

# KVALITETA ZRAKA U INDUSTRIJI PRERADE NAFTE

---

**Glavaš, Domagoj**

**Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:004296>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel sigurnosti i zaštite  
Specijalistički diplomski stručni studij sigurnosti i zaštite

Domagoj Glavaš

# **KVALITETA ZRAKA U INDUSTRIJI PRERADE NAFTE**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2022.

Karlovac University of Applied Sciences  
Safety and Protection Department  
Professional graduate study of Safety and Protection

Domagoj Glavaš

# **AIR QUALITY IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY**

FINAL PAPER

Karlovac, 2022.

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel sigurnosti i zaštite  
Specijalistički diplomski stručni studij sigurnosti i zaštite

Domagoj Glavaš

# **KVALITETA ZRAKA U INDUSTRIJI PRERADE NAFTE**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Lidija Jakšić, mag.ing.cheming.,pred.

Karlovac, 2022.



# VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Specijalistički studij: Sigurnost i zaštita

Usmjerenje: Zaštita na radu

Karlovac, 2022.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: Domagoj Glavaš

Matični broj: 0415616037

Naslov: Kvaliteta zraka u industriji prerade nafte

Opis zadatka:

U završnom radu objašnjen je pojam nafte, njezin sastav, načini na koje se dobiva nafta, pojam i uloga naftne industrije. Prikazana su 2 primjera manjeg ekološkog incidenta u Hrvatskoj tj. izlijevanja nafte iz hrvatskih rafinerija u rijeke.

U drugome dijelu pojašnjeni su pojmovi onečišćenja zraka, izvori onečišćenih tvari u rafinerijama kao i posljedice na zdravlje glavnih zagađivača zraka koji se nalaze u rafineriji. Predložene su i strategije upravljanja za ublažavanje onečišćenja zraka od strane stručnjaka za okoliš.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Predviđeni datum obrane:

05/2022

09/2022.

09/2022

Mentor:

Lidija Jakšić, mag.ing.cheming., pred.

Predsjednik ispitnog povjerenstva:

dr.sc. Zvonimir Matusinović, v.pred.

## PREDGOVOR

Ovaj sam rad napisao samostalno uz pomoć prikupljene literature iz raznih izvora te svih stečenih znanja koje sam stekao pohađajući specijalistički stručni studij sigurnosti i zaštite na Veleučilištu u Karlovcu.

Ovim putem prvo bih se htio zahvaliti svojoj mentorici Lidiji Jakšić, mag.ing.cheming., pred. na prenesenom znanju te poticanju i savjetima prilikom pisanja rada. Također, zahvalio bih se i ostalim profesorima koji su bili dio moga obrazovanja te mi nesebično prenosili svoje znanje.

Na kraju, najviše se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili da pohađam fakultet i na podršci tijekom cijelog školovanja te sestri, ostaloj obitelji i prijateljima.

## SAŽETAK

U prvom dijelu završnoga rada objašnjen je pojam nafte, a zatim i njezin sam sastav, načini na koje se dobiva nafta, pojam i uloga naftne industrije, osnovni procesi rafiniranja nafte te načini zagađenja naftom i što se sve može zagađiti. Prikazana su 2 primjera manjeg ekološkog incidenta u Hrvatskoj, odnosno izlijevanja nafte iz hrvatskih rafinerija u rijeke.

U drugome su dijelu rada pojašnjeni pojmovi onečišćenja zraka, nabrojani su prirodni i umjetni izvori onečišćenja zraka, navedeni su izvori onečišćenih tvari u rafinerijama kao i posljedice na zdravlje glavnih zagađivača zraka koji se nalaze u rafineriji.

Radi lakšeg upravljanja kvalitetom zraka predložene su i strategije upravljanja za ublažavanje onečišćenja zraka od strane stručnjaka za okoliš.

**Ključne riječi: nafta, naftna industrija, zrak, okoliš, kvaliteta zraka**

## SUMMARY

In the first part of the final thesis, it is defined what oil is, its composition, the ways in which it is obtained, the concept and role of the oil industry, the basic processes of refining oil. It is also listed what types of oil spill pollution there are and what can be polluted. Two examples are described that show minor environmental incidents in Croatia, i.e. oil spills from Croatian refineries into rivers.

In the second part of the paper, air pollution and natural and artificial sources of air pollution are explained, and the sources of pollutants in refineries are listed, as well as the consequences that the main air pollutants found in the refinery have on health.

In order to facilitate the air quality management process, there are also management strategies by environmental experts that have been proposed to mitigate air pollution.

**Keywords: oil, oil industry, air, environment, air quality**

# SADRŽAJ

	STRANICA
ZADATAK ZAVRŠNOG RADA .....	I
PREDGOVOR .....	II
SAŽETAK .....	III
SADRŽAJ .....	IV
1. UVOD .....	1
<b>1.1. Predmet i cilj istraživanja</b> .....	2
<b>1.2. Izvori podataka i metode prikupljanja</b> .....	2
2. NAFTA.....	3
<b>2.1. Kemijski sastav nafte</b> .....	4
<b>2.2. Dobivanje nafte</b> .....	5
<b>2.3. Naftna industrija</b> .....	7
<b>2.4. Osnovni procesi rafiniranja nafte</b> .....	8
<b>2.5. Zagađenje naftom</b> .....	10
2.5.1. Osjetljivost morskog ekosustava.....	11
2.5.2. Osjetljivost slatkovodnog ekosustava .....	13
2.5.3. Utjecaj na živi svijet.....	13
3. PRIMJERI NAFTNIH NESREĆA U HRVATSKOJ .....	15
<b>3.1. Izlijevanje nafte iz riječke rafinerije (2021.g)</b> .....	15
<b>3.2. Ekološki incident na Savi kod Siska (2016.g.)</b> .....	16



