova

- Jedna tehnika retko pokriva sve polutante; sastav /protok /opterećenje često variraju → potrebne su kombinacije.
- Ograničenja pojedinačnih tehnika: npr. skruberi slabo uklanjaju nepolarne VOC.
- Tipični moduli:
 - Skruberi (voda, NaOH, H₂SO₄, NaHSO₃) za neorganske i polarne komponente;
 - Kondenzacija na odgovarajućoj T (povrat rastvarača, rasterećenje daljeg tretmana);
 - Adsorpcija na aktivnom uglju za preostale VOC.
 - Pravila izbora: Neorganski/polarni organski → skruber;
 - Za male protoke (< 50 m³/h) uvek uvesti bar jednu fazu kondenzacije;
 - Dodatno „poliranje“ VOC → aktivni uglj.
 - Ključ uspeha: redovan monitoring i podešavanje modula prema realnim varijacijama procesa.

HVALA NA PAŽNJI!

