

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKUTET

Marina A. Mihajlović

**SMANJENJE EMISIJA  
LAKOISPARLJIVIH ORGANSKIH  
JEDINJENJA U INDUSTRIJI PRERADE  
NAFTE PRIMENOM ČISTIJE  
PROIZVODNJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marina A. Mihajlović

**REDUCTION OF VOLATILE ORGANIC  
COMPOUNDS EMISSIONS IN CRUDE  
OIL INDUSTRY BY CLEANER  
PRODUCTION PRINCIPLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

## Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

---

Prof. dr Mića Jovanović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

---

Prof. dr Slobodan Petrović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Prof. dr Radmilo Pešić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Želela bih da se zahvalim svima koji su doprineli nastajanju ove doktorske disertacije.*

*Svoju najdublju zahvalnost želim da izrazim prof. dr Mići Jovanoviću, mom mentoru, na iskrenoj podršci. Svojim komentarima, sugestijama i savetima značajno je doprineo razradi i realizaciji ideja uobličenih u ovoj disertaciji.*

*Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Slobodanu Petroviću i prof. dr Radmilu Pešiću na stručnoj pomoći i korisnim savetima.*

*Želim da se zahvalim i kolegama Ani, Milici i Dimitriju.*

*Posebnu zahvalnost želim da izrazim kolegama iz NIS-a, na stručnim savetima i pomoći koju su mi pružili u prikupljanju podataka neophodnih za izradu ove disertacije.*

*I jedno veliko hvala mojoj porodici i prijateljima. Posebno hvala mom suprugu, na bezuslovnoj ljubavi i strpljenju. I mojoj mami, koja mi je uvek bila bezrezervna podrška.*

*Marina*

## Podaci o doktorskoj disertaciji

### Naslov doktorske disertacije:

Smanjenje emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja u industriji prerade nafte primenom čistije proizvodnje

### Rezime:

Industrija prerade nafte predstavlja jedan od najznačajnijih izvora lakoisparljivih organskih jedinjenja VOC (eng. *Volatile Organic Compounds*) u industrijskom sektoru. Cilj ovog naučnog istraživanja je postavljanje osnova u tehnološkom projektovanju kojima se postiže smanjenje emisija VOC kroz definisanje proaktivne strategije kao važnog činioca čistije proizvodnje. Ova doktorska disertacija ispituje mogućnosti smanjenja difuznih VOC emisija i predlaže mere za njihovo smanjivanje.

Štetne uticaje, koji su rezultat tehnoloških procesa u rafinerijama nafte, neophodno je najpre valjano kvantifikovati i zatim ublažiti primenom tehnika čistije proizvodnje. Metodom analize osetljivosti ispitan je uticaj kritičnih parametara na kvantitet VOC emisija. Naučna metoda studije slučaja korišćena je za a) utvrđivanje kvantiteta i trenda kretanja gasovitih VOC emisija i b) radi utvrđivanja potrebe za definisanjem novih pristupa u ovoj oblasti. Studije slučaja, koje ispituju problem i njegovo rešenje u kontekstu realnog industrijskog okruženja, obuhvatile su procese manipulacije naftnim derivatima i njihov transport. Na osnovu rezultata studija slučaja predložene su metode za proaktivno delovanje u cilju smanjenja VOC emisija.

Emisije iz skladišnih rezervoara sirove nafte iznose oko 0,5 kg/t za rezervoare sa fiksnim krovom, a  $10^{-3}$  kg/t za rezervoare sa plutajućim krovom. Emisije dizela i mazuta su zanemarljivo male i iznose do  $10^{-3}$  kg/t. Najmanje emisije isparljivih naftnih derivata javljaju se u slučaju rezervoara sa kupolastim krovom (oko 0,004 kg/t), a najviše u slučaju rezervoara sa fiksnim krovom (do 2,07 kg/t). Studija slučaja transporta nafte i naftnih derivata na reci Dunav u Republici Srbiji pokazala je porast emisija koje nastaju u toku pretakanja i plovidbe cca 22 puta u periodu 2006-2010. godina.

Analizom dobijenih rezultata procenjeno je da se upotrebom sistema za prikupljanje gasne faze, VOC emisije mogu smanjiti tri puta.

Kvalitativna analiza koja je izvršena sa ciljem obezbeđenja kvaliteta (eng. *Quality Assurance*) u Nacionalnom registru izvora zagađivanja pokazuje da se primenom različitih metoda procene dobijaju rezultati koji se mogu značajno razlikovati, a dostupne metode su nedovoljno prilagođene uslovima koji su karakteristični za Srbiju. 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 ukazuju na potrebu hitnog pokretanja inicijative za izradu projekta s ciljem definisanja nacionalnih emisionih faktora za VOC-ove.

Jedan od rezultata disertacije - određivanje potencijalnog uticaja na životnu sredinu rafinerijskih postrojenja – realizovano je primenom algoritma za redukciju otpada WAR (eng. *Waste Reduction Algorithm*), a rezultati predstavljaju osnovu i u budućim ocenama životnog ciklusa proizvoda, u delu vezanom za procese proizvodnje.

Potencijalna unapređenja politike u oblasti VOC emisija mogu se ostvariti primenom sledećih preporuka: 1. Uključivanje transportnog sektora u odgovarajuće referentne dokumente najbolje dostupnih tehnika (eng. *The Best Available Techniques (BAT) reference documents-BREF*); 2. Uvođenje obaveze podnošenja izveštaja nadležnim institucijama o VOC emisijama koje nastaju kao posledica transporta nafte i naftnih derivata baržama; i 3. Uvođenje takse za zagađenje za sve barže koje nemaju instalirane sisteme za prikupljanje gasovite faze (eng. *Vapour Collection Systems – VCS*).

**Ključne reči:** lakoisparljiva organska jedinjenja, VOC emisije, rafinerija, čistija proizvodnja

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemijsko inženjerstvo

**UDK broj:** 621.43.068.7:62-631

## Information about Doctoral Dissertation

**Title:** Reduction of volatile organic compounds emissions in crude oil industry by cleaner production principles

**Abstract:**

Crude oil and its derivatives are a significant source of VOC, *i.e.*, volatile organic compounds. A goal of this research is to set a base for VOC emission reduction through engineering design and proactive actions as a cleaner production strategy. This doctoral dissertation analyses a possibilities of reducing diffuse VOC emissions and propose appropriate measures for it.

Oil refinery VOC emissions need to be first quantified and then reduced by application of cleaner production principles. Influences of a particular parameter on obtained results are determined by the sensitivity analyses method. A case study as scientific method was used in order to: a) quantify and determine the gaseous VOC emissions trends and b) prepare the ground for a policy change in this area. Conducted case studies covered crude oil derivatives manipulation processes (loading, wastewater treatment) and transport. Based on the results, proactive VOC emissions reduction measures are proposed.

Diffuse emissions from crude oil fixed roof storage tank losses are *cca.* 0.5 kg per tone of crude oil. For floating roof, crude oil losses are  $10^{-3}$  kg/t. Fuel oil (diesel fuel and heating oil) have the smallest evaporation losses, which are in order of magnitude  $10^{-3}$  kg/tone. Liquids with higher Reid Vapour Pressure have very high evaporative losses for tanks with fixed roof, up to 2.07 kg/tone. A case study of petrochemicals river barge transportation on the Danube River in Serbia showed that evaporative losses have increased *cca.* 22 times in period 2006-2010 and, that vapour collection system can reduce VOC emissions by up to 3 times.

A qualitative analyses aimed to improve quality assurance of the Serbian E-PRTR register (The European Pollutant Release and Transfer Register) showed that the estimated gaseous emission values are significantly different, depending on the applied calculation method. Available methods are not sufficiently adapted to the conditions that are typical for Serbia. It can be expected that some companies are going to report quantities of VOC emissions calculated by the method that gives the lowest results and thus avoid paying the full amount for the pollution they cause. The results point out the urgent need to launch an initiative aiming to define national VOC emission factors.

The potential environmental impact of refinery facility is determined by using Waste Reduction Algorithm (WAR). Also, obtained results are a base for life cycle assessment – LCA.

Three policy innovations may be considered as potential improvements: 1. The appropriate BAT reference document (BREF) should include the transport sector; 2. Mandatory reporting of VOC emitted during barge transport of crude oil and crude oil derivatives; and 3) A pollution charge should be introduced on all barges without Vapour Collection Systems –VCS installed “onboard”.

**Key words:** Volatile Organic Compound, VOC emission, Refinery, Cleaner Production

**Scientific Field:** Technological Engineering

**Major Scientific Field:** Chemical Engineering

**UDC:** 621.43.068.7:62-631



# Sadržaj

Strana

<b>1</b>	<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO.....</b>	<b>9</b>
2.1	DEFINICIJE LAKOISPARLJIVIH ORGANSKIH JEDINJENJA I MEHANIZAM STVARANJA OZONA .....	9
2.2	KVANTIFIKACIJA DIFUZNIH EMISIJA.....	10
2.2.1	<i>Skladištenje.....</i>	<i>11</i>
2.2.2	<i>Pretakanje i transport.....</i>	<i>16</i>
2.2.3	<i>Prečišćavanje otpadnih voda.....</i>	<i>20</i>
2.3	ALGORITAM ZA REDUKCIJU OTPADA.....	27
2.4	NAJBOLJE DOSTUPNE TEHNIKE I ČISTIJA PROIZVODNJA .....	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIJA.....</b>	<b>31</b>
3.1	POLAZNE HIPOTEZE I CILJEVI ISTRAŽIVANJA .....	31
3.2	SKLADIŠTENJE .....	33
3.3	PRETAKANJE I TRANSPORT.....	35
3.4	PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA.....	38
3.5	ODREĐIVANJE POTENCIJALNOG UTICAJA RAFINERIJSKIH POSTROJNJA NA ŽIVOTNU SREDINU .....	39
3.6	OBEZBEĐENJE KVALITETA PODATAKA O EMISIJAMA ZAGAĐUJUĆIH MATERIJU U NACIONALNOM REGISTRU IZVORA ZAGAĐIVANJA .....	46
<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>51</b>
4.1	KVANTIFIKACIJA EMISIJA LAKOISPARLJIVIH ORGANSKIH JEDINJENJA IZ RAFINERIJSKIH POSTUPAKA MANIPULACIJE I TRANSPORTA BARŽAMA.....	51
4.1.1	<i>Skladištenje.....</i>	<i>51</i>
4.1.2	<i>Transport baržama.....</i>	<i>57</i>
4.1.3	<i>Primarni tretman otpadnih voda rafinerijskih i petrohemijskih postrojenja.....</i>	<i>61</i>
4.2	PRIMENA ALGORITMA ZA REDUKOVANJE OTPADA U ANALIZI UTICAJA NA ŽIVOTNU SREDINU: PRIMER PROIZVODNJE BITUMENA .....	66
4.3	PRIMENA PRINCIPA ČISTIJE PROIZVODNJE I NAJBOLJE DOSTUPNIH TEHNIKA SA CILJEM SMANJENJA EMISIJA LAKOISPARLJIVIH ORGANSKIH JEDINJENJA U INDUSTRIJI PRERADE NAFTE .....	70
4.4	OBEZBEĐENJE KVALITETA PODATAKA O EMISIJAMA ZAGAĐUJUĆIH MATERIJU U VAZDUH.....	75
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>92</b>
<b>7</b>	<b>PRILOZI .....</b>	<b>107</b>

# 1 UVOD

Lakoisparljiva organska jedinjenja – u daljem tekstu VOC (eng. *Volatile Organic Compounds*) predstavljaju grupu organskih jedinjenja od kojih su mnoga označena kao štetna za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Stručna javnost ocenjuje da su najznačajniji izvori VOC – ova saobraćaj i industrijska postrojenja. U industrijskom sektoru, dominantni izvori VOC – ova su industrija rastvarača i rafinerijska postrojenja. Sirova nafta i njeni derivati su značajan izvor nemetanskih VOC tj. NMVOC (eng. *Volatile Organic Compounds without Methane*). Metan je isključen, jer je njegov glavni izvor poljoprivreda i jer ima različit uticaj na životnu sredinu od ostalih VOC (IMPEL, 2000). U industriji prerade nafte najznačajniji izvori VOC emisija su procesi manipulacije koji obuhvataju manipulaciju derivatima (utovar i istovar, emisije iz rezervoara) i preradu otpadnih voda i proces transporta (Veljašević *et al.*, 2012).

Izvori zagađenja mogu se podeliti u dve osnovne grupe: tačkasti izvori (dimnjaci i sl.) i difuzni izvori. Difuzne emisije su emisije iz svih velikih netačkastih izvora, kao što su emisije koje nastaju na ventilima, sitnoj opremi, procesi utovara i istovara itd. Emisije VOC-ova u najvećem delu pripadaju difuznim emisijama. Za razliku od tačkastih emisija, difuzne emisije se ne mogu umanjiti postavljanjem odgovarajućih filtera i sličnih uređaja. Najefikasniji način smanjenja ovih emisija je valjano projektovanje, zasnovano na principima čistije proizvodnje.

Čistija proizvodnja je deo koncepta održivog razvoja čiji je cilj prevencija zagađenja. Ovaj pristup suštinski se razlikuje od pristupa primene tehnologija tretmana zagađenja na kraju proizvodnog procesa (eng. „*end-of-pipe*” technologies, EOP) po svojoj komponenti proaktivnog delovanja. Pojam čistije proizvodnje definisan je Programom UN za životnu sredinu (UNEP) kako sledi (Vlada RS, 2009):

*„Čistija proizvodnja predstavlja primenu sveobuhvatne preventivne strategije zaštite životne sredine na proizvodne procese, proizvode i usluge, sa ciljem povećanja ukupne efikasnosti i smanjenja rizika po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Čistija proizvodnja može se primeniti na bilo koje procese u industriji, na same proizvode i na različite usluge koje se pružaju u društvu.*

*Kod proizvodnih procesa čistija proizvodnja se odnosi na očuvanje sirovina, vode i energije, smanjenje primene toksičnih i opasnih sirovina i smanjenje količina i toksičnosti svih emisija i otpada na izvoru proizvodnog procesa.*

*Kod proizvoda, čistija proizvodnja teži da smanji uticaje, tokom celog životnog ciklusa proizvoda na životnu sredinu, zdravlje i bezbednost, od eksploatacije sirovina, preko prerade i korišćenja, do konačnog odlaganja.*

*Kod usluga, čistija proizvodnja podrazumeva uključivanje brige za zaštitu životne sredine pri projektovanju i pružanju usluga.“*

Metode čistije proizvodnje za smanjenje zagađenja na izvoru prikazane su u tabeli 1 (Vlada RS, 2009).

Neka lakoisparljiva organska jedinjenja, a posebno benzen, toluen, etilbenzen i ksileni (BTEX) označeni su kao visoko toksični i kancerogeni. Među ovim zagađujućim materijama, kao posebno štetan izdvaja se benzen (Ashford and Caldart, 2001). Svetska zdravstvena organizacija (eng. *The World Health Organisation*) klasifikovala je benzen kao kancerogenu i mutagenu supstancu (WHO, 2000). Zbog pomenutih osobina, EU standardi kvaliteta vazduha postavljaju graničnu vrednost koncentracije benzena u

vazduhu na  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( EC, 2008). Sprovedeno je nekoliko studija o proceni zdravstvenih rizika za radnike koji su u industriji prerade nafte izloženi dejstvu benzena (Jackson, 2006, Majumdar (neé Som) *et al.*, 2008, Tompa *et al.*, 2005, Widner *et al.*, 2011). U našoj sredini, problem emisije VOC – ova postalo je predmet šire pažnje nakon 2000. god. (Jovanović *et al.*, 2006, Jovanović *et al.*, 2010, Savić *et al.*, 2009a, Veljašević *et al.*, 2011).

**Tabela 1. Metode čistije proizvodnje za smanjenje zagađenja na izvoru (Vlada RS, 2009)**

<b><i>Tehnika smanjenja zagađenja na izvoru</i></b>	<b><i>Opis</i></b>
Unapređenje efikasnosti procesa	Projektovanjem novih ili izmenom postojećih sistema postiže se veća efikasnost i štede sirovine i resursi
Zamena materijala	Zameniti opasne hemikalije manje opasnim uz zadržavanje željenih svojstava
Kontrola zaliha	Smanjiti gubitke proizvoda od isparavanja, prosipanja i sl.
Preventivno održavanje	Uključuje sve aktivnosti koje imaju za cilj prevenciju lošeg rada opreme i ispuštanja zagađujućih materija
Poboljšanja domaćinskog poslovanja	Održavanje radnih prostora u urednom stanju čuva materijal i resurse, onemogućuje pojavu gubitaka materijala i predupređuje prosipanja i curenja
Interna reciklaža	Ponovno korišćenje izlaznih materijala, koji potencijalno predstavljaju otpad, u procesu proizvodnje. Rezultat je da se otpad ne stvara i smanjenje zagađenja se ostvaruje na izvoru

Analiza uticaja čistije proizvodnje na VOC emisije u izabranim studijama slučaja prikazana je u radovima Jovanovic *et al.* (2010) i Boltic *et al.* (2013).

Štetan uticaj lakoisparljivih organskih jedinjenja na životnu sredinu je posledica njihove visoke reaktivnosti. Naime, reakcijom VOC – ova sa oksidima azota pod dejstvom sunčeve svetlosti nastaje fotohemijski smog. Nastali smog osim lokalnog dejstava može imati i širi, globalni uticaj, jer učestvuje u promenama kao što su globalno zagrevanje,

smanjenje ozonskog omotača i efekat staklene bašte (Gentner *et al.*, 2009, Ras *et al.*, 2009, Rypdal *et al.*, 2005). Atmosferske koncentracije različitih ugljovodonika u okolinama naftnih i petrohemijskih postrojenja ispitivane su u brojnim studijama (Cetin *et al.*, 2003, Na *et al.*, 2001, Kalabokas *et al.*, 2001, Rao *et al.*, 2005, Ras-Mallorqui *et al.*, 2007, Lin *et al.*, 2004).

Nafta i njeni derivati mogu sadržati velike količine VOC – ova koji se prilikom procesa manipulacije i transporta oslobađaju u okolinu i zagađuju je.

Najčešći tip rezervoara u kojima se vrši skladištenje nafte i naftnih rezervoara je vertikalni cilindrični rezervoar. Osnovni podtipovi ovih rezervoara dele se na osnovu vrste krova, kako sledi:

- fiksni krov;
- unutrašnji plivajući krov;
- spoljašnji plivajući krov; ili
- kupolasti krov.

Evropska komisija kao najbolje dostupnu tehnologiju za skladištenje tečnosti preporučuje da se tečnosti sa vrednošću Reidovog napona pare (u daljem tekstu RVP) između 14 i 91 kPa skladište u rezervoarima sa unutrašnjim plivajućim krovom (EC, 2006a). U realnim uslovima, a posebno u zemljama u razvoju, može se očekivati da rafinerije ne poštuju uvek ove preporuke u potpunosti.

Jedan od važih izvora VOC emisija u industrijama prerade nafte su postrojenja za tretman otpadnih voda koje se najčešće se vrši na API separatoru. API separator je najčešće izveden kao pravougaoni bazen opremljen skimerima i osnovna funkcija mu je izdvajanje slobodnih ulja i mehaničkih nečistoća sa površine otpadne vode.

Transport naftnih derivata vodenim utevima je u porastu, jer predstavlja siguran i jeftin vid transporta. Na primer, jedna barža može da nosi transport ekvivalentan 46 vagona ili 144 cisterne (U.S. Department of Transportation Maritime Administration, 1994, Texas Transportation Institute, 2007). Dužina evropskih plovnih puteva iznosi 37.000 km, a

najznačajniji su reke Rajna i Dunav. Potencijal za rast ovog vida transporta leži u činjenici da sa razvojem zakonske regulative u oblasti životne sredine u EU dolazi do premeštanja hemijske industrije (uključujući i rafinerijska postrojenja) ka zemljama istočne Evrope.

U literaturi se uglavnom mogu naći podaci o uticaju transporta vodenim putevima na životnu sredinu kao podaci o emisijama izduvnih gasova motora plovnih objekata (Eyring *et al.*, 2010, IIASA, 2007, Corbett and Fischbeck, 2000, Tzannatos, 2010). Podaci o difuznim emisijama koje se javljaju u toku transporta su veoma oskudni. Smatra se da emisije koje nastaju prilikom pretakanja benzina i sirove nafte predstavljaju respektivno 0,07 i 0,8 % ukupnih godišnjih VOC emisija u EU (Rudd and Hill, 2001). Uticaj rečnog transporta na životnu sredinu je mnogo veći u odnosu na uticaj transporta morem. Zagađujuće materije ispuštene u vazduh tokom plovidbe rekama direktno utiču na okolinu. Tokom transporta, barže često prolaze kroz gusto naseljene oblasti ili oblasti sa značajnom poljoprivrednom proizvodnjom, zbog čega unapređenje politike prema lakoisparljivim organskim jedinjenjima ima veliki ekonomski značaj i značaj za zaštitu životne sredine.

Veoma mali broj istraživanja na temu difuznih emisija rafinerije nafte je sproveden (Bhatia and Dinwoodie, 2004, Harrison, 2011, US Office of Environmental Assessment, 2010). U toku 2009. godine Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih država – u daljem tekstu US EPA (eng. *US Environmental Protecting Agency*) sprovela je ispitivanje difuznih emisija sa barži tokom transporta petrohemijskih proizvoda. Studija je zaključila da ukupna brzina ispuštanja iznosi 1,13 g/s to 6,24 g/s (Thoma *et al.*, 2009). Rezultati merenja difuznih emisija koje su sproveli Chambers *et al.* (2008) pokazuju da su emisije C<sub>2+</sub> 1240 kg/h i benzena 5 kg/h. Emisije iz skladišnih rezervoara čine više od 50 % ukupnih C<sub>2+</sub> i benzena.

Nažalost, relativno malo radova u domaćoj naučnoj literaturi se bavi problematikom procene i analize industrijskih emisija, a posebno onih koji bi u obzir uzimali i specifičnosti industrije Republike Srbije (Jovanović *et al.*, 2006, Trumbulović-Bujić and Aćimović-Pavlović, 2008., Savić *et al.*, 2009b, Savić *et al.*, 2010, Stevanović-Čarapina

*et al.*, 2011, Ugrinov and Stojanov, 2011, Vujić *et al.*, 2010, Živković *et al.*, 2010). Slična situacija je i kada je u pitanju problematika obezbeđivanja kvaliteta (eng. *Quality Assurance*). Objavljeno je svega nekoliko radova iz ove oblasti koji se odnose na našu zemlju, ali se ova istraživanja uglavnom bave obezbeđivanjem kvaliteta u laboratorijskim ispitivanjima (Boltić *et al.*, 2010, Jovanovic, 2004, Jovanovic and Jovanovic, 2004).

U Evropskoj Uniji – u daljem tekstu EU, emisije zagađujućih materija iz industrijskih postrojenja reguliše nekoliko direktiva, a najznačajnija je Direktiva o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađenja (eng. *The Integrated Pollution Prevention and Control – IPPC Direktiva*). Njen cilj je smanjenje zagađenja koje je posledica različitih industrijskih aktivnosti, a zasniva se na primeni najboljih dostupnih tehnika i tehnologija – u daljem tekstu BAT (eng. *The Best Available Techniques*). BAT tehnike za najznačajnije industrijske delatnosti su definisane u referentnim dokumentima BREF-ovima (eng. *The BAT Reference Document*). Integrisana dozvola izdaje se za velika postrojenja obuhvaćena ovom direktivom i propisuje granične vrednosti emisija, zahteve za monitoring emisija i obavezu industrijski subjekata da podatke o svojim emisijama dostavljaju nadležnim institucijama (Schoenberger, 2009, Samarakoon and Gudmestad, 2011). Integrisana dozvola za nova postrojenja propisuje uslove za primenu BAT, što se može direktno povezati sa primenom koncepta čistije proizvodnje (Vlada RS, 2009). Nekoliko autora analiziralo je uspešnost IPPC zahteva u različitim industrijskim oblastima (Bello Bugallo *et al.*, 2013, Silvo *et al.*, 2009, Styles *et al.*, 2009).

Smanjenje emisija VOC – ova koje potiču od naftnih derivata regulisano je u dve faze. U prvoj fazi, u skladu sa Direktivom o VOC emisijama koje nastaju pri skladištenju i distribuciji benzina, svi terminali su u obavezi da primenjuju mere za smanjenje emisija i jedinicu za povraćaj gasne faze – u daljem tekstu VRU (eng. *Vapour Recovery Units*) ili sistem za rekuperaciju pare – u daljem tekstu VRS (eng. *Vapour Recovery Systems – VRS*) (EC, 1994). Napred pomenuto ne odnosi se na brodove i barže sa punjenjem odozgo, sve dok su takvi sistemi dozvoljeni. Evropska unija Mreža za implementaciju i sprovođenje zakona za zaštitu životne sredine - IMPEL (eng. *The European Union*

*Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law*) najavila je Direktivu koja reguliše rečni transport derivata, ali to još nije dogodilo (IMPEL, 2000). U drugoj fazi, predviđeno je da sve benzinske stanice moraju imati instalirane VRU sisteme. Drugi važan dokument je Direktiva koja se odnosi na kvalitet benzina i dizel goriva kojim se sadržaj benzena u motornim gorivima ograničava do 1,0 % (v/v) (EC, 2003).

U cilju praćenja količina emitovanih zagađujućih materija u vazduh i mogućnosti njihovog smanjenja, zemlje Evrope i Severne Amerike, uključujući našu zemlju, ratifikovale su Konvenciju o prekograničnom zagađenju vazduha na velikim udaljenostima (eng. *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution - CRLTAP*) (Droge *et al.* 2010). Dopuna Konvencije je izvršena donošenjem osam protokola kojima se postavljaju ciljevi i bliže definišu načini smanjenja emisija pojedinih zagađujućih materija. Pored ove konvencije, Srbija je ratifikovala i tzv. Arhusku konvenciju čiji je cilj da se doprinese zaštiti prava svakog pojedinca sadašnjih i budućih generacija, da žive u sredini koja obezbeđuje zdravlje i blagostanje (UNECE, 1998). Uz ovu konvenciju vezan je Protokol o registru ispuštanja i prenosa zagađujućih supstanci (eng. *Protocol on pollutant release and transfer register - PRTR*). Evropska unija je navedeni Protokol ozvaničila Direktivom 166/2006/EC u svom okruženju (EC, 2006b). Ovom direktivom je propisana i obaveza dostavljanja podataka za PRTR registar.

UNECE Konvencija o protokolu za smanjenje acidifikacije, eutrofikacije i prizemnog ozona (eng. *Convention Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level ozone*) usvojena je 1999. godine (UNECE, 1999). Cilj ove konvencije je smanjenje emisija sumpora, azotnih oksida, isparljivih organskih komponenti i amonijaka iz industrije, motornih vozila, poljoprivrede i proizvoda.

U okviru EU ne postoji i usklađenost oko količina VOC emisija koje se smatraju relevantnim. Granična vrednost emisija za izveštavanje je 1 t/god po jedinici proizvoda u Velikoj Britaniji i 100 t/god po jedinici proizvoda u Holandiji. IMPEL smatra da ta granica za difuzne VOC emisije iznosi 10-100 t/god (IMPEL, 2000).



U izveštaju “Mere za smanjenje VOC emisija tokom utovara i istovara brodova u EU” koji je pisan za Komisiju Evropske unije navodi se: “*Iako VOC emisije ispuštene tokom transporta mogu predstavljati značajan udeo ukupnih VOC emisija sa brodova, to je operativno pitanje koje nije odgovaraće da reguliše Evropska unija*” (Rudd and Hill, 2001). Zaključak ovog izveštaja je da brodovi koji nisu opremljeni odgovarajućom opremom neće moći da izvrše utovar robe.

Ekonomске mere se često koriste u cilju ispunjavanja određenih ciljeva u oblasti zaštite životne sredine. Ekološke porezi i naknade su najšire rasprostranjene. Može se reći da su porezi i naknade podsticajni ukoliko su “dovoljno visoki da stimulišu mere za smanjenje emisija ili ako su jednake graničnim iznosima društvenih šteta (*Pigouvian tax*) (Baumol and Oates, 1971, Crawford and Smith, 1995).

CONCAWE (eng. *European Oil Company Organisation for Environment, Health, and Safety*) navodi da je osnovni problem u kontroli emisija NMVOC u evropskim morskim lukama za transport nafte i naftnih derivata to što mere nisu ekonomične čak ni za terminale sa velikim prometom (CONCAWE, 2002).

## 2 TEORIJSKI DEO

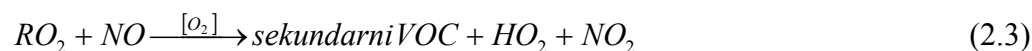
Najznačajniji izvori VOC u industriji prerade nafte su procesi manipulacije i transporta. Manipulacija derivatima obuhvata utovar i istovar, skladištenje i preradu otpadnih voda. U ovom poglavlju predstavljene su teorijske osnove predmetnih difuznih emisija kroz četiri oblasti. U prvoj oblasti definisan je pojam lakoisparljivih organskih jedinjenja i predstavljen je mehanizam stvaranja prizemnog ozona. Druga oblast predstavlja teorijske osnove kvantifikacije difuznih emisija iz skladišnih rezervoara, u procesima pretakanja i transporta i iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Opisima su obuhvaćene i teorijske osnove kvantifikacije na kojima se zasnivaju softverski alati korišćeni u ovoj disertaciji. U trećoj oblasti date su teorijske osnove algoritma za redukciju otpada. Četvrta oblast obuhvata teorijske pojmove koji se odnose na najbolje dostupne tehnike i čistiju proizvodnju, kao međusobno povezane pojmove.

### ***2.1 Definicije lakoisparljivih organskih jedinjenja i mehanizam stvaranja ozona***

Ne postoji jedinstvena definicija lakoisparljivih organskih jedinjenja (eng. *Volatile Organic Compounds - VOC*). Prema EU Direktivi 1999/13/EC, VOC su definisane kao organska jedinjenja koja imaju pritisak pare 0,01 kPa ili više na 293,15 K (EC, 1999). Organska jedinjenja se definišu kao jedinjenja koja sadrže najmanje jedan

atom ugljenika i jedan ili više atoma vodonika, halogena, kiseonika, sumpora, fosfora, silicijuma ili azota, osim oksida ugljenika i neorganskih karbonata i bikarbonata. Metan, etan, CO, CO<sub>2</sub>, organo-metalna jedinjenja i organske kiseline su isključeni iz ove definicije. Prema EU Direktivi o graničnim vrednostima emisija 2001/81/EC, VOC je bilo koje organsko jedinjenje antropogenog karaktera, osim metana, koja je u stanju da proizvede fotohemijske oksidacije u reakciji sa oksidima azota u prisustvu sunčeve svetlosti (EC, 2001).

