

Procena emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda rafinerijskih i petrohemijskih postrojenja

Marina A. Mihajlović¹, Dimitrije Ž. Stevanović¹, Jovan M. Jovanović¹, Mića B. Jovanović^{1,2}

¹Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko–metalurškog fakulteta, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Stupanjem na snagu novih zakonskih akata, industrijski zagađivači u Srbiji – budući nosioci integrisane dozvole, dužni su da na godišnjem nivou izveštavaju o emisijama štetnih gasova koji se ispuštaju u životnu sredinu i da u skladu sa time plaćaju određene ekološke naknade. Obaveza izveštavanja u skorijoj budućnosti može se proširiti na benzen i druge lako isparljive ugljovodonike. Predmet analize ovog rada su primena emisionih faktora i softverske simulacije za proračun gasovitih emisija iz postrojenja za tretman otpadnih voda. Rezultati pokazuju da se izračunate vrednosti emisija značajno razlikuju od metode do metode, a u diskusiji se posebna pažnja obraća na procenu pouzdanosti svake od njih.

Ključne reči: VOC, benzen, emisioni faktori, softverske simulacije, API separator.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 628.512:66:504.5(497.11):004

Hem. Ind. 67 (2) 365–373 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120427077S

Emisije lakoisparljivih organskih jedinjenja (eng. *Volatile Organic Compounds* – u daljem tekstu VOC) sve više postaju predmet pažnje javnosti i zakonske regulative, jer imaju kratkoročno i/ili dugoročno negativno dejstvo na ljude i životnu sredinu [1]. Iz tog razloga, industrija preduzima niz koraka kako bi se redukovala ispuštanja ovih materija [2,3]. Značajan izvor VOC emisija su postrojenja za tretman komunalnih i industrijskih otpadnih voda [4–6]. Postrojenja za primarni tretman otpadnih voda najčešće se sastoje iz taložnika i/ili API separatora (eng. *American Petroleum Institute*) koji mogu biti značajan izvor VOC. Sa ovog aspekta posebno su značajne otpadne vode rafinerijskih i petrohemijskih postrojenja, jer one sadrže značajne količine uljnih materija i VOC [7]. Među VOC-ovima, kao posebno štetni izdvajaju se BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksileni) čiji je procenat zastupljenosti u otpadnim vodama naftno-petrohemijskih postrojenja često veoma visok [8].

Regulativa u oblasti emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz postrojenja za tretman otpadnih voda

Prema Zakonu o zaštiti životne sredine privredni subjekti dužni su da izveštavaju nadležne državne organe o količinama zagađujućih materija koje ispuštaju [9,10]. Na osnovu dostavljenih podataka, Fond za zaštitu životne sredine određuje visinu naknade koju privredni subjekti plaćuju prema principu „zagađivač plaća“, a na osnovu visina naknada definisanim u Pravilniku o utvrđivanju usklađenih iznosa naknade za zagađivanje životne sredine [11]. O količinama emisija

zagađujućih supstanci izveštavaju svi obaveznici integralne dozvole, a naknada se plaća za SO₂, NO_x i PM₁₀. U ovom trenutku u Srbiji, naknade koje zagađivači plaćaju su umanjene, a pun iznos će se plaćati od 1. januara 2016. godine. U zemljama Evropske Unije, naknade se plaćaju i za druge zagađujuće materije, kao što su VOC i HNH₃ [12,13].

Ukoliko se prilikom dostave podataka o emisijama za Registar vrednosti emisija podcene, nadležni organ može doneti i dodatne visoke novčane kazne. Iz svih napred pomenutih zakonskih obaveza, za potrebe monitoringa i zaštite životne sredine važno je odrediti što preciznije informacije o navedenim emisijama štetnih supstanci, s ciljem njihovog detaljnog praćenja, detekcije i eliminacije. Na osnovu dosadašnjeg iskustva, industrijski subjekti imaju određenih poteškoća prilikom proračuna i prijavljivanja emisija zagađujućih materija [14].

Podatke o emisijama zagađujućih materija koja dostave privredni subjekti obrađuje Agencija za zaštitu životne sredine Republike Srbije i dostavlja Evropskom Registru ispuštanja i prenosa zagađujućih materija (eng. *The European Pollutant Release and Transfer Register*, u daljem tekstu E-PRTR). Protokol o registru ispuštanja i prenosa zagađujućih supstanci – PRTR (eng. *Protocol on pollutant release and transfer register*), obaveza je koju je Srbija preuzela ratifikacijom Arhuske konvencije. Evropska unija je navedeni Protokol ozvaničila Direktivom (166/2006/EC) u svom okruženju [15]. Ovom direktivom je propisana i obaveza svih zagađivača, koji emituju pojedine nedozvoljene supstance preko praga emisije, da dostavljaju podatke za PRTR registar. E-PRTR prag za benzen je 1000 kg/god [16]. U skladu sa navedenim propisima koji su uneti u domaće zakonodavstvo u Srbiji je formiran Nacionalni registar izvora zagađivanja, koji je deo informacionog sistema zaštite

Prepiska: M.A. Mihajlović, Inovacioni centar Tehnološko–metalurškog fakulteta u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd.

E-pošta: msavic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 27. april, 2012

Rad prihvaćen: 6. jul, 2012

životne sredine Republike Srbije. Pravilnik o metodologiji za izradu nacionalnog i lokalnog registra izvora zagađivanja, propisuje metode određivanja emisija koja se mogu podeliti na kontinuirana merenja emisije, proračun na bazi epizodnih merenja emisije, proračun na bazi materijalnog bilansa, proračun na bazi analize goriva, emisioni faktori, inženjerska procena i softverska procena. Za procenu se mogu koristiti metode iz domaćih propisa, ili u nedostatku istih, međunarodno prihvaćeni relevantni dokumenti [17].

Metode procene

Postoji nekoliko metoda proračuna emisija, a ovde su detaljnije opisane četiri.