4. ONEČIŠĆENJE ZRAKA .....	17
<b>4.1. Izvor onečišćenih tvari u rafinerijama nafte</b> .....	19
<b>4.2. Posljedice na zdravlje glavnih zagađivača zraka iz rafinerije</b> .....	21
4.2.1. Hlapljivi organski spojevi (HOS) .....	21
4.2.2. Ozoni (O <sub>3</sub> ) .....	21
4.2.3. Dušikov dioksid (NO <sub>2</sub> ) .....	21
4.2.4. Sumporov dioksid (SO <sub>2</sub> ) .....	22
4.2.5. Olovo (Pb) .....	22
4.2.6. Sumporovodik (H <sub>2</sub> S) .....	22
<b>4.3. Upravljanje kvalitetom zraka</b> .....	23
<b>4.4. Strategije za održavanje kvalitete zraka</b> .....	25
5. ZAKLJUČAK .....	28
6. LITERATURA .....	29
7. PRILOZI .....	32
<b>7.1. Popis slika</b> .....	32
<b>7.2. Popis tablica</b> .....	32

# 1. UVOD

Prije svega, nafta je krv industrijske civilizacije, ona je energent bez kojeg bi današnja civilizacija izgledala potpuno drugačije od ove koju znamo. Bez nafte, broj ljudi na Zemlji teško bi premašio 2 milijarde, gradovi bi bili barem 10 puta manji, a globalizacija bi bila nepoznat pojam. Među fosilnim gorivima, nafta je vrijednija za više poduzeća zbog proizvodnje velikog broja gotovih proizvoda, što ju čini ključnim prirodnim resursom u razvoju svjetskog gospodarskog sustava putem potrošnje energije koje su 32 % u Europi i Aziji, 53 % na Bliskom Istoku, 44 % u Južnoj i Srednjoj Americi i 41 % u Africi. Najočiglednije prepreke naftne industrije zbog onečišćenja zraka uvelike su koncentrirane u njegov segment rafiniranja. Različiti zagađivači ispuštaju se iz raznih faza procesa rafiniranja nafte. Najvažnije je da su uspostavljanje i nametanje ekoloških protokola u industriji rafiniranja nafte presudni za kontrolu onečišćenja zraka radi zaštite flore i faune uključujući i ljudska bića. [1]

Nadalje, o okolišu se govori kao o agregatu i živog i neživog bića kao i njihov utjecaj na životnu egzistenciju ljudskih bića. Pripisuje mu se cjelokupno fizičko i biotičko okruženje u kojem se odvijaju ljudski životi. Okoliš je okruženje u kojem ljudska bića, flora i fauna opstaju. U novije vrijeme može se primijetiti da su antropogeni utjecaji narušili sklad ekosustava ( zrak, tlo i voda), promijenili površinu Zemljine kore i životne standarde. [2]

Na primjer, industrijska onečišćenja iz procesa rafiniranja nafte uništila su mnoge životinje i prirodna staništa. Iako je industrijalizacija vrlo ključna u gospodarskom napretku svake zemlje, industrije se spominju kao glavni globalni onečišćivači ekosustava. Nafta zajedno sa svojim rafiniranim proizvodima ima ključne uloge u globalnom okruženju. Osim što su središnji izvor energije, rafinirani naftni proizvodi nude sirovinu za broje druge industrije. Niz otpada uključujući aerosole, emisije plinova, otpadne vode nastaje tijekom procesa razvoja nafte s više od 800 različitih otrovnih kemikalija. Ekološki učinci ovog onečišćenja su sve veći efekt staklenika, kisele kiše, kvaliteta zraka, tla i vode. [3]

## **1.1. Predmet i cilj istraživanja**

Predmet završnoga rada bio je istražiti podatke vezane za naftu i njezinu korist u svijetu (sastav, dobivanje, rafiniranje, naftna industrija) te podatke o tome kakva je kvaliteta zraka u industrijama nafte i objasniti to u radu.

Prikupljeni su podaci o tome gdje se nalaze izvori onečišćenih tvari u rafinerijama nafte, posljedice na zdravlje glavnih onečišćivača zraka kao što su ozoni, hlapljivi organski spojevi, olovo, sumporov dioksid, dušikov dioksid, sumporovodik te strategije za upravljanje kvalitetom zraka i strategije kojima bi se održavala kvaliteta zraka.

Prikazani su primjeri onečišćenja okoliša izlijevanjem nafte u Republici Hrvatskoj.

## **1.2. Izvori podataka i metode prikupljanja**

Prilikom pisanja završnoga rada korišteni su postupci istraživanja i proučavanja literature. Da bi se što bolje i kvalitetnije istražila problematika rada, korišteni su razni izvori. Izvori podataka bili su razni domaći i strani novinski članci i knjige, Hrčak-srce, Wikipedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Hrvatska enciklopedija, literature iz područja okoliša itd. Ovaj rad se temelji na proučavanju i istraživanju postojećih podataka.

## 2. NAFTA

Pojam petroleum sastoji se od dvije složene latinske riječi, a to su *petra* i *oleum* što znači stijena odnosno nafta. Ona je tekućina smeđe-zeleno-crne boje. Nafta je nastala iz ostataka biljnog i životinjskog svijeta koje su postojale prije više stotina milijuna godina u vodi. [4] Prirodno je prisutna i potječe iz geoloških formacija ispod površine Zemlje. Taj proces se odvijao u nekoliko faza : taloženju ostataka na dnu oceana koje je tijekom vremena prekrpio pijesak i mulj, nastanak plina i sirove nafte zbog djelovanja ogromnih pritisaka i visokih temperatura. Ona se može rafinirati u grupacije kao što su kerozin, prirodni plin, benzin, nafta, parafinski vosak itd. Također, koristi se kao izvor sirovine za široku raznolikost dobivenih proizvoda. [5] To je fosilno gorivo, što nam govori da je nastalo mikrobnom razgradnjom organskih materijala, uglavnom se radi o zooplanktonima i algama ispod sedimentnih stijena koje su izložene visokim toplotama i tlaku milijunima godina.