Formiranje ozona može se predstaviti reakcijama 2.1 - 2.6 (Silman, 1999):



Inicijalna reakcija je skoro uvek reakcija VOC ili CO sa OH radikalom (R1 i R2). Nju prati konverzija NO u NO<sub>2</sub> (kroz reakciju sa HO<sub>2</sub> ili RO<sub>2</sub> radikalom) u kojoj takodje nastaje OH radikal (R3 i R4). NO<sub>2</sub> se u prisustvu sunčeve svetlosti razlaže na atomski kiseonik, koji reaguje sa kiseonikom dajući ozon (R5 i R6).

## 2.2 Kvantifikacija difuznih emisija

Difuzne emisije se mogu označiti i kao evaporativni gubici, jer nastaju kao posledica procesa isparavanja i industriji predstavljaju gubitke u materijalnom bilansu. Uzimajući u obzir značaj koji pomenute emisije mogu imati na materijalni bilans, ali i na životnu sredinu, razvijene su brojne metode koje omogućavaju njihovu kvantifikaciju kao što su empirijske, teorijske, eksperimentalne ili kombinovane metode. Empirijski model se zasniva na primeni jednačina iz eksperimentalnih istraživanja (Huang *et al.*, 2011, Pasley and Clark, 2000). Procena evaporativnih gubitaka teorijskim metodom zasniva se na primeni jednačina dobijenih iz teorijske analize (Beckman and Gllmer 1981),

eksperimentalni metod koristi rezultate dobijene direktno iz laboratorije (Chambers *et al.*, 2006), dok se procenom kombinovanim metodom upoređuju rezultati dobijeni direktnim merenjima sa rezultatima teorijske analize (Beckman and Holcomb, 1986, Rota *et al.*, 2001). Direktna merenja difuznih emisija su veoma komplikovana i skupa, ali se ove emisije mogu proceniti (Placet *et al.*, 2000, Thoma *et al.*, 2009). Iz tog razloga razvijene su brojne tehnike procene, kao što su inženjerska procena, primena emisionih faktora, brojni softverski alati itd.

Emisioni faktori predstavljaju brojeve koji povezuju količine zagađujuće materije ispuštene u atmosferu i aktivnost koja je povezana sa tim ispuštanjem (US EPA, 1995a).

Od posebnog značaja za industriju prerade nafte su emisioni faktori predloženi od strane US EPA i CONCAWE. US EPA je izdala kompilaciju emisionih faktora za gasovite emisije, koji se zbirno nazivaju AP-42 Emisioni faktori. Njihova upotreba je veoma raširena u industriji prerade nafte.

### **2.2.1 Skladištenje**

Kvantifikacija gasovitih emisija iz skladišnih rezervoara nafte i naftnih derivata izvršena je korišćenjem softverskog programa TANKS 409d koji je razvila US EPA. Softver je namenjen proceni gubitaka iz rezervoara u kojima se skladište organske supstance, na osnovu unosa specifičnih podataka vezanih za dimenzije, konstrukciju i lokaciju rezervoara (meteorološki uslovi), kao i podataka vezanih za vrstu skladištene tečnosti. Metodologija ovakvog proračuna zasniva se na jednačinama razvijenim od strane Američkog naftnog instituta (eng. *American Petroleum Institute*), koje su prikazane u nastavku teksta (US EPA, 2006). Generisani izveštaji sadrže procenu emisija na mesečnom, višemesečnom ili godišnjem nivou za svaku komponentu ili smešu u rezervoaru.

Teorijske osnove proračuna evaporativnih gubitaka iz skladišnih rezervoara zasnivaju se u celosti na poglavlju 7.1 US EPA dokumenta *Compilation Of Air Pollutant Emission Factors* (US EPA, 2006).

### **a) Ukupni gubici rezervoara sa fiksnim krovom**

Evaporativni gubici koji se javljaju pri skladištenju mogu se podeliti na gubitke pri stajanju (eng. *storage losses*) i gubitke koji nastaju usled rada (kretanja) tečnosti u rezervoaru (eng. *working losses*). Gubici pri stajanju predstavljaju izbacivanje gasovitih supstanci iz rezervoara gasnom ekspanzijom koja je rezultat promene pritiska ili temperature okoline. Radni gubici nastaju kao posledica punjenja i pražnjenja rezervoara, odnosno kao posledica promene nivoa tečnosti u rezervoaru. Tokom punjenja, kako nivo tečnosti raste, raste i pritisak u rezervoaru, a kada dođe do kritične tačke otvara se sigurnosni ventil i ispuštaju se gasovite supstance iz rezervoara u okolinu. Isparavanje tokom pražnjenja je posledica uvlačenja vazduha u rezervoar tokom uklanjanja tečnosti iz rezervoara. Ovako usisan vazduh postaje zasićen organskim isparenjima, širi se i na taj način prevazilazi kapacitet rezervoara. Emisije su uslovljene kapacitetom posude, naponom pare skladištene tečnosti, stepenom korišćenja rezervoara kao i meteorološkim karakteristikama lokacije. Pri odabiru tipa rezervoara u kome će se skladištiti neki fluid, bitno je poznavati i zavisnosti gubitaka od promenljivih faktora. U nastavku su prikazane osnovne jednačine na kojima se zasniva proračun evaporativnih gubitaka rezervoara.

Ukupni gubici rezervoara su zbir gubitaka pri stajanju i radnih gubitaka (jednačina 2.7):

$$L_T = L_S + L_w \quad (2.7)$$

*Gubici pri stajanju* mogu se izračunati primenom jednačine 2.8:

$$L_S = 365 \cdot V_V \cdot W_V \cdot K_E \cdot K_S \quad (2.8)$$

Gde je:

$L_S$  - gubici pri stajanju;

$V_V$  – zapremina prostora gasne faze;

$W_V$  – gustina gasne faze;

$K_E$  – ekspanzioni faktor (faktor širenja) prostora gasne faze;

$K_S$  – factor zasićenja sigurnosnih ventila (odušaka);

365 – konstanta, broj dana u kojima se odvijaju emisije u toku jedne godine.

Zapremina prostora gasne faze izračunava se pomoću jednačine 2.9:

$$V_v = \left( \frac{\pi}{4} D^2 \right) H_{vo} \quad (2.9)$$

Gde je:

$V_v$  - zapremina prostora gasne faze;

$D$  – prečnik rezervoara;

$H_{VO}$  – visina prostora koji ispunjava gasna faza.

Ekspanzioni faktor (faktor širenja) prostora gasne faze  $K_E$  je funkcija osobine uskladištene tečnosti i tehničkih parametara sigurnosnih ventila (odušaka). Ukoliko je poznata lokacija na kojoj se nalazi rezervoara, kao i boja i stanje školjke rezervoara, ekspanzioni faktor se može izračunati pomoću jednačine 2.10:

$$K_E = 0,0018(0,72(T_{AX} - T_{AN}) + 0,028\alpha I) \quad (2.10)$$

Gde je:

$T_{AX}$  – maksimalna dnevna temperatura ambijentalnog vazduha;

$T_{AN}$  – minimalna dnevna temperatura ambijentalnog vazduh;

$\alpha$  – faktor apsorpcije Sunčeve energije za datu boju rezervoara;

$I$  – ukupna dnevna insolacija (fluks Sunčeve energije) horizontalne površine.

Factor zasićenja sigurnosnih ventila  $K_S$  može se izračunati pomoću jednačine 2.11:

$$K_S = \frac{1}{1 + 0,053 P_{VA} H_{VO}} \quad (2.11)$$

Gde je:

$P_{VA}$  – napon para na prosečnoj dnevnoj temperature površine tečnosti;

$H_{VO}$  – visina prostora koji ispunjava gasna faza.

*Radni gubici* su posledica promene nivoa tečnosti u rezervoaru, odnosno punjenja i pražnjenja. Ovi gubici se računaju primenom jednačine 2.12:

$$L_w = 0,0010M_V P_{VA} Q K_N K_P \quad (2.12)$$

Gde je:

$M_V$  – molekulska težina para;

$P_{VA}$  – napon para na prosečnoj dnevnoj temperature površine tečnosti;

$Q$  – godišnji protok kroz rezervoar;

$K_N$  – faktor koji zavisi od broja punjenja i pražnjenja rezervoara;

$K_P$  – faktor koji zavisi od tipa uskladištene tečnosti.

$K_N$ : za broj punjenja i pražnjenja rezervoara  $>36$ ,  $K_N=(180+N)/6N$ ,

za broj punjenja i pražnjenja rezervoara  $\leq 36$ ,  $K_N=1$ ,

gde je  $N$  broj punjenja i pražnjenja rezervoara u toku godine.

$K_P$ : za sirovu naftu  $K_P=0,75$ ,

za sve druge tipove organskih tečnosti  $K_P=1$ .

### ***b) Ukupni gubici rezervoara sa plutajućim krovom***

Kod rezervoara sa plivajućim krovom gubici usled stajanja uzrokovani su:

- ivičnom izolacijom,
- krovnom armaturom i
- spojevima krova.

Radni gubici ovih rezervoara zavise od površinskog napona uskladištene tečnosti. Oni su povezani sa nivoom tečnosti u rezervoaru, i veći su kada nivo tečnosti opada, a sa njim dolazi i do spuštanja plivajućeg krova. Postoje dve vrste tečnosti posmatrano sa aspekta površinskog napona: tečnosti koje se odvajaju od zidova suda u kome se nalaze i tečnosti koje se "penju" uz zidove suda. Ako se u rezervoaru nalazi takva tečnost koja usled svog površinskog napona prijanja za zidove rezervoara njeno isparavanje će biti znatno. Takođe ako se u rezervoaru nalaze neki noseći stubovi tečnost će se penjati i uz

njih i isparavati. Gubici isparavanjem se javljaju i tokom punjenja rezervoara, pri čemu se izložena površina ponovo prekriva tečnošću. Ovaj vid gubitaka ne može se kontrolisati.

*Gubici uzrokovani ivičnom izolacijom* izračunavaju se pomoću jednačine (2.13):

$$L_R = (K_{Ra} + K_{Rb}v^n)DP^*M_VK_C \quad (2.13)$$

Gde je:

$K_{Ra}$  – faktor gubitaka uzrokovanih ivičnom izolacijom pri brzini vetra od 0 m/s (tablična vrednost);

$K_{Rb}$  – faktor gubitaka uzrokovanih ivičnom izolacijom u zavisnosti od brzine vetra (tablična vrednost)

$v$  – prosečna brzina vetra;

$n$  – eksponent koji je funkcija brzine vetra na ivičnoj izolaciji;

$P^*$  - funkcija napona pare;

$D$  – prečnik rezervoara;

$M_V$  – molekulska težina para;

$K_C$  – faktor koji zavisi od tipa uskladištene tečnosti (za sirovu naftu  $K_C=0,4$ , za sve druge tipove organskih tečnosti  $K_C=1$ ).

*Gubici uzrokovani krovnom armaturom* izračunavaju se pomoću jednačine 2.14:

$$L_F = F_F P^* M_V K_C \quad (2.14)$$

Gde je:

$F_F$  – faktor gubitaka uzrokovanih krovnom armaturom, koji se računa prema sledećoj

jednačini: 
$$F_F = \left[ (N_{F_1} K_{F_1}) + (N_{F_2} K_{F_2}) + \dots + (N_{F_{n_f}} K_{F_{n_f}}) \right]$$

Gde je:  $N_{Fi}$  – broj elemenata krovne armature datog tipa ( $i = 0, 1, 2, \dots, n_f$ ),

$K_{Fi}$  – faktor gubitaka uzrokovanih krovnom armaturom za dati tip armature ( $i = 0, 1, 2, \dots, n_f$ ),

$n_f$  – ukupan broj različitih tipova armature.

$D$ ,  $M_V$  i  $K_C$  su definisani u jednačini 2.13.



Gubici na spojevima na krovu rezervoara mogu se pojaviti samo kod rezervoara sa unutrašnjim plivajućim krovom koji ima zašrafljene spojeve krova. ovi gubici se ne pojavljuju kod rezervoara sa spoljašnjim plivajućim krovom, kao ni kod rezervoara sa unutrašnjim plivajućim krovom koji ima zavarene spojeve.

Gubici uzrokovani površinskim naponom tečnosti izračunavaju se pomoću jednačine 2.15:

$$L_{WD} = \frac{0,943QC_S W_L}{D} \left[ 1 + \frac{N_c F_C}{D} \right] \quad (2.15)$$

Gde je:

Q – godišnji protok tečnosti kroz rezervoar;

C<sub>S</sub> – faktor adhezije tečnosti na školjku rezervoara (tablična vrednost);

W<sub>L</sub> – prosečna gustina tečnosti;

D – prečnik rezervoara;

N<sub>c</sub> – broj nosećih stubova krova;

F<sub>C</sub> – efektivni prečnik nosećih stubova.

### 2.2.2 Pretakanje i transport

Teorijske osnove proračuna evaporativnih gubitaka pri utovaru, istovaru i transportu nafte i naftnih derivata zasnivaju se u celosti na poglavlju 5.2 US EPA dokumenta *Compilation Of Air Pollutant Emission Factors* (US EPA 2008).

Gubici pri pretakanju su najvažniji izvor evaporativnih gubitaka iz auto i železničkih cisterni i plovnih objekata kojima se transportuju derivati. Oni nastaju kada se organska isparenja u „praznoj“ cisterni istisnu u atmosferu zbog utakanja nove količine tovara. Ove organske pare se sastoje od:

1. para nastalih isparavanjem zaostale količine derivata iz predhodnog tovara,
2. para koje se nalaze u cisterni nakon istovara derivata na krajnjem odredištu (benzinske stanice i druga mesta istovara) ukoliko se prilikom istovara koristi sistem za balansiranje para (eng. *vapor balance system*), i

3. pare koje nastaju zbog utakanja novog tovara u rezervoar.

Količina evaporativnih gubitaka je funkcija nekoliko promenljivih:

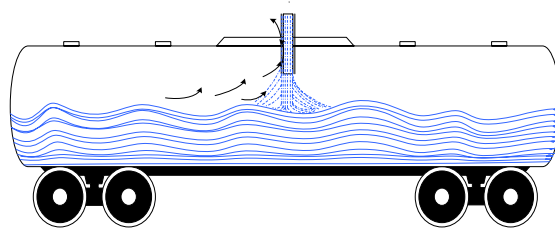
- Fizičko hemijskih osobina predhodnog tovara;
- Načina na koji se vrši istovar iz cisterni na krajnjim odredištima tovara;
- Način utovara novog tovara;
- Fizičko hemijskih osobina novog tovara; i
- Količine utovarenog derivata.

Najvažnija fizičko hemijska osobina naftnih derivata koja definiše njihovu isparljivost je napon pare. Kao što se i očekuje, derivati sa višim naponom pare imaće i značajnije difuzne emisije, odnosno evaporativne gubitke. Napon pare naftnih derivata najčešće se određuje metodom po Reid-u na osnovu standarda ASTM-D-323. Reid-ov napon pare (RVP) predstavlja napon pare derivata određen na 100 °F (37,78 °C). Na osnovu poznate vrednosti RVP-a može se odrediti stvarni napon pare derivata na datoj temperaturi TVP (eng. *True Vapour Pressure*), korišćenjem odgovarajućih jednačina i tablica.

Načini na koji se vrši utovar/istovar derivata može se podeliti u dve osnovne grupe:

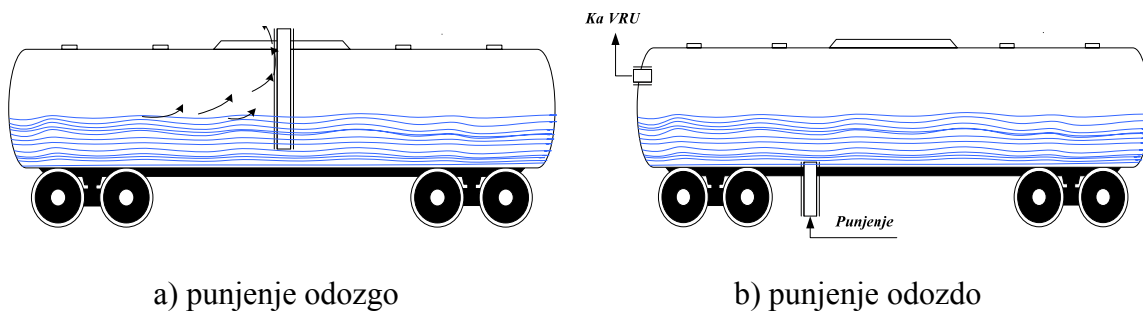
1. Utovar bez uronjanja utovarne ruke (cevi), i
2. Utovar sa uronjenom utovarnom rukom.

Punjenje odozgo bez uranjanja utovarne ruke prikazano je na slici 1. Za ovakav način punjenja je karakteristično raspršivanje tečnosti. Usled toga javljaju se znatne turbulencije tečnosti i povećava se kontaktna površina tečnost/gas. Kao direktna posledica, evaporativni gubici su veoma veliki.



**Slika 1. Punjenje odozgo bez uranjanja utovarne ruke**

Punjenje sa uronjenom utovarnom rukom može biti dvojako: punjenje odozgo i punjenje odozdo (slike 2a i 2b). U oba slučaja, utovarna ruka uronjena je u tečnost, čime se značajno smanjuje turbulencija tečnosti u odnosu na slučaj kada se vrši punjenje bez uronjenje utovarne ruke.



**Slika 2. Punjenje sa uronjenom utovarnom rukom**

Još jedan od važnih faktora za određivanje evaporativnih gubitaka je „istorija” vozila, odnosno da li se u jednom vozilu prevozi samo jedan tip derivata. Naime, nakon istovara derivata na krajnjim odredištima, u cisterni zaostaju pare od predhodnog tovara. Kao poseban slučaj, može se uzeti slučaj kada su krajnja odredišta opremljena sistemima za balansiranje para. Kada se vrši naredni utovar, zaostala gasna faza u cisterni istiskuje se u atmosferu.

Kako bi se difuzne emisije prilikom utakanja svele na najmanju meru, neophodno je koristiti sisteme za povraćaj gasne faze (eng. *Vapour Recovery Units* – VRU). Sistem sakuplja pare derivata nastale prilikom pretakanja i vraćaja ih u tok benzina ili drugog goriva. Prilikom pretakanja, kada je VRU jedinica povezana, gasna faza iznad fluida u rezervoaru auto/železničke cisterne se sakuplja i transportuje do jedinice za povraćaj

gasne faze, gde se pare utečnjavaju i vraćaju u obliku benzina u benzinski rezervoar ili se vrši spaljivanje prikupljenih para.

Prema US EPA AP-42 emisionim faktorima, evaporativni gubici koji nastaju u toku samog transporta, odnosno plovidbe mogu se izračunati iz jednačine 2.16. (US EPA, 2008a):

$$L_T = 0.1 \cdot TVP \cdot \rho_g \quad (2.16)$$

Gde je:

$L_T$  – evaporativni gubici u toku plovidbe, lb/nedeljno po  $10^3$  gal transportovane količine;

TVP – stvarni napon pare, psi;

$\rho_g$  – gustina kondenzovanih para, lb/gal.

Evaporativni gubici pretakanja za naftne derivate koji ne pripadaju benzinima mogu se izračunati primenom jednačine 2.17.

$$L_{L1} = 12.46 \frac{S \cdot TVP \cdot M_g}{T} \quad (2.17)$$

Gde je:

$L_{L1}$  - evaporativni gubici pretovara, lb/ $10^3$  gal;

S – faktor saturacije;

TVP - stvarni napon pare, psi;

$M_g$  – molarna masa para, lb/lb-mol.

Evaporativni gubici pretakanja za benzine se dobijaju primenom emisionog faktora vrednosti 465 mg/l (US EPA, 2008a).

Evaporativni gubici pretakanja se mogu proceniti i primenom CONCAWE emisionih faktora, prema jednačini 2.18 (CONCAWE, 2009):

$$L_{L2} \text{ (kg)} = EF_{LOAD} \cdot V_{LOAD} \cdot TVP \quad (2.18)$$

Gde je:

$EF_{LOAD}$  = emisioni faktor  $7,45 \cdot 10^{-3}$ ;

$V_{LOAD}$  = zapremina utovarenog tovara,  $m^3$ ;

TVP = stvarni napon pare na temperaturi pretakanja, kPa.

Efekti VRU i VCS sistema prikazuju se kao izraz 2.19 koji se dodaje osnovnim jednačinama.

$$\left(1 - \frac{E_{eff}}{100}\right) \quad (2.19)$$

Gde je:

$E_{ff}$  – ukupna efikasnost redukcije, računata kao 99 % kontrolne efikasnosti  $\times$  70 % efikasnosti prikupljanja para.

### 2.2.3 Prečišćavanje otpadnih voda

Prečišćavanje otpadnih voda naftne industrije najčešće se sastoji od primarnog, sekundarnog i tercijarnog tretmana. Primarnim tretmanom vode uklanjaju se slobodne masti i ulja, a najčešće se odvija na API separatoru.

Kvantifikacija VOC emisija iz postrojenja za tretman otpadnih voda može se izvršiti direktnom primenom emisionih faktora ili primenom softverskih alata WATER9 ili TOCHEM+.

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 CONCAWE faktori predstavljeni u priručniku o metodama procene gasovitih emisija u vazduh rafine rijskih postrojenja za potrebe E-PRTR registra (CONCAWE, 2009, EMEP/EEA, 2009). 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 ulje-voda separatora može se izvršiti primenom jedne od dve preporučene metode.

Prva metoda zasniva se na primeni jednačine (2.20):

$$E = 1 \times 10^{-4} DV(5,74T_{AMB} - 5,15T_{DP} + 38,6T_{WW} + 33,6)t \quad (2.20)$$

Gde je:

$E$  – emitovana masa ugljovodonika (kg);

$D$  – gustina lako isparljivih ugljovodonika u tečnom stanju ( $\text{kg/m}^3$ ), ukoliko je ona nepoznata, koristiti vrednost  $660 \text{ kg/m}^3$ ;

$V$  – protok ugljovodonika koji ulaze u separator ( $\text{m}^3/\text{h}$ ), 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).

Drugi preporučeni metod je primena jednačine (2.21) koja predstavlja jednostavni algoritam za grubu procenu VOC emisija. Ova metoda se zasniva na primeni emisionog faktora iz US EPA dokumenta broj 450/3-85-001a (US EPA 1985). 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 (CPPI, 2005).

$$E = EF \cdot V_{\text{otpadne vode}} \quad (2.21)$$

Gde je:

$EF$  – emisioni faktor, za nepokrivena API separatore  $0,111 \text{ kg/m}^3$  otpadne vode;

$V_{\text{otpadne vode}}$  – zapremina otpadne vode u  $\text{m}^3$ .

US EPA Protokol za procenu emisija naftne industrije sastoji se iz metoda koje su podeljene u tri nivoa prema svojoj detaljnosti (US EPA 2011). Nivo I je najdetaljniji, a

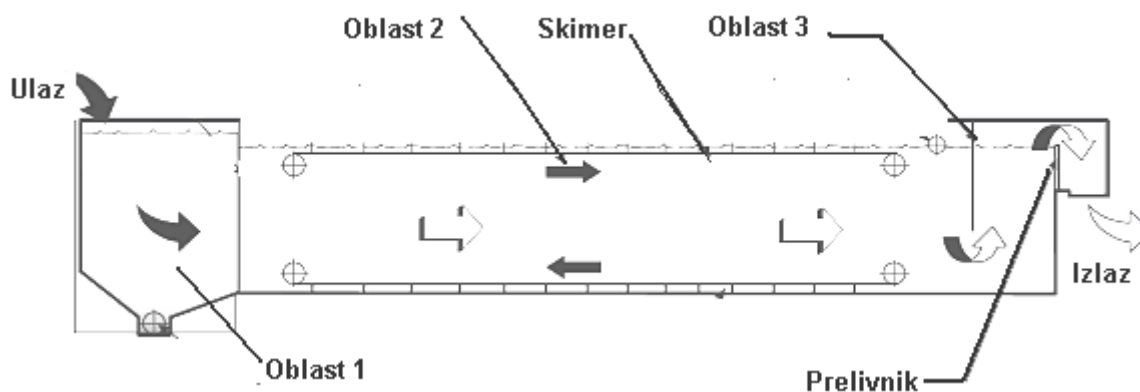
nivo III najjednostavniji metod. Za procenu VOC emisija Nivoa I potrebna su direktna merenja. Procene Nivoa II obuhvataju primenu metoda zasnovanog na odgovarajućim jednačinama prenosa mase. Procene Nivoa III zasnivaju se na primenama odgovarajućih tabelarnih podataka na osnovu podataka o kapacitetima postrojenja u kojima se generišu otpadne vode. Za razliku od metoda koje preporučuje Evropska agencija za zaštitu životne sredine, metode US EPA Protokola omogućavaju i izračunavanje emisija pojedinačnih konstituenata otpadne vode, kao što su benzen, toluen i sl.

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 (CPPI, 2005).

WATER9 je softverski alat za modelovanje gasovitih emisija iz tretmana otpadnih voda, koji je razvila US EPA. Procena emisija vrši se na osnovu odgovarajućih analitičkih izraza za emisije komponenata otpadnih voda. 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 vazduh 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.

Teorijske osnove proračuna emisija iz postrojenja za tretman otpadnih voda zasnivaju se u celosti US EPA dokumentu *Air emissions models for waste and wastewater* (US EPA, 1994).

API separator je pravougaoni bazen specijalne konstrukcije opremljen skimerima. Nenatkriveni API separatori mogu biti značajan izvor VOC emisija. Najznačajniji faktori koji utiču na emisije su temperatura vode, debljina sloja uljne faze, protok i sadržaj VOC rastvorenih u vodi. Na slici 3 prikazane su osnovne oblasti API separatora za koji se vrši proračun emisija u vazduh.



Slika 3. Oblasni proračuna modela API separatora (US EPA, 1994)

a) Oblast 1

Prenos mase iz otpadne vode iz oblasti toka karakteriše otpor tečne i gasne faze. Ukupni koeficijent prolaza mase predstavljen je jednačinom 2.22:

$$K_o = \left( \frac{1}{K_l} + \frac{1}{40,9K_g Kf_p} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

Gde je:

$K_o$  - ukupni koeficijent prolaza mase zasnovan na koncentraciji tečnosti;

$K_l$  - koeficijent prolaza mase tečne faze;

$K_g$  - koeficijent prolaza mase gasne faze;

$f_p$  - udeo komponente u vodenoj fazi;

$K$  - koeficijent raspodele.



Udeo komponente u vodenoj fazi procenjuje se na osnovu koeficijenta raspodele za oktanol i vodu (jednačine 2.23-2.25).

$$OWR = \frac{OWPC - oilfract}{1 - oilfract} \quad (2.23)$$

$$f_o = \frac{OWR}{1 + OWR} \quad (2.24)$$

$$F_p = 1 - f_o \quad (2.25)$$

Gde je:

OWPC - koeficijent raspodele oktanol- voda;

oilfract - udeo otpadnog ulja nerastvoranog u vodi;

OWR - odnos količine ulja i vode;  $f_o$  - udeo komponente u uljanoj fazi;

$f_p$  - udeo komponente u vodenoj fazi.

Emisije u vazduh izračunavaju se na osnovu jednačine 2.26:

$$f_{air1} = 1 - \exp\left(-\frac{K_o A}{q}\right) \quad (2.26)$$

Gde je:

$K_o$  - koeficijent ukupnog prolaza mase u tečnoj fazi;

$q$  - protok tečne faze;

$A$  - površina oblasti 1.

#### b) Oblast 2

Prolaz mase sa plivajućeg sloja ulja na površini otpadne vode karakteriše otpor samo jedne faze, gasne faze. Ukupni koeficijent prolaza mase za ovaj model procenjuje se na osnovu jednačine 2.27:

$$K_o = 240 \cdot K_g \cdot K_{eq} \quad (2.27)$$

Gde je:

$K_o$  - ukupni koeficijent prolaza mase u tečnoj fazi;

$K_g$  - koeficijent prolaza mase u gasovitom stanju;

$K_{eq}$  - koeficijent raspodele između gasne i uljane faze.

Udeo jedinjenja u vodenoj fazi se koristi za korigovanje udela u gasnoj fazi. Taj udeo jedinjenja u vodenoj fazi se procenjuje iz vodenog-oktanskog udelnog koeficijenta kao što je napred opisano.

Odnos između gasne i uljane faze se procenjuje se na osnovu jednačine 2.28:

$$K_{eq} = \frac{0,0012 \cdot V_p \cdot mwt}{\rho \cdot 28,8 \cdot 760} \quad (2.28)$$

Gde je:

$V_p$  - napon pare čiste komponente na temperaturi površine vode;

mwt - molarna masa komponente;

$\rho$  - gustina tečnosti.

Emisije u vazduh izračunavaju se na osnovu jednačine 2.29:

$$f_{air2} = 1 - \exp\left(-\frac{f_o K_o A}{q}\right) \quad (2.29)$$

Gde je:

$K_o$  - ukupni koeficijent prolaza mase u tečnoj fazi noj fazi;

$q$  - zapreminski protok tečne faze;

$f_o$  - udeo komponente u uljanoj fazi;

$A$  - površina oblasti 2.

Koncentracija u uljanoj fazi na površini je po pretpostavci u ravnoteži sa koncentracijom u vodenoj fazi.

### c) Oblast 3

Emisija u vazduh iz oblasti prelivnika u API separatoru procenjuju se po izmenjenim modelima prelivanja koji je predstavio Nakason (jednačina 2.30).

$$\ln(r) = 0,0785Z^{1,31} q^{0,428} h^{0,310} \quad (2.30)$$

Gde je:

$r$  -  $Cs/(Cs-Co)$  odnos deficita, pretpostavlja se da nema kiseonika pre brane;

Cs - koncentracija zasićenog kiseonika;

Co - koncentracija kiseonika na izlazu;

Z - rastojanje od pada, obuhvata 1,5 puta udaljenost brane od vrha do kritične dubine iznad brane;

q - zapreminski protok po dužini brane i h - granična dubina.

Pretpostavlja se da je odnos ograničavajući korak za difuziju kiseonika, prenos mase u tečnoj fazi (kiseonik je samo neznatno rastvorljiv u vodi). Vrednost koeficijenta prenosa mase tečne faze može se utvrditi za isparljiva organska jedinjenja iz jednačine 2.31:

$$K_l = \frac{q}{Z} \left( \frac{D_{lv}}{D_{lo}} \right)^{0,66} \ln(r) \left[ \frac{hr}{3600s} \right] \quad (2.31)$$

Gde je:

K<sub>l</sub> - koeficijent prenosa mase;

ln(r) - prirodni logaritam odnosa deficita kiseonika za protok vode preko brane;

D<sub>lv</sub> - koeficijent difuzije isparljivih organskih jedinjenja u vodi;

D<sub>lo</sub> - koeficijent difuzije kiseonika u vodi;

Z - rastojanje od pada;

q - zapreminski protok po dužini brane.