Jedan od uobičajenih metoda procena emisije je primena emisionih faktora. Oni se obično definišu kao količina zagađujuće materije izražena u jedinicama mase podeljena sa jediničnom veličinom mase, zapremine, rastojanja ili trajanja aktivnosti od koje potiče emitovani zagađivač. U najvećem broju slučajeva emisioni faktori su usrednjene vrednosti dobijenih merenja za veću količinu, zapreminu, odnosno veliko rastojanje ili duži period odvijanja procesa zagađivanja i to ne samo za jednu vrstu izvora zagađenja već za više vrsta izvora zagađivača koji su međusobno slični ili čak isti. Drugi način procene jeste inženjerska procena, koji se bazira na dnevnim, nedeljnim ili mesečnim izračunavanjima korišćenjem formula za prenos mase i podataka o kvalitetu i kvantitetu otpadne vode, uređajima i sa lokacije. S obzirom na to da je na terenu najlakše doći do podataka o protoku otpadne vode, ovaj metod može imati široku primenu, a što privredni subjekti raspolažu sa većim brojem merenja kvaliteta otpadne vode na ulazu u sistem, rezultati mogu biti bolji. Treći način jesu direktna merenja. Za direktna merenja koriste se kontinualne i diskontinualne tehnike. Kontinualne tehnike monitoringa imaju prednosti, jer daju značajan broj podataka i stalno prate određeni proces. Nedostaci ove metode su visoka cena, smanjena osetljivost, jer koriste specifične uređaje i slično. Kod kontinualnog monitoringa treba voditi računa da li se radi sa uređajima koji direktno mere (*in situ*) u kanalu, u cevi ili u matici, ili se radi sa uređajima koji kontinualno oprobavaju (*on-line*), odnosno uzimaju male frakcije nekog supstrata i potom ga mere. Nenatkriveni taložnici i API separatori ubrajaju se u difuzne izvore. Emisije iz difuznih izvora veoma je teško odrediti direktnim merenjima, te se ova metoda u tu svrhu retko koristi. Čestu primenu u proračunu gasovitih emisija iz difuznih izvora imaju softverske simulacije [7,18]. Njihova upotreba zasniva se na primeni realnih podataka sa date lokacije, odnosno kvaliteta ulazne otpadne vode u separator, fizičkih karakteristika uređaja i klimatskih uslova.

U ovom radu biće izvršeno poređenje rezultata o emisijama VOC-ova i benzena prilikom primarnog tretmana na API separatoru. Emisije su izračunate pri-

menom dve metode: emisioni faktori i softverske simulacije. Cilj rada je poređenje primenjenih metoda za proračun emisija lakoisparljivih supstanci, a u svrhu buduće obaveze izveštavanja o ovim emisijama. U radu su korišćeni reprezentativni podaci zasnovani na industrijskim podacima o kvalitetu otpadnih voda, tipskim uređajima i meteorološkim uslovima u Srbiji.

METODOLOGIJA

Tehničke karakteristike postrojenja za tretman otpadnih voda

Primarni tretman voda u naftno-petrohemijским postrojenjima uobičajeno se odvija na API separatoru (slika 1), pa je u radu izabrano da se primena različitih metoda procene gasovitih emisija prikaže upravo na primeru ovog separatora. Referentni API separator je pravougaonog oblika površine 220 m² i dubine 2 m. Sistem za primarni tretman otpadnih voda se sastoji od dva paralelna separatora napred definisanih dimenzija. Kapacitet postrojenja za tretman otpadnih voda koji je izabran za analizu odgovara rafineriji nafte srednjeg kapaciteta.

Prosečna količina otpadne vode koje se tretira u postrojenju je oko 2,0 miliona m³ otpadne vode godišnje, odnosno 5500 m³/dan. Prosečna temperatura vode u API separatoru iznosi 30 °C. Meteorološki podaci odgovaraju podacima za Republiku Srbiju. Prosečna temperatura vazduha je 25 °C, a brzina vetra 3,4 m/s. Reprerzentativni kvalitet otpadne vode prikazan je u tabeli 1.

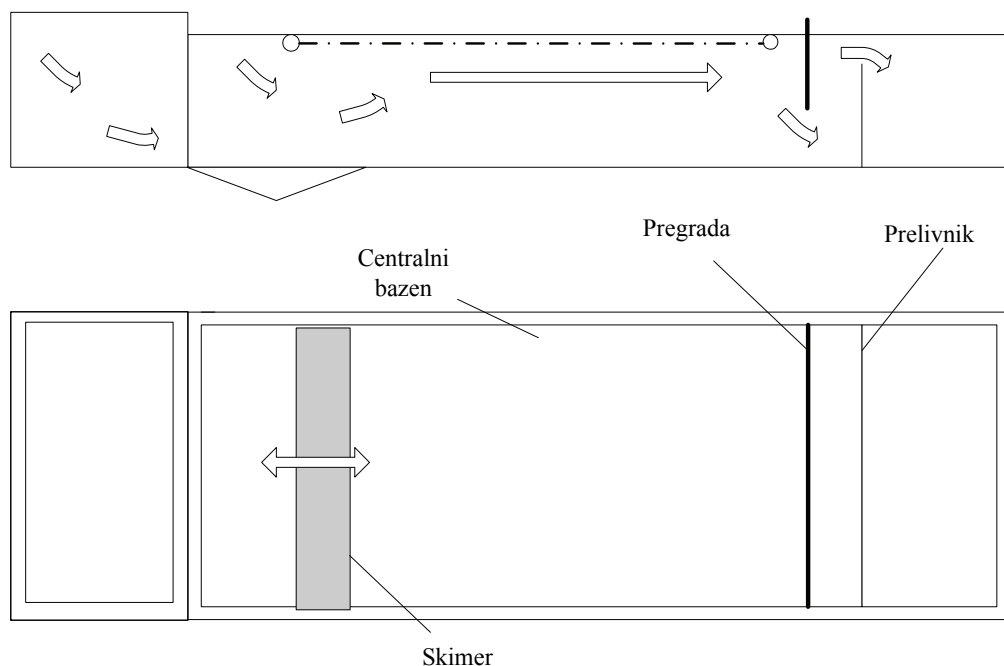
Procenjeno je da je sloj ulja na površini separatora manji od 1 cm.

Metode procene emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja

Direktna merenja gasovitih emisija iz difuznih izvora su komplikovana i skupa. Iz tog razloga, preporuka je da se koriste metode procene. Najčešće metode za procenu mogu se podeliti u dve osnovne grupe: emisioni faktori i softverski modeli.