Nafta je višestruka, a to znači da je glavni sastavni plin nafte prirodni plin, uglavnom je to metan ( $\text{CH}_4$ ), dok je ključni tekući sastojak sirova nafta. Sastav nafte uvelike varira ovisno o tome gdje i kako je nastala. Ta varijacija u sastavu nafte objašnjava razlike u boji i viskoznosti između sirove naftne bušotine i geografske zone. Nafta se sastoji od ugljikovodika tj. spojeva ugljika i vodika koji su kod normalnih uvjeta (temperatura, tlak) u plinovitom, tekućem i krutom stanju ovisno o kompleksnosti njihovih molekula. Većina nafte koje su tekućine sadrže u sebi i plinove i krutine. [6]

Lokacije današnjih ležišta nafte nalaze se na mjestima gdje su nekada mora poplavila kontinente (Teksas, Sibir, Panonska nizina, itd.) na poplavljenim dijelovima kontinenta uz obale današnjih mora (Meksiko, Venezuela, Alžir, Libija, Iran, Irak, Kuvajt, Arapski Emirati, Saudijska Arabija, Nigerija, itd.) kao i ispod današnjih mora (Sjeverno more, Kaspijsko more, Atlantski i Tihi ocean). [7]

## 2.1. Kemijski sastav nafte

Za razliku od uobičajenih proizvoda organske kemijske industrije, tipični naftni derivati nisu čiste tvari već jednostavnije do vrlo složene smjese parafinskih, naftaških i aromatskih ugljikovodika širokog raspola molekulskih masa. Te smjese u određenoj mjeri mogu sadržavati i pretežno organske spojeve sumpora, dušika, kisika, a u manjoj mjeri i druge spojeve poput metala u obliku metalnih soli i organometalnih spojeva. [8] Kemijski sastav sirove nafte može prilično varirati jer ovisi o vrsti nafte tj. o izvornom tipu i zrelosti organskih tvari i njezinu očuvanju u ležišnim stijenama te o uvjetima u sedimentacijskom okolišu.[9] Prosječni je elementarni sastav nafte: 83 - 87 % ugljika, 11 - 14 % vodika, 0,5 - 6 % sumpora, 0,1 – 2,0 % dušika, 0,05 - 1,5 % kisika, 0,01 - 0,03 % teških metala. [10]

Tablica 1. prikazuje elementarni sastav nafte koji je iskazan u postotcima.

Tablica 1. Elementarni sastav nafte - prosječno (%) [10]

C	83 - 87	ugljikovodici $\left\{ \begin{array}{l} \text{parafini: n-, izo-, granati} \\ \text{cikloparafini (= nafteni)} \\ \text{aromati} \rightarrow \text{derivati benzena} \end{array} \right.$
H	11 - 14	
S	0.5 - 6	
N	0.1 -2.0	
O	0.05 -1.5	

Sirova nafta pretežno se sastoji od velikoga broja različitih ugljikovodika. To su zasićeni ugljikovodici, i to alkani od metana do asfaltena i cikloalkani, u prvom redu derivati ciklopentana i cikloheksana, zatim aromatski ugljikovodici (benzen, naftalen, alkilnaftaleni), smole i asfalteni. Alkani su prisutni u visokim koncentracijama, a manja je zastupljenost naftena, aromata i dr. [9]

S obzirom na gustoću, razlikujemo 3 vrste nafte, a to su:

- lagana nafta (gustoća manja od  $854,1 \text{ kg/m}^3$ )
- srednje teška nafta (gustoća od  $854,1$  do  $933,1 \text{ kg/m}^3$ ) i
- teška nafta (gustoća veća od  $933,1 \text{ kg/m}^3$ )

Takva se podjela temelji na tradicijskom označavanju gustoće stupnjevima API (American Petroleum Institute) prema kojima je lagana nafta imala gustoću  $>34^\circ \text{ API}$ , srednje teška  $34$  do  $20^\circ \text{ API}$  i teška  $< 20^\circ \text{ API}$ . Budući da je gustoća nafte funkcija njezina sastava, ta klasifikacija razlikuje tri osnovne skupine: nafta parafinske baze ( $30$  do  $>40^\circ \text{ API}$ ), nafta miješane baze ( $20$  do  $40^\circ \text{ API}$ ) i nafta naftenske baze ( $33$  do  $< 20^\circ \text{ API}$ ). Prema sastavu nafta može biti: parafinska, parafinsko-naftenska, naftenska, aromatsko-prijelazna, aromatsko-naftenska i aromatsko-asfaltna.

Hrvatska nafta ubraja se u skupinu laganih i srednje teških nafti koje su uglavnom parafinske baze. Segment nafte koji se sastoji od ugljikovodika je spoj parafinskih, aromatskih i naftenskih organskih spojeva. Organski spojevi kisika, dušika i sumpora skloni su koncentriranju u frakcijama nafte s povišenim temperaturama vrelišta i zbog toga je otežana obrada tih naftnih frakcija. [9]

## **2.2. Dobivanje nafte**

Velike količine nafte i plina izlaze sami na Zemljinu površinu. Ovakva prirodna vrela nisu više važna za proizvodnju nafte jer ukupno daju tek zanemarive količine. Velike količine nafte dobivaju se danas u svijetu iz dubljih slojeva zemlje iz bušotina na principu nekoliko režima proizvodnje. Najveći dio naftnih zaliha nalazi se u ležištima pod velikim tlakovima koji su približno jednaki hidrostatskom tlaku. U takvim je uvjetima u nafti otopljen veća količina naftnoga plina. To je prirodni plin koji se u ležištu nalazi neotopljen u kontaktu s naftom ili je u njoj otopljen. Što je količina plina u nafti veća, to je nafta laganija i pogodnija za dobivanje. Nafta se na površinu iznosi kroz izrađene bušotine ; bušenjem na velikim dubinama. Bušotine se postavljaju u trokutnoj ili četverokutnoj mreži. Postoje 2 načina bušenja: udarno i okretno. [9]