Vrednost koeficijenta celokupne prenosa masa se procenjuje kombinovanjem koeficijenata prenosa mase za tečnu i gasnu fazu (jednačina 2.32).

$$K_o = \left( \frac{1}{K_l} + \frac{1}{40.9 \cdot K_g \cdot K} \right)^{-1} \quad (2.32)$$

Gde je:

K<sub>o</sub> - Ukupni koeficijent prolaza mase zasnovan na tečnoj koncentraciji (m/s);

K<sub>l</sub> - Koeficijent prolaza mase u tečnom stanju(m/s);

K<sub>g</sub> - Koeficijent prolaza mase u gasovitom stanju(m/s);

K - Koeficijent raspodele (atm·m<sup>3</sup>/mol).

Udeo u isparljivih komponenti koje se emituju u vazduh je procijenjen na osnovu jednačine 2.33:

$$f_{\text{air}} = 1 - \exp\left(-\frac{K_o \cdot Z}{q} \cdot \frac{3600 \cdot \text{sec}}{\text{hr}}\right) \quad (2.33)$$

Gde je:

$K_o$  - Ukupni koeficijent prolaza mase zasnovan na tečnoj koncentraciji (m/s);

$q$  - Zapreminski protok tečne faze po dužini brane ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}$ );

$Z$  - Rastojanje od pada (m);

$f_{\text{air}}$  - Udeo od isparljivih komponenti emitovanih u vazduh.

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. Prilikom proračuna u obzir se uzimaju pretpostavke da su tokovi otpadne vode potpuno izmešani i da su postignuti stacionarni 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 neorganskih supstanci u otpadnoj vodi. Baza softvera uključuje podatke o naponu pare komponenata, 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 vazduh, kao i za praćenje pojedinačnih zagađivača prilikom sakupljanja i tretmana otpadnih voda.

### ***2.3 Algoritam za redukciju otpada***

Algoritam za redukciju otpada je metodologija koja se može koristiti za procenu potencijalnog uticaja tehnoloških procesa na životnu sredinu, odnosno za ocenu

ekološke prihvatljivosti tehnološkog procesa. Analizom pojedinačnih stupnjeva procesa proizvodnje dobijaju se podaci koji omogućavaju sagledavanje kritičnih segmenata. Definisanjem osnovnih parametara algoritma softverskog modela WAR (eng. *Waste Reduction Algorithm*) dobijaju se kvantifikovane vrednosti potencijalnih uticaja na životnu sredinu – u daljem tekstu PEI (eng. *Potential Environmental Impact*) svakog pojedinačnog stupnja proizvodnog procesa.

Brojni radovi se bave problematikom primene WAR-a u različitim oblastima koje se direktno ili indirektno odnose na zaštitu životne sredine (Bonet-Ruiz *et al.*, 2010, Cabezas *et al.* 1999, Cardona *et al.* 2004, Mata *et al.* 2005, Ramzan *et al.* 2008, Sammons *et al.* 2008, Smith *et al.* 2004, Young and Cabezas, 1999, Young *et al.* 2000). Primer upotrebe WAR analize u primeni principa čistije proizvodnje prikazan je u radu Boltic *et al.* (2013).

Rezultati dobijeni primenom WAR-a mogu predstavljati osnovu i u ocenama životnog ciklusa proizvoda (eng. *life cycle assessment* – LCA), u delu vezanom za procese proizvodnje (Mata *et al.* 2003, Baratto and Diwekar, 2005, Baratto *et al.* 2005). LCA analiza obuhvata procenu uticaja nekog proizvoda na životnu sredinu tokom celog životnog veka, od iskopavanja (vađenja) sirovina do konačnog odlaganja, uključujući praćenje emisija pojedinačnih zagađujućih materija i odgovarajuće procene uticaja na životnu sredinu iz svih izvora.

WAR algoritam su razvili i prvi primenili Hilaly i Sikdar (1994). Ovi autori su uveli koncept balansa zagađenja, metodologiju koja je omogućavala da se prate polutanti kroz proces, dok su Young i Kabez (1999) u WAR algoritam uključili PEI indikatore (eng. *potential environmental impact* – PEI). Metoda se zasniva na bilansu potencijalnog uticaja na životnu sredinu (PEI) za hemijske procese.

PEI predstavlja relativnu meru potencijala materije da ima negativan efekat na ljudsko zdravlje i životnu sredinu (na primer, akvatična ekotoksikologija, globalno zagrevanje, itd.). Rezultat sume (zbira) PEI indikatora je indeks zagađenja koji daje kvantitativnu meru uticaja procesa na životnu sredinu. Cilj primene metodologije je da se minimizira

PEI, umesto da se minimizira količina otpada (zagađujućih materija) koja je emitovana iz procesa. Uticaj na životnu sredinu ocenjuje se na osnovu vrednosti PEI indikatora. Sledeći primer to ilustruje. Postrojenje može da se projekuje tako da, u zavisnosti od modifikacija procesa, može da emituje 100 kg/h otpada koji ima veoma nepovoljan uticaj po životnu sredinu (opcija A), odnosno 200 kg/h otpada koji ima manje nepovoljan uticaj po životnu sredinu, u odnosu na opciju A (opcija B). Da bi se procenio uticaj emisije iz ovih postrojenja na životnu sredinu, odnosno da bi se odredilo koje postrojenje ima manji negativni uticaj, uvode se PEI indikatori (Young and Kabez, 1999).

#### ***2.4 Najbolje dostupne tehnike i čistija proizvodnja***

Čistija proizvodnja je pristup koji fokusira uzroke problema u vezi sa životnom sredinom, a ne njihove posledice. Važno je istaći važnost primene principa prevencije zagađivanja životne sredine i ekonomskih faktora koji se moraju uzeti u obzir. Iako se primenom ovog pristupa u preduzećima može ostvariti i ekonomska dobit, neophodno je da društvena zajednica posebnim merama podstiče primenu čistije proizvodnje. Država kroz postavljanje ciljeva za dozvoljenje količine emisija, kontrolu ispunjenja ciljeva i kažnjavanje onih koji ne poštuju propisano stvara uslove u kome privredni subjekti imaju motiva da dobrovoljno uvedu određene standarde i postupke (Vlada RS, 2009).

Prema Zakonu o zaštiti životne sredine privredni subjekti dužni su da izveštavaju nadležne državne organe o količinama zagađujućih materija koje ispuštaju. 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. O količinama emisija zagađujućih supstanci izveštavaju svi obaveznici integralne dozvole, a naknada se plaća za SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i PM<sub>10</sub>. 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 HNH<sub>3</sub> (Stern, 2003, The Swiss Federal Council, 1997). Studija koju su sproveli Zhao *et al.* (2010) prikazuje emisione faktore za termoelektrane razvijene za područje Kine.

Ukoliko se prilikom dostave podataka o emisijama za Registar vrednosti emisija podcena, 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.

Primena najbolje dostupnih tehnika i tehnologija u skladu je sa stavom o proaktivnom dejstvu koje se ističe u čistijoj proizvodnji. Preporučene tehnike i tehnologije su uglavnom opravdane i sa ekonomskog gledišta, jer utiču na minimizaciju količina otpada, smanjenje emisija u vazduh, vodu i tlo, smanjenje utroška sirovina i sl.

## 3 METODOLOGIJA

U ovom delu biće predstavljene osnovne polazne hipoteze na kojima je zasnovano istraživanje i ciljevi istraživanja. U delu koji se bavi pojedinačnim ciljevima opisane su korišćene metodologije i prikazani podaci korišćeni u istraživanju.

### ***3.1 Polazne hipoteze i ciljevi istraživanja***

Polazne hipoteze na kojima je zasnovano ovo istraživanje su:

- Primenom tehnika čistije proizvodnje pri projektovanju sistema u procesu manipulacije naftnim derivatima mogu se značajno smanjiti emisije VOC;
- Potencijal smanjenja VOC emisija u procesima manipulacije naftnim derivatima je značajan;
- Najbolje dostupne tehnike (eng. *Best Available Techniques BAT*) u sektoru manipulacije naftom i naftnim derivatima nisu potpuno definisane u odnosu na predmet istraživanja;
- Regulatorna u oblasti VOC emisija nedovoljno je razvijena, te bi razvoj ove oblasti značajno doprineo smanjenju VOC emisija;
- VOC emisioni faktori, koji su značajan alat pri brznoj proceni difuznih emisija, ne odgovaraju u potpunosti uslovima u Republici Srbiji.



Cilj ovog naučnog istraživanja je postavljanje osnova u tehnološkom projektovanju kojima se postiže smanjenje emisija VOC kroz definisanje proaktivne strategije kao važnim činiocem čistije proizvodnje. Na osnovu rezultata istraživanja predložene su mere kojima se mogu značajno smanjiti emisije VOC iz industrijskih postrojenja.

Ciljevi istraživanja ove doktorske disertacije su:

- Kvantifikacija potencijala smanjenja VOC emisija iz rafinerijskih postupaka manipulacije;
- Procena VOC emisija u procesima skladištenja, utovara i istovara, transporta naftnih derivata i iz postrojenja za tretman otpadnih voda;
- Određivanje potencijalnog uticaja na životnu sredinu rafinerijskih postrojenja na primeru odgovarajućeg proizvodnog postrojenja;
- Ispitivanje uticaja različitih parametara na kvantitet VOC emisija (analiza osetljivosti);
- Obezbeđenje kvaliteta podataka o emisijama zagađujućih materija u Nacionalnom registru izvora zagađivanja;
- Naučno zasnovana osnova za definisanje najboljih dostupnih tehnika (eng. *Best Available Techniques BAT*) u sektoru manipulacije naftom i naftnim derivatima;
- Definisanje osnovnih smernica vezano za strategiju smanjenja VOC emisija.

Štetne uticaje, koji su rezultat tehnoloških procesa u rafinerijama nafte, neophodno je najpre valjano kvantifikovati i zatim ublažiti primenom tehnika čistije proizvodnje. Izvori zagađenja se mogu identifikovati i kvantifikovati upotrebom različitih inženjerskih tehnika i alata.

Kvantifikacija VOC emisija u procesima skladištenja, utovara i istovara, transporta naftnih derivata i iz postrojenja za tretman otpadnih voda i određivanje potencijalnog uticaja na životnu sredinu rafinerijskih postrojenja na primeru odgovarajućeg proizvodnog postrojenja izvršeni su kroz studije slučaja, primenom odgovarajućih tehnika i alata. Ispitivanje uticaja različitih parametara na kvantitet VOC emisija izvršeno je primenom metode analiza osetljivosti.

Naučna metoda studije slučaja je korišćena za utvrđivanje kvantiteta i trenda kretanja gasovitih VOC emisija i radi utvrđivanja potrebe za definisanjem novih pristupa u ovoj oblasti. Studije slučaja, koje ispituju problem i njegovo rešenje u kontekstu realnog industrijskog okruženja, obuhvataju procese manipulacije naftnim derivatima (utovar i istovar derivata, tretman otpadnih voda) i njihov transport. Na osnovu rezultata studija slučaja predložene su metode za proaktivno delovanje za smanjenje VOC emisija. Kako bi se utvrdio uticaj pojedinačnih parametara na dobijene rezultate proračuna primenjen je metod analize osetljivosti. Rezultati analize osetljivosti ukazuju na kritične parametre koje je potrebno kontrolisati kako bi efekti smanjenja emisija bili maksimalni.

Određivanje potencijalnog uticaja na životnu sredinu rafinerijskih postrojenja izvršeno je primenom algoritma za redukciju otpada WAR, a rezultati dobijeni primenom WAR-a predstavljaju osnovu i u budućim ocenama životnog ciklusa proizvoda (eng. *life cycle assessment* – LCA), u delu vezanom za procese proizvodnje.

### **3.2 Skladištenje**

Proračun evaporativnih gubitaka izvršen je korišćenjem softverskog programa TANKS 409d koji je razvila Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih država US EPA.

Kao ulazni podaci analize izabrani su reprezentativni podaci za rafineriju srednjeg kapaciteta sa uobičajenim režimom rada. Rafinerija radi 11 meseci godišnje, dok je jedan mesec predviđen za remont. Studija slučaja obuhvatila je rezervoare za skladištenje sirove nafte i naftnih derivata. Skladištene tečnosti razlikuju se po vrednosti napona pare – RVP, kao što je prikazano u tabeli 2. U zavisnosti od godišnjeg doba, odnosno naponu para razlikuju se letnji i zimski benzini. Motorni benzin 1 predstavlja primer letnjeg benzina, a Motorni benzin 3 je primer zimskog benzina. Direktiva Evropske Unije 2003/17/EC (EC, 2003) propisuje maksimalnu vrednost RVP-a motornog benzina u letnjem periodu na 60 kPa i on predstavljen kao motorni benzin 2.

**Tabela 2. Naponi para skladištenih tečnosti**

Derivat	Nafta	Pirobenzin	Motorni benzin		
			1	2	3
RVP, kPa	34,5	48,3	41,4	57,2	79,3

Meteorološki podaci korišćeni za procenu evaporativnih gubitaka odgovaraju području Srbije i prikazani su u tabeli 3.

**Tabela 3. Srednje prosečne vrednosti metereoloških podataka u Srbiji**

Mesec	Temperatura, °C	Atmosferski pritisak, mbar
Januar	-0,4	1009,6
Februar	2,0	1007,3
Mart	6,3	1005,7
April	11,7	1002,5
Maj	17,1	1004,0
Juni	20,2	1004,2
Juli	21,8	1004,6
Avgust	21,5	1004,9
Septembar	17,2	1006,8
Oktobar	11,7	1008,8
Novembar	6,0	1007,6
Decembar	1,2	1008,2
Prosek	11,3	1006,2

Odabrani rezervoari prema veličini i kapacitetima odgovaraju realnim podacima odabrane rafinerije. Industrijska praksa je da se sirova nafta skladišti u rezervoarima veće zapremine, dok se naftni derivati skladište u rezervoarima manje zapremine. Reprezentativne zapremine rezervoara korišćene u ovoj studiji slučaja prikazane su u tabeli 4. Predpostavka je da je prosečni, radni nivo tečnosti u rezervoaru blizak vrednosti maksimalnog nivoa. U praksi, ovo bi se odnosilo na slučaj kada se rezervoar puni

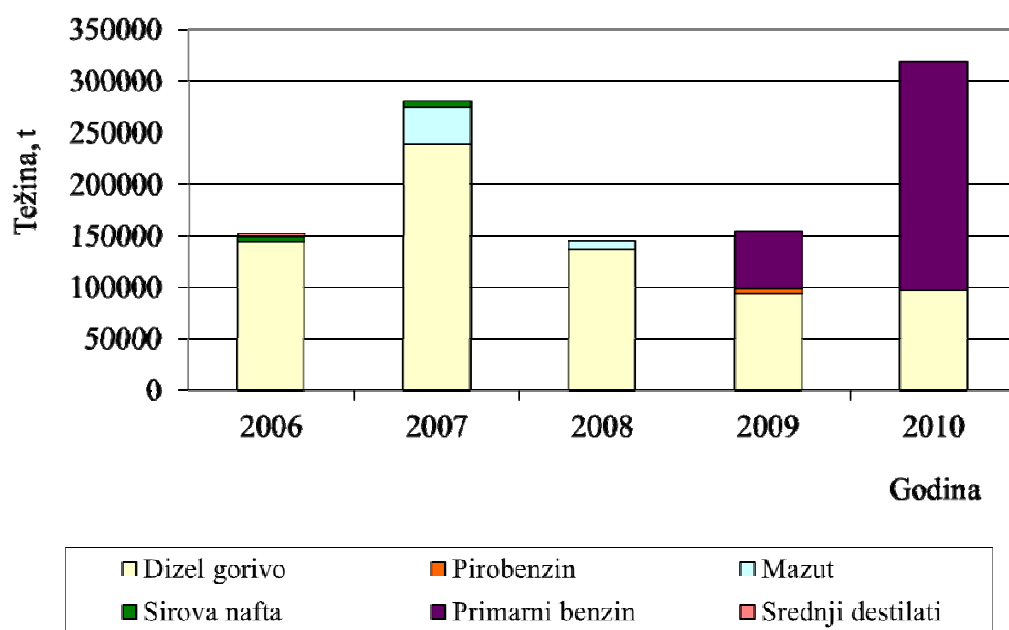
tečnošću do vrednosti maksimalnog nivoa, a ne do neke niže vrednosti. Ocenjeno je da su rezervoari sive boje, u dobrom stanju.

**Tabela 4. Karakteristike rezervoara korišćenih za proračun evaporativnih gubitaka**

Skladišni fluid	Prečnik rezervoara, m	Zapremina, m <sup>3</sup>
Sirova nafta	43	21.700
Derivati	20	4.508

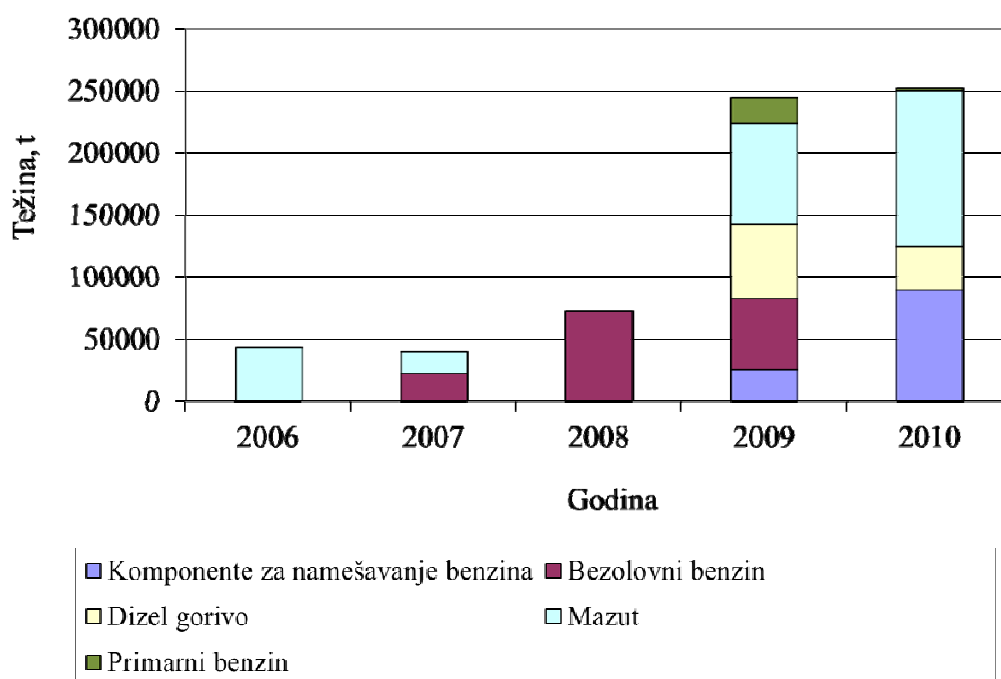
### ***3.3 Pretakanje i transport***

Podaci o količinama nafte i nafnih derivate koji su transportovani baržama dobijeni su od Uprave Carina Republike Srbije. Dobijeni podaci obuhvataju informacije o oznaci barže, kodno obeleženom broju terminala, tarifni broj tovara prema Evropskoj nomenklaturi, težini tovara, datumu ulaska i/ili izlaska iz države. Podaci se odnose na period 2006-2010. godine. Težine tovara pri uvozu i izvozu prikazane su na slikama 4 i 5. Broj dana koji barža provede u putu tokom uvoza računat je od dana ulaska u Srbiju da dana istovara na terminalu. Broj dana je u rasponu 1-14. za slučaj uvoza su bili dostupni samo podaci o datumu utovara tovara. Na osnovu mišljenja eksperta, procenjeno je da prosečan put barže traje nedelju dana pre izlaska iz Srbije.



**Slika 4. Količine uvezene nafte i naftnih derivata baržama**

Važno je primetiti porast uvezenog primarnog benzina koji predstavlja sirovinu u petrohemijskim procesima. Porast količina ovog derivata koji se transportuje brodovima zapaža se i u EU zemljama. (Rudd and Hill, 2001). Takođe, ističe se i uvoz 5285,7 tona pirobenzina u 2009. godini. Pirobenzin je nusproizvod u proizvodnji etilena i može sadržati do 70 % BTEX, koji su visoko isparljiva jedinjenja sa potencijalno velikim uticajem na životnu sredinu.



Slika 5. Količine izvezenih naftnih derivata baržama

Značajne količine komponenti za namešavanje benzina izvezene su 2009 i 2010. godine.

RVP za primarni benzin, pirobenzin, komponente za namešavanje benzina i bezolovni benzin iznosi 79,3; 48,3; 79,3 i 55,2 kPa, respektivno. Stvarni napon pare računat je prema jednačini 3.1. (CONCAWE, 2009):

$$TVP = RVP \cdot 10^{[(0.000007047 \cdot RVP + 0.01392) \cdot T + (0.0002311 \cdot RVP - 0.5236)]} \quad (3.1)$$

Difuzne emisije pokazuju veliku zavisnost od temperature. Obzirom da je vreme putovanja barži relativno dugo, usvojeno je da je temperature tovara jednaka temperature rečne vode. Prosečne srednje mesečne temperature Dunava date su u RHMZ (2013) i Samsalovic (2008).

Difuzne emisije koje nastaju pri utovaru tovara računata su primenom US EPA AP – 42 i CONCAWE emisionih faktora (US EPA, 2008a, CONCAWE, 2009). Emisije su

procenjene za dva krajnja slučaja: sve barže imaju instalirane VCS i VRU sisteme i nijedna barža nema pomenute sisteme.

Difuzne emisije koje nastaju u toku samog transporta, odnosno plovidbe procenjene su primenom US EPA AP – 42 emisionih faktora (jednačina 2.16).

Emisije iz cevovoda su veoma male, jer su cevi zatvoreni sistemi i zauzet je stav se one mogu zanemariti (EMEP/CORINAIR, 2006). Takođe, difuzne emisije tokom istovara se smatraju zanemarljivim, jer se tokom istovara ispražnjeni proctor puni vazduhom (US EPA, 2008a).

### ***3.4 Prečišćavanje otpadnih voda***

Primarni tretman voda u naftno-petrohemijskim postrojenjima uobičajeno se odvija na API separatoru, pa je izabrano da se primena različitih metoda procene gasovitih emisija prikaže upravo na primeru ovog separatora.

Kvantifikacija VOC emisija izvršena je primenom emisionih faktora i softverskih alata WATER9 i Toxchem+. U slučaju primene Tochem+, korišćena je demo verzija softvera. Cilj procene različitim metodama je poređenje dobijenih rezultata i izvođenje zaključaka o metodama koje se mogu koristiti u svrhu potencijalne obaveze izveštavanja nadležne institucije o ovim emisijama.

Referentni API separator je pravougaonog oblika površine 220 m<sup>2</sup> 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 m<sup>3</sup> otpadne vode godišnje, odnosno 5500 m<sup>3</sup>/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. Reprezentativni kvalitet otpadne vode prikazan je u tabeli 5. Procenjeno je da je sloj ulja na površini separatora manji od 1 cm.

**Tabela 5. Reprezentativni kvalitet otpadne vode na ulazu u API separator**

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

### ***3.5 Određivanje potencijalnog uticaja rafinerijskih postrojenja na životnu sredinu***

Kako bi se odredio potencijalni uticaj pojedinačnog rafinerijskog postrojenja na životnu sredinu izabrana je analiza pomoću WAR algoritma na primeru proizvodnje bitumena. Proces proizvodnje bitumena energetski je veoma zahtevan, sa potencijalno veoma značajnim uticajima na životnu sredinu. Dobijanje bitumena, polazeći od sirove nafte, odvija se kroz tri tehnološka postupka: atmosferska destilacija sirove nafte, vakuum destilacija i proizvodnja bitumena (Očić, 2005). Raščlanjivanjem procesa proizvodnje bitumena mogu se sagledati kritične tačke proizvodnog procesa sa stanovišta zaštite životne sredine. Definisanjem parametara WAR GUI softverskog modela kvantifikovani su uticaji svakog pojedinačnog stupnja u procesu proizvodnje bitumena na životnu sredinu. U okviru svakog od proizvodnih stupnjeva identifikovani su parametri životne sredine na koje se vrši najveći uticaj.

Literatura se relativno malo bavi problematikom uticaja bitumena na životnu sredinu, a inventari životnog ciklusa bitumena (eng. *life cycle inventory* – LCI) potencijalno mogu imati malu tačnost, zbog nepreciznosti raspoloživih podataka (Huang *et al.*, 2009, Santero *et al.*, 2010). Publikovani radovi koji se odnose na procene uticaja bitumena na životnu sredinu uglavnom se bave primenom bitumena u građevinarstvu, preko uticaja asfalta i ostalih građevinskih materijala koji koriste bitumen, na životnu sredinu (Sayagh *et al.*, 2010, Schenck, 2010).



Primenom softverskog modela WAR GUI koji je razvila US EPA dobijeni su podaci o vrednostima PEI indikatora. Ovi indikatori ukazuju kakav efekat na životnu sredinu bi mogli imati količine materijala i energije koji učestvuju u procesu proizvodnje kada bi oni bili uzeti iz životne sredine ili bi bili emitovani u nju (Cabezas, 1999, Sammons *et al.*, 2008). Analiza obuhvata uticaje ulaznih, izlaznih i otpadnih materijala, kao i energije koja se u procesu utroši ili generiše. Primenom ovog softverskog modela dobijaju se podaci o vrednostima sledećih grupa PEI indikatora (US EPA, 2008b):

- ukupan izlazni PEI sistema u jedinici vremena – Iout PEI/h;
- ukupan izlazni PEI sistema izražen po masi proizvoda – Iout PEI/kg;
- ukupan PEI generisan u sistemu u jedinici vremena – Igen PEI/h;
- ukupan PEI generisan u sistemu izražen po masi proizvoda – Igen PEI/kg;
- ukupna emitovana energija iz procesa izražena u jedinici vremena – Ienergy PEI/h;
- ukupna emitovana energije iz procesa izražena po masi proizvoda – Ienergy PEI/kg.

PEI indikatori koji se odnose na ukupnu emitovanu energiju iz procesa, izraženu u jedinici vremena i po masi proizvoda, opisuju energetske karakteristike procesa.

Vrednosti PEI indikatora za materijal  $k$  formiraju se na osnovu vrednosti PEI kategorija za taj materijal prema jednačini 3.1 (US EPA, 2008b):

$$\Psi_k = \sum_l \alpha_l \Psi_{kl} \quad (3.1)$$

Gde je:

$\Psi_k$  - PEI indikator;

$\alpha_l$  - težinski faktor uticaja kategorije;

$\Psi_{kl}$  - PEI kategorija.

Težinski faktor  $\alpha_l$  koristi se da bi se izrazio značaj uticaja kategorija u konkretnom slučaju. Vrednost težinskog faktora izražava se skalom od 0 do 10, ali to nije strogo

pravilo. Vrednost težinskog faktora dodeljuje se u zavisnosti od uslova procesa, a njegovo podešavanje treba da naglasi probleme relevantne za konkretan proces u zavisnosti od uslova i lokacije. Na primer, ukoliko se proces izvodi u blizini značajnih vodenih tokova, vrednost težinskog faktora za potencijal akvatične toksičnosti trebalo bi da ima dominantnu vrednost. Osnovni značaj težinskih faktora za ovu metodologiju je u tome što oni dozvoljavaju kombinovanje specifičnih PEI kategorija (US EPA, 2008b). U ovom radu, izabrane su vrednosti težinskih faktora jednake jedinici. Predmetna analiza se odnosi na hipotetičku rafineriju, tako da su i konkretni uslovi proizvodnje i lokacija neodređeni. Zbog toga, ni jedan faktor ne može imati dominantan uticaj.

Postoji osam PEI kategorija, koje se mogu podeliti u sledeće podkategorije (tabela 6) (Srinivasan and Trong Nhan, 2008):

- četiri PEI kategorije koje se odnose na direktni uticaj na životnu sredinu: zakiseljavanje, efekat staklene bašte, razgradnja ozona i fotohemijska oksidacija;
- dve PEI kategorije koja se odnose na toksičnost za čoveka: trovanje injekcionim putem i trovanje preko kože (dermalno) ili inhalacijom;
- dve PEI kategorije koje se odnose na ekotoksičnost: terestijalna i akvatična toksičnost.

**Tabela 6. Podela PEI kategorija**

PEI kategorija	Značenje
GWP	Potencijal globalnog zagrevanja
ODP	Potencijal razgradnje ozona
PCOP	Potencijal fotohemijske oksidacije
AP	Potencijal zakiseljenja
HTPI	Potencijal trovanja čoveka injekcionim putem
HTPE	Potencijal trovanja čoveka preko kože ili inhalacijom
TTP	Potencijal terestijalne toksičnosti
ATP	Potencijal akvatične toksičnosti

Na osnovu udela PEI kategorija u PEI indikatoru moguće je zaključiti na koje faktore životne sredine proces najviše utiče. Jedini indikator za koji softverski model WAR GUI ne pokazuje uticaj pojedinačnih PEI kategorija je ukupna emitovana energije iz procesa izražena po masi proizvoda.

Vrednosti PEI kategorija su literaturni podaci. Baza podataka softverskog modela sadrži podatke za 1600 jedinjenja. Uzimajući u obzir kompleksnost sastava nafte i njenih derivata, u softver su umesto potpunih sastava uneti podaci na osnovu kojih se vrši proračun vrednosti PEI kategorije za dati materijal. Direktno u softver su uneseni sastavi za loživi gas i tečni naftni gas. Loživi gas je metan, a tečni naftni gas je smeša 5/95 propan/butan. Detaljniji odnos podaka na osnovu kojih se vrši proračun vrednosti PEI kategorije objašnjen je u tekstu koji sledi.