Emisioni faktori predstavljaju brojeve koji se mogu umnožiti sa stepenom aktivnosti ili fabričkim podacima (proizvodnja, količina otpadne vode) s ciljem procenivanja emisija iz postrojenja [19]. Emisioni faktori se koriste pod pretpostavkom da sve jedinice slične industrijske linije imaju bliske emisione šeme.

U literaturi se mogu pronaći različite vrednosti emisionih faktora za emisije VOC iz sistema za primarni tretman otpadnih voda. Prema EMEP/EEA Priručniku za procenu VOC preporučeni su faktori Evropskog udruženja naftne industrije za zaštitu životne sredine, zdravlje i bezbednost na radu (eng. *European Oil Company Organisation for Environment, Health and Safety* – u daljem tekstu CONCAWE) predstavljeni u priručniku o metodama procene gasovitih emisija u vazduh rafine-



Slika 1. API separator.
Figure 1. API separator.

rijskih postrojenja za potrebe E-PRTR registra [20,21]. Važno je napomenuti da primenom metoda preporučenih u ovom priručniku nije moguće izračunati emisije pojedinačnih supstanci, kao što su benzen i toluen. Prema CONCAWE priručniku, procena VOC emisija iz uljevoda separatora može se izvršiti primenom jedne od dve preporučene metode. Prva metoda zasniva se na primeni jednačine (1):

$$E = 1 \times 10^{-4} DV(5,74T_{AMB} - 5,15T_{DP} + 38,6T_{WW} + 33,6)t \quad (1)$$

gde je E – emitovana masa ugljovodonika (kg); D – gustina lako isparljivih ugljovodonika u tečnom stanju (kg/m^3), ukoliko je ona nepoznata, koristiti vrednost $660 \text{ kg}/\text{m}^3$; V – protok ugljovodonika koji ulaze u separator (m^3/h), računa se prema podacima o protoku otpadne vode i koncentraciji ugljovodonika u njoj; T_{AMB} – ambijentalna temperatura vode ($^{\circ}\text{C}$); T_{DP} – 10% tačka destilacije ($^{\circ}\text{C}$), ukoliko je nepoznato računa se $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$; T_{WW} – temperatura otpadne vode ($^{\circ}\text{C}$); t – period emisije koji se meri u satima (h) (za e-PRTR godišnje izveštaje: 8760).

Tabela 1. Reprezentativni kvalitet otpadne vode na ulazu u API separator

Table 1. API separator influent wastewater representative parameters

pH	Uljne materije mg/l	BTEX mg/l	Benzen mg/l	Toluen mg/l
14,4	500	50	30	10

Drugi preporučeni metod je primena jednačine (2) koja predstavlja predstavlja jednostavni algoritam za

grubu procenu VOC emisija. Ova metoda se zasniva na primeni emisionog faktora iz US EPA (eng. *US Environmental Protection Agency*) dokumenta broj 450/3-85-001a. Kanadsko udruženje naftne industrije CPPI (eng. *Canadian Petroleum Products Institute*) takođe preporučuje primenu ovog emisionog faktora. Njihova merenja obavljena na dva nepokrivena API separatora pokazala su dobro slaganje sa vrednostima dobijenom primenom ovog emisionog faktora [22].

$$E = EFV_{\text{otpadne vode}} \quad (2)$$

gde je EF – emisioni faktor, za nepokrivene API separatore $0,111 \text{ kg}/\text{m}^3$ otpadne vode, $V_{\text{otpadne vode}}$ – zapremina otpadne vode u m^3 .

US EPA Protokol za procenu emisija naftne industrije sastoji se iz metoda koje su podeljene u tri nivoa prema svojoj detaljnosti [23]. Nivo I je najdetaljniji, a nivo III najjednostavniji metod. Za procenu VOC emisija iz postrojenja za tretman otpadnih voda Nivoa I potrebna su direktna merenja, što nije predmet ovog rada. Procene Nivoa II obuhvataju primenu metoda zasnovanog na odgovarajućim jednačinama prenosa mase. Na sajtu US EPA može se preuzeti besplatna tabela (u Excel formatu) u koju je potrebno uneti samo tehničke podatke o postrojenju i meteorološke podatke [24]. Procene Nivoa III zasnivaju se na primenama odgovarajućih tabelarnih podataka na osnovu podataka o kapacitetima postrojenja u kojima se generišu otpadne vode. Za razliku od metoda koje preporučuje Evropska agencija za zaštitu životne sredine, metode ovog US EPA Protokola omogućavaju i izračunavanje emisija pojedinač-

nih konstituenata otpadne vode, kao što su benzen, toluen i sl.

Međunarodni standard AP-42 se veoma često koristi prilikom izračunavanja različitih emisija naftne industrije. Međutim, emisioni faktori za procenu emisija iz API separatora bazirani su na zastareloj studiji koja je urađena u Los Angelesu 1958. godine. Iz tog razloga primena ovih faktora ne preporučuje se za procenu emisija iz API separatora [22].

Kao što je napred pomenuto, procene gasovitih emisija mogu se vršiti i primenom odgovarajućih softvera. U najbolje dostupne tehnike za izračunavanje emisija iz postrojenja za tretman otpadne vode spadaju i softveri Water9 i/ili Toxchem+ [25]. Ovi softveri izračunavaju emisije za svaki pojedinačni konstituent otpadne vode. Nedostatak primene ovih softvera je što ne postoji mogućnost direktnog proračuna ukupnih VOC-ova.