Kod udarnog bušenja dljeto, pričvršćeno na donjem kraju alatki, diže se 30 do 40 cm, a zatim se pušta da padne na dno bušotine. Suvremeno okretno bušenje gotovo je potpuno istisnulo starije udarno bušenje, posebno kada se žele dosegnuti dubine od nekoliko tisuća metara. Razmak između bušotina ovisi o viskoznosti nafte te o propusnosti, dubini i debljini ležišta i obično iznosi između 300 i 400 m. Kad bušotina dopre do naftonosnog sloja, nafta i plin naviru u bušotinu tjerani prirodnim tlakom, koji, ako je dovoljno velik, može izbaciti naftu na površinu Zemlje. [9]

Dva su načina iznošenja nafte na površinu:

- samoizlijevanjem (erupcija) i
- mehaničkim podizanjem

Bušotine erupiraju naftu u početnoj fazi iskorištavanja ležišta. Kada tlak ležišta postane nedostatan za iznošenje nafte na površinu, primjenjuje se podizanje s pomoću plina (plinski lift) ili dubinskih sisaljki. Kontinuirano podizanje s pomoću plina nastavak je erupiranja, s tim da se naftni stupac olakšava utisnutim prirodnim plinom, dok se za povremeno podizanje plin utiskuje u bušotine ispod stupca nakupljene nafte, a on tlakom i širenjem podiže naftu na površinu.

Dubinskim sisaljka nafta se crpi iz dubina do kojih je podignuta tlakom ležišta. Za lagane vrste nafte rabe se klipne i centrifugalne sisaljke, a za vrlo guste i viskozne vrste nafte, vijčane sisaljke. [9] Na slici 1. prikazana je naftna bušotina.



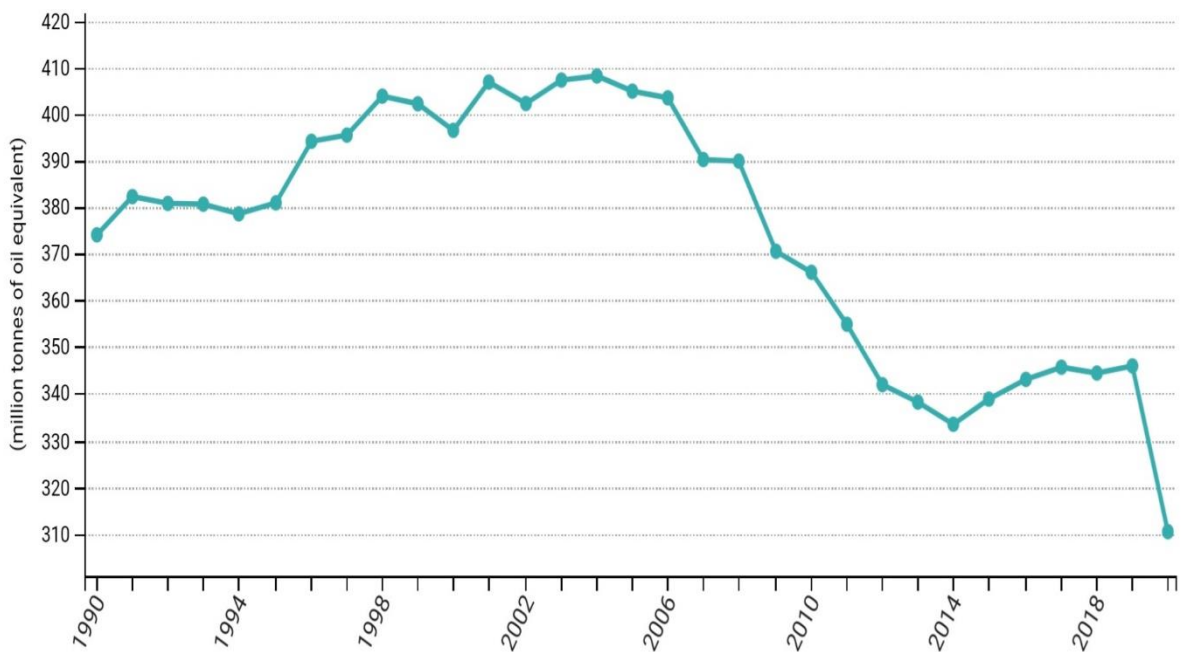
Slika 1. Naftna bušotina [1]

### 2.3. Naftna industrija

Naftna industrija poznata je i kao industrija nafte i plina te obuhvaća širok spektar istraživanja, vađenja, rafiniranja, transporta i marketinga sirove nafte, prirodnih plinova i naftnih proizvoda kao što su benzin, kerozin, dizel itd. Drugim riječima, sastavljena je od tvrtki uključenih u traženje nafte, bušotine, prevoženje nafte do rafiniranja te distribuciju i prodaju proizvoda od rafinirane nafte milijunima potrošača. [11]