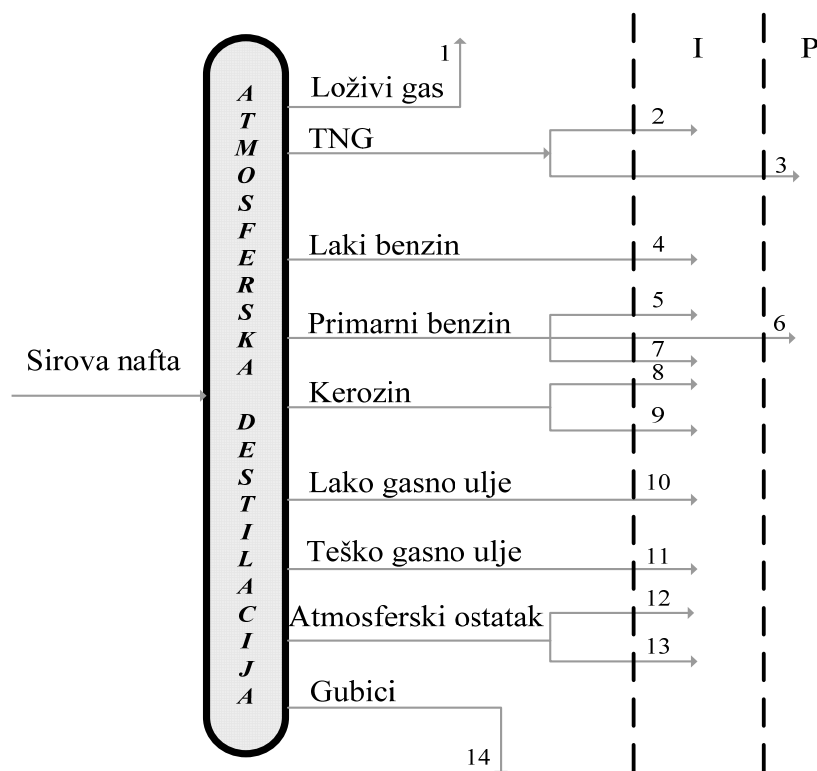
Za procenu vrednosti HTPI koristi se literaturni podatak o letalnoj dozi (eng. *lethal dose* – LD) koja je dovela do uginuća kod 50% eksperimentalnih životinja (pacova) direktnim ubrizgavanjem. Ovaj podatak koristi se i za procenu vrednosti TTP.

Za procenu HTPE koriste se vrednosti uprosečene na dužinu izlaganja (eng. *Time weighted average* – TWA) i granične vrednosti izlaganja (eng. *threshold limit values* – TLV). Podaci su dobijeni preko OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*), ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) i NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*). Vrednost HTPE kategorije izražava se preko inverznih vrednosti TWA i TLV. Potencijal akvatične toksičnosti (ATP) procenjuje se na osnovu podatka o letalnoj koncentraciji (eng. *Lethal concentration* – LC), koja izaziva uginuće kod 50% eksperimentalnih životinja (vrsta ribe *Pimephales promelas*).

Vrednost ATP izražava se kao inverzna vrednost LC50 (Young and Cabezas, 1999). Podaci o GWP, ODP, PCOP i AP preuzeti su iz odgovarajuće baza podataka WAR. Napominje se, da se u slučaju potrebe, nedostajući podaci mogu obezbediti iz odgovarajućih baza (Pennington *et al.*, 2004).

Ovaj primer sagledava proces proizvodnje bitumena u rafineriji nafte srednjeg kapaciteta prerade od 5 miliona tona sirove nafte godišnje, što odgovara kapacitetima rafinerija u Jugoistočnoj Evropi. Podaci za bilanse mase i energije preuzeti su iz literature (Očić and Gereke, 1995, Perišić and Očić, 1998, Srbijaprojekt 2005) ili su obezbeđeni u konsultacijama sa proizvođačem bitumena u Srbiji.

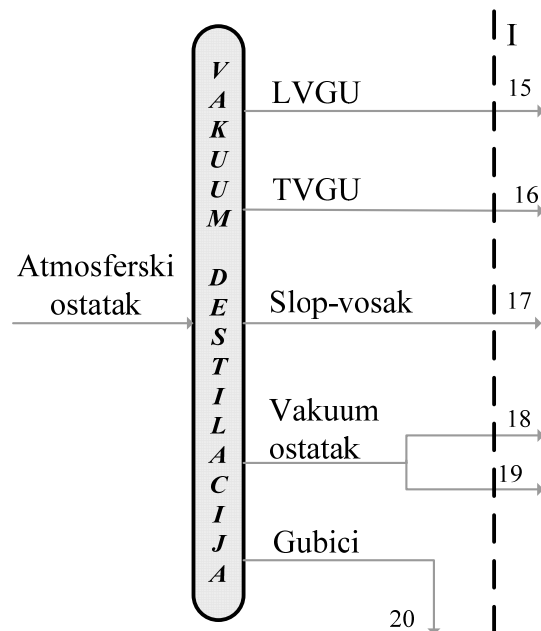
Proces proizvodnje bitumena započinje atmosferskom destilacijom sirove nafte. U atmosferskoj koloni se vrši razdvajanje komponenata nafte na osnovu razlike u temperaturama ključanja. Sa dna kolone izdvaja se atmosferski ostatak koji se odvodi na dalju preradu u postrojenje vakuum destilacije (slika 6). Sa dna vakuum kolone odvodi se vakuum ostatak, koji se dalje upućuje u postrojenje bitumena (slike 7 i 8).



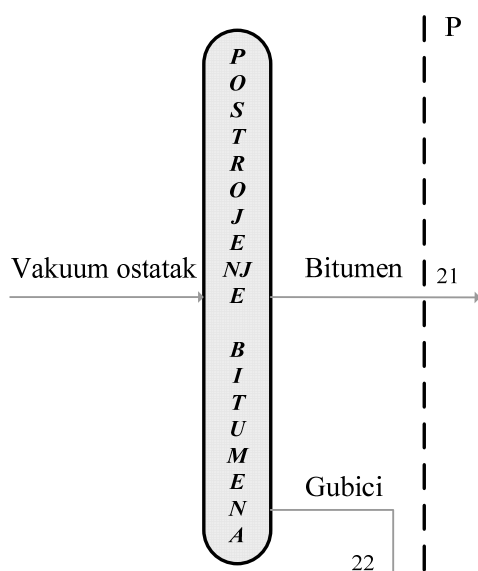
Slika 6. Šematski prikaz postrojenja za atmosfersku destilaciju nafte (I – intermedijer, P – produkt)

Kao otpadni materijali u sva tri stupnja javljaju se otpadni gasovi: sumpor(II)-oksid, azot(II)-oksid i drugi oksidi azota. Da bi se procenio uticaj potrošnje energije na životnu sredinu, neophodno je definisati i potrošnju električne energije po svakom stupnju

produkcije. Električna energija dobija se sagorevanjem tečnih goriva. Utrošena električna energija u procesu atmosfere destilacije sirove nafte iznosi  $2,24 \times 10^4$  MJ/h, u procesu vakuum destilacije  $1,05 \times 10^4$  MJ/h i u postrojenju bitumena  $1,03 \times 10^3$  MJ/h.



Slika 7. Šematski prikaz postrojenja za vakuum destilaciju (I – intermedijer, P – produkt)



Slika 8. Šematski prikaz postrojenja za bitumen (I – intermedijer, P – produkt)

U tabeli 7 prikazani su maseni bilansi atmosfere destilacije, vakuum destilacije i postrojenja bitumen (Očić, 2005).

**Tabela 7. Maseni bilans procesa proizvodnje bitumena (Očić, 2005)**

Stupanj	Frakcija	CAS broja	Oznaka (slike 1–3)	Protok, kg/h	Količina, t/god
Atmosferska destilacija	Sirova nafta	8002-05-9	–	$6,31 \times 10^5$	5000000
	Loživi gas		1	$1,25 \times 10^2$	993
	TNG	68476-85-7	2	$8,46 \times 10^3$	42933
			3		24075
	Laki benzin	64741-46-4	4	$1,25 \times 10^4$	99384
	Primarni benzin	8030-30-6	5	$1,26 \times 10^5$	87128
			6		380605
			7		527864
	Kerozin	8008-20-6	8	$2,75 \times 10^4$	141471
			9		76433
	Lako gasno ulje	68334-30-5	10	$1,14 \times 10^5$	903384
	Teško gasno ulje	68783-08-4	11	$6,88 \times 10^4$	545009
	Atmosferski ostatak	64741-45-3	12	$2,69 \times 10^5$	12306
13				2122065	
Gubici	–	14	$4,59 \times 10^3$	36500	
Vakuum destilacija	Lako vakuum gasno ulje	64741-58-8	15	$1,90 \times 10^4$	150666
	Teško vakuum gasno ulje	64741-57-7	16	$1,04 \times 10^5$	821239
	Slop – vosak	68487-58-6	17	$9,11 \times 10^3$	72150
	Vakuum ostatak	68476-33-5	18	$1,35 \times 10^5$	973085
			19		94314
Gubici	–	20	$1,34 \times 10^3$	10611	
Bitumen	Bitumen	64742-93-4	21	$1,18 \times 10^4$	93371
	Gubici	–	22	$1,19 \times 10^2$	943

<sup>\*)</sup> CAS broj – identifikacioni broj derivata (*Chemical Abstracts Service Number*)

### ***3.6 Obezbeđenje kvaliteta podataka o emisijama zagađujućih materija u Nacionalnom registru izvora zagađivanja***

Potpisivanjem PRTR protokola, obaveza Republike Srbije je da uspostavi kontrolu kvaliteta dostavljenih podataka. Sistem monitoringa, odnosno samo-monitoringa izvora zagađivanja još uvek nije razvijen u dovoljnoj meri, zbog čega su podaci o emisijama zagađujućih materija često nepotpuni ili nedovoljno precizni. Jedan od ciljeva ove disertacije je formiranje naučne osnove za obezbeđenje kvaliteta u Nacionalnom registru izvora zagađivanja. U tu svrhu su predmet odgovarajuće kvalitativne analize bili podaci o emisijama zagađujućih materija u vazduh (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> i praškaste materije), koji su dostavljeni Agenciji za 2009. godinu. Analizom je obuhvaćeno 37 postrojenja sa 61 emiterom. Kontrola kvaliteta predmetnih podataka je izuzetno značajna zbog činjenice da privredni subjekti imaju obavezu plaćanja naknade za emisije navedenih zagađujućih materija.

Za proračun ukupnih emisija korišćena je metodologija propisana Konvencijom o prekograničnom zagađenju vazduha na velikim udaljenostima – CRLTAP. Kvalitativna analiza bazirana je na primeni emisionih faktora predloženih u EMEP/EEA Priručniku (EMEP/EEA, 2009). Emisioni faktori se mogu podeliti u dve grupe.

Prva grupa obuhvata preporučene vrednosti emisionih faktora. Druga grupa obuhvata vrednosti emisionih faktora koji se nalaze u intervalu pouzdanosti od 95%. Osnovne karakteristike ovog intervala su (EMEP/EEA, 2009):

- postoji 95% verovatnoće da se stvarna vrednost procenjene vrednosti emisije zagađujuće materije nalazi u ovom intervalu;
- podjednako je verovatno da se stvarna vrednost emisije zagađujuće materije koja nije u opsegu, nalazi ispod ili iznad opsega.

Kako bi se preciznije ocenio kvalitet podataka o emisijama zagađujućih materija u vazduhu dostavljenih u Registar, izvršen je i proračun emisija korišćenjem emisionih faktora sa intervalom pouzdanosti od 95%.

Primenom izabrane metodologije dobijene su donja i gornja granična vrednost emisija zagađujućih materija na osnovu kojih se može smatrati da su podaci koji ulaze u ovaj interval pravilno određeni ili procenjeni. U zavisnosti od nivoa detaljnosti ulaznih podataka, EMEP/EEA Priručnikom definisani su različiti nivoi preciznosti metoda, od 1 do 3, a od izbora metoda zavisi kvalitet rezultata procene emisije. U ovom radu je primenjena metoda nivoa 2, jer su u Agenciji prikupljeni svi potrebni podaci za primenu ovog metoda. Proračun emisija zasniva se na jednačini 3.2 (EMEP/EEA, 2009):

$$E_{\text{zagađujuće materije}} = \sum AR \times EF_{\text{tehnologija, zagađujuća materija}} \quad (3.2)$$

Gde je:

$E_{\text{zagađujuće materije}}$  – emisija zagađujuće materije,  $AR$  - potrošnja goriva;

$EF_{\text{tehnologija, zagađujuća materija}}$  – emisioni faktor za određenu zagađujuću materiju i primenjenu tehnologiju.

Za primenu ove metode najvažnije je klasifikovati uređaje u odgovarajuće, metodologijom propisane kategorije, na kompletan i konzistentan način. Prema načinu sagorevanja goriva, kotlovi su podeljeni na (EMEP/EEA, 2009):

- a) kotlove sa sagorevanjem uglja u letu i izdvajanjem letećeg pepela iz dimnih gasova u elektrofilteru (*dry bottom boiler* – DBB),
- b) kotlove sa sagorevanjem uglja u letu sa tečnim odvođenjem šljake (*wet bottom boiler* – WBB),
- c) kotlove sa sagorevanjem uglja u letu u fluidizovanom sloju (*fluid bed boiler* – FBB),
- d) gasne turbine (*gas turbine* – GT),
- e) stacionarne motore (*stationary engine* – SE).



U toku analize kvaliteta dostavljenih podataka identifikovane su i greške koje se mogu javiti prilikom dostavljanja podataka. Sve uočene greške su pravovremeno ispravljene i prilikom analize rezultata korišćeni su ispravljeni rezultati.

S ciljem zaštite identiteta i poverljivosti tehničko-tehnoloških podataka, postrojenja obuhvaćena ovim radom su označena kao A, B, C,..., AK i uvedene su oznake za svaki zasebni tačkasti izvor (emiter) u okviru istog postrojenja – A1, A2, A3 i A4. Na osnovu tehničko-tehnoloških podataka o snagama postrojenja, broju utrošenih sati godišnje, vrstama goriva, njihovoj donjoj toplotnoj vrednosti,  $H_d$ , i vrstama kotlova za sagorevanje, kao i vrednostima emisionih faktora, izračunate su količine emisija SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> i praškastih materija (u daljem tekstu PM). Od ukupnog broja privrednih subjekata koji su dostavili podatke u Registar, tri postrojenja sa ukupno četiri emitera nisu dostavila podatke o emisijama u vazduh, već samo podatke o broju radnih časova, vrsti i količini utrošenog goriva. Ovi emiteri predstavljeni su oznakama O1, O2, AD2 i AG1.

U tabeli 8 prikazan je primer industrijskih podataka potrebnih za kvalitativnu analizu podataka o emisijama dostavljenih u Registar.

U tabeli 9 prikazane su vrednosti emisija zagađujućih materija u vazduh koje su privredni subjekti dostavili u Registar za 2009. godinu.

Tabela 8. Osnovni tehnički podaci o emiterima dostavljeni u Registar

Postrojenje	Oznaka emitera	Vrsta kotla <sup>1)</sup>	Radno vreme	Gorivo 1 <sup>2)</sup>			Gorivo 2 <sup>2)</sup>		
				Vrsta	H <sub>d</sub> , kJ/kg ili kJ/m <sup>3</sup>	Količina, kg ili m <sup>3</sup>	Vrsta	H <sub>d</sub> , kJ/kg ili kJ/ m <sup>3</sup>	Količina kg ili m <sup>3</sup>
A	A 1	DBB	7515	L	8.172,50	957.421.000	LU	42.000	912.000
	A 2	DBB	7289	L	9.498,00	1.869.872.000	LU	42.000	902.000
	A 3	DBB	7060	L	8.703,30	2.731.316.000	M	41.001	1.931.000
	A 4	DBB	7294	L	8.837,30	2.790.128.000	M	41.001	3.055.000
B	B 1	DBB	5237,6	L	6.792,00	1.864.664.000	VLU	42.216	2.178.000
C	C 1	DBB	419	M	42.085,00	4.281.000	/	/	/
	C 2	DBB	686	M	42.085,00	7.028.700	/	/	/
	C 3	DBB	1094	M	42.085,00	11.209.100	/	/	/
	C 4	DBB	2200	ZG	34.170,00	39.494.353	/	/	/
	C 5	DBB	2776	ZG	34.170,00	51.089.025	/	/	/
T	T 1	DBB	6789	ZG	39.500,00	4.893	M	40.000	5.802.000
	T 2	DBB	6773	ZG	39.500,00	8.929	M	40.000	4.620.000
	T 3	DBB	7033	ZG	32.657,00	138.565	M	40.000	1.891.000
	T 4	DBB	3968	ZG	39.500,00	5.931	M	40.000	2.437.640
U	U 1	GT	912	ZG	48.243,00	6.135.470	/	/	/
V	V 1	GT	2784	ZG	34.200,00	16.532.685	/	/	/
W	W 1	FBB	2782	KU	22.000,00	390.000	MU	14.854	7.483.000

<sup>1)</sup> Oznake vrste kotla: DBB – kotlovi sa sagorevanjem uglja u letu i izdvajanjem letećeg pepela iz dimnih gasova u elektrofilteru (*dry bottom boiler*), GT – gasne turbine (*gas turbine*), FBB – kotlovi sa sagorevanjem uglja u letu u fluidizovanom sloju (*fluid bed boiler*).

<sup>2)</sup> Oznake vrste goriva: L – lignit, MU – mrki ugalj, KU - kameni ugalj, M – mazut, ZG – zemni gas, LU – lako ulje, VLU – vrlo lako ulje

Tabela 9. Emisije zagađujućih materija u vazduh prema podacima dostavljenim u

Registar za 2009. godinu

Postrojenje	Oznaka emitera	Podaci o emitovanim količinama,		
		t/god		
		SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
A	A 1	16154,20	1032,56	521,54
	A 2	37349,56	2898,84	1126,15
	A 3	43812,95	4084,21	2869,89
	A 4	48405,17	3980,34	2608,33
B	B 1	11613,00	1637,00	1722,00
C	C 1	171,91	35,58	/
	C 2	282,19	58,41	/
	C 3	450,66	93,28	/
	C 4	/	53,98	/
	C 5	/	69,83	/
D	D 1	0,33	67,45	/
	D 2	520,45	135,17	/
E	E 1	0,84	48,39	/
	E 2	95,23	24,73	/
F	F 1	0,13	18,64	/
	F 2	83,00	17,49	/
G	G 1	/	38,78	/
	G 2	321,87	83,60	/
H	H 1	0,22	28,71	/
	H 2	305,04	79,23	/
I	I 1	316,89	66,79	/
J	J 1	0,16	14,05	/
	J 2	31,39	6,62	/
K	K 1	/	12,45	/
	K 2	31,70	6,68	/
L	L 1	/	17,37	0,40
M	M 1	9646,00	1256,00	2575,00
N	N 1	0,00	33,12	0,16
	N 2	0,00	48,14	0,20
	N 3	0,00	53,72	2,47
	N 4	0,00	119,84	0,52
	N 5	0,00	19,90	0,14

Postrojenje	Oznaka emitera	Podaci o emitovanim količinama,		
		t/god		
		SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
O	O 1	/	/	/
	O 2	/	/	/
P	P 1	2316,11	273,71	1,43
Q	Q 1	0,00	516,38	2,21
R	R 1	0,16	7,92	0,04
S	S 1	229,82	116,76	/
T	T 1	1,50	63,80	4,08
	T 2	0,55	16,50	1,74
	T 3	0,77	33,28	0,35
	T 4	0,23	14,32	0,07
U	U 1	/	64,98	0,09
V	V 1	/	21,66	/
W	W 1	6,40	60,00	33,30
X	X 1	292,94	92,28	0,08
Y	Y 1	37,64	103,74	2,34
Z	Z 1	16,00	46,00	22,00
AA	AA 1	0,47	12,32	0,47
AB	AB 1	0,33	0,47	0,06
AC	AC 1	/	2,75	2,94
AD	AD 1	309,52	305,29	13,68
	AD 2	/	/	/
AE	AE 1	0,53	39,91	/
	AE 2	166,78	101,48	/
AF	AF 1	4,29	62,89	/
AG	AG 1	/	/	/
AH	AH 1	1722,80	269,50	195,00
AI	AI 1	89,68	32,68	8,61
AJ	AJ 1	248,87	88,51	10,50
AK	AK 1	/	62,48	68,64

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju predstavljeni su rezultati istraživanja uz odgovarajuću diskusiju, i obuhvataju kvantifikaciju emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz rafinerijskih postupaka manipulacije i transporta baržama, primenu algoritma za redukovanje otpada u analizi uticaja na životnu sredinu na primeru proizvodnje bitumena, primenu principa čistije proizvodnje i najbolje dostupnih tehnika sa ciljem smanjenja emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja u industriji prerade nafte i obezbeđenje kvaliteta podataka o emisijama zagađujućih materija u vazduh.

### ***4.1 Kvantifikacija emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz rafinerijskih postupaka manipulacije i transporta baržama***

Kvantifikacija emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja u industriji prerade nafte obuhvatila je postupke skladištenja, pretakanja, transporta baržama i primarni tretman otpadnih voda.

#### **4.1.1 Skladištenje**

U procesu manipulacije naftom i naftnim derivatima, kao posebno značajno ističu se emisije lakoisparljivih organskih jedinjenja u procesu skladištenja. Kvantifikacija

evaporativnih gubitaka izvršena je primenom softvera TANKS 409d, a na osnovu reprezentativnih podataka o karakteristikama rezervoara, režimu rada rezervoara, meteoroloških uslova lokacije rezervoara i osobine skladištenih tečnosti. Proračunom su obuhvaćeni rezervoari sa fiksnim krovom i rezervoari sa plutajućim krovom.

U tabelama 10-15 prikazani su rezultati kvantifikacije gubitaka na godišnjem nivou za naftu i naftne derivate.

**Tabela 10. Ukupni godišnji gubici skladištene sirove nafte**

Tip rezervoara	Gubici, t/god		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	18,61	73,77	92,38
Fiksni sa konusnim krovom	36,65	73,77	110,43
Unutrašnji plivajući	0,939	0,194	1,13
Spoljašnji plivajući	2,56	0,194	2,76
Kupolasti	2,56	0,194	2,76

**Tabela 11. Ukupni godišnji skladištenog dizel goriva**

Tip rezervoara	Gubici, t/god		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$
Fiksni sa konusnim krovom	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$
Unutrašnji plivajući	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$
Spoljašnji plivajući	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$
Kupolasti	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$

**Tabela 12. Ukupni godišnji gubici pirobenzina**

Tip rezervoara	Gubici (t/god)		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	7,87	33,68	41,56
Fiksni sa konusnim krovom	11,71	33,68	45,39
Unutrašnji plivajući	1,47	0,0171	1,49
Spoljašnji plivajući	6,72	0,0171	6,74
Kupolasti	0,91	0,0171	0,92

**Tabela 13. Ukupni godišnji gubici motornog benzina 1**

Tip rezervoara	Gubici, t/god		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	6,31	28,80	35,10
Fiksni sa konusnim krovom	9,69	28,80	38,48
Unutrašnji plivajući	1,23	0,0171	1,25
Spoljašnji plivajući	5,61	0,0171	5,63
Kupolasti	0,76	0,0171	0,77

**Tabela 14. Ukupni godišnji gubici motornog benzina 2**

Tip rezervoara	Gubici, t/god		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	10,38	40,70	51,08
Fiksni sa konusnim krovom	14,88	40,70	55,58
Unutrašnji plivajući	1,84	0,0171	1,86
Spoljašnji plivajući	8,39	0,0171	8,40
Kupolasti	1,13	0,0171	1,15

**Tabela 15. Ukupni godišnji gubici motornog benzina 3**

Tip rezervoara	Gubici, t/god		
	Pri stajanju	Radni	Ukupno
Fiksni sa kupolastim krovom	18,12	55,91	74,02
Fiksni sa konusnim krovom	24,27	55,91	80,18
Unutrašnji plivajući	2,77	0,0171	2,79
Spoljašnji plivajući	12,61	0,0171	12,63
Kupolasti	1,70	0,0171	1,72

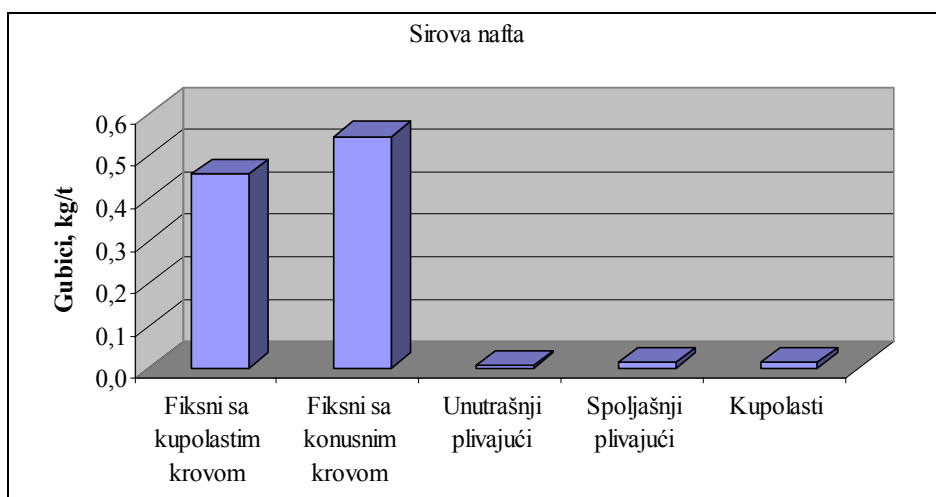
Pri odabiru tipa rezervoara u kome će se skladištiti neki fluid, bitno je poznavati i zavisnosti gubitaka od promenljivih faktora. Na primer, radni gubici nastaju kao posledica promene nivoa tečnosti u rezervoaru. Za dati tip i konstrukcione karakteristike rezervoara, radni gubici najviše zavise od broja punjenja i pražnjenja. Naime, tokom punjenja rezervoara, raste nivo tečnosti a samim tim i pritisak u rezervoaru. Kada pritisak dođe do kritične tačke otvaraju se sigurnosni ventili i gasovite supstance se ispuštaju u okolinu. Gubici pri stajanju nastaju kao rezultat promene temperature i pritiska okoline. Gubici koji su uslovljeni stajanjem fluida u rezervoaru zavise od više

faktora: vrste ivične izolacije, broja i vrste otvora na krovu i od karakteristika skladišne tečnosti (US EPA, 2006).

Dobijeni rezultati pokazuju da, za rafineriju srednjeg kapaciteta i reprezentativne meteorološke uslove u Republici Srbiji, dominantni gubici za rezervoare sa fiksnim krovom su radni gubici (nastaju kao posledica promene nivoa tečnosti u rezervoaru), dok su za rezervoare sa plutajućim krovom višestruko značajniji gubici pri stajanju (rezultat promene temperature i pritiska okoline).

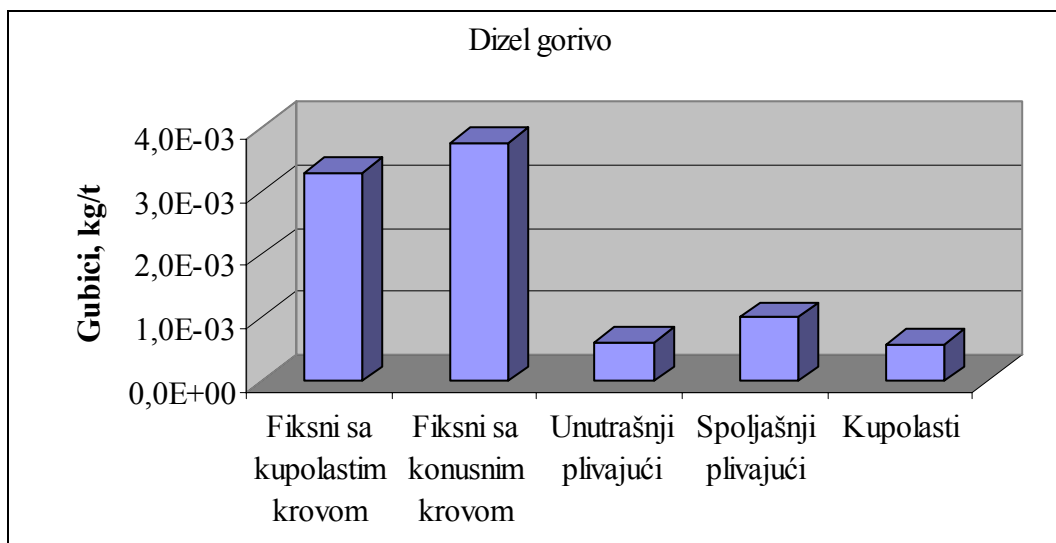
Evaporativni gubici koji se javljaju u procesu skladištenja nafte i naftnih derivata opadaju u sledećem nizu: rezervoari sa fiksnim kupolastim krovom, rezervoari sa fiksnim konusnim krovom i rezervoari sa plivajućim krovom.

Na osnovu podataka prikazanih u tabelama 10-15, koji se odnose na ukupne godišnje gubitke i podacima o gustini tečnosti, izvršen je proračun jediničnih normativa evaporativnih gubitaka. Ovi podaci omogućavaju komparativan prikaz emisija različitih fluida za isti tip i konstrukciju rezervoara. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 9–11.

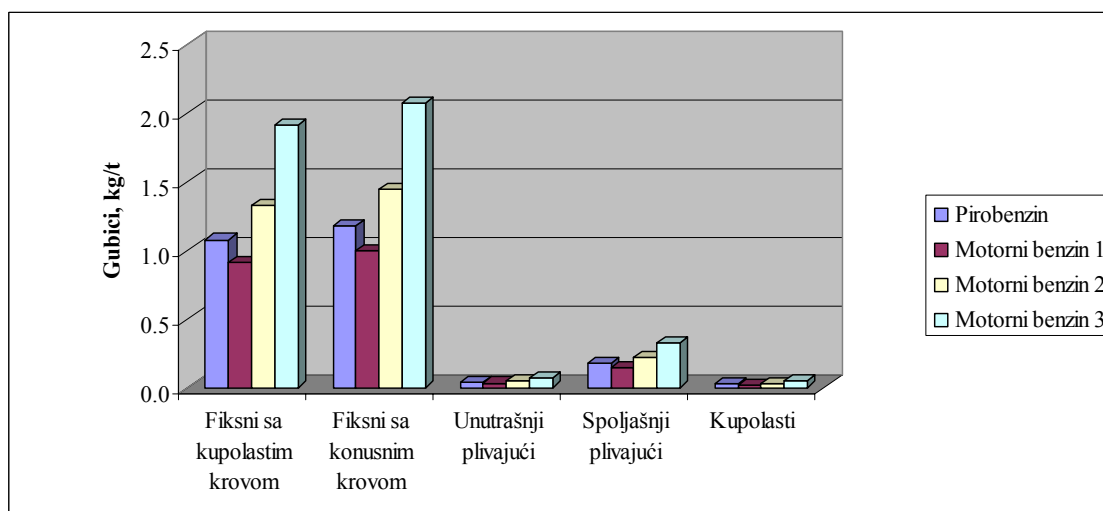


Slika 9. Evaporativni gubici sirove nafte





**Slika 10. Evaporativni gubici dizel goriva**



**Slika 11. Evaporativni gubici bezolovnog motornog benzina**

Dobijeni rezultati pokazuju da su emisije dizel goriva veoma male. Iako su i u ovom slučaju gubici iz rezervoara sa fiksnim krovom veći u odnosu na rezervoare sa plutajućim krovom (oko 5 puta), ukupne vrednosti emisija su veoma male. Na osnovu toga, može se izvesti zaključak da je skladištenje dizel goriva u rezervoarima sa fiksnim krovom opravdano i sa stanovišta materijalnog bilansa i sa stanovišta zaštite životne sredine u uslovima definisanim ovom studijom slučaja. Nasuprot tome, ukoliko je skladišni fluid neka isparljiva tečnost, evaporativni gubici mogu biti veoma značajni. Rezultati ukazuju da emisije pri skladištenju tečnosti koje sadrže značajne količine isparljivih jedinjenja mogu dostići i 35–80 t godišnje po rezervoaru, ukoliko se

skladištenje vrši u rezervoaru sa fiksnim krovom. Ukoliko se uzme u obzir da broj rezervoara u krugu rafinerije može biti i stotina rezervoara, stiče se utisak o količini zagađujućih materija koja se može emitovati u ambijentalni vazduh. Takođe, važno je napomenuti da pojedini rafinerijski poluproizvodi, kao što je pirobenzin, mogu imati sadržaj mutagenih i kancerogenih lako isparljivih aromatičnih ugljovodonika BTEX-ova (benzen, toluen, etilbenzen i ksileni) i do 70 %. U ovakvim slučajevima, naročito je važno izvršiti pravilan izbor rezervoara.