Water9 je softverski alat za modelovanje gasovitih emisija iz tretmana otpadnih voda, koji je razvila US EPA [26]. Procena emisija vrši se na osnovu odgovarajućih analitičkih izraza za emisije komponenata otpadnih voda. Baza podataka ovog softvera sadrži kompletne podatke i proračune fizičkih parametara mnogih organskih jedinjenja. Ulazni podaci neophodni za procenu emisija su: kapacitet postrojenja, sadržaj ukupnih rastvorenih materija, ukupnih suspenovanih materija i sadržaj VOC-ova. Takođe, potrebno je uneti i podatke o brzini vetra, temperaturi vazduha i tehničke karakteristike uređaja. Procena vrednosti emisija postrojenja za tretman otpadnih voda zasniva se na karakteristikama svakog identifikovanog jedinjenja i njegovoj koncentraciji u otpadnoj vodi. Zbog toga je neophodno identifikovati jedinjenja i odrediti njihove ulazne koncentracije. Ovaj softver ima mogućnost da koristi podatke o jedinjenjima dobijenim direktnim merenjem na postrojenju, ali i da samostalno proceni pojedine vrednosti koje nedostaju. Ukupna procenjena emisija u vazduhu iz otpadne vode predstavlja zbir procenjenih emisija za svako procenjeno jedinjenje. Računski softver se oslanja na proračune vezane za koeficijent prolaza mase u modelu sa dva otpora uzimajući u obzir sve osobenosti lokacije, geometrije uređaja i hemijskih i fizičkih parametara otpadne vode. Prilikom proračuna softver API separator geometrijski deli na 3 dela uzimajući u obzir otpore prenosu mase u tečnoj i gasnoj fazi i na osnovu simulacije saopštava zbirne efekte emisije iz celog uređaja.

Toxchem+ je softverski alat koji se koristi za projektovanje sistema tretmana otpadnih voda i predstavlja jedan od najlakših i najpouzdaniji modela za proračun materijalnih bilansa u okviru ovih sistema [27]. Prilikom proračuna u obzir se uzimaju pretpostavke da su tokovi otpadne vode potpuno izmešani i da su postignuti stacionarnog uslovi.

Mogućnosti softvera obuhvataju procene udela prilikom biodegradacije, emisije organskih supstanci u atmosferu, adsorbovanje na biomaterijalima i procenu kvaliteta ispuštene otpadne vode u prirodni recipijent. Ovaj softver sadrži bazu od oko 270 najčešće prisutnih organskih i neogrskih supstanci u otpadnoj vodi. Baza softvera uključuje podatke o naponu pare komponenta, Henrijevim konstantama, sorpcionim parametrima i podatke vezane za kinetiku biodegradacije. Takođe, softver sadrži brojne module jedinica za primarni i sekundarni tretman kao i druge jedinice za tretman otpadne vode. Procenjuje se da je ovaj softver jedan od pouzdanijih za procenu i izveštavanje o emisijama u vazduhu, kao i za praćenje pojedinačnih zagađivača prilikom sakupljanja i tretmana otpadnih voda. U radu je korišćena demo verzija.

REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju dati su rezultati dobijeni proračunima emisija korišćenjem emisionih faktora i softverskih simulacija. U tabeli 2 prikazani su rezultati izračunavanja emisija VOC iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda na osnovu emisionih faktora. Kao što je ranije napomenuto, primenom softverskih modela nije moguće dobiti ukupne emisije VOC, već se dobijaju podaci za svaku pojedinačnu supstancu.

Tabela 2. Procena emisija VOC iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda
Table 2. VOC emissions from primary wastewater treatment estimation

Parametar	Metoda		
	US EPA, Nivo III	CONCAWE	
		Jed. (1)	Jed. (2)
Emisija, t/god	4556	41,2	222

Vrednosti emisija VOC-ova dobijenih proračunom na osnovu emisionih faktora kreću se u veoma širokom rasponu. Najviše vrednosti se dobijaju primenom najdetaljnijeg proračuna tj. EPA metoda Nivoa III.

U tabelama 3 i 4 prikazani su rezultati izračunavanja emisija benzena i toluena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda na osnovu emisionih faktora i softverskih simulacija.

Tabela 3. Procena emisija benzena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda
Table 3. Benzene emissions from primary wastewater treatment estimation

Parametar	Metoda		
	US EPA, Nivo II	Water9	Toxchem
Emisija, g/s	1,92	0,966	0,078
Emisija, t/god	60,6	30,4	5,5

Na osnovu podataka prikazanih u tabelama 3 i 4 može se zaključiti da se najviše vrednosti emisija dobijaju primenom US EPA metoda, a najmanje vrednosti primenom Toxchem+. U interesu privrednih subjekata je da za procenu emisija koriste softverske modele. Njihova primena je komplikovanija u odnosu na primenu emisionih faktora, ali se upotrebom detaljnijih podataka dobijaju realnije, a u isto vreme i niže vrednosti emisija zagađujućih materija.

Tabela 4. Procena emisija toluena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda

Table 4. Toluene emissions from primary wastewater treatment estimation

Parametar	Metoda		
	US EPA, Nivo II	Water9	Toxchem
Emisija, g/s	0,64	0,156	0,0222
Emisija, t/god	20,2	4,92	0,68

S obzirom na to da vrednosti emisija benzena i toluena značajno variraju u zavisnosti od primenjene metode izvršena je analiza osetljivosti. Ispitivan je uticaj protoka i temperature otpadne vode, sadržaj ulja i koncentracija benzena i toluena u otpadnoj vodi. Rezultati su prikazani na slikama 2–6.

Sa porastom protoka otpadne vode raste i odstupanje proračunatih emisija. Dobro slaganje vrednosti emisija dobijaju se samo za slučajeve niskih vrednosti protoka. Takođe, zapaža se da je zavisnost emisija od protoka linearna samo u slučaju US EPA metoda. U slučaju softverskih modela ova zavisnost nije linearna.

Sadržaj ulja u otpadnoj vodi naftno-petrohemijskih postrojenja može da varira u širokom rasponu. Rezultati pokazuju da je sadržaj ulja značajna promenljiva samo u slučaju softvera WATER9 (slika 3). Promena emisija benzena sa sadržajem ulja je zanemarljiva, ukoliko se proračun vrši primenom US EPA metoda ili Toxchem+.