Najpoznatije među njima su goleme multinacionalne kompanije poput Exxon, Phillips, ARCO, British Petroleum itd. Nafta je također sirovina za proizvodnju kemijskih proizvoda kao što su otapala, pesticidi, gnojiva, farmaceutski proizvodi, plastika itd. [5] Dijeli se na tri glavna segmenta tj. uzvodni tok, srednji tok i nizvodni tok. Uzvodni tok bavi se istraživanjem i rudarstvom sirove nafte, srednji tok uključuje transport i skladištenje sirove nafte, dok nizvodni tok obuhvaća rafinaciju sirove nafte u nekoliko gotovih proizvoda. Nafta je važna sirovina za brojne industrije i stoga značajno poboljšava ekonomiju zemlje koja ju proizvodi ako se njime dobro upravlja. [11] Naftna industrija je ogromna i njezino poslovanje obuhvaća gotovu svaku regiju na svijetu dok sektor u cjelini označava globalno najveću industriju. Odgovorna je za ogroman udio globalne potrošnje energije. Godišnja svjetska potrošnja nafte iznosi 36 milijardi barela, dok su civilizirane zemlje glavni korisnici. Općenito, naftni procesi obuhvaćaju procese na naftnim i plinskim područjima, operacije prerade plinskih postrojenja, rafinerije te tehnologije rafiniranja. [12] Već desetljećima sirova nafta i naftni derivati imaju najveći udio u bruto unutarnjoj potrošnji energije u EU. Energetska statistika dostupna je za svih 27 država članica EU i nekoliko zemalja izvan EU. Podaci se odnose na razdoblje od 1990. do 2020. godine. Unatoč sve manjoj proizvodnji i fluktuirajućoj potrošnji tijekom godina, sirova nafta i njezini proizvodi i dalje igraju veliku ulogu. [13] Na slici 2. nalazi se grafikon ukupnog utroška energije, nafte i naftnih derivata u EU u razdoblju od 1990. do 2020. godine.



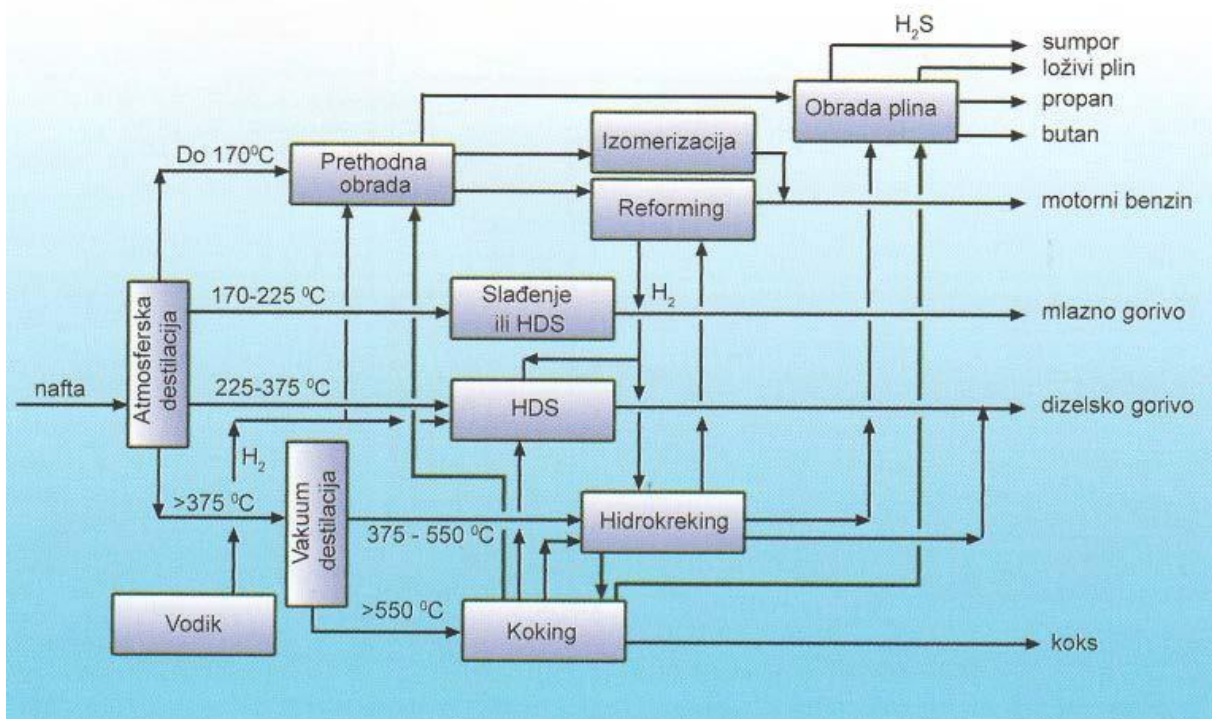


Slika 2. Ukupni utrošak energije, nafte i naftnih derivata u EU 1990. - 2020. g. [13]

## 2.4. Osnovni procesi rafiniranja nafte

Rafiniranje nafte naziva se preradom sirove nafte u različite ugljikovodične proizvode viših ekonomskih vrijednosti. Za preradu nafte koriste se katalizatori, tlak, toplina i kemikalije za izolaciju i sastavljanje rudimentarnih kategorija molekula ugljikovodika koji prirodno postoje u sirovoj nafti u sklopu sličnih molekula. Tijekom postupka rafiniranja nafte, konstrukcije i vezne konfiguracije se također reorganiziraju u različite klase molekula i spojeva ugljikovodika. Dakle, to su klase ugljikovodika i njihovi zahtjevi koji čine rafinersku industriju. Rafinacija sirove nafte se neprestano razvijala na sve veće zahtjeve za poboljšanjem i raznolikim naftnim derivatima. Pomjeranje potražnje za ovim proizvodima također je praćeno neprestanim poboljšanjem kvalitete naftnih derivata. [14,15]