Kao i u predhodnim slučajevima, emisije iz rezervoara za skladištenje sirove nafte su najviše za rezervoare sa fiksnim krovom. Međutim, ukoliko se posmatraju vrednosti emitovanih materija po toni uskladištene tečnosti u skladu sa napred definisanim uslovima, vidi se da se emisije iz fiksnih rezervoara za naftu kreću do 0,54 kg/t nafte, a za isparljive derivate i do 2,07 kg/t derivata. Sirova nafta takođe sadrži VOC, ali je sadržaj BTEX-ova značajno manji nego u derivatima kao što su pirobenzin i motorni benzini.

Opisana metodologija primenjena je u okviru projekta istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja TR34009 i rezultirala je tehničkim rešenjem Jovanovic et al. (2011).

#### **4.1.2 Transport baržama**

Najdominantniji oblik transporta je transport baržama rečnim putem. Procena emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja izvršena je na studiji slučaja transporta naftnih derivata Dunavom. Osnova za proračun su podaci dobijeni od Carine Republike Srbije.

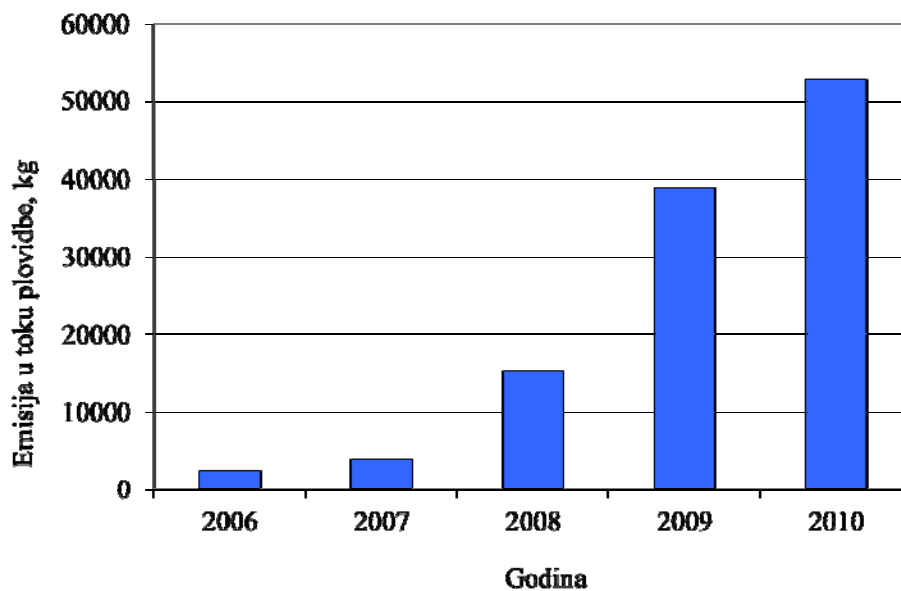
Evaporativni gubici koji nastaju u toku plovidbe prikazani su u tabeli 16.

Količine transportovanih isparljivih naftnih derivata su se značajno povećale nakon 2008. godine, što je uzrokovalo i značajne količine emitovanih VOC u okolinu.

Količine evaporativnih gubitaka koje se javljaju prilikom transporta naftnih derivata baržama prikazane su na slici 12.

**Tabela 16. Evaporativni gubici pri transportu naftnih derivata baržama, kg**

	Naftni derivat	2006	2007	2008	2009	2010
<b>Izvoz</b>	Komponente za namešavanje benzina	/	/	/	2478,82	13624,07
	Dizel gorivo	/	/	/	18,21	10,54
	Primarni benzin	/	/	/	5245,17	363,98
	Mazut	0,618	0,310	/	1,20	2,38
	Bezolovni benzin	/	2044,03	15196,63	18655,28	/
<b>Uvoz</b>	Dizel gorivo	100,36	163,31	88,56	56,47	49,42
	Pirolitički benzin	/	/	/	10980,3	38737,7
	Mazut	/	0,715	0,184	/	/
	Srednji destilati	988,92	/	/	/	/
	Pirolitički benzin	/	/	/	1308,64	/
	Sirova nafta	1301,19	1660,90	/	/	/



**Slika 12. Količine evaporativnih gubitaka koje se javljaju prilikom transporta naftnih derivata baržama**

Evaporativni gubici koji se javljaju prilikom pretakanja nastaju prilikom utovara na barže, sa ciljem izvoza. Na baržama čiji se istovar vrši na lukama u Republici Srbiji, evaporativni gubici su zanemarljivi. Naime, tokom istovara dolazi do uvlačenja vazduha u komore barži jer se u njima nalazi blagi podpritisak. Emisije se mogu javiti uloliko se vazduh ili inertni gas upumpavaju velikom brzinom, ali je to primer loše prakse. (Rudd and Hill, 2001). U tabeli 17 prikazani su evaporativni gubici na godišnjem nivou pri utovaru naftnih derivata na barže.

**Tabela 17. Evaporativni gubici pri utovaru naftnih derivata na barže, kg**

2006	AP-42		CONCAWE	
	Bez VRU	Sa VRU	Bez VRU	Sa VRU
Mazut	2,54	0,764	0,478	0,143
<i>2007</i>				
Bezolovni benzin	13733,61	4120,08	4389,95	1316,98
Mazut	1,04	0,31	0,20	0,06
<i>2008</i>				
Bezolovni benzin	44601,84	13380,55	16588,09	4676,43
<i>2009</i>				
Komponente za namešavanje benzina	15887,15	4766,14	4957,38	1487,21
Bezolovni benzin	34994,95	10498,48	16551,73	5027,54
Primarni benzin	12949,65	3884,90	9576,03	2856,81
Dizel gorivo	102,80	30,84	28,47	8,54
Mazut	4,71	1,41	0,90	0,270
<i>2010</i>				
Komponente za namešavanje benzina	57114,76	17134,43	25553,84	7666,15
Primarni benzin <sup>*)</sup>	979,38	293,82	479,53	143,76
Dizel gorivo	36,65	10,99	9,90	2,97
Mazut	7,37	2,21	1,38	0,415

<sup>\*)</sup> primarni benzin je 2010. god. transportovan samo jednom

U tabeli 18 prikazani su udeli evaporativnih gubitaka isparljivih derivata u odnosu na ukupnu količinu transportovanih derivata.

**Tabela 18. Udeli evaporativnih gubitaka isparljivih derivata u odnosu na ukupnu količinu transportovanih derivata, %**

			2006	2007	2008	2009	2010	<i>Prosečno</i>
Bezolovni benzin	Emisije u toku plovidbe		/	0,010	0,021	0,034	/	<i>0,022</i>
	Emisije pri pretakanju	AP-42, bez VRU	/	0,062	0,062	0,064	/	<i>0,063</i>
		AP-42, sa VRU	/	0,019	0,019	0,019	/	<i>0,019</i>
		CONCAWE, bez VRU	/	0,020	0,023	0,030	/	<i>0,024</i>
		CONCAWE, sa VRU	/	0,006	0,007	0,009	/	<i>0,007</i>
Komponente za namešavanje benzina	Emisije u toku plovidbe		/	/	/	0,010	0,015	<i>0,013</i>
	Emisije pri pretakanju	AP-42, bez VRU	/	/	/	0,083	0,064	<i>0,074</i>
		AP-42, sa VRU	/	/	/	0,025	0,019	<i>0,022</i>
		CONCAWE, bez VRU	/	/	/	0,026	0,029	<i>0,028</i>
		CONCAWE, sa VRU	/	/	/	0,008	0,009	<i>0,0085</i>
Primarni benzin	Emisije u toku plovidbe		/	/	/	0,026	0,024	<i>0,025</i>
	Emisije pri pretakanju	AP-42, bez VRU	/	/	/	0,064	0,064	<i>0,064</i>
		AP-42, sa VRU	/	/	/	0,019	0,019	<i>0,019</i>
		CONCAWE, bez VRU	/	/	/	0,047	0,031	<i>0,039</i>
		CONCAWE, sa VRU	/	/	/	0,014	0,009	<i>0,011</i>

Dobijeni rezultati ukazuju da evaporativni gubici isparljivih naftnih derivata iznose 0,03-0,09 % u odnosu na zapreminu tovara. Ovo je u skladu sa rezultatima Bhatia and

Dinwoodie (2004) koji su izračunali da evaporativni gubici predstavljaju 0,13 % u odnosu na zapreminu tovara, i sastoje se od gubitaka pri utovaru (0,033%), transportu (0,015 %) i istovaru (0,079%).

Ukupni evaporativni gubici (gubici pri utovaru i gubici pri plovidbi) koji se javljaju pri transportu nafte i naftnih derivata baržama ne smeju se zanemariti, iako oni čine samo 0,03 – 0,09 % ukupne količine transportovanih derivata. Ovo postaje očigledno posmatranjem apsolutnih brojeva. Na primer, u toku 2009. godine baržama u Evropskoj uniji transportovano je 32.978.000 tona koksa i naftnih derivata. Ukoliko se pretpostavi da samo jednu četvrtinu čine isparljivi proizvodi, dobija se emisija od 4.122 tone. Neki derivati, kao što su primarni i pirolitički benzin mogu sadržati značajne količine štetnih aromatskih jedinjenja. Ukoliko dodje do porasta količina ovim vidom transporta, količine emitovanih VOC bi bile veoma značajne. Velika većina barži u Srbiji je zastarela, sa veoma oštećenim zaptivnim elementima. Zbog toga je važno istaći da stvarne emisije mogu biti mnogo veće od procenjenih emisija.

Ukupni evaporativni gubici pri transportu naftnih derivata povećali su se *cca* 22 puta u periodu 2006-2010. godine. Ova studija slučaja ukazuje da bi evaporativne emisije mogle postaviti značajan problem u zaštiti životne sredine, ukoliko se ne uvedu određeni kontrolni mehanizmi.

Opisana metodologija za proračun evaporativnih gubitaka pretakanja primenjena je u okviru projekta istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja TR34009 i rezultirala je tehničkim rešenjem Jovanovic et al. (2013).

#### **4.1.3 Primarni tretman otpadnih voda rafinerijskih i petrohemijskih postrojenja**

U tabeli 19 prikazani su rezultati izračunavanja emisija VOC iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda na osnovu emisionih faktora.

**Tabela 19. Procena emisija VOC iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda**

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 20 i 21 prikazani su rezultati izračunavanja emisija benzena i toluena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda na osnovu emisionih faktora i softverskih simulacija.

**Tabela 20. Procena emisija benzena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda**

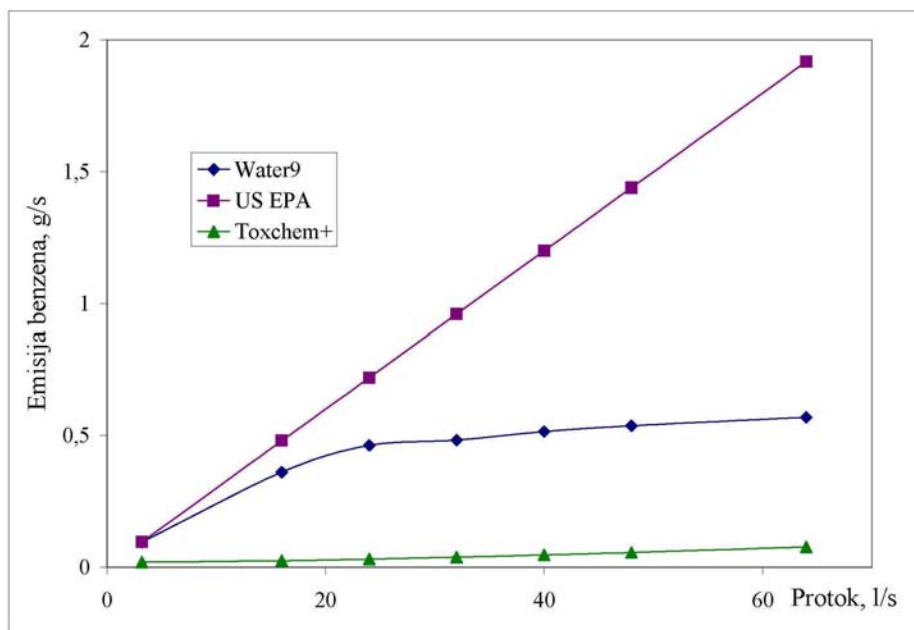
Metoda	US EPA - Nivo II	Water9	Toxchem
Emisija, g/s	1,92	0,966	0,078
Emisija, t/god	60,6	30,4	5,5

**Tabela 21. Procena emisija toluena iz postrojenja za primarni tretman otpadnih voda**

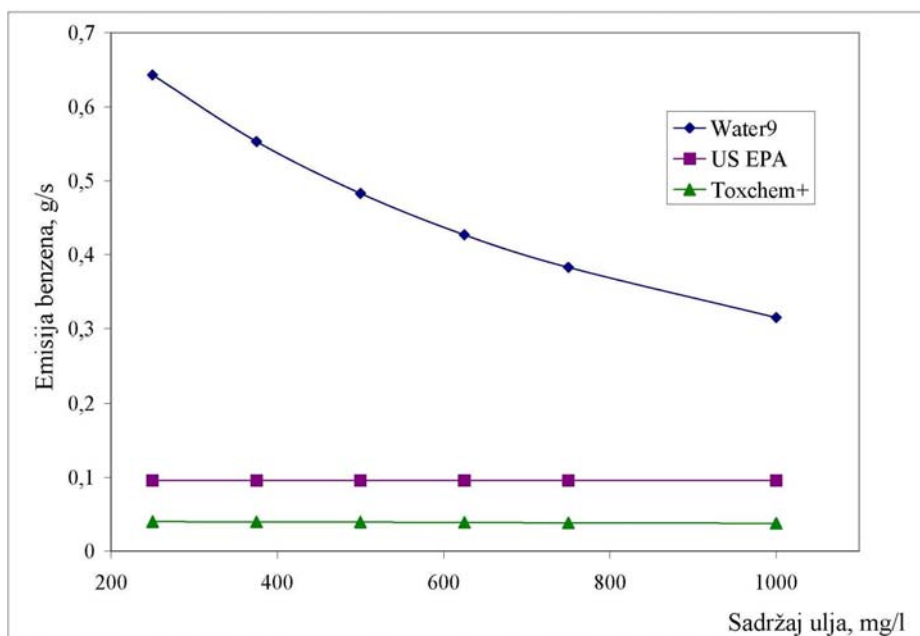
Metoda	US EPA - Nivo II	Water9	Toxchem
Emisija, g/s	0,64	0,156	0,0222
Emisija, t/god	20,2	4,92	0,68

Na osnovu podataka prikazanih u tabelama 4.3 i 4.4 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.

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 13-17.

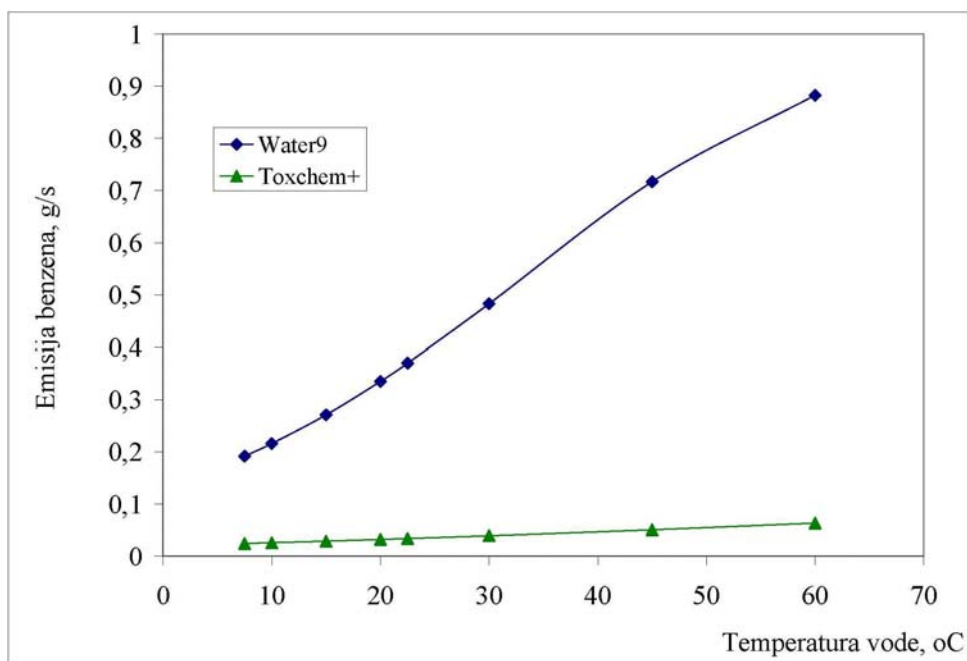


Slika 13. Zavisnost emisija benzena od protoka otpadne vode

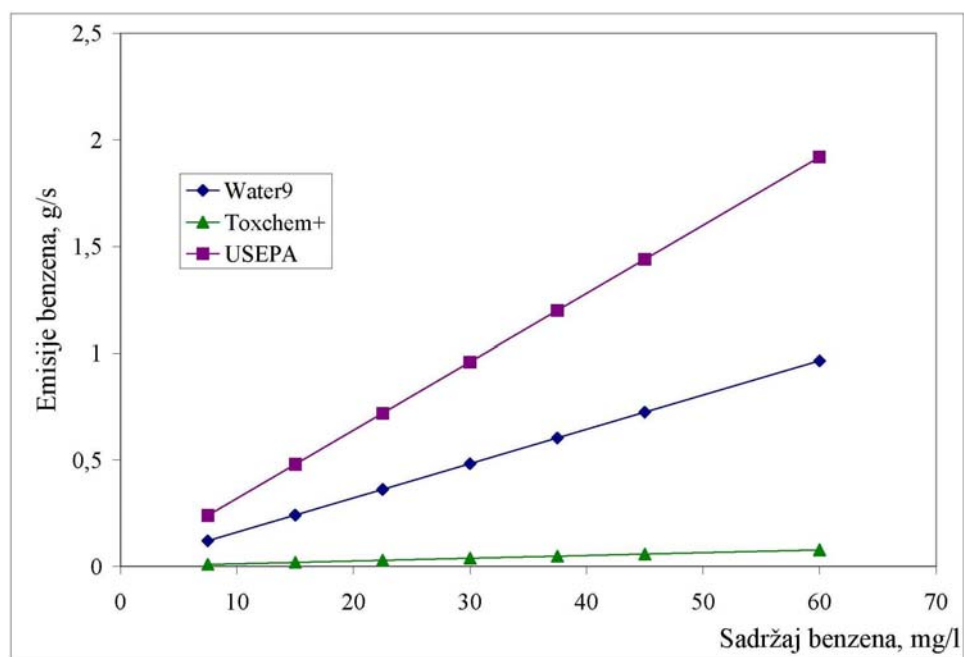


Slika 14. Zavisnost emisija benzena od sadržaja ulja u otpadnoj vodi

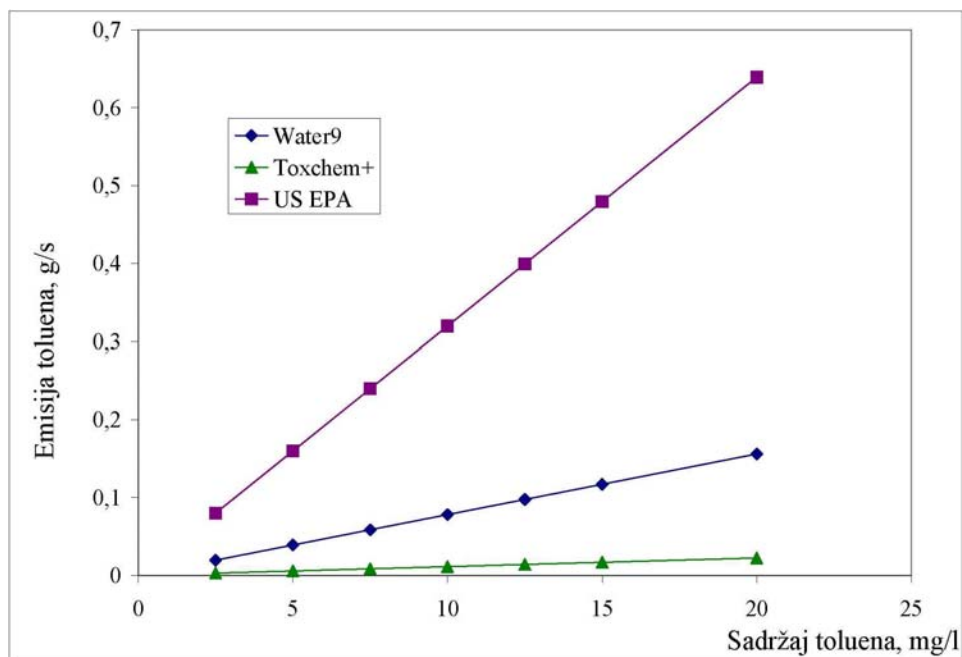




Slika 15. Zavisnost emisija benzena od temperature otpadne vode



Slika 16. Zavisnost emisija benzena od početne koncentracije benzena u otpadnoj vodi



Slika 17. Zavisnost emisija toluena od početne koncentracije toluena u otpadnoj vodi.

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-petrohemijских postrojenja može da varira u širokom rasponu. Rezultati pokazuju da je sadržaj ulja značajna promenljiva samo u slučaju softvera WATER9. 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.

#### **4.2 Primena algoritma za redukovanje otpada u analizi uticaja na životnu sredinu: primer proizvodnje bitumena**

U tabeli 22 prikazane su ukupne vrednosti PEI indikatora za proces atmosfere destilacije nafte, vakuum destilacije i za postrojenje bitumena.

**Tabela 22. Vrednosti PEI indikatora za proces proizvodnje bitumena**

Slučaj	AD*	VD*	PB*
Iout PEI/h	$2,14 \cdot 10^5$	$7,17 \cdot 10^4$	$2,36 \cdot 10^3$
Iout PEI/kg	0,347	0,268	0,200
Igen PEI/h	$7,75 \cdot 10^4$	$-4,31 \cdot 10^4$	$-4,32 \cdot 10^2$
Igen PEI/kg	0,125	-0,162	$-3,66 \cdot 10^{-2}$
Ienergy PEI/h	54,7	45,0	4,49
Ienergy PEI/kg	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$

\*AD – atmosfenska destilacija, VD – vakuum destilacija, PB – postrojenje bitumena

Iz tabele 22 može se videti da ukupni izlazni i generisani PEI sistema u jedinici vremena imaju najvišu vrednost za postrojenje atmosfere destilacije, a najmanju vrednost za postrojenje bitumena. Odnosno, postrojenje atmosfere destilacije može imati najznačajniji uticaj na životnu sredinu. Nasuprot tome, postrojenje bitumena je ekološki najprihvatljivije. Upoređivanjem vrednosti Iout PEI/h i Igen PEI/h za postrojenje atmosfere destilacije, dolazi se do zaključka da potencijalni štetni uticaji generisani u sistemu čine 36,21% od ukupnih izlaznih potencijalno štetnih uticaja. Istovetnom analizom za postrojenja vakuum destilacije i bitumena, dolazi se do zaključka da se potencijalni štetni uticaji smanjuju i to u slučaju vakuum destilacije za 60,11%, a za postrojenje bitumena za 18,30%.

Analizom dobijenih rezultata za ukupne izlazne i generisane PEI izražene po masi proizvoda dolazi se do istovetnih zaključaka, odnosno atmosferska destilacija nafte proizvodi najviše potencijalno štetnih uticaja na životnu sredinu. Takođe, rezultati dobijeni za ukupnu emitovanu energiju iz procesa ukazuju da je postrojenje atmosferske destilacije potencijalno najštetnije ukoliko se posmatra energija izražena kao PEI/h, a najmanje štetno ukoliko se posmatra kao PEI/kg.

Postrojenje bitumena je najmanje štetno ukoliko se posmatra ukupno emitovana energija iz procesa izražena kao PEI/h, a najštetnije ukoliko se posmatra kao PEI/kg. Vrednost ukupne emitovane energije iz procesa (Ienergy PEI/h i Ienergy PEI/kg) ukazuje na to da emitovana energija nema značajnijeg uticaja na životnu sredinu.

U tabelama 23–25 date su pojedinačne vrednosti PEI kategorija koje formiraju ukupnu stopu PEI indikatora za procese atmosferske destilacije nafte, vakuum destilacije i za postrojenje bitumena.

**Tabela 23. Uticaj pojedinačnih PEI kategorija na vrednost PEI indikatora u postrojenju atmosferske destilacije nafte**

Slučaj	Iout PEI/h	Iout PEI/kg	Igen PEI/h	Igen PEI/kg	Ienergy PEI/h
HTPI	$7,41 \cdot 10^4$	0,12	$2,64 \cdot 10^4$	$4,28 \cdot 10^{-2}$	1,16
HTPE	$1,67 \cdot 10^4$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$-1,37 \cdot 10^4$	$-2,23 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-2}$
TTP	$7,41 \cdot 10^4$	0,12	$2,64 \cdot 10^4$	$4,28 \cdot 10^{-2}$	1,16
ATP	$3,43 \cdot 10^4$	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^4$	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,76
GWP	3,58	$5,80 \cdot 10^{-6}$	3,58	$5,80 \cdot 10^{-6}$	1,93
ODP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PCOP	$1,45 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$
AP	$6,01 \cdot 10^2$	$9,72 \cdot 10^{-4}$	$6,01 \cdot 10^2$	$9,72 \cdot 10^{-4}$	47,6

**Tabela 24. Uticaj pojedinačnih kategorija na vrednost PEI indikatora u postrojenju vakuum destilacije**

Slučaj	Iout PEI/h	Iout PEI/kg	Igen PEI/h	Igen PEI/kg	Ienergy PEI/h
HTPI	$2,31 \cdot 10^4$	$8,66 \cdot 10^{-2}$	$-2,78 \cdot 10^4$	-0,104	0,956
HTPE	$2,30 \cdot 10^4$	$8,62 \cdot 10^{-2}$	$9,97 \cdot 10^3$	$3,74 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$
TTP	$2,31 \cdot 10^4$	$8,66 \cdot 10^{-2}$	$-2,78 \cdot 10^4$	-0,10	0,956
ATP	$2,39 \cdot 10^3$	$8,97 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^3$	$8,97 \cdot 10^{-3}$	2,27
GWP	1,91	$7,15 \cdot 10^{-6}$	1,91	$7,15 \cdot 10^{-6}$	1,59
ODP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PCOP	27,6	$1,03 \cdot 10^{-4}$	27,6	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
AP	80,4	$3,02 \cdot 10^{-4}$	80,4	$3,02 \cdot 10^{-4}$	39,1

**Tabela 25. Uticaj pojedinačnih kategorija na vrednost PEI indikatora u postrojenju bitumena**

Slučaj	Iout PEI/h	Iout PEI/kg	Igen PEI/h	Igen PEI/kg	Ienergy PEI/h
HTPI	$8,91 \cdot 10^2$	$7,56 \cdot 10^{-2}$	$-1,51 \cdot 10^2$	$-1,28 \cdot 10^{-2}$	$9,46 \cdot 10^{-2}$
HTPE	$5,71 \cdot 10^2$	$4,84 \cdot 10^{-2}$	-5,73	$-4,86 \cdot 10^{-4}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$
TTP	$8,91 \cdot 10^2$	$7,56 \cdot 10^{-2}$	$-1,51 \cdot 10^2$	$-1,28 \cdot 10^{-2}$	$9,46 \cdot 10^{-2}$
ATP	4,91	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$-1,30 \cdot 10^2$	$-1,11 \cdot 10^{-2}$	0,224
GWP	0,186	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,186	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,157
ODP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PCOP	0,299	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,299	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$
AP	4,82	$4,09 \cdot 10^{-4}$	4,82	$4,09 \cdot 10^{-4}$	3,87

Na osnovu podataka iz tabela 23-25 moguće je detaljno analizirati aspekte životne sredine na koju postrojenje može imati najznačajniji uticaj. U sva tri stupnja proizvodnje bitumena, najviše vrednosti su za HTPI, HTPE i TTP. Odnosno, produkti koji izlaze iz sistema, kao i oni generisani u sistemu, najviše su štetni za čoveka i zemljište na kome je locirano postrojenje. Ovi rezultati su u skladu sa činjenicom da naftni derivati, pogotovo uljne frakcije, uništavaju mikrofloru zemljišta i čine ga neplodnim za duže vreme. Atmosferska i vakuum destilacija imaju izražene visoke vrednosti ATP-a, odnosno mogu predstavljati opasnost za vodene sisteme. Vrednosti GWP i ODP su zanemarljive u sve tri faze. Vrednosti ODP su jednake nuli, što znači da proces proizvodnje bitumena ne predstavlja opasnost po razgradnju ozonskog omotača. Naime, ni u jednom od stupnjeva proizvodnje bitumena ne dolazi do emitovanja gasova u atmosferu koji opstaju u njoj dovoljno dugo da dosegnu stratosferu i pri tom u sebi ne sadrže atom halogena, koji je neophodan da bi došlo do razgradnje.

U prvom stupnju proizvodnje izražene su vrednosti PCOP i AP. Ova visoka vrednost PCOP može se objasniti činjenicom da je jedan od produkata atmosferske destilacije loživi gas koji se pretežno sastoji od metana, gasa sa veoma visokom vrednošću PCOP. Visoka vrednost AP je posledica karakteristika samog postupka, tj. atmosferskom destilacijom se vrši odvajanje ugljovodoničnih frakcija nafte koji su u gasovitom stanju. U sva tri proizvodna stupnja pojavljuju se generisane PEI kategorije sa negativnim predznakom. U prvom stupnju to je generisani HTPE, odnosno nastali proizvodi su manje štetni za čoveka od ulaznih sirovina u slučaju kontakta preko kože ili inhalacijom. U drugom stupnju, negativan predznak imaju HTPI i TTP, odnosno proizvodi su manje štetni za zdravlje čoveka i zemljište u odnosu na ulaznu sirovinu.