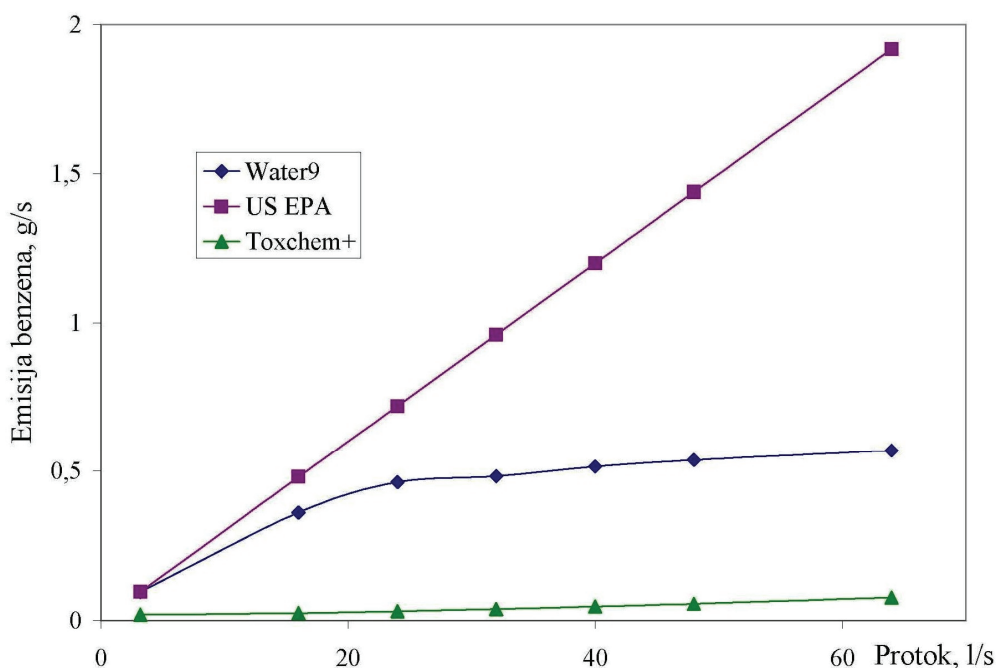
US EPA metod ne uzima u obzir temperaturu vode, te su stoga na slici 4 prikazani samo rezultati za WATER9 i Toxchem+. Sa porastom temperature rastu i emisije benzena. Taj rast je mnogo značajniji za WATER9 u odnosu na Toxchem+. Još jedan uočljiv trend je da se vrednosti emisija benzena primenom ova dva softverska modela približavaju jedan drugom pri nižim vrednostima temperature vode.

Zavisnost emisija benzena i toluena u odnosu na početnu koncentraciju istih u otpadnoj vodi je linearna. I u ovim slučajevima, najbrži rast uočava se u slučaju primene US EPA modela.

ZAKLJUČAK

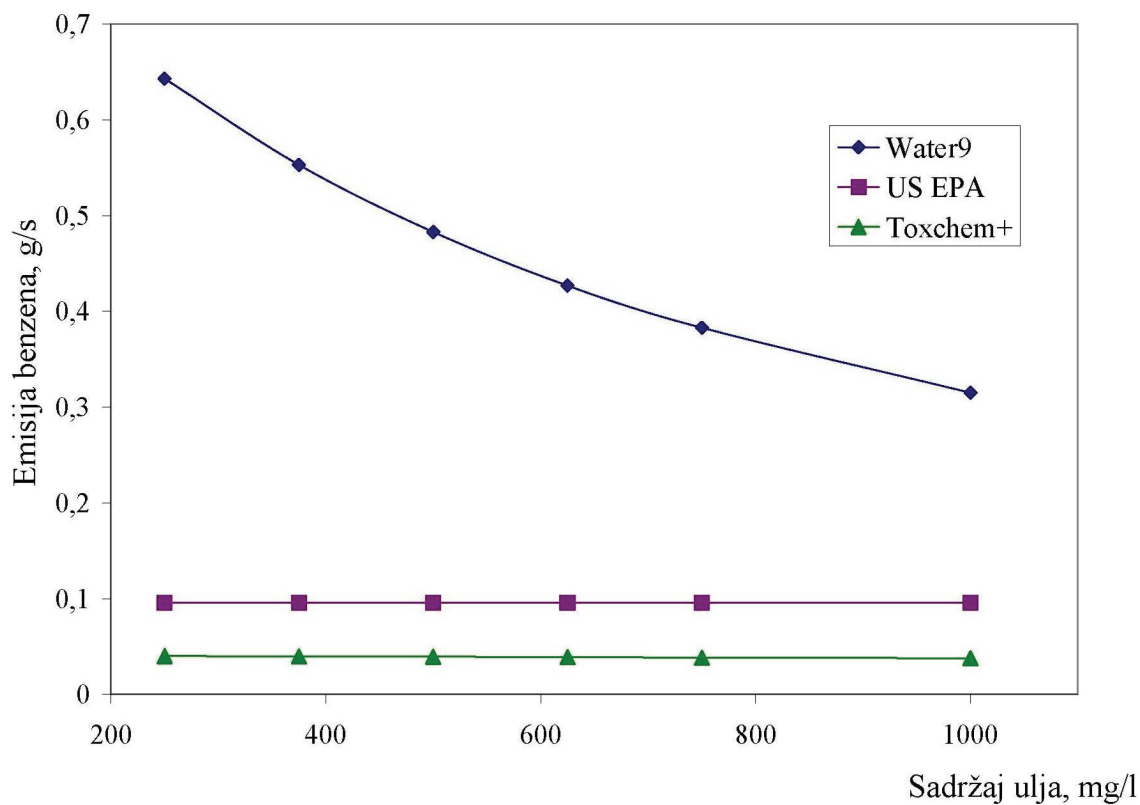
API separatori su značajni izvori gasovitih emisija VOC-ova u sistemu tretmana otpadnih voda rafinerije. Direktno merenje emisija iz API separatora je komplikovan i skup proces. Zbog toga, inženjeri pribegavaju približnom izračunavanju emisija korišćenjem emisionih faktora, ili koriste različite softverske alate. Emisije VOC-ova zavise od nekoliko faktora koji su obuhvaćeni analizom osetljivosti.