U početku, cilj rafinerije nafte bio je proizvodnja kerozina kao ulja za lampe za domaću potrošnju. Nakon toga uslijedilo je napredovanje motora s unutarnjim izgaranjem i proizvodnje transportnih sredstava od nafte tj. benzin, dizel i motorna ulja. Rana rafinacija nafte uključivala je osnovnu frakcijsku destilaciju sirove nafte nakon čega je uslijedio napredak tijekom 1920-ih u postupcima termičkog pucanja, poput koksanja i visbreakinga (smanjenje viskoznosti blagim toplinskim krekiranjem).[16] Rafinerije nafte danas stvaraju raznolikost rafiniranih proizvoda, od kojih su mnoge vitalne kao sirovine za suvremenu petrokemijsku proizvodnju. U ovom stoljeću rafinerije nafte koriste različite vrste katalitičkih i nekatalitičkih praksi za postizanje novih odredbi proizvoda i za promjenu manje ili nepoželjne komponente u bolje cijenjena goriva, električnu energiju i petrokemijske sirovine. Zapravo, rafinerija nafte se preselila od samo fizičkog odvajanja destilacijom prilično blizu kemijskom postrojenju. Suvremene rafinerije nafte uključuju procese kao što su pretvaranje, razdvajanje, miješanje i obrada kao i prerada petrokemije. [17] Na slici 3. prikazan je proces prerade nafte.



Slika 3. Proces prerade nafte [7]

U cjelini, rafinerijski procesi su podijeljeni u sljedeće kategorije:

a) Frakcijska destilacija

-To uključuje odvajanje sirove nafte unutar vakumske destilacije i atmosferskih tornjeva u kategoriji ugljikovodičnih spojeva.

b) Rukovanje lakim uljem proizvodi lake destilate preuređivanjem molekula ugljikovodika procesima uključujući katalitičko reformiranje i izomerizaciju ili mješovite procese polimerizacije i alkilaciju.

c) Postupci obrade i zaštite okoliša

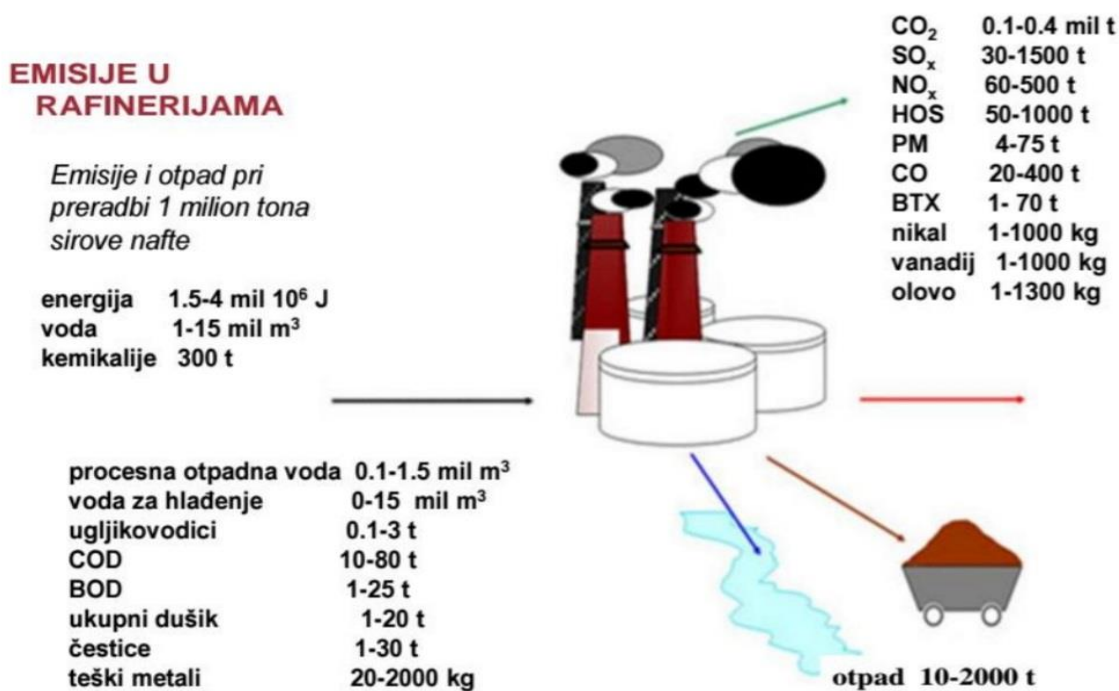
-obuhvaćaju fizičke ili kemijske separacije kao što su padavine, apsorpcija ili otapanje korištenjem raznih mješavina procesa kao što su rafiniranje otapalima, zaslađivanje i sušenje.

d) Rukovanje teškim uljima se mijenja konfiguracijom i/ ili veličinom molekula ugljikovodika katalitičkim putem ili postupcima termičkog pucanja. [18,19]

## 2.5. Zagađenje naftom

Procesima prerade nafte stvaraju se otpadne materije koje onečišćuju zrak i vodu. U zrak se emitiraju : sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dim, dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ), sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ), lebdeće čestice ( $\text{PM}_{10}$ ) - čestice aerodinamičnog promjera. Do onečišćenja naftom može doći za vrijeme istraživanja ležišta i pri njenoj eksploataciji (kvar na bušotinama, sabirnom sustavu, može doći do eksplozije), prilikom transporta, tijekom prerade ili pri potrošnji. [20]

Na slici 4. prikazan je primjer tipičnih emisija u zrak iz rafinerijskih procesa. Prikazane su samo osnovne onečišćujuće tvari, među više od 90 spojeva koji su već identificirani kao najvjerojatnije onečišćujuće tvari u rafinerijskim procesima i aktivnostima. Na slici su prikazane vrijednosti u intervalu koji odgovara rafinerijama koje primjenjuju najbolje raspoložive tehnike za smanjenje emisija te koje pokazuju dobar ekološki učinak.