U trećem stupnju HTPI, HTPE, TTP, ATP kategorije imaju negativan predznak. Proizvodi nastali u trećem stupnju su manje štetni za čoveka, zemljište i vodene sisteme od ulazne sirovine (vakuum ostatka). U sva tri stupnja GWP, PCOP i AP generišu se u sistemu. To znači da je dominantan uticaj proizvoda, a ne sirovina na GWP, ODP, PCOP i AP. Naime, sve ulazne sirovine su u tečnoj fazi i njihovom preradom nastaju gasoviti produkti koji učestvuju u formiranju vrednosti ovih PEI kategorija.

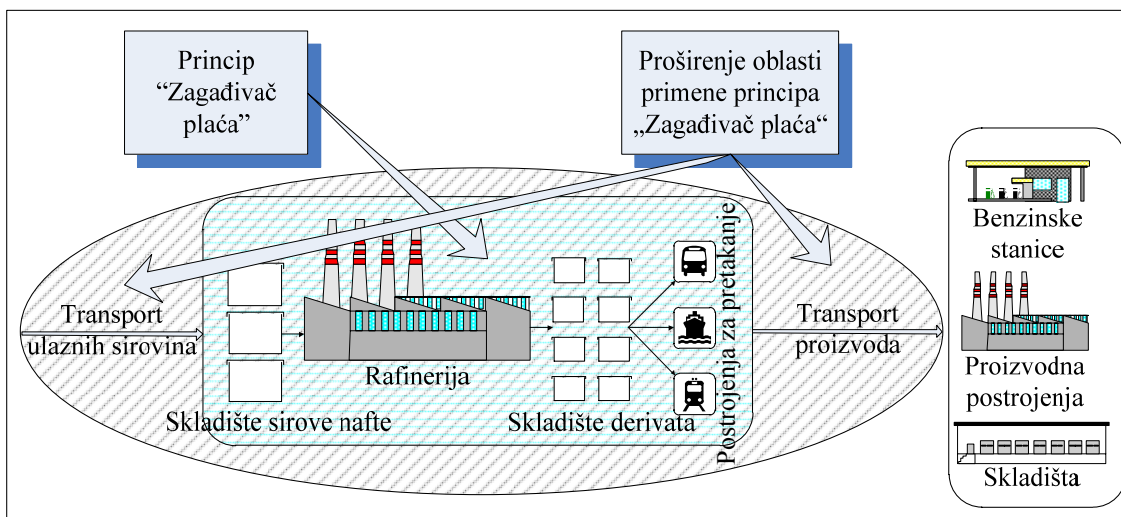
Sveukupno se može konstatovati da sva tri pomenuta stupnja u proizvodnji bitumena mogu značajno uticati na čoveka i zemljište. Pored pomenutog, atmosferska destilacija nafte bitno utiče i na zagađenje vode i vazduha, a vakuum destilacija na zagađenje vode. Upoređivanje dobijenih rezultata sa sličnim analizama zasnovanim na (poverljivim) industrijskim podacima, može pomoći inženjerima pri planiranju vezanom za izgradnju novih ili rekonstrukciju postojećih kapaciteta rafinerija nafte, u funkciji zaštite životne sredine.

#### ***4.3 Primena principa čistije proizvodnje i najbolje dostupnih tehnika sa ciljem smanjenja emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja u industriji prerade nafte***

Potencijalna unapređenja politike u oblasti emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja mogu se ostvariti primenom sledećih preporuka:

1. Uključivanje transportnog sektora u odgovarajuće referentne dokumente najbolje dostupnih tehnika (eng. *The Best Available Techniques (BAT) reference documents-BREF*);
2. Uvođenje obaveze podnošenja izveštaja nadležnim institucijama o emisijama lakoisparljivih organskih jedinjenja-VOC koje nastaju kao posledica transporta nafte i naftnih derivata baržama; i
3. Uvođenje takse za zagađenje za sve barže koje nemaju instalirane sisteme za prikupljanje gasovite faze (eng. *Vapour Collection Systems – VCS*).

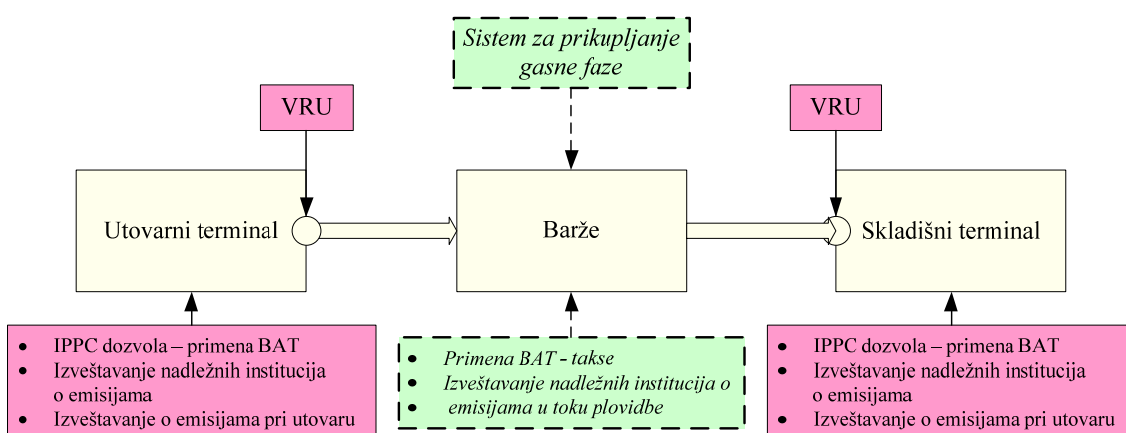
Rečni terminali potpadaju pod IPPC regulativu obavezni su da koriste najbolje dostupne tehnike - BAT, kao i da podnose izveštaje o emisijama. Međutim, tranzit između dva terminala nije pokriven nijednim zakonskim propisom iz oblasti zaštite životne sredine, kao što je princip „zagađivač plaća“ (slika 18).



**Slika 18. Unapređenje politike o VOC emisijama kroz proširenje oblasti primene principa zagađivač plaća**

Uvođenje transportnog sektora u BREF bi imalo za cilj modernizaciju flote i uvođenje obaveze korišćenja jedinice za povraćaj gasne faze-VRU. Obavezno prijavljivanje VOC emisija sa barži bi omogućilo monitoring ovih emisija. Istovremeno, informacije o VOC emisijama koje se ispuštaju od strane lokalnih rafinerija bi bile potpunije.

Unapređenje VOC politike može se realizovati kroz pritisak na vlasnike barži da ih osavremene uvođenjem VCS sistema i uvođenjem obaveze izveštavanja emisija nadležnih organima (slika 19).



**Slika 19. Šema unapređenja VOC politike**



Uvođenje VOC taksi ima za cilj ne samo promociju principa “zagađivač plaća”, već predstavlja i alat kojim se podstiču vlasnici barži da modernizuju flotu, bilo kroz nabavku novih barži bilo kroz osavremenjavanje postojećih.

Predložene mere imaju jake i slabe tačke, a najznačajnije su:

1. Uvođenje transportnog sektora u odgovarajući BREF je dugotrajan proces, a efekti su relativno neizvesni;
2. Jake strane uvođenja obaveze izveštavanja o emisijama su brza implementacija i činjenica da su metode proračuna emisija jednostavne i jeftine. Slabost predstavlja nehomogenost metoda proračuna.
3. VOC takse mogu predstavljati finansijsko opterećenje vlasnicima barži.

Analiza jakih i slabih tačaka upućuje na zaključak da nijedna mera ne bi dala dobre rezultate sama za sebe. Predložene mere neophodno je kombinovati sa različitim dinamikama uvođenja. Uvođenje obaveze izveštavanja može se uvesti prve godine. Uzimajući u obzir sporost procesa menjanja BREF dokumenata, uvođenje transportnog sektora u odgovarajući BREF dokument bi se mogao realizovati na kraju procesa uvođenja predloženih mera. Progresivne VOC takse bi bile sprovedene između prve i završne godine uvođenja predloženih mera.

Naplata VOC taksi bi se vršila na godišnjem nivou, u procesu registracije, za brodove i barže koji nemaju ugrađene VCS sistem. Osnova za obračun je kapacitet barže. Ove mere mogu se primeniti i za barže drugih država koje koriste plovni put kroz Republiku Srbiju, a takse bi se mogle obračunavati na osnovu broja dana provedenih u Srbiji. Na primer, ako je VOC taksa za domaće barže 120 € po toni, taksa za stranu baržu koja provede 60 dana u tranzitu kroz Srbiju bi bila 20 € po toni. Ukoliko bi se VOC taksa uvela na nivou Evropske unije, takse za strane barže bi bile nepotrebne.

U sklopu pomenutih mera neophodno je uvesti i odgovarajuće kaznene mere za slučajeve u kojima subjekti imaju ugrađene VCS sisteme, ali ih ne koriste.

Ovako definisane VOC takse nisu povezane sa precizno kvantifikovanim emisijama, ali su pogodne sa stanovišta implementacije i monitoringa. Određivanje visine takse mora se pažljivo sprovesti, na način da se ovaj vid transporta favorizuje u odnosu na drumski i železnički transport, ali ne i u odnosu na transportom cevovodima.

Kao model za uvođenje može se koristiti politika koju je Nemačka sprovela pri prelasku sa olovnog na bezolovni motorni benzin (Schnutenhaus, 1995). U toku prve godine, olovni motorni benzin je poskupeo za nekoliko procenata u odnosu na bezolovni. Razlika u ceni povećavana je u toku narednih godina, što je vodilo ka smanjenoj tražnji na tržištu sve dok se potpuno nije obustavila proizvodnja. Na sličan način, VOC takse u početnom periodu trebalo bi da budu umerene, a zatim da se povećavaju. Ovakav pristup omogućava dovoljno vremena vlasnicima barži da se prilagode novim propisima. Nakon nekoliko godina može se očekivati izbacivanje neodgovarajućih starih barži iz upotrebe. U tabeli 26 prikazana su tri moguća scenarija dinamike i visine uvođenja taksi. Proračun se zasniva na prosečnoj ceni naftnih derivata.

**Tabela 26. Modeli uvođenja VOC taksi (€ po toni nosivosti)**

Godina	Spora	Srednja	Brza
1.	40	80	120
2.	60	80	120
3.	80	100	120
4.	100	100	160
5.	120	120	160
6.	140	140	180
7.	160	160	180
8.	180	180	180
9.	200	200	200
10.	220	220	220

Analiza scenarija zasnovana na predloženim merama za unapređenje politike pokazuje da svaka mera ima različite karakteristike i svrhu. Uvođenje promena u odgovarajući BREF je dugoročna mera, koja zahteva proceduru formalnog usvajanja i odgovarajući vremenski period potreban za potpunu implementaciju. Nasuprot tome, uvođenje obaveznog izveštavanja se smatra trenutnom merom. Obe pomenute mere mogu se definisati kao pasivne. Treća mera, VOC takse osigurava sprovođenje i implamentaciju promena u BREF-u i obaveze izveštavanja o VOC emisijama.

Predložene mere imaju različite sfere delovanja u geografskom smislu. BREF dokumenti se usvajaju na nivou Evropske unije, a njihova implementacija je u nadležnosti država. Obavezno izveštavanje je uvedeno kroz Evropski registar ispuštanja i prenosa zagađujućih materija (eng. *The European Pollutant Release and Transfer Register E-PRTR*), a podaci se prikupljaju i obrađuju na nivou nacionalnih agencija za zaštitu životne sredine. Takse za zagađenje se uvode na nacionalnom nivou. U idealnom slučaju postrojala bi koordinacija sa drugim državama, što bi dovelo do ujednačenih visina taksi.

Pri definsanju scenarija moguće su varijacije u dinamici uvođenja i visini taksi. BREF i obavezujuće izveštavanje o emisijama zagađujućih materija definišu se i kontrolišu na nivou Evropske unije, a visina taksi određuje se na nacionalnom nivou. U nastavku su predstavljena tri scenarija:

- a) Scenario najgoreg slučaja: samo nekoliko država uvodi VOC takse. Kako bi izbegli plaćanje taksi, naftne i petrohemijske kompanije prelaze na drumski i železnički transport, što vodi ka povećanom zagađenju.
- b) Scenario najboljeg slučaja: Sve evropske zemlje uvode takse simultano i uniformno. Ovo vodi ka osavremenjavanju flote i smanjenju zagađenja.
- c) Najverovatniji scenario: Modernizacija flote je spor, neujednačen i skup proces.

Razumno je pretpostaviti da će se ovaj proces najpre desiti u razvijenijim državama. Postepeno, isti nivo taksi će biti uveden i u ostalim državama. To će podstaći vlasnike barži da investiraju u zaštitu životne sredine i ostaviće se dovoljno vremena za implementaciju preostalih mera.

#### **4.4 Obezbeđenje kvaliteta podataka o emisijama zagađujućih materija u vazduh**

Za procenu kvaliteta podataka koji su dostavljeni u Registar, neophodno je oceniti odnos podataka dostavljenih u Registar i podataka dobijenih primenom emisisionih faktora. Odstupanje je računato prema jednačini (4.1.):

$$O = E_{\text{procenjeno}}/E_{\text{prijavljeno}} \quad (4.1)$$

gde je:  $O$  – odstupanje;  $E_{\text{procenjeno}}$  – emisija proračunata korišćenjem odgovarajućih emisisionih faktora;  $E_{\text{prijavljeno}}$  – prijavljeni podaci o emisiji.

Vrednost odnosa proračunatih i dostavljenih podataka o ukupno emitovanim količinama zagađujućih materija u vazduh (tabele 27 i 28), odnosno brojčana vrednost odstupanja prikazana je u tabeli 29.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 29, može se zaključiti da je opseg odnosa proračunate i prijavljene vrednosti emisija veoma širok – od 0,02 do 207,71. Kao kriterijum valjanosti rezultata uzeto je odstupanje do  $\pm 25\%$ . Na slici 20 prikazani su struktura i procentualni udeo odstupanja proračunate vrednosti emisija i prijavljenih vrednosti u odnosu na vrstu zagađujuće materije.

Kvalitet dostavljenih podataka podeljen je u četiri grupe, čiji je odnos proračunate i dostavljene vrednosti emisija za datu zagađujuću materiju: a) manji od 0,75, b) u intervalu 0,75–1,25, c) veći od 1,25 i d) privredni subjekti nisu dostavili podatke za datu zagađujuću materiju.

**Tabela 27. Emisije zagađujućih materija u vazduh dobijenih primenom preporučenih vrednosti emisionih faktora**

Postrojenje	Oznaka emitera	Ukupne emitovane količine, t/god		
		SOx	NOx	PM
A	A 1	6434,69	2245,86	313,75
	A 2	14581,61	5087,33	711,16
	A 3	19531,00	6815,26	952,44
	A 4	20279,65	7078,26	988,79
B	B 1	10429,73	3641,44	508,43
C	C 1	87,38	37,83	3,60
	C 2	143,46	62,12	5,92
	C 3	228,79	99,06	9,43
	C 4	0,40	120,11	1,21
	C 5	0,52	155,37	1,57
D	D 1	0,47	140,34	1,42
	D 2	261,95	113,42	10,80
E	E 1	0,32	96,06	0,97
	E 2	47,93	20,75	1,98
F	F 1	0,15	44,94	0,45
	F 2	46,21	20,01	1,91
G	G 1	0,33	97,44	0,99
	G 2	162,00	70,15	6,68
H	H 1	0,19	56,43	0,57
	H 2	153,53	66,48	6,33
I	I 1	176,43	76,39	7,28
J	J 1	0,09	27,96	0,28
	J 2	17,48	7,57	0,72
K	K 1	0,09	27,27	0,28
	K 2	17,65	7,64	0,73
L	L 1	507,95	37,79	24,78
M	M 1	4908,01	1714,13	239,21
N	N 1	0,10	52,98	0,31
	N 2	0,37	190,64	1,12
	N 3	0,37	190,64	1,12
	N 4	0,37	190,64	1,12
	N 5	0,27	138,16	0,81

Postrojenje	Oznaka emitera	Ukupne emitovane količine, t/god		
		SOx	NOx	PM
O	O 1	0,17	50,24	0,51
	O 2	0,08	24,33	0,25
P	P 1	1282,91	508,07	46,96
Q	Q 1	0,07	35,10	0,21
R	R 1	0,07	21,44	0,22
S	S 1	426,40	148,72	20,80
T	T 1	115,05	96,51	12,56
	T 2	91,61	76,86	10,00
	T 3	37,06	23,47	2,71
	T 4	47,77	29,76	3,49
U	U 1	0,09	45,29	0,27
V	V 1	0,17	86,51	0,51
W	W 1	98,18	7,49	4,57
X	X 1	314,88	23,42	15,36
Y	Y 1	254,95	149,93	10,91
Z	Z 1	690,65	240,97	33,67
AA	AA 1	0,01	2,75	0,03
AB	AB 1	0,01	2,41	0,02
AC	AC 1	332,47	29,15	11,20
AD	AD 1	401,22	272,57	17,53
	AD 2	1,99	589,28	5,96
AE	AE 1	0,23	67,15	0,68
	AE 2	100,93	43,70	4,16
AF	AF 1	42,94	18,59	1,77
AG	AG 1	0,00	0,95	0,01
AH	AH 1	1535,80	535,91	74,89
AI	AI 1	25,32	14,31	1,08
AJ	AJ 1	77,51	33,56	3,20
AK	AK 1	508,02	180,52	24,48

**Tabela 28. Donja i gornja granična vrednost emisije zagađujućih materija u vazduh  
dobijenih primenom emisionih faktora sa 95 % intervalom pouzdanosti**

Postrojenje	Oznaka emitera	Ukupne emitovane količine donja granica, t/god			Ukupne emitovane količine gornja granica, t/god		
		SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
A	A 1	2587,69	1123,89	156,57	39187,69	4479,29	633,62
	A 2	5866,35	2544,61	355,28	88864,59	10152,35	1428,38
	A 3	7856,14	3409,61	475,59	118991,83	13597,26	1917,55
	A 4	8155,16	3542,26	493,39	123498,80	14116,84	1997,63
B	B 1	4192,81	1823,02	253,48	63480,21	7259,18	1031,57
C	C 1	26,30	23,42	0,36	306,10	54,05	36,03
	C 2	43,19	38,45	0,59	502,57	88,74	59,16
	C 3	68,87	61,33	0,94	801,48	141,52	94,35
	C 4	0,27	20,24	0,54	0,54	249,66	1,75
	C 5	0,35	26,19	0,70	0,70	322,96	2,27
D	D 1	0,32	23,65	0,63	0,63	291,71	2,05
	D 2	78,85	70,21	1,08	917,63	162,03	108,02
E	E 1	0,22	16,19	0,43	0,43	199,67	1,40
	E 2	14,43	12,85	0,20	167,91	29,65	19,77
F	F 1	0,10	7,57	0,20	0,20	93,42	0,66
	F 2	13,91	12,39	0,19	161,88	28,58	19,06
G	G 1	0,22	16,42	0,44	0,44	202,55	1,42
	G 2	48,77	43,42	0,67	567,51	100,21	66,80
H	H 1	0,13	9,51	0,25	0,25	117,30	0,82
	H 2	46,22	41,15	0,63	537,83	94,97	63,31
I	I 1	53,11	47,29	0,73	618,06	109,13	72,76
J	J 1	0,06	4,71	0,13	0,13	58,12	0,41
	J 2	5,26	4,68	0,07	61,23	10,81	7,21
K	K 1	0,06	4,60	0,12	0,12	56,68	0,40
	K 2	5,31	4,73	0,07	61,83	10,92	7,28
L	L 1	204,42	21,68	15,49	3097,25	52,65	37,17
M	M 1	1972,39	858,48	119,15	29855,69	3415,51	487,47
N	N 1	0,07	31,86	0,17	0,14	84,84	0,62
	N 2	0,25	114,63	0,62	0,50	305,27	2,24
	N 3	0,25	114,63	0,62	0,50	305,27	2,24
	N 4	0,25	114,63	0,62	0,50	305,27	2,24
	N 5	0,18	83,08	0,45	0,36	221,24	1,63

<b>O</b>	<b>O 1</b>	0,11	8,47	0,23	0,23	104,42	0,73
	<b>O 2</b>	0,05	4,10	0,11	0,11	50,58	0,36
<b>P</b>	<b>P 1</b>	516,30	313,11	4,70	7822,59	550,00	469,58
<b>Q</b>	<b>Q 1</b>	0,05	21,11	0,11	0,09	56,21	0,41
<b>R</b>	<b>R 1</b>	0,05	3,61	0,10	0,10	44,57	0,31
<b>S</b>	<b>S 1</b>	171,60	74,36	10,40	2600,00	296,92	41,60
<b>T</b>	<b>T 1</b>	35,35	42,62	3,18	397,70	164,72	204,17
	<b>T 2</b>	28,15	33,94	2,53	316,68	131,19	162,56
	<b>T 3</b>	11,27	11,77	0,56	129,02	37,83	38,87
	<b>T 4</b>	14,52	15,09	0,72	166,32	47,73	50,10
<b>U</b>	<b>U 1</b>	0,06	27,23	0,15	0,12	72,52	0,53
<b>V</b>	<b>V 1</b>	0,11	52,02	0,28	0,23	138,53	1,02
<b>W</b>	<b>W 1</b>	39,51	3,98	2,85	598,66	10,41	6,93
<b>X</b>	<b>X 1</b>	56,06	49,92	0,77	652,42	115,20	76,80
<b>Y</b>	<b>Y 1</b>	76,80	74,97	1,23	892,83	239,92	105,66
<b>Z</b>	<b>Z 1</b>	277,94	120,57	16,81	4211,29	480,43	67,88
<b>AA</b>	<b>AA 1</b>	0,01	0,46	0,01	0,01	5,72	0,04
<b>AB</b>	<b>AB 1</b>	0,01	0,41	0,01	0,01	5,01	0,04
<b>AC</b>	<b>AC 1</b>	133,80	9,17	6,72	2027,28	39,89	18,30
<b>AD</b>	<b>AD 1</b>	120,90	124,14	2,10	1404,78	453,73	166,76
	<b>AD 2</b>	1,32	99,32	2,65	2,65	1224,90	8,61
<b>AE</b>	<b>AE 1</b>	0,15	11,32	0,30	0,30	139,58	0,98
	<b>AE 2</b>	30,38	27,05	0,42	353,57	62,43	41,62
<b>AF</b>	<b>AF 1</b>	12,92	11,51	0,18	150,41	26,56	17,71
<b>AG</b>	<b>AG 1</b>	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,16	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1,97	0,01
<b>AH</b>	<b>AH 1</b>	617,76	268,11	37,40	9356,87	1069,21	150,77
<b>AI</b>	<b>AI 1</b>	7,63	7,35	0,12	88,67	22,62	10,48
<b>AJ</b>	<b>AJ 1</b>	23,33	20,78	0,32	271,54	47,95	31,96
<b>AK</b>	<b>AK 1</b>	200,43	92,31	11,59	2994,84	350,67	62,04

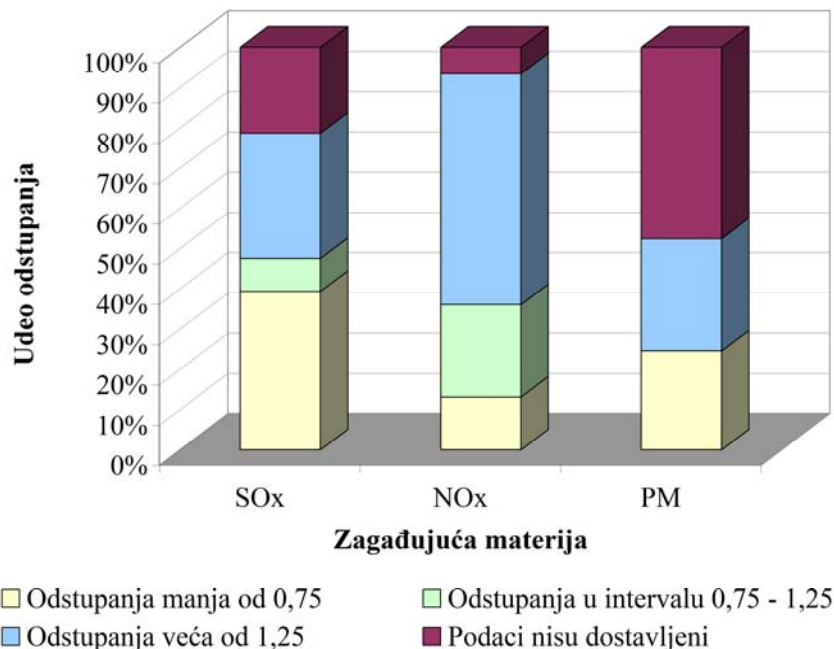
**Tabela 29. Odnos emisija dobijenih primenom preporučenih vrednosti emisionih faktora i vrednosti emisija dostavljenih u Registar**

Postrojenje	Oznaka emitera	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
A	A 1	0,40	2,18	0,60
	A 2	0,39	1,75	0,63
	A 3	0,45	1,67	0,33
	A 4	0,42	1,78	0,38
B	B 1	0,90	2,22	0,30
C	C 1	0,51	1,06	/
	C 2	0,51	1,06	/
	C 3	0,51	1,06	/
	C 4	N <sup>*)</sup>	2,23	/
	C 5	N <sup>*)</sup>	2,22	/
D	D 1	1,44	2,08	/
	D 2	0,50	0,84	/
E	E 1	0,39	1,99	/
	E 2	0,50	0,84	/
F	F 1	1,18	2,41	/
	F 2	0,56	1,14	/
G	G 1	/	2,51	/
	G 2	0,50	0,84	/
H	H 1	0,86	1,97	/
	H 2	0,50	0,84	/
I	I 1	0,56	1,14	/
J	J 1	0,59	1,99	/
	J 2	0,56	1,14	/
K	K 1	0,00	2,19	/
	K 2	0,56	1,14	/
L	L 1	/	2,18	61,95
M	M 1	0,51	1,36	0,09
N	N 1	N <sup>*)</sup>	1,60	1,95
	N 2	N <sup>*)</sup>	3,96	5,61
	N 3	N <sup>*)</sup>	3,55	0,45
	N 4	N <sup>*)</sup>	1,59	2,16

Postrojenje	Oznaka emitera	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
A	A 1	0,40	2,18	0,60
	A 2	0,39	1,75	0,63
	A 3	0,45	1,67	0,33
	A 4	0,42	1,78	0,38
B	B 1	0,90	2,22	0,30
C	C 1	0,51	1,06	/
	C 2	0,51	1,06	/
	C 3	0,51	1,06	/
	C 4	N <sup>*)</sup>	2,23	/
	C 5	N <sup>*)</sup>	2,22	/
D	D 1	1,44	2,08	/
	D 2	0,50	0,84	/
E	E 1	0,39	1,99	/
	E 2	0,50	0,84	/
F	F 1	1,18	2,41	/
	F 2	0,56	1,14	/
G	G 1	/	2,51	/
	G 2	0,50	0,84	/
H	H 1	0,86	1,97	/
	H 2	0,50	0,84	/
I	I 1	0,56	1,14	/
J	J 1	0,59	1,99	/
	J 2	0,56	1,14	/
K	K 1	0,00	2,19	/
	K 2	0,56	1,14	/
L	L 1	/	2,18	61,95
M	M 1	0,51	1,36	0,09
N	N 1	N <sup>*)</sup>	1,60	1,95
	N 2	N <sup>*)</sup>	3,96	5,61
	N 3	N <sup>*)</sup>	3,55	0,45
	N 4	N <sup>*)</sup>	1,59	2,16



Na osnovu rezultata prikazanih na slici 20 može se izvesti gruba ocena da su podaci o emisijama NOx dostavljeni u Registar najpotpuniji i najkvalitetniji.

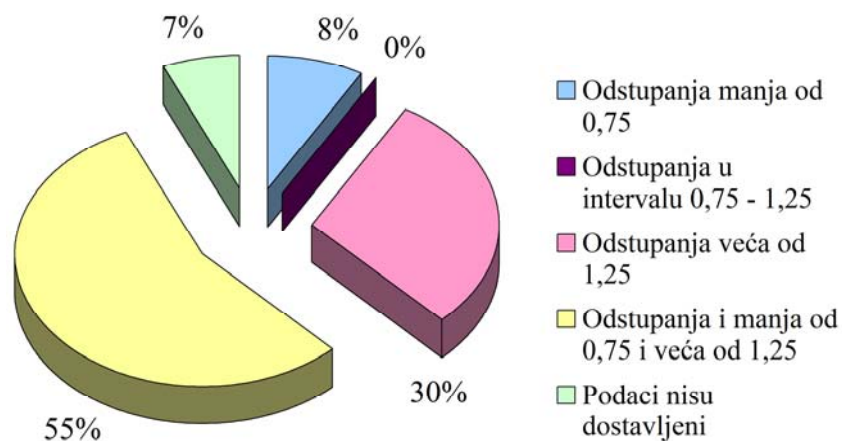


**Slika 20. Odstupanja proračunatih vrednosti emisija od prijavljenih podataka određenih u odnosu na zagađujuću materiju**

U ovom slučaju, dostavljeni podaci o emisijama koji odstupaju manje od 25% u odnosu na proračunate vrednosti čine 2% od ukupnog broja emitera, dok 7% emitera nije dostavilo podatak o emisiji NOx. Nasuprot tome, nijedan dostavljeni podatak o emisijama PM nije u intervalu  $\pm 25\%$  u odnosu na proračunate vrednosti, a čak 47% emitera nije dostavilo podatke o ovim emisijama. Uopšteno se može reći da je najveći broj emitera dostavio nepotpune podatke o emisijama. Preciznije, 13 emitera nije dostavilo podatke o emisijama SOx, 4 za NOx i 29 za PM.

Na slici 21 prikazani su struktura i procentualni udeli emitera u odnosu na kvalitet dostavljenih podataka, pri čemu se kao valjani uzimaju podaci koji odstupaju manje od 25%. Ovim su obuhvaćeni i emiteri koji nisu dostavili podatke za neku od zagađujućih materija, odnosno zanemarena je činjenica da u datom slučaju nedostaje neki od podataka o emisijama. Na primer, u okviru grupe emitera sa odstupanjima većim od 1,25 nalazi se 9 emitera koji nisu dostavili kompletne podatke o emisijama.