Na osnovu rezultata ovog rada mogu se izvesti sledeći zaključci:



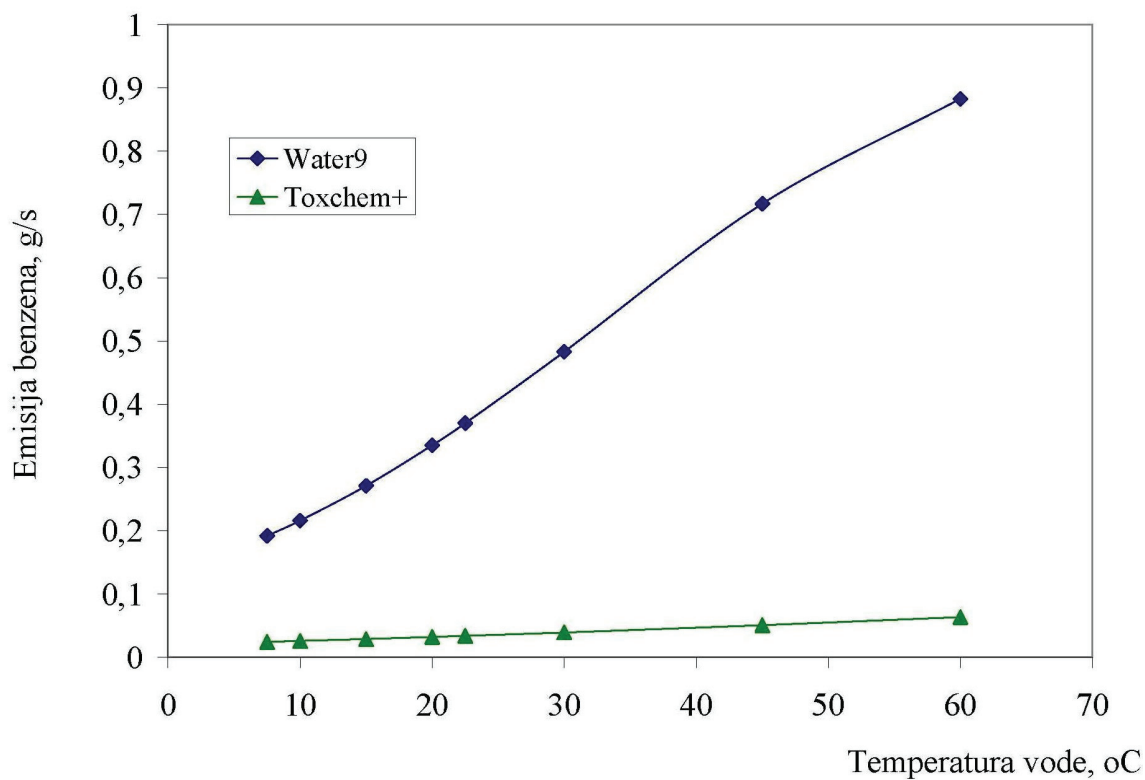
Slika 2. Zavisnost emisija benzena od protoka otpadne vode.

Figure 2. Dependence of benzene emissions on wastewater flow.



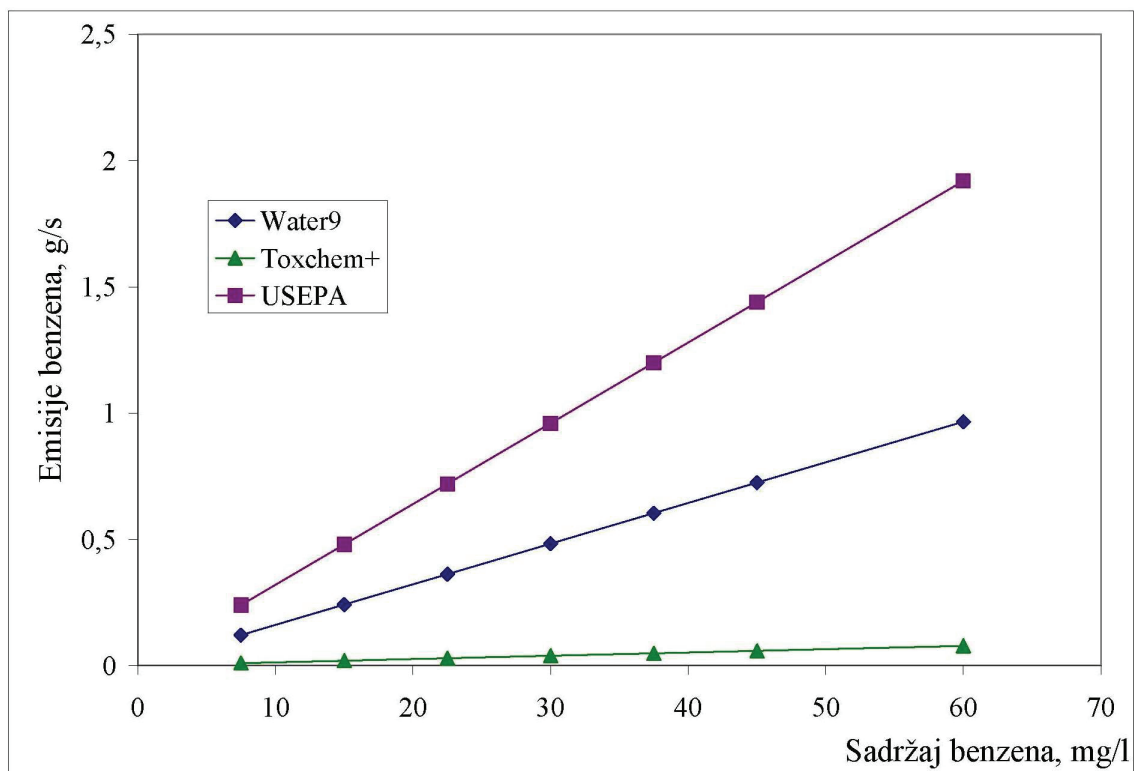
Slika 3. Zavisnost emisija benzena od sadržaja ulja u otpadnoj vodi.

Figure 3. Dependence of benzene emissions on wastewater oil content.