Slika 4. Osnovne emisije u rafinerijama [21]

### 2.5.1. Osjetljivost morskog ekosustava

Morski okoliš čine kompleksno povezane zajednice životinjskih i biljnih vrsta i njihov prirodni okoliš. Šteta nanjena morskome okolišu može dovesti do stradavanja jedne ili više vrsta u hranidbenom lancu, što zatim lančano vodi do stradavanja vrste na samom vrhu hranidbenog lanca. Naravno da utjecaj nafte uvelike ovisi o njezinoj koncentraciji i sastavu. Veće količine višestruko negativno djeluju na život u moru. Razlivena nafta zbog svoje velike koncentracije organske tvari dovodi do visoke biološke aktivnosti.

Dolazi do eksplozije bakterija, što je osnova za daljnje neprirodno bujanje života te poremećaje u lancu viših i nižih organizama. Mogući su genetski poremećaji kod morskih organizama. [20] Na slici 5. prikazana je naftna mrlja u moru.



Slika 5. Naftna mrlja na površini mora [19]

Problemi morskog transporta nafte su:

1. Više od 2/3 nafte se prevozi morem, a ostatak kopnom - u svjetska mora godišnje dospije oko 0,25% godišnje svjetske naftne proizvodnje
2. Onečišćenja uzrokovana havarijama su rjeđa od onih koja nastaju kao posljedica svakodnevnih operacija na brodovima – puno su opasnija stalna curenja manjeg opsega s brodova.

Načini sprječavanja i saniranja ekoloških incidenata su:

- Međunarodni propisi
- Podjela odgovornosti između naftnih kompanija, brodovlasnika i brodograditelja
- Efikasni načini zadržavanja (ograđivanja) i uklanjanja/tretiranja naftne mrlje. [20]

### 2.5.2. Osjetljivost slatkovodnog ekosustava

Naftni izljevi u slatkovodnim sustavima puno su razorniji za okoliš iako su manje dokumentirani od izljeva u ocean. Takvu si izljevi češći, manjeg su volumena i komponirani su od rafiniranih naftnih produkata. U većini slučajeva ti izljevi sekundarno dolaze i do mora i to kanalizacijskih ispuštanjima, iz industrijskih postrojenja, direktno rijekama ili potocima te posredno atmosferom. Slatkovodna područja su puno osjetljivija i važnija za ljudsko zdravlje i okoliš jer se naftni izljevi pojavljuju u naseljenim područjima gdje ljudi koriste vodu za piće i tuširanje. U slatkovodnom području svi organizmi direktno su izloženi smrtonosnim učincima naftnog izljeva, a tu ubrajamo sisavce, ptice, ribe, kukce, mikroorganizme i vodenu vegetaciju. Efekti naftnog izljeva na slatkovodni okoliš variraju ovisno o stupnju vodenog toka i specifičnih karakteristika okoliša. Vode stajaćice su puno ugroženije od voda tekućica iz razloga što se nafta u njima zadržava u obliku bazena i može ostati kroz duži vremenski period.

Vode tekućice su manje ugroženije iz razloga što struje pridonose prirodnom mehanizmu pročišćavanja. Međutim to ima i negativne učinke jer prolivena nafta može biti odnesena jakim strujama do mora i prouzročiti veće katastrofe nego što je na samom mjestu gdje se nafta izlila. Naftni derivati u stajaćice i tekućice dolaze direktno (ispiranjem cesta, ilegalnim odstranjivanjem motornog ulja) i indirektno (nepažnjom ili lošim održavanjem postrojenja). [20]

### 2.5.3. Utjecaj na živi svijet

Količine nafte koja pluta na površini vode može fizikalnim osobinama ugroziti bilje i životinje jer ugrožava fotosintezu, disanje i hranjenje. Nakon izljeva nafte aromatski ugljikovodici uzrokuju neposrednu smrt mnogih organizama. Nakon nekoliko dana oni isparavaju, a nafta ostaje u kuglicama koje su nakon nekoliko tjedana uništene prirodnim procesima biodegradacije pri čemu sudjeluju bakterije, gljive i alge.

Posljedica toga je smanjenje količine kisika u moru zbog poremećaja u njegovu dotoku. Kapljice nafte slijepe se na perje ptica ili dlaku vodenih sisavaca i sprečavaju termoregulaciju i prirodnu lakoću i moć plutanja.

Na taj se način životinje utapaju ili otruju progutanom naftom nakon pokušaja čišćenja svog krzna ili perja. Nafta uglavnom stimulira rast heterotrofnih bakterija koje koriste ugljikohidrate, a njezin je učinak na alge puno manje opasan nego na ostale više organizme. Na naftne ugljikovodike osjetljive su i više biljke jer oni smanjuju stopu fotosinteze tako što mijenjanju permeabilnost staničnih membrana ili apsorbiraju svjetlost potrebnu kloroplastima. [20]

Vodozemci su relativno osjetljivi na derivate nafte zbog tanke i propusne kože te vodenih ličinačkih stadija. Negativni učinci na ptice su hipotermija uzrokovana lijepljenjem perja, poremećaj u ionskoj ravnoteži, dehidracija nakon gutanja ulja, nošenje jaja se mijenja. Učinak nafte na sisavce koji borave na području zahvaćenom naftom je iznimno velik. Populacije vidri na takvom području smanjena su 3 puta, a u krvi tih životinja pronađene su povećane količine heptoglobina i interleukina. Faktori koji mogu ubrzati oporavak područja nakon zagađenja su brzo i efikasno čišćenje, prekomjerna nezagađena voda, migracije riba iz nezagađenih područja, drift beskralježnjaka. Ekosistemi zahvaćeni naftom mogu se godinama oporavljati, a moguće da se više nikad neće oporaviti. [20]



### 3. PRIMJERI NAFTNIH NESREĆA U HRVATSKOJ

U Hrvatskoj nema zabilježenih nekih većih naftnih nesreća ili izlivanja nafte u more, rijeke, jezera i slično. Danas su najveći prerađivači nafte u Hrvatskoj rafinerije u Rijeci i Sisku s ukupnim godišnjim kapacitetom preradbe oko 8,5 Mt. [9]

#### 3.1. Izlivanje nafte iz riječke rafinerije (2021.g.)

Tijekom vikenda u rafineriji nafte Rijeka u Urinju došlo je do propuštanja smjese ugljikovodika i vode iz spremnika, koja je zagađila uvalu i plažu u Bakarcu.