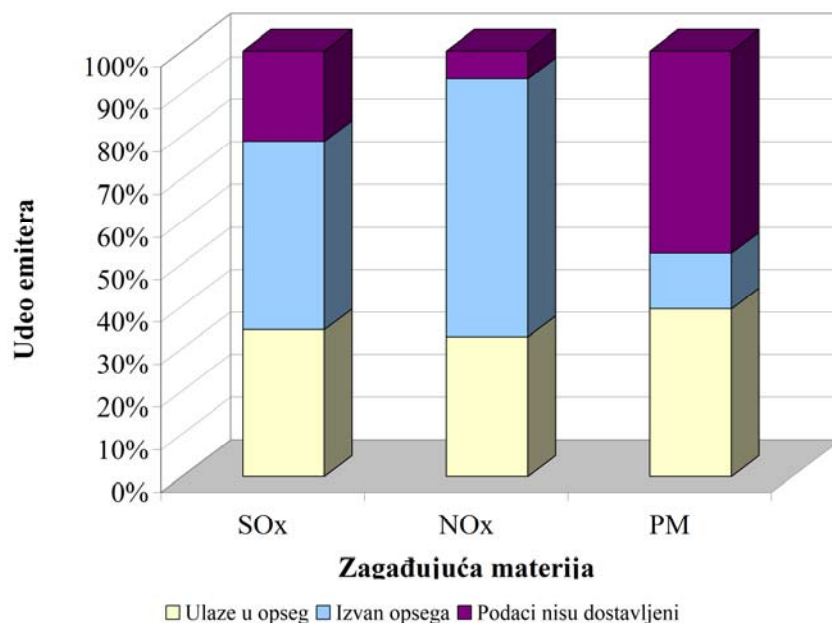
Kada se posmatra kvalitet dostavljenih podataka za pojedinačne emitere, može se izvesti zaključak da nijedan emiter nije dostavio celokupne podatke zadovoljavajućeg kvaliteta. Najveći procenat postrojenja prijavio je podatke koji su i veći i manji od proračunatih vrednosti, u zavisnosti od zagađujuće supstance. Na primer, postrojenje AB1 prijavio je emisije SO<sub>x</sub> veće od proračunatih, a NO<sub>x</sub> manje od proračunatih.



**Slika 21. Odstupanja proračunatih vrednosti emisija od prijavljenih podataka**

Na osnovu prikazanih brojeanih vrednosti ne može se jasno oceniti da li je kvalitet dostavljenih podataka o emisijama zadovoljavajući i da li postoje greške u dostavljenim podacima. Zbog toga je u analizu uključen i proračun primenom gornjih i donjih graničnih vrednosti emisionih faktora, sa intervalom pouzdanosti 95%. Primenom ovih emisionih faktora dobijaju se interval pouzdanosti za koji se može reći da ukoliko dostavljeni podaci za datu zagađujuću materiju ulaze u granice mogu se smatrati dobrim. Dostavljeni podaci su podeljeni u tri kategorije (slika 22).

Prvu kategoriju čine dostavljeni podaci o emisijama koji se nalaze između proračunate gornje i donje vrednosti emisija, označeni kao – ulaze u opseg. U drugu kategoriju svrstani su dostavljeni podaci o emisijama koje su ili veće ili manje od odgovarajućih proračunatih graničnih vrednosti emisija, označeni kao – izvan opsega. Treću kategoriju čine emiteri koji nisu dostavili podatke za datu zagađujuću materiju.



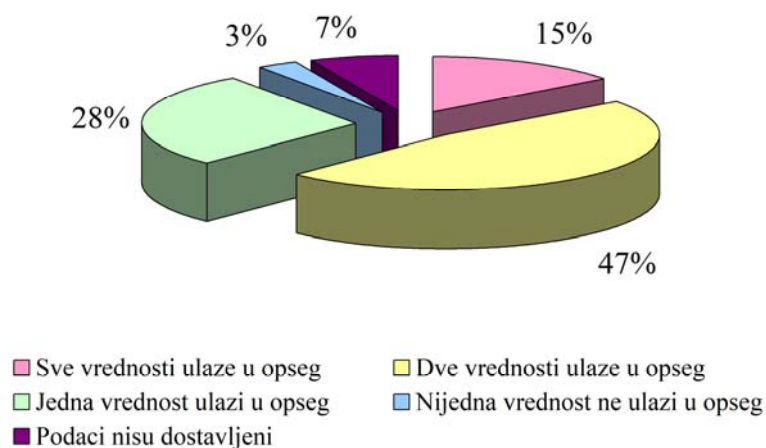
**Slika 22. Kvalitet dostavljenih podataka za emisije SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> i PM određen u odnosu na gornju i donju granicu 95 % intervala pouzdanosti**

Sa slike 22 može se videti da je približno isti procenat emitera dostavio podatke za datu zagađujuću materiju koji ulaze u opseg proračunatih graničnih vrednosti emisija. Najveći broj emitera je dostavio podatke koji odstupaju od opsega u slučaju emisija NO<sub>x</sub>, dok najveći procenat emitera nije dostavio podatke o emisijama PM. Odstupanja naviše od gornje granične vrednosti emisija SO<sub>x</sub> mogu se povezati sa količinom sumpora u gorivu (nafta, prirodni gas) i upotrebom zastarele tehnologije sagorevanja. Ovi primeri ilustruju kako kvalitet goriva utiče na rezultate dobijene primenom emisionog faktora koji ne uzima u obzir različit sadržaj sumpora u različitim vrstama istog tipa goriva. Razlika u proračunatim i dostavljenim vrednostima emisija može se objasniti i korišćenjem metode merenja, vrstom mernih instrumenata, kao i samim proračunom dostavljenih podataka o emisijama. Ilustrativni primer predstavlja greška u proračunu jednog postrojenja obuhvaćenog ovim radom, koje je dostavilo podatak da je radilo 3678 sati, a proračuni emisija računati su za 8777 sati (pun kapacitet).

Ukoliko su vrednosti dostavljenih podataka o emisijama ispod donje granice vrednosti emisija može se izvesti logičan zaključak da ta postrojenja imaju instalisane savremene tehnologije za prečišćavanje otpadnih gasova (separatore, adsorbere, filtere, elektrofiltere

za smanjenje emisija i sl.) koje su u skladu sa BREF referentnim dokumentima. Međutim, navedeno objašnjenje se može odmah odbaciti, ako se zna da u Republici Srbiji postoji veoma mali broj takvih postrojenja. Kao mogući uzrok odstupanja dostavljenih podataka o emisijama od graničnih vrednosti mogu se navesti i greške usled komunikacije operatera i zaposlenih u samom postrojenju, ili prilikom izveštavanja.

Na slici 23 prikazana je struktura kvaliteta podataka o ukupnim emisijama koje su dostavljene za pojedinačne emitere.



**Slika 23. Kvalitet dostavljenih podataka o emisijama u vazduh**

Samo 9 emitera je dostavilo podatke o emisijama sve tri zagađujuće materije koji se nalaze između donje i gornje granične vrednosti emisija. 29 emitera je dostavilo podatke o emisijama za koje se dva dostavljena podatka nalaze između donje i gornje granične vrednosti emisija. 17 emitera je dostavilo odgovarajuće podatke samo za jednu zagađujuću materiju, dok za 2 emitera podaci o emisijama ne ulaze u opseg ni za jednu zagađujuću materiju. Četiri emitera nije dostavilo podatke o emisijama ni za jednu zagađujuću materiju.

## 5 ZAKLJUČAK

Jedan od najznačajnijih izvora VOC u industrijskom sektoru predstavlja industrija prerade nafte. Uzimajući u obzir negativno dejstvo koje ove supstance mogu imati na zdravlje ljudi, i sveukupno na životnu sredinu, važna su stalna unapređenja koje je potrebno sprovoditi sa ciljem smanjenja njihovih emisija u okolinu. Jedan od načina je primena principa čistije proizvodnje, koja se zasniva na proaktivnom pristupu rešenja problema na izvoru. Ova doktorska disertacija ispituje mogućnosti smanjenja difuznih VOC emisija i predlaže mere za njihovo smanjivanje.

Najvažniji zaključci se mogu sumirati, kako sledi:

1. VOC emisije se mogu značajno smanjiti pravilnim projektovanjem sistema. Kvantifikacija difuznih VOC emisija (evaporativni gubici) iz vertikalnih rezervoara za slučajeve skladištenja nafte i derivata nafte izvršena je za rezervoare sa fiksnim krovom i za rezervoare sa plutajućim krovom, a na osnovu podataka o karakteristikama rezervoara, režimu rada rezervoara, metereoloških uslova lokacije rezervoara i osobine skladištenih tečnosti. Emisije iz skladišnih rezervoara sirove nafte iznose oko 0,5 kg/t za rezervoare sa fiksnim krovom, a  $10^{-3}$  kg/t za rezervoare sa plutajućim krovom. Emisije dizela i mazuta su zanemarljivo male i iznose do  $10^{-3}$  kg/t. Najmanje emisije isparljivih naftnih derivata javljaju se u slučaju rezervoara sa kupolastim krovom (oko 0,004 kg/t), a najviše u slučaju rezervoara sa fiksnim krovom

(do 2,07 kg/t). Dobijeni rezultati ukazuju na zavisnost evaporativnih gubitaka na godišnjem nivou od tipa rezervoara i tipa skladištene tečnosti, za uslove koji su primenljivi na uslove u Republici Srbiji. Kod svih tipova skladištenih tečnosti najveći evaporativni gubici javljaju se pri skladištenju u rezervoarima sa fiksnim kupolastim i fiksnim konusnim krovom. Rezervoari sa plutajućim krovom mogu imati i do 50 puta manje gubitke u odnosu na rezervoare sa fiksnim krovom. Ova informacija olakšava donošenje odluke pri odabiru rezervoara ukoliko je poznata planirana dinamika rada rezervoara.

Na osnovu napred iznetog, može se zaključiti da su za skladištenje tečnosti koje imaju nizak sadržaj BTEX i relativno su malo isparljive pogodni rezervoari sa fiksnim krovom. U ovom slučaju, preovlađuje ekonomski aspekt (niži troškovi ulaganja i održavanja rezervoara), jer ukupne količine evaporativnih gubitaka ne utiču značajnije na životnu sredinu. Nasuprot tome, skladištenje isparljivih derivata sa visokim sadržajem BTEX-ova u rezervoarima sa fiksnim krovom, nije opravdano ni sa ekonomske strane, ni sa stanovišta zaštite životne sredine. Za njihovo skladištenje preporuka je da se koriste rezervoari sa unutrašnjim plivajućim i sa kupolastim krovom, jer su gubici u tim slučajevima najmanji.

Drugi značajan izvor difuznih VOC emisija u industriji prerade nafte su postrojenja za tretman otpadnih voda, a pre svega API separatori. Kvatifikacija ovih emisija izvršena je primenom različitih metoda i alata, a njihovim upoređivanjem doneti su zaključci koji su značajni sa stanovišta obaveze prijavljivanja emisija nadležnoj nacionalnoj instituciji.

2. Razvijena je metodologija za definisanje proaktivne strategije za smanjenje VOC emisija i definisane su naučno zasnovane osnove za razvoj BAT tehnika u sektoru manipulacije naftom i naftnim derivatima. Analiza zakonske regulative u Republici Srbiji i EU je pokazala da emisije koje nastaju u toku transporta rečnim putem nisu obuhvaćene zakonskom regulativom. Ovo je posebno značajno uzimajući u obzir da se može očekivati značajan rast ovog vida transporta naftnih derivata u Srbiji. Rečna flota je uglavnom zastarela, bez sistema za prikupljanje tečne

faze. Unapređenje zakonske regulative u ovoj oblasti smanjilo bi potencijalni štetni uticaj VOC na životnu sredinu.

Sa tim ciljem sprovedena je studija slučaja transporta nafte i naftnih derivata na reci Dunav u Republici Srbiji. Dobijeni rezultati pokazuju porast količina derivate sa visokim sadržajem isparljivih jedinjenja, kao što su primarni benzin i pirobenzin. Kao rezultat, emisije koje nastaju u toku pretakanja i plovidbe su se povećale *cca* 22 puta u periodu 2006-2010. godina. Analizom dobijenih rezultata procenjeno je da se upotrebom sistema za prikupljanje gasne faze, VOC emisije mogu smanjiti tri puta.

Na osnovu rezultata studije slučaja, predložena su unapređenja zakonske regulative, uz obavezu izveštavanja nadležnih institucija o ovim emisijama. Potencijalna unapređenja politike u oblasti emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja mogu se ostvariti primenom sledećih preporuka:

- Uključivanje transportnog sektora u odgovarajuće referentne dokumente najbolje dostupnih tehnika (eng. *The Best Available Techniques (BAT) reference documents-BREF*);
- Uvođenje obaveze podnošenja izveštaja nadležnim institucijama o emisijama lakoisparljivih organskih jedinjenja-VOC koje nastaju kao posledica transporta nafte i naftnih derivata baržama; i
- Uvođenje takse za zagađenje za sve barže koje nemaju instalirane sisteme za prikupljanje gasovite faze (eng. *Vapour Collection Systems – VCS*).

Svi brodovi i barže bez sistema za prikupljanje gasne faze bi trebalo da imaju obavezu plaćanja odgovarajućih nadoknada za VOC emisije. Osnova za naknade je kapacitet barže (nosivost), a naplata bi se vršila u sklopu registracije plovnog objekta. Cilj je promovisanje principa „zagađivač plaća”, kao i stimulacija vlasnika barži da modernizuju flotu ili uvođenjem novih plovila ili unapređenjem već postojećih. Iste mere je potrebno sprovoditi i na plovnim objektima drugih država, koji su u tranzitu kroz Srbiju. U ovom slučaju, visina naknade bi se održivala na osnovu broja dana provedenih u tranzitu kroz Srbiju. Predlaže se progresivno uvođenje naknada, odnosno

inicijalno niske, sa odgovarajućim rastom sve do nivoa koji bi istisnuo plovila bez sistema za prikupljanje gasne faze iz upotrebe.

Analizirana su tri moguća scenarija, u zavisnosti od dinamike uvođenja naknada. Scenariji započinju različitim početnim visinama naknade, ali je krajnja visina naknade svih scenarija 220 € po toni nosivosti. Takođe, predlaže se uvođenje kazni za plovila koja imaju instalisane sisteme za prikupljanje para, ali ih ne koriste.

Predloženu novu politiku karakteriše širi pristup u odnosu na emitere VOC emisija i strožiji zahtevi u vezi sa obavezom izveštavanja o emisijama.

3. Potpisivanjem PRTR protokola, obaveza Republike Srbije je da uspostavi kontrolu kvaliteta dostavljenih podataka. Sistem monitoringa, odnosno samo-monitoringa izvora zagađivanja još uvek nije razvijen u dovoljnoj meri, zbog čega su podaci o emisijama zagađujućih materija često nepotpuni ili nedovoljno precizni. Jedan od ciljeva ove disertacije je formiranje naučne osnove za obezbeđenje kvaliteta u Nacionalnom registru izvora zagađivanja. U tu svrhu su predmet odgovarajuće kvalitativne analize bili podaci o emisijama zagađujućih materija u vazduh (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> i praškaste materije), koji su dostavljeni Agenciji za 2009. godinu.

Analiza je obuhvatila procenu kvaliteta dostavljenih podataka primenom preporučenih vrednosti emisionih faktora i graničnih vrednosti emisionih faktora. U slučaju primene preporučenih vrednosti emisionih faktora kao dozvoljeno odstupanje je uzeto odstupanje manje od 25%. Primenom ovog kriterijuma izvodi se zaključak da nijedan emiter nije dostavio podatke zadovoljavajućeg kvaliteta. Najveći procenat postrojenja prijavio je podatke koji su i veći i manji od proračunatih vrednosti, u zavisnosti od zagađujuće supstance. Ukoliko se kao kriterijum kvaliteta dostavljenih podataka postave proračunata donja i gornja granična vrednost emisija mogu se izvesti sledeći zaključci:

a) 15% emitera je dostavilo podatke o emisijama sve tri zagađujuće materije koji se nalaze između donje i gornje granične vrednosti emisija,



- b) 47% emitera je dostavilo podatke o emisijama za koje se dva dostavljena podatka nalaze između donje i gornje granične vrednosti emisija,
- c) 28% je dostavilo odgovarajuće podatke samo za jednu zagađujuću materiju,
- d) 3% emitera je dostavilo podaci o emisijama koji ne ulaze u opseg ni za jednu zagađujuću materiju i
- e) 7% emitera nije dostavilo podatke o emisijama ni za jednu zagađujuću materiju.

Analiza dobijenih rezultata je pokazala da:

- Emisioni faktori dati u metodologiji ne uzimaju u obzir karakteristike lokalnog područja kao što je upotreba goriva čije se karakteristike razlikuju od karakteristika goriva uzetih u obzir prilikom definisanja vrednosti emisionih faktora. Velika odstupanja dostavljenih i proračunati vrednosti emisija mogu se objasniti i primenom emisionih faktora koji su definisani na globalnom nivou. Ovako određeni emisioni faktori, primenjeni na lokalne uslove, možda nisu dovoljno precizni. Goriva koja se koriste u Srbiji uglavnom su lošijeg kvaliteta, a neka od goriva karakteriše visok sadržaj sumpora. Odstupanja su neminovna i zbog korišćenih tehnologija sagorevanja koje su kod nas većinom zastarela, u odnosu na tehnologije koje su predviđene metodologijom. Analiza kvaliteta dostavljenih podataka bi imala veći nivo preciznosti kada bi postojali Nacionalni emisioni faktori. Radi prevazilaženja navedenih problema predlaže se izrada seta nacionalnih emisionih faktora koji bi uključili i vrste i kvalitet goriva koji se koriste u našoj zemlji, kao i tehnologije sagorevanja koje se primenjuju, čime bi se sa većom tačnošću prikazala situaciju u Srbiji sa aspekta emisija zagađujućih materija u vazduh.
- Kao uzrok grešaka može se navesti i nizak nivo svesti i zainteresovanosti operatera za dostavljanje odgovarajućih podataka. Ovu činjenicu potvrđuje analiza podataka o zaposlenima koji su dostavljali podatke. U nekim izveštajima je utvrđeno da se svake godine menjaju zaposleni koji su potpisali navedene izveštaje. Isto tako, uočene su i izmene tehničko-tehnoloških podataka koji se sigurno ne mogu menjati, kao što je visina dimnjaka. U ovakvim slučajevima nedostatak kontinuiteta u izveštavanju je veoma važna prepreka u unapređenju kvaliteta podataka Registra.

Greške operatera se javljaju i pri proračunima emisija, kao i u nedovoljnom proučavanju samih obrazaca. Radi prevazilaženja navedenog problema potrebno je što više sarađivati sa privrednim subjektima koji imaju obavezu izveštavanja na različite načine, ali i istražiti mogućnosti da se obezbedi uspostavljanje efikasnog sistema izveštavanja u postrojenjima koji bi bio i dovoljno efikasan, ali i ekonomski isplativ operaterima.

Analiza osetljivosti VOC emisija iz API separatora pokazuje da se primenom različitih metoda procene dobijaju rezultati koji se mogu značajno razlikovati. Izračunate emisije VOC kreću se u rasponu od 40 do 4500 tona godišnje. Emisije VOC-ova zavise od nekoliko faktora koji su obuhvaćeni analizom osetljivosti, i to: protok, temperatura, sadržaj ulja i koncentracija benzena i toluena u otpadnoj vodi. Zaključci analize osetljivosti su:

- 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+.

U ovom trenutku, na osnovu podataka dostupnih u literaturi, ne može se reći da bilo koja od dostupnih metoda 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 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 CO<sub>2</sub> za ložišta snage veće od 50 MW (Stefanović et al., 2011). Pri tome valja imati na umu da VOC-ovi imaju veće negativno dejstvo na ljude i životnu sredinu u odnosu na produkte sagorevanja fosilnih goriva. Na sličan način, ističe se potreba 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.

4. Primenom odgovarajuće metodologije kvantifikovan je uticaj pojedinačnih faza izabranog procesa proizvodnje u industriji nafte na životnu sredinu. Prikazani primer proračuna predstavlja polaznu osnovu i primer koji se može primeniti na druga naftno-petrohemijska i uopšteno industrijska postrojenja. Potencijalni uticaj rafinerijskih postrojenja na životnu sredinu određen je studijom slučaja postrojenja bitumena, kao energetski veoma zahtevnog i sa potencijalno veoma velikim uticajem. Primenom softverskog modela WAR GUI dobijene su vrednosti PEI indikatora. Vrednosti PEI indikatora ukazuju da je prvi stupanj procesa proizvodnje bitumena (atmosferska destilacija sirove nafte) najštetniji sa aspekta životne sredine. U postrojenju atmosferske destilacije potencijalni štetni uticaji generisani u sistemu čine 36,21% od ukupnih izlaznih potencijalno štetnih uticaja. U slučaju vakuum destilacije i postrojenja bitumena, potencijalni štetni uticaji se smanjuju i to u slučaju vakuum destilacije za 60,11%, a za postrojenje bitumena za 18,30%. Vrednost ukupne emitovane energije iz procesa (Ienergy PEI/h i Ienergy PEI/kg) ukazuju da emitovana energija nema značajnijeg uticaja na životnu sredinu.

Na osnovu vrednosti PEI kategorija moguće je sagledati aspekte životne sredine na koju proces može imati najveći uticaj. U prvom stupnju proizvodnje bitumena dominantni štetni uticaji izraženi su kao HTPI, HTPE, TTP, ATP i PCOP. Manje je izražen uticaj na potencijal zakiseljenja, dok je ODP jednak nuli. U drugom stupnju, visoke vrednosti imaju HTPI, HTPE, TTP, ATP, dok su ostale vrednosti PEI kategorija zanemarljive. U trećem stupnju, visoke vrednosti imaju kategorije koje kvantifikuju uticaj na čoveka i zemljište. Ovaj stupanj proizvodnje ne utiče značajno na ostale aspekte životne sredine. Upoređivanje rezultata ove studije slučaja sa sličnim analizama zasnovanim na industrijskim podacima može pomoći inženjerima pri planiranju vezanom za izgradnju novih ili rekonstrukciju postojećih kapaciteta rafinerija nafte, u funkciji zaštite životne sredine.

Polazne hipoteze i ciljevi definisani u opisu primenjenih metodologija su respektivno, verifikovani i ostvareni kroz prikazane rezultate i diskusiju. Rezultati proistekli iz ovog istraživanja korišćeni su kao osnova za definisanje nekoliko tehničkih rešenja: Razvoj softverskog modela proračuna emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz postrojenja za primarnu preradu otpadnih voda rafinerije nafte, Nova metoda za utvrđivanje evaporativnih gubitaka skladištenja nafte i Nova metoda za utvrđivanje normativa evaporativnih gubitaka na otpremnim – prijemnim instalacijama rafinerije nafte.

## 6 LITERATURA

1. Ashford N. A., Caldart C. C., 2001, Negotiated environmental and occupational health and safety agreements in the United States: lessons for policy, *J. Clean. Prod.* 9, 99–120.
2. Baratto F., Diweka U. M., Manca D., 2005. Impacts assessment and tradeoffs of fuel cell based auxiliary power units Part II. Environmental and health impacts, LCA, and multi-objective optimization, *J. Power Sources* 139, 214–222.
3. Baratto F., Diwekar U.M., 2005. Life cycle assessment of fuel cell-based APUs, *J. Power Sources* 139, 188–196.
4. Baumol W. J., Oates, W. E., 1971. The Use of Standards and Prices for Protection of the Environment, *Swedish J. Econ.* 73, 42-54.
5. Beckman J.R., Gllmer J.R., 1981. Model for predicting emissions from fixed-roof storage tanks, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20, 646–651.
6. Beckman J.R., Holcomb J.A., 1986. Experimental and Theoretical Investigation of Working Emissions from Fixed-Roof Tanks, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1), pp 293–298.

7. Bello Bugallo P.M., Cristóbal Andrade L., Magán Iglesias A., Torres López R., 2013. Integrated environmental permit through Best Available Techniques: evaluation of the fish and seafood canning industry, *J. Clean. Prod.*, 47, 253–264.
8. Bhatia R., Dinwoodie J., 2004. Daily oil losses in shipping crude oil: measuring crude oil loss rates in daily North Sea shipping operations. *Energ. Policy*. 32, 811–822.
9. Boltić Z., Ružić N., Jovanović M., Petrović S., 2010. Measuring the performance of quality assurance processes: pharmaceutical industry deviation management case study, *Accredit. Qual. Assur.* 15, 629-636.
10. Boltić Z., Ružić N., Jovanović M., Savić M., Jovanović J., Petrović S., 2013. Cleaner production aspects of tablet coating process in pharmaceutical industry: problem of VOCs emission. *J. Clean. Prod.* 44, 123-132.
11. Bonet-Ruiz A., Bonet J., Ples V., Bozga G., 2010. Environmental performance assessment for reactive distillation processes, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (5), 315-325.
12. Cabezas H., Bare J., Mallick S., 1999. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm—full version, *Comput. Chem. Eng.* 23, 623–634.
13. Cardona C., Marulanda V., Young D., 2004. Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the WAR algorithm, *Chem. Eng. Sci.* 59, 5839–5845.
14. Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R., 2003. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Sci. Total. Environ.* 312, 103–112.

15. Chambers A., Alberta M., Wootton T., Moncrieff J., McCready P. 2006, DIAL Measurements of Fugitive Emissions from Natural Gas Plants and the Comparison with Emission Factor Estimates, [www.epa.gov/ttn/chief/conference/ei15/session14/chambers.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/conference/ei15/session14/chambers.pdf) (pristupljeno septembra 2011).
16. Chambers A., Strosher M. , Wootton T., Moncrieff J., McCready P., 2008. Direct Measurement of Fugitive Emissions of Hydrocarbons from a Refinery, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58:8, 1047-1056.
17. CONCAWE, 2002. VOC emissions from loading gasoline onto sea-going tankers in EU-15: control technology and cost effectiveness, Report 6/02, Brussels.
18. CONCAWE, 2009. Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries, Report 1/09, Brussels.
19. Corbett J. J., Fischbeck P.S., 2000. Emissions from Waterborne Commerce Vessels in United States Continental and Inland Waterways, *Environ. Sci. Technol.* 34, 3254-3260.
20. CPPI, 2005. Canadian petroleum products institute's (CPPI), Code of practice for developing an emission inventory for refineries and terminals.
21. Crawford I., Smith S., 1995. Fiscal Instruments for Air Pollution Abatement in Road Transport. *J. Transp. Econ. Policy*, XXIX, 33-51.
22. Droge R., Kuenen J.J.P., Pulles M.P.J., Heslinga D.C., 2010. The revised EMEP–EEA Guidebook compared to the country specific inventory system in the Netherlands, *Atmos. Environ.* 44, 3503-3510.

23. EC, 1994. European Parliament and Council Directive 94/63/EC of 20 December 1994 on the control of volatile organic compound (VOC) emissions resulting from the storage of petrol and its distribution from terminals to service stations.
24. EC, 1999. Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations
25. EC, 2001. Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants
26. EC, 2003. Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/ec relating to the quality of petrol and diesel fuels.
27. EC, 2006a. Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage, Integrated Pollution Prevention and Control.
28. EC, 2006b. 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
29. EC, 2008. Directive 2008/50/EC of The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
30. EMEP/CORINAIR, 2006. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook – Gasoline Distribution, [www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR4/B551vs2.2.pdf](http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR4/B551vs2.2.pdf) (pristupljeno 02. 2013)



31. EMEP/EEA, 2009. EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook, 2009 Version, Task Force for Emission Inventories and Projections (TFEIP).
32. Eyring V., Isaksen I. S.A., Berntsen T., Collins W. J., Corbett J. J., Endresen O., Grainger R. G., Moldanova J., Schlager H., Stevenson D. S., 2010. Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmos. Environ.* 44, 4735–4771.
33. Gentner D.R., Harley R., Miller A., Goldstein A., 2009. Diurnal and seasonal variability of gasoline-related volatile organic compound emissions in riverside, California, *Environ. Sci. Technol.* 43, 4247–4252.
34. Harrison P., 2011. Marine crude oil transport – global voyage losses fall in 2010, *Petroleum Review*, available at <http://www.oil-transport.info/Documents/PetroleumReviewMarineTransportArticle.pdf> (pristupljeno 02. 2013)
35. Hilaly A., Sikdar S., 1994. Pollution balance: a new methodology for minimizing waste production in manufacturing processes, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44, 1303–1308.
36. Huang W., Bai J., Zhao S., Lv A., 2011. Investigation of oil vapour emission and its evaluation methods, *J. Loss Prev. Process Ind.* 24,178–186.
37. Huang Y., Bird R., Heidrich O., 2009. Development of a life cycle assessment tool for construction and maintenance of asphalt pavement, *J. Clean. Prod.* 17, 283–296.
38. IMPEL, 2000. Diffuse VOC emission estimation methods, reduction measures, licensing and enforcement practice, IMPEL Network. <http://impel.eu/wp-content/uploads/2010/02/2000-07-voc-emissions-FINAL-REPORT.pdf> (pristupljeno 02. 2013).

39. International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), 2007. Analysis of Policy Measures to Reduce Ship Emissions in the Context of the Revision of the National Emissions Ceilings Directive – Final Report.  
[http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/06107\\_final.pdf](http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/06107_final.pdf) (pristupljeno 02. 2013).
40. Jackson M., 2006. Organic liquids storage tanks volatile organic compounds (VOCS) emissions, dispersion and risk assessment in developing countries: the case of Dar-es-Salaam city. *Environ. Monit. Assess.* 116, 363–382.
41. Jovanović A., Stijepović M., Jovanović M., 2006. The analysis of loading losses from tank trucks, *Hem. Ind.* 60, 239–244.
42. Jovanovic J., Jovanovic M., Jovanovic A., Marinovic V., 2010. Introduction of cleaner production in the tank farm of the Pancevo Oil Refinery, Serbia. *J. Clean. Prod.* 18, 791-798.
43. Jovanovic M., 2004. Support of laboratory accreditation in Central and Eastern Europe by preliminary assessment, *Accredit. Qual. Assur.* 9, 96–98.
44. Jovanović M., Jovanović J., 2004. Laboratory authorization versus accreditation in transitional economies: case study of Serbia, *Accredit. Qual. Assur.* 10, 672–680.
45. Jovanović M., Savić M., Veljašević A., Jovanović J., Marinović V., Popović Z., 2011. „Nova metoda za utvrđivanje evaporativnih gubitaka skladištenja nafte“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd i NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2011. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009
46. Jovanović M., Veljašević A., Mihajlović M., Karanac M., Stevanović D., Jovanović J., „Nova metoda za utvrđivanje normativa evaporativnih gubitaka na

otpremnim – prijemnim instalacijama rafinerije nafte”, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskeg postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009.