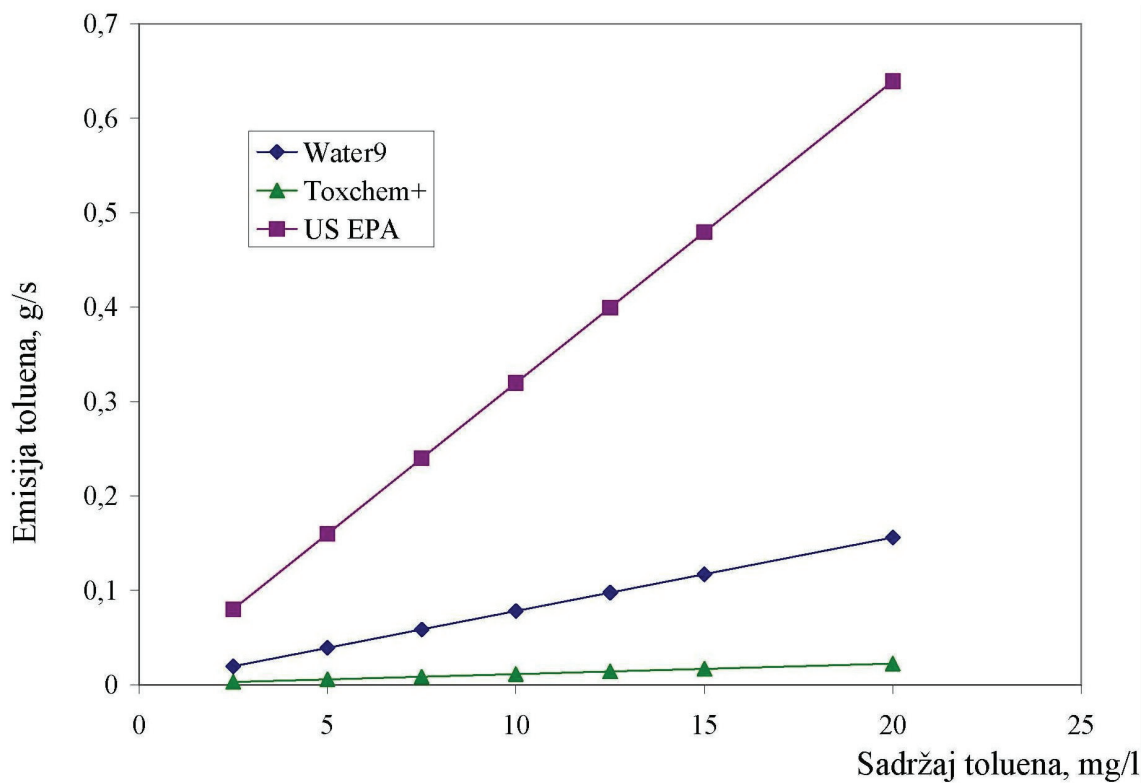


Slika 4. Zavisnost emisija benzena od temperature otpadne vode.

Figure 4. Dependence of benzene emissions on wastewater temperature.



Slika 5. Zavisnost emisija benzena od početne koncentracije benzena u otpadnoj vodi.
Figure 5. Dependence of benzene emissions on benzene concentration in the effluent.



Slika 6. Zavisnost emisija toluena od početne koncentracije toluena u otpadnoj vodi.
Figure 6. Dependence of toluene emissions on toluene concentration in the effluent.

a. Primenom različitih emisionih faktora izračunate su ukupne emisije VOC iz API separatora. Izračunate emisije VOC kreću se u rasponu od 40 do 4500 tona godišnje.

b. Proračun emisija benzena i toluena izvršen je primenom tri metode: US EPA emisionih faktora, softvera WATER9 i Toxchem+. Primenom US EPA emisionih faktora dobijaju se najviše vrednosti emisija, a primenom Toxchem+ najniže.

Analiza osetljivosti procena obuhvatila je sledeće parametre: protok, temperatura, sadržaj ulja i koncentracija benzena i toluena u otpadnoj vodi.

a. U svim slučajevima, US EPA metod pokazuje linearnu zavisnost u odnosu na ispitivane parametre.

b. Proračunate vrednosti emisija za sve tri metode, bliske su samo pri malim protocima. Najveće emisije dobijaju se primenom US EPA metode, a najmanje primenom Toxchem+.

c. Na rezultate emisija dobijene primenom Toxchem+ i US EPA metode ne utiče sadržaj ulja u otpadnoj vodi. Rezultati dobijeni primenom WATER9 pokazuju da sa porastom sadržaja ulja, opadaju emisije benzena. Ovo se može objasniti i porastom debljine sloja ulja koja otežava isparavanje benzena.

d. US EPA metod ne uzima u obzir temperaturu otpadne vode. Toxchem+ je pokazao malu osetljivost prema promeni temperature.

e. I najniže vrednosti procene potvrđuju da su emisije iz pomenutih izvora značajne i da privredni subjekti koji vrše primaran tretman otpadni voda imaju obavezu izveštavanja za emisije VOC-ova.

f. Uticaj ulaznih koncentracija benzena i toluena na emisije istih je linearan. Najviše vrednosti se dobijaju primenom US EPA metoda, a najmanje primenom Toxchem+.

Primenom različitih metoda dobijaju se rezultati koji se mogu značajno razlikovati. U ovom trenutku, na osnovu podataka dostupnih u literaturi, ne može se reći da bilo koja od metoda pomenutih u ovom radu nije valjana. Pa ipak, široki raspon dobijenih rezultata ukazuje da su pomenute metode nedovoljno prilagođene uslovima koji su karakteristični npr. za Srbiju. U budućnosti će doći do širenja primene principa „zagađivač plaća“ i na VOC-ove u sredinama koje po ovom pitanju zaostaju. Može se očekivati da će privredni subjekti prijavljivati količine emitovanih VOC prema metodi koja daje najniže rezultate i na taj način izbegavati plaćanje punog iznosa za zagađenje koje prouzrokuju.

Rezultati rada ukazuju na potrebu hitnog pokretanja inicijative za izradu projekta s ciljem definisanja nacionalnih emisionih faktora za VOC-ove. Napominje se da se nacionalni emisioni faktori već se razvijaju za emisije CO₂ za ložišta snage veće od 50 MW [28]. Pri tome valja imati na umu da VOC-ovi imaju veće negativno dejstvo na ljude i životnu sredinu u odnosu na produkte sago-

revanja fosilnih goriva. Na sličan način, valja razmisliti o širem programu određivanja drugih ovde nepomenutih nacionalnih emisionih faktora zagađujućih materija nivou Republike Srbije, koji bi u obzir uzeli sve specifičnosti stanja opreme, lokacije i sl. Od definisanja nacionalnih emisionih faktora koristi bi imali svi: privredni subjekti, država i stanovništvo.

Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu TR 34009 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] D. Ugrinov, A. Stojanov, Merenje zagađenja vazduha benzenom u gradu Pančevu, Hem. Ind. **65** (2011) 211–217.
- [2] A. Jovanović, M. Stijepović, M. Jovanović, Analiza gubitaka isparavanja naftnih derivata na primeru auto pretakališta, Hem. Ind. **60** (2006) 239–244.
- [3] J. Jovanovic, M. Jovanovic, A. Jovanovic, V. Marinovic, Introduction of cleaner production in the tank farm of the Pancevo Oil Refinery, Serbia, J. Clean. Prod. **18** (2010) 791–798.
- [4] B.-Z. Wu, T.-Z. Feng, U. Sree, K.-H. Chiu, J.-G. Lo, Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park, Anal. Chim. Acta **576** (2006) 100–111.
- [5] US EPA, Locating and Estimating Air Toxic Emissions from Sources of Benzene – part 2, EPA Document Number 454/R-98-011, http://www.epa.gov/ttnchie1/le/benzene_pt2.pdf (januar 2012).
- [6] European Commission, Reference Document on Best Available Techniques for Mineral oil Refineries, February 2003.
- [7] W.-H. Cheng, S.-K. Hsu, M.-S. Chou, Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control, J. Environ. Manage. **88** (2008) 1485–1494.
- [8] T.-Y. Lin, U. Sree, S.-H. Tseng, K. H. Chiu, C.-H. Wu, J.-G. Lo, Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, Atmos. Environ. **38** (2004) 4111–4122.
- [9] Zakon o zaštiti životne sredine („Sl. glasnik RS“, br. 135/04 i 36/09).
- [10] Uredba o vrstama zagađivanja, kriterijumima za obračun naknade za zagađivanje životne sredine i obveznicima, visini i načinu obračunavanja i plaćanja naknade („Sl. glasnik RS“, br. 113/05, 6/07, 8/10 i 102/10).
- [11] Pravilnik o utvrđivanju usklađenih iznosa naknade za zagađivanje životne sredine („Sl. glasnik RS“, br. 7/2011).
- [12] The Swiss Federal Council, Ordinance on the Incentive Tax on Volatile Organic Compounds, <http://www.admin.ch/ch/e/rs/8/814.018.en.pdf> (februar 2012).
- [13] T. Sterner, Policy Instruments for Environmental and Natural Resource Management, Resources for the Future, Washington DC, 2003, pp. 288–290.

- [14] M. Savić, N. Redžić, J. Jovanović, M., Obezbeđenje kvaliteta podataka o emisijama zagađujućih materija u vazduh iz energetskih postrojenja u Republici Srbiji, *Hem. Ind.* **66** (2012) 95–106.
- [15] Regulation (EC) No 166/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC. *Official Journal L* 033, 04/02/2006 P. 0001–0017.
- [16] European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) (<http://prtr.ec.europa.eu/>)
- [17] Pravilnik o metodologiji za izradu nacionalnog i lokalnog registra izvora zagađivanja, kao i metodologiji za vrste, načine i rokove prikupljanja podataka, ("Sl. glasnik RS", br. 91/2010).
- [18] E. Atasoy, T. Dogeroglu, S. Kara, The estimation of NMVOC emissions from an urban-scale wastewater treatment plant, *Water Res.* **38** (2004) 3265–3274.
- [19] Y. Sunwoo, Y. Jung Kim, J. Young Yoo, VOCs Emissions and Reduction Possibility in Solvent Utilization – A Case Study, 2008 (<http://www.epa.gov/ttnchie1/conference/ei16/session5/sunwoo.pdf>)
- [20] EMEP/EEA, 2009. EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook, 2009 Version, Task Force for Emission Inventories and Projections (TFEIP) (<http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>).
- [21] Air pollutant emission methods for refineries – PRTR, Concaawe report 1/09, 2009.
- [22] Canadian petroleum products institute's (CPPI), Code of practice for developing an emission inventory for refineries and terminals, 2005.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency, Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries, Version 2.1.1, Final ICR Version – Corrected, May 2011.
- [24] Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries, <http://www.epa.gov/ttn/chie/efpac/protocol/index.html> (februar 2012)
- [25] Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Sustainability Production and Consumption Unit, European IPPC Bureau, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of mineral oil and gas, Draft 2 (March 2012).
- [26] Emission Factor and Emission Estimation Tools, <http://www.epa.gov/ttn/chie/efpac/esttools.html> (novembar 2011).
- [27] Hydromantis, Environmental Software Solution, <http://www.hydromantis.com/TOXCHEM.html> (novembar 2011).
- [28] P. Stefanović, Z. Marković, V. Bakić, D. Cvetinović, N. Živković, V. Spasojević, Emisioni faktori lignita Kolubarskog basena, *Termotehnika* **37** (2011) 241–251.

SUMMARY

VOC EMISSION FROM OIL REFINERY AND PETROCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT ESTIMATION

Marina A. Mihajlović¹, Dimitrije Ž. Stevanović¹, Jovan M. Jovanović¹, Mića B. Jovanović^{1,2}

¹University of Belgrade, Innovation Center Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

As a consequence of environmental legislation improvement in Serbia for industrial producers, especially future holders of Integrated Pollution Prevention Control (IPPC) license, it is necessary to report annually on emissions of pollutants emitted into the environment and pay certain environmental fees. Wastewater treatment plants can be significant sources of volatile organic compounds (VOCs) diffuse emissions, which are difficult to measure directly. Reporting obligations may also expand to benzene and other VOCs in the near future. This paper deals with gaseous emissions calculations from an API separator, based on emission factors and adequate software applications. The analyses results show that the estimated emission values are significantly different, depending on the applied method. VOC emissions have been estimated using US EPA and CONCAWE emissions factors. Calculated emissions range from 40 to 4500 tons/year for oil refinery WWTP of 2,000,000 m³/year. The calculations of benzene and toluene emissions have been performed using three methods: U.S. EPA emission factors, and WATER9 and Toxchem+ software. The calculated benzene and toluene emissions range from 5.5–60 and 0.7–20 tons/year, respectively. U.S. EPA emission factors give the highest values and Toxchem+ the lowest estimation values. Sensitivity analysis of obtained results included the following parameters: flow, temperature, oil content and the concentration of benzene and toluene in the effluent. The wide range of results indicates the need for their official interpretation for the conditions that are typical for Serbia if, in the future, the "polluter pays" principle should be applied to VOC and benzene emissions. The proposal is that adequate national emission factors should be established.

Keywords: VOC • Benzene • Emission factors • Software simulation • API Separator