Obzirom na konfiguraciju terena manji dio ispuštene smjese došao je i do mora u Bakarskom zaljevu. Interventne službe Rafinerije nafte Rijeka odmah su pristupile sanaciji. Za poslove kontrole stanja i sanacije na moru angažirana je specijalizirana tvrtka koja je postavila upijajuće brane te pristupila tretiranju morske površine. S ciljem potpunog zaustavljanja propuštanja, ispumpan je preostali sadržaj u spremniku, priopćeno je iz rafinerije. Na slici 6. prikazan je ekološki incident u Rijeci. [22]



Slika 6. Ekološki incident u Rijeci [22]



### 3.2. Ekološki incident na Savi kod Siska (2016.g.)

Ekološki incident dogodio se 2016. godine na Savi kod Siska. Tijekom večeri ribočuvari zajednice sportsko ribolovnih udruga iz Siska uočili su na rijeci Savi, nizvodno od Siska istjecanje naftnih derivata u rijeku te su alarmirali mjerodavne službe. Sisačka rafinerija netom nakon toga potvrdila je da im je u rafineriji puknuo cjevovod i da je to razlog istjecanja nafte u rijeku.

Kako nije bilo poznato iz koje tvrtke potječe zagađenje, alarmirane su sve mjerodavne službe, pa su na mjestu ekološkog incidenta očevid obavili vodopravni inspektor i policija. Ubrzo se provjerom kod predstavnika tvrtki koje djeluju na tom području ustanovilo da onečišćenje potječe iz Rafinerije nafte Sisak.

Iz sisačke rafinerije potvrđeno je također kako je došlo do puknuća cjevovoda te je tijekom noći tvrtka Novaton sanirala oštećenje, dok je na Savi postavljena plutajuća brana kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje vodotoka. [23] Na slici 7. prikazan je ekološki incident u Sisku.



Slika 7. Ekološki incident na Savi kod Siska [23]

## 4. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

Onečišćenje zraka obuhvaća prisutnost jedne ili više tvari u zraku kao što su npr. aerosoli (prašine, dimovi, magla), plinovi i pare takvih značajki i u takvim koncentracijama da mogu biti štetni za život i zdravlje ljudi i/ili životinja odnosno da mogu negativno utjecati na biljni svijet. Iako problem onečišćenja zraka i negativnih utjecaja tih onečišćenja na čovjeka postoji nekoliko stoljeća, ipak mu se nije pridavala velika pozornost sve dok nije došlo do nekoliko katastrofalnih onečišćenja koje su istaknule onečišćenje kao jedno od glavnih problema javnog zdravstva. Iako se nastoji smanjiti emisije štetnih tvari u zrak, u svijetu godišnje od posljedica zagađenja zraka umire oko 3 milijuna ljudi, što je oko 5% ukupne smrtnosti u jednoj godini. Prema klasifikaciji utjecaja polutanata na zdravlje, postoje 2 kategorije: akutni (kratkotrajni) i kronični (dugotrajni) učinci. Prekogranično onečišćenje zraka veliki je problem u mnogim zemljama svijeta, ponajviše u Europi i Sjevernoj Americi. Znanstveno je dokazano da prekomjerno onečišćenje iz zraka može dovesti do razvoja ozbiljnih zdravstvenih problema poput astme, kroničke opstruktivne plućne bolesti, akutne respiratorne bolesti, karcinoma itd. Poznato je i da je 30 - 40 % slučajeva astme i 20 – 30 % ostalih dišnih bolesti povezano sa zagađenjem. [24]

1979. godine donesena je Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka koje ugrožava veliki broj zemalja u Europi i Sjevernoj Americi. Republika Hrvatska je 1991. godine postala potpisnicom međunarodne konvencije. Konvencija je odredila samo obvezu i načela o smanjenju i sprječavanju prekograničnih onečišćenja zraka pa su kasnije doneseni protokoli kojima su kvantitativno definirane obveze zemalja članica Konvencije. [24]

Najvažniji protokoli su :

- Protokol o smanjenju emisije sumpora,
- Protokol o teškim metalima i
- Protokol o postojećim organskim onečišćenjima

Prema vrsti onečišćenja zraka, izvori onečišćenja se dijele na prirodne i umjetne.

Prirodni izvori onečišćenja zraka su :

- Prašina nošena vjetrom ( pustinjska)
- Aeroalergeni
- Čestice morske soli
- Dim
- Leteći pepeo
- Plinovi šumskih požara
- Plinovi iz močvara
- Mikroorganizmi (bakterije i virusi)
- Magla
- Vulkanski pepeo i plinovi
- Prirodna radioaktivnost
- Meteorska prašina
- Prirodna isparavanja

Umjetni izvori onečišćenja zraka su grupa koja obuhvaća onečišćenje uzrokovano aktivnostima i procesima kojima upravlja čovjek:

- Onečišćenje uzrokovano proizvodnjom toplinske ili električne energije (elektrane i toplane)
- Onečišćenje uzrokovano radom industrijskih postrojenja (npr. metalurgija, kemijska industrija) i poljoprivredom (kopanje, spaljivanje i dr.)
- Onečišćenje uzrokovano transportnim sredstvima
- Onečišćenje uzrokovano spaljivanjem različitih vrsta otpada
- Onečišćenja uzrokovana svim ostalim djelatnostima koje nisu obuhvaćene u gornje 4 skupine kao