47. Kalabokas P. D., Hatzianestis J., Bartzis J. G., Papagiannakopoulos P., 2001. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmos. Environ.* 35, 2545–2555.
48. Lin T.-Y., Sreera U., Tsenga S.-H., Chiu K. H., Wu C.-H., Lo J.-G., 2004. Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmos. Environ.* 38, 4111–4122.
49. Majumdar (née Som) D., Dutta C., Mukherjee A. K., Sen S., 2008. Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk, *Transport. Res. D-Tr E.* 13, 524–530.
50. Mata T., Smith R., Young D., Costa C., 2003. Life cycle assessment of gasoline blending options, *Environ. Sci. Technol.* 37, 3724–3732.
51. Mata T., Smith R., Young D., Costa C., 2005. Environmental analysis of gasoline blending components through their life cycle, *J. Clean. Prod.* 13, 517–523.
52. Na K., Kim Y. P., Moon K.-C., Moon I., Fung K., 2001. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmos. Environ.* 35, 2747–2756.
53. Očić O., 2005. *Oil Refineries in the 21<sup>st</sup> Century*, John Wiley, NY, pp. 25–44, 60–68.

54. Očić O., Gereke Z., 1995. Racionalnost prerade nafte. Tehnologija i energetika, Znamen, Beograd, 1995, str. 29–32.
55. Pasley H., Clark C., 2000. Computational fluid dynamics study of flow around floating – roof oil storage tanks, J. Wind Eng. Ind. Aerodyn. 86, 37–54.
56. Pennington D., Potting J., Finnveden G., Lindeijer E., Jolliet O., Rydberg T., Rebitzer G., 2004. Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice, Environ. Int. 30, 721–739.
57. Perišić B., Očić O., 1998. Efikasnost i efektivnost rafinerije nafte – tehnologija, energetika i ekonomika, Znamen, Beograd, str. 44–53, 59–69, 92–102.
58. Placet M., Mann C. O., Gilbert R. O., Niefer M. J., 2000. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. Atmos. Environ. 34, 2183-2204.
59. Ramzan N., Degenkolbe S., Witt W., 2008. Evaluating and improving environmental performance of HC's recovery system: A case study of distillation unit, Chem. Eng. J. 140, 201–213.
60. Rao P., Ankam S., Ansari M., Gavane A. G., Kumar A., Pandit V. I., Nema P., 2005. Monitoring of hydrocarbon emissions in a petroleum refinery. Environ. Monit. Assess. 108, 123–132.
61. Ras M.R., Marce R.M., Borrull F., 2009. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region, Sci. Total Environ. 407, 4312–4319.
62. Ras-Mallorqui M. R., Marce-Recasens R. M., Borrull-Ballarín F., 2007. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from

- Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 72, 941–50.
63. RHMZ, 2013. [http://www.hidmet.gov.rs/eng/hidrologija/karakteristicne\\_t.php](http://www.hidmet.gov.rs/eng/hidrologija/karakteristicne_t.php) (pristupljeno 02. 2013).
64. Rota R., Frattini S., Astori S., Paludetto R., 2001. Emissions from fixed-roof storage tanks: modeling and experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5847–5857.
65. Rudd H. J., Hill N. A., 2001. Report Measures to Reduce Emissions of VOCs during Loading and Unloading of Ships in the EU, European Commission - Directorate General Environment <http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/vocloading.pdf> (pristupljeno 02. 2013).
66. Rypdal, K., Berntsen, T., Fuglestvedt, J. S., Torvanger, T., Aunan, K., Stordal, F., Nygaard, L. P., 2005. Tropospheric ozone and aerosols in climate agreements: scientific and political challenges. *Environ. Sci. Policy.* 8, 29–43.
67. Samarakoon, S. M. K., Gudmestad, O. T., 2011. The IPPC directive and technique qualification at offshore oil and gas installations *J. Clean. Prod.* 19, 30-20.
68. Sammons N. Jr., Yuan W., Eden M., Aksoy B., Cullinan H., 2008. Optimal biorefinery product allocation by combining process and economic modeling, *Chem. Eng. Res. Des.* 86, 800–808.
69. Samsalovic, S., Tehnoekonomske mogucnosti primene toplotnih pumpi u priobalnim delovima Beograda, 39. Kongres KGH 2008.
70. Santero N., Masanet E., Horvath A., 2010. Life Cycle Assessment of Pavements: A Critical Review of Existing Literature and Research, SN3119a, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.

71. Savić M., Jovanović M., Jovanović J., Petrović S., Veljašević A., 2010. Procena difuznih emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz skladišnih rezervoara rafinerije nafte, Druga regionalna konferencija Industrijska energetika i zaštita životne sredine u jugoistočnoj Evropi – IEEP'10, Zbornik radova, Zlatibor, Srbija, 2010.
72. Savić M., Jovanović M., Petrović S., 2009a. Procena emisije ugljovodonika u procesu skladištenja pirobenzina u naft no-petrohemijском kompleksu u Pančevu, VIII simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Zbornik izvoda radova, 2009, Leskovac, Srbija, str. 187–192.
73. Savić M., Škobalj P., Jovanović M., Petrović S., 2009b. Upotreba otpadnog mulja kao alternativnog goriva u industriji cementa, VIII simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Leskovac, Srbija, 2009, Zbornik izvoda radova, str. 189.
74. Sayagh S., Ventura A., Hoang T., Francois D., Jullien A., 2010. Sensitivity of the LCA allocation procedure for BFS recycled into pavement structures, *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 348–358.
75. Schenck R., Using LCA for procurement decisions: A case study performed for the U.S. Environmental Protection Agency, *Environ. Prog.* 19 (2000) 110–116.
76. Schnutenhaus, J. O., 1995. Tax Differentials for Catalytic Converters and Unleaded Petrol in Germany, in: Gale R., Barg S., Gillies A. M., *Green Budget Reform: An International Casebook of Leading Practices*, Earthscan Development Limited, London pp. 79-84.
77. Schoenberger H., 2009. Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques – The Sevilla Process. *J. Clean. Prod.* 17, 1526-1529.

78. Sillman, S., 1999. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* 33, 1821- 1845.
79. Silvo, K., Jouttijarvi, T., Melanen, M., 2009. Implications of regulation based on the IPPC directive e a review on the Finnish pulp and paper industry. *J. Clean. Prod.* 17, 713-723.
80. Smith R., Mata T., Young D., Cabezas H., Costa C., 2004. Designing environmentally friendly chemical processes with fugitive and open emissions, *J. Clean. Prod.* 12, 125–129.
81. Srbijaprojekt 2005. TMF, Beograd, HIP Razvoj i inženjering, Pančevo, Studija uticaja Južne industrijske zone u Pančevu na životnu sredinu, 2005, str. 157, 195, 252.
82. Srinivasan R., Trong Nhan N., 2008. A statistical approach for evaluating inherent benign-ness of chemical process routes in early design stages, *Process Saf. Environ.* 86, 163–174.
83. Stefanović P., Marković Z., Bakić V., Cvetinović D., Živković N., Spasojević V., 2011. Emisioni faktori lignita Kolubarskog basena, *Termotehnika* 37, 241-251.
84. Sterner T., 2003. Policy Instruments for Environmental and Natural Resource Management, *Resources for the Future*, Washington DC, pp. 288–290.
85. Stevanović-Čarapina H., Stepanov J., Savić D., Mihajlov A., 2011. Emisija toksičnih komponenti kao faktor izbora najbolje opcije za upravljanje otpadom primenom koncepta ocenjivanja životnog ciklusa, *Hem. ind.* 65, 205–209.

86. Styles, D., O'Brien, K., Jones, M.B., 2009. A quantitative integrated assessment of pollution prevention achieved by integrated pollution prevention control licensing. *Environ. Int.* 35, 1177-1187.
87. Texas Transportation Institute, 2007. A Modal Comparison of Domestic Freight Transportation Effects on the General Public.  
[http://www.americanwaterways.com/press\\_room/news\\_releases/NWFStudy.pdf](http://www.americanwaterways.com/press_room/news_releases/NWFStudy.pdf)  
(pristupljeno 02. 2013).
88. The Swiss Federal Council, 1997. Ordinance on the Incentive Tax on Volatile Organic Compounds.
89. Thoma, E. D., Modrak M., Williams D. J., 2009. Investigation of fugitive emissions from petrochemical transport barges using optical remote sensing. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
90. Tompa A., Jakab M. G., Major J., 2005. Risk management among benzene-exposed oil refinery workers. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 208, 509–516.
91. Trumbulović-Bujić Lj., Aćimović-Pavlović Z., 2008. Uticaj aerozagađivača na kvalitet vazduha u industrijskoj sredini, *Metalurgija* 14, 229-240.
92. Tzannatos E., 2010. Ship emissions and their externalities for the port of Piraeus – Greece. *Atmos. Environ.* 44, 400–407.
93. Ugrinov D., Stojanov A., 2011. Merenje zagađenja vazduha benzenom u gradu Pančevu, *Hem. ind.* 65, 211–217.
94. UNECE, 1998. Convention on Access to Information, Public Participation in Decision-Making and Access to Justice in Environmental Matters, Aarhus, Denmark.



95. UNECE, 1999. Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone, Gothenburg, Sweden.
96. US Department of Transportation Maritime Administration, 1994. Environmental Advantages of Inland Barge Transportation, Final Report
97. US EPA 2011. Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries, Version 2.1.1, Final ICR Version – Corrected.
98. US EPA, 1985. VOC Emissions From Petroleum Refinery Wastewater Systems
99. US EPA, 1994. Air emissions models for waste and wastewater.
100. US EPA, 1995a. AP-42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Introduction to AP 42, Volume I, Fifth Edition.
101. US EPA, 2006. AP-42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Chapter 7, Section, 7.1 Organic Liquid Storage Tanks.
102. US EPA, 2008a. AP-42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Chapter 5, Section, 5.2 Transportation and Marketing of Petroleum Liquids.
103. US EPA, 2008b. User's guide to The Waste Reduction Algorithm Graphical, User Interface version 1.0.
104. US Office of Environmental Assessment, 2010. Air Quality Assessment Division, Carville Barge Monitoring Project.
105. Veljašević A., Savić M., Jovanović J., Jovanović M., 2011. New Method for Crude Oil Storage Tanks Evaporative Losses Determination, International Conference Innovation as a Function of Engineering Development, 2011, Niš, Serbia, pp. 381–386.

106. Veljašević A., Savić M., Spasić A., Jovanović J.: Primena emisionih faktora za proračun evaporativnih gubitaka naftnih derivata u postupcima manipulacije 25.međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '12, jun 7 – 8, 2012, Beograd Srbija, pp. 1-6.
107. Vlada RS, 2009. Strategija implementacije čistije proizvodnje u Republici Srbiji. Službeni gl. RS broj 17/2009
108. Vujić B., Milovanović D., Ubavin D., 2010. Analiza koncentracionih nivoa čestičnih materija (PM10, ukupnih suspendovanih čestica i čađi) u Zrenjaninu, Hem. ind. 64, 453–458.
109. WHO Regional Office for Europe, 2000. Air Quality Guidelines - Second Edition, Chapter 5.2 Benzene, Copenhagen, Denmark.
110. Widner T. E., Gaffney S. H., Panko J. M., Unice K. M., Burns A. M., Kreider M., Marshall J. R., Booher L. E., Gelat R. H., Paustenbach D. J., 2011. Airborne concentrations of benzene for dock workers at the Exxon Mobil refinery and chemical plant, Baton Rouge, Louisiana, USA (1977–2005). Scand. J. Work. Environ. Health. 37, 147–158. doi:10.5271/sjweh.3128.
111. Young D., Cabezas H., 1999. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm, Comput. Chem. Eng. 23, 1477–1491.
112. Young D., Scharp R., Cabezas H., 2000. The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics, Waste Manage. 20, 605–615.
113. Zhao Y., Wang S., Nielsen C.P., Li X., Hao J., 2010. Establishment of a database of emission factors for atmospheric pollutants from Chinese coal-fired power plants, Atmos. Environ. 44, 1515–1523.

114. Živković M., Adžić M., Fotev V., Milivojević A., Adžić V., Ivezić D., Čosić B., 2010. Uticaj sadržaja ugljendioksida u biogasu na emisiju azotnih oksida, Hem. ind. 64, 439–445.

## **7 PRILOZI**

## Biografija

Marina Mihajlović (rođena Savić) rođena je 1981. godine u Beogradu. Školske 2000/01. godine upisala je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu. Diplomirala je na odseku Organske hemijske tehnologije i polimernog inženjerstva 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,19. Školske 2008/09. upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, studijski program hemijsko inženjerstvo.

### **Stečeno naučno-istraživačko iskustvo**

Marina Mihajlović je od aprila 2008.g. angažovana na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. U periodu 2008. – 2010. bila je angažovana je na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“. Od 2011. angažovana je na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“. Učestvovala je u izradi nekoliko master, završnih i diplomskih radova. U periodu 2012-2013. učestvovala je u inovacionom projektu I – 135 „Razvoj vodonepropusnog materijala vrhunskih osobina za izgradnju deponija otpada na bazi domaćih sirovina“ finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

### **Objavljeni naučni radovi i saopštenja:**

#### ***Radovi u međunarodnim časopisima proistekli iz teze:***

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

1. **Mihajlović M.**, M. Jovanović, R. Pešić, J. Jovanović, Z. Milanović, VOC Policy Innovation In Petrochemicals River Barge Transportation, Journal of Cleaner Production , DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.080, IF= 3.590.

Rad u međunarodnom časopisu (M23):

1. **Savić M.**, M. Jovanović, J. Tanasijević, O. Očić, A. Spasić, P. Jovanić, I. Nikolić, Primena algoritma za redukovanje otpada u analizi uticaja na životnu sredinu: primer proizvodnje bitumena, Hem. ind. 65 (2) (2011) 197–204, IF= 0.205.
2. **Savić M.**, N. Redžić, J. Jovanović, M. Jovanović, Quality assurance of the Serbian national E-PRTR register reported data for large combustion plants, Hem. Ind. 66(1) (2012) 95-106, IF= 0.463.
3. **Mihajlović M.**, A. Veljašević, J. Jovanović, M. Jovanović, Estimation of evaporative losses during storage of crude oil and petroleum products, Hemijska industrija, 67 (1) (2013) 165–174, IF= 0.562.
4. **Mihajlović M.**, D. Stevanović, J. Jovanović, M. Jovanović, VOC emission from oil refinery and petrochemical wastewater treatment plant estimation, Hemijska industrija, 67 (2) (2013) 365-373, IF= 0.562.

*Ostali objavljeni naučni radovi i saopštenja:*

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

1. Mijin, D., **M. Savić**, S. Perović, A. Smiljanić, O. Glavaški, M. Jovanović, S. Petrović, A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions, Desalination, 249 (2009) 286–292, IF=2.051.
2. Boltic Z., N. Ruzic, M. Jovanovic, **M. Savic**, J. Jovanovic, S. Petrovic, Cleaner production aspects of tablet coating process in pharmaceutical industry: problem of VOCs emission, Journal of Cleaner Production, 44 (2013) 123-132, IF= 3.590.

### Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. Karanac M., M. Jovanović, E. Timmermans, H. Mulleneers, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, Impermeable layers in landfill design, Hemijska industrija, 67(6) (2013) 961-973, IF= 0.562.
2. Stevanović D., M. Jovanović, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, Ž. Grbavčić, Application of process simulators in chemical engineering process design - natural gas separation plant case study, Hemijska industrija 68(5) (2014) 547-558, IF= 0.562.

### Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. **M. Savić**, M. Jovanović, J. Jovanović, S. Petrović, A. Veljašević, „Analiza uticaja manipulacije netretiranim pirolitičkim benzinom u rafinerijama nafte na životnu sredinu“, Druga regionalna konferencija “Industrijska energetika i zaštita životne sredine u jugoistočnoj Evropi“ – IEEP’10, Zbornik radova, 22. – 26. jun 2010., Zlatibor, Srbija.
2. **M. Savić**, M. Jovanović, J. Jovanović, S. Petrović, A. Veljašević, „Procena difuznih emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz skladišnih rezervoara rafinerije nafte“, Druga regionalna konferencija “Industrijska energetika i zaštita životne sredine u jugoistočnoj Evropi“ – IEEP’10, Zbornik radova, 22. – 26. jun 2010., Zlatibor, Srbija.
3. **M. Savić**, M. Jovanović, J. Jovanović, S. Petrović, „Environmental effects of raw pyrolysis gasoline storage and handling: case study of refinery and petrochemical complex Pancevo, Serbia”, 19th international congress CHISA 2010 & 7th European congress ECCE-7, 28. 08. – 01. 09. 2010., CD – ROM of Full Texts, 28. 08. – 01. 09. 2010., Prag, Republika Češka, ISBN: 978-80-02-02250-3.

4. N. Redžić, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, Kontrola kvaliteta podataka o emisijama energetske postrojenja u Republici Srbiji, Druga regionalna konferencija Zaštita životne sredine u energetici, rudarstvu i industriji, 2-4.3.2011. godine, Zlatibor.
5. D. Đurović, D. Urošević, A. Veljašević, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, A. Spasić, Conceptual design of thermal power plant wastewater treatment, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, October 12 – 15, 2011, Kladovo, Serbia.
6. D. Đurović, D. Urošević, J. Tanasijević, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, Aleksandar Spasić, Power plant coal storage design: prevention of water pollution, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, October 12 – 15, 2011, Kladovo, Serbia.
7. A. Veljašević, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, New Method for Crude Oil Storage Tanks Evaporative Losses Determination, Innovation as a Function of Engineering Development, pp. 381-386, Nis, November 25th – 26th, 2011.
8. J. Tanasijević, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, Improved Technical Solution of Power Plant Coal Storage, Innovation as a Function of Engineering Development, pp. 351-355, Nis, November 25th – 26th, 2011.
9. A. Veljašević, **M. Savić**, A. Spasić, J. Jovanović, „Primena emisionih faktora za proračun evaporativnih gubitaka naftnih derivata u postupcima manipulacije” 25.međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '12, jun 7 – 8, 2012, Beograd Srbija, pp. 1-6.
10. D.Stevanović, **M. Savić**, J. Jovanović, „Računarska podrška projektovanju tehnoloških procesa“, 25.međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '12, jun 7 – 8, 2012, Beograd Srbija, pp. 1-6.



11. M. Karanac, **M. Savić**, J. Jovanović, „O nekim pitanjima rada pokretnih procesnih postrojenja“, 25. Međunarodni kongres o procesnoj industriji Processing' 12, 7 – 8. Jun, Beograd Srbija, (2012), pp. 1-6.
12. M. Karanac, B. Anđelić, **M. Savić**, J. Jovanović, M. Jovanović, O nekim pitanjima projektovanja vodonepropusnih slojeva deponija, CHYMICUS IV, 11-14. Jun, Tara (2012), str. 1-7.
13. **M. Savić**, B. Anđelić, J. Jovanović, M. Jovanović, Komparativna analiza tretmana otpadnih muljeva – studija slučaja naftno petrohemijskih postrojenja, CHYMICUS IV, 11-14. Jun, Tara (2012), str. 1-10.
14. D. Urošević, B. Anđelić, M. Karanac, **M. Savić**, M. Jovanović, Višenamenska primena mineralne zaptivne barijere u objektima JP Elektroprivreda Srbije, Electra VII, 13-16. Novembar 2012, Kopaonik, pp. 1-5.
15. D. Urošević, B. Anđelić, M. Karanac, **M. Savić**, M. Đokić, U. Urošević, TMT Metoda – doprinos izgradnji, sanaciji i rekultivaciji deponija komunalnog otpada u cilju zaštite životne sredine, Electra VII, 13-16. Novembar 2012, Kopaonik, pp 1-16.
16. M. Karanac, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, M. Jovanović, D. Urošević, Najbolje dostupne tehnike za obezbeđenje vodonepropusnosti deponija, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, 10 – 12. April 2013. Subotica
17. M. Karanac, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, M. Jovanović, B. Anđelić, Obezbeđenje vodonepropusnosti deponija - usaglašenost odredbi propisa Republike Srbije sa evropskom unijom, Međunarodna konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, 10 – 12. April 2013. Subotica

18. A. Veljašević, **M. Mihajlović**, D. Stevanović, J. Jovanović, M. Jovanović, „Emission reduction estimation as result of gasoline loading system reconstruction“, IV Regional Conference Industrial Energy and Environmental Protection in Southeastern Europe – IEEP'13, pp. 1-8.
19. D. Stevanović, **M. Mihajlović**, A. Veljašević, J. Jovanović, M. Jovanović, „Petrochemical complexwastewater treatment plant air emissions estimation“, IV Regional Conference Industrial Energy and Environmental Protection in Southeastern Europe – IEEP'13, pp. 1-8.
20. A. Dajić, D. Stevanović, M. Karanac, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, D. Mijin, M. Jovanović, Primena mikroreaktorskih sistema u zaštiti životne sredine: obezbojavanje otpadnih voda, 27. međunarodni kongres o procesnom inženjerstvu PROCESING '14, 22-24. septembar 2014. Beograd Srbija (2014), pp. 1-6. ISBN: 978-86-81505-75-5
21. M. Karanac, **M. Mihajlović**, A. Dajić, D. Stevanović, J. Jovanović, M. Jovanović, Tehnološki elementi projektovanja deponija, 27. međunarodni kongres o procesnom inženjerstvu PROCESING '14, 22-24. septembar, Beograd Srbija (2014), pp. 1-6. ISBN: 978-86-81505-75-5
22. M. Karanac, **M. Mihajlović**, A. Dajić, D. Stevanović, J. Jovanović, M. Jovanović, Upravljanje deponijskim gasom, 27. međunarodni kongres o procesnom inženjerstvu PROCESING '14, 22-24. septembar 2014. Beograd Srbija (2014), pp. 1-6. ISBN: 978-86-81505-75-5

#### **Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)**

1. **M. Savić**, M. Jovanović, S. Petrović, „Procena emisije ugljovodonika u procesu skladištenja pirobenzina u naftno-petrohemijском kompleksu u Pančevu“, VIII simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik izvoda radova, 23.-24. oktobar, 2009., Leskovac, Srbija. pp. 187, ISBN 978-86-82367-81-9.

2. **M. Savić**, M. Jovanović, S. Petrović, M. Podolski, „Procena smanjanja emisije naftnih derivata uvođenjem nove tehnologije pretakanja”, VIII simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik izvoda radova, 23.-24. oktobar, 2009., Leskovac, Srbija. pp. 188, ISBN 978-86-82367-81-9.
3. **M. Savić**, P. Škobalj, M. Jovanović, S. Petrović, „Upotreba otpadnog mulja kao alternativnog goriva u industriji cementa”, VIII simpozijum “Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik izvoda radova, 23.-24. oktobar, 2009., Leskovac, Srbija, pp. 189, ISBN 978-86-82367-81-9.
- 4.

#### **Tehnička i razvojna rešenja (M80)**

1. M. Jovanović, B. Simonović, **M. Savić**, S. Petrović, D. Arandelović, „Novi tehnološki postupak prototipskog postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz rafinerijskih otpadnih voda postupkom sorpcije / filtracije“, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2009. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006 (M83).
2. M. Jovanović, S. Petrović, **M. Savić**, B. Simonović, „Novi tehnološki postupak prototipskog postrojenja za uklanjanje ulja iz rafinerijskih otpadnih voda flotacijom rastvorenim vazduhom“, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2009. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006 (M83).
3. M. Jovanović, **M. Savić**, J. Jovanović, S. Petrović, „Poboljšani tehnološki postupak prerade zauljene otpadne vode rafinerije nafte u API separatoru“, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2010. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006.

4. M. Jovanović, **M. Savić**, D. Stevanović, J. Jovanović, S. Petrović, “Razvoj softverskog modela proračuna emisija lakoisparljivih organskih jedinjenja iz postrojenja za primarnu preradu otpadnih voda rafinerije nafte”, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2010. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006.
5. M. Jovanović, **M. Savić**, J. Jovanović, S. Petrović, B. Simonović, „Poboljšani tehnološki postupak prerade atmosferske otpadne vode rafinerije nafte“, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2010. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006.
6. P. Jovanić, A. Spasić, M. Stepanović, M. Jovanović, **M. Savić**, “Poboljšani tehnološki postupak za primarni tretman uljem zaprljanih otpadnih voda”, rezultat TR 21006 „Razvoj tehnološkog procesa i postrojenja za uklanjanje ulja i merkaptana iz otpadnih rafinerijskih voda“, korisnik: NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2010. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 21006.
7. M. Jovanović, **M. Savić**, A. Veljašević, J. Jovanović, V. Marinović, Z. Popović, „Nova metoda za utvrđivanje evaporativnih gubitaka skladištenja nafte“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd i NIS Petrol, rafinerija nafte Pančevo, godina: 2011. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M85).
8. M. Jovanović, A. Veljašević, **M. Savić**, J. Jovanović, J. Tanasijević, D. Stevanović, V. Marinović, A. Spasić, „Novo laboratorijsko postrojenje za ispitivanje uklanjanja ulja iz otpadnih voda termoenergetskih postrojenja“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding,

Beograd, godina: 2011. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M83).

9. M. Jovanović, J. Tanasijević, **M. Savić**, A. Veljašević, J. Jovanović, D. Stevanović, „Tehnologija skladištenja goriva u termoelektranama“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd, godina: 2011. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M84).
10. M. Jovanović, J. Tanasijević, **M. Savić**, A. Veljašević, J. Jovanović, D. Stevanović, A. Spasić, „Deponovanje industrijskih muljeva naftno - petrohemijskih postrojenja“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd, godina: 2011. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M84)
11. M. Jovanović, A. Veljašević, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović „Studija identifikacije otpadnih voda Pogona „Oplemenjivanje uglja“ u PD RB „Kolubara“ doo - ogranak Prerada, Vreoci”, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Elektroprivreda Srbije, godina: 2012. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M86).
12. M. Jovanović, D. Stevanović, A. Veljašević, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, M. Karanac, „Novo laboratorijsko postrojenje za ispitivanje uklanjanja ulja iz otpadnih voda termoenergetskih postrojenja metodom koalescencije”, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd, godina: 2012. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M83).

13. M. Jovanović, M. Karanac, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, A. Veljašević, D. Stevanović, J. Tanasijević, „Bitno poboljšana tehnologija kanalisanja otpadnih voda skladišta uglja u termoelektranama“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: ProVoding, Beograd, godina: 2012. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M84).
14. M. Jovanović, M. Karanac, **M. Mihajlović**, J. Jovanović, A. Veljašević, D. Stevanović, „Idejno konceptiono rešenje prečišćavanja otpadnih voda TE „Kolubara“, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Elektroprivreda Srbije, godina: 2012. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M84).
15. M. Jovanović, D. Stevanović, **M. Mihajlović**, A. Veljašević, M. Karanac, J. Jovanović, D. Stevanović, „Idejno-konceptiono rešenje prečišćavanja otpadnih voda TE „Morava““ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Elektroprivreda Srbije, godina: 2012. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M84).
16. M. Jovanović, J. Jovanović, D. Stevanović, **M. Mihajlović**, A. Dajić, M. Karanac, “Novo laboratorijsko postrojenje – mikroreaktorski sistem za višefazne organske sinteze” rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M83)
17. M. Jovanović, A. Veljašević, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović „Studija Idejno konceptiono rešenje prečišćavanja otpadnih voda u Pogonu „Oplemenjivanje uglja“ u PD RB „Kolubara“ doo-Ogranak Prerada, Vreoci“, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih

- voda energetske postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik EPS, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009.
18. M. Jovanović, A. Veljašević, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović, „Nova metoda za utvrđivanje normativa evaporativnih gubitaka na otpremnim – prijemnim instalacijama rafinerije nafte”, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetske postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M85).
  19. M. Jovanović, A. Veljašević, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović, „Studija identifikacije mogućnosti tehnološkog povezivanja delova EPS u Kolubarskom regionu na problematici voda“ rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetske postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik: Elektroprivreda Srbije, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M86)
  20. M. Jovanović, A. Dajić, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović, D. Mitić, D. Đurović, B. Anđelić, „Razvoj prototipa mineralnog materijala - mešavine bentonita i peska ojačane polimerom“, rezultat Inovacionog projekta I – 135 „Razvoj vodonepropusnog materijala vrhunskih osobina za izgradnju deponija otpada na bazi domaćih sirovina“, korisnik Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta I – 135 (M85).
  21. M. Jovanović, D. Stevanović, **M. Mihajlović**, M. Karanac, A. Dajić, J. Jovanović, D. Mitić, D. Đurović, B. Anđelić, „Tehnološki postupak proizvodnje veštačke mineralne barijere sačinjene od mešavine bentonita i peska ojačane polimerom“, rezultat Inovacionog projekta I – 135 „Razvoj vodonepropusnog materijala vrhunskih osobina za izgradnju deponija otpada na bazi domaćih sirovina“, korisnik Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta I – 135 (M83).

22. M. Jovanović, A. Dajić, **M. Mihajlović**, M. Karanac, D. Stevanović, J. Jovanović, D. Mitić, D. Đurović, B. Anđelić, „Kritička evaluacija podataka dostupnosti sirovina i kvaliteta bentonita i peska za korišćenje u proizvodnji mineralnog materijala - mešavine bentonita i peska ojačane polimerom“, rezultat Inovacionog projekta I – 135 „Razvoj vodonepropusnog materijala vrhunskih osobina za izgradnju deponija otpada na bazi domaćih sirovina“, korisnik Pro Voding, Beograd, godina: 2013. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta I – 135 (M86).
23. M. Jovanović, A. Dajić, D. Stevanović, D. Mijin, **M. Mihajlović**, M. Karanac, J. Jovanović, „Novo laboratorijsko postrojenje za uklanjanje azo boja iz otpadnih voda primenom mikroreaktorskih sistema“, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik Pro Voding, Beograd, godina: 2014. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M83).
24. M. Jovanović, M. Karanac, **M. Mihajlović**, A. Dajić, D. Stevanović, J. Jovanović, „Studija identifikacije stanja deponija pepela i šljake u objektima EPS“, rezultat TR 34009 „Razvoj tehnoloških procesa za tretman otpadnih voda energetskih postrojenja primenom čistije proizvodnje“, korisnik EPS, Beograd, godina: 2014. mišljenje korisnika u dokumentaciji projekta TR 34009 (M86).



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Марина А. Михајловић  
број индекса 4015/2008

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Смањење емисија лакоиспарљивих органских једињења у индустрији прераде  
нафте применом чистије производње

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 26.11.2015.

М. Михајловић

Прилог 2.

## **Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марина А. Михајловић

Број индекса 4015/2008

Студијски програм Хемиско инжењерство

Наслов рада Смањење емисија лакоиспарљивих органских једињења у индустрији прераде нафте применом чистије производње

Ментор Проф. др Мића Јовановић

Потписани/а Марина Михајловић


Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 26.11.2015.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Смањење емисија лакоиспарљивих органских једињења у индустрији прераде нафте применом чистије производње

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 26.11.2015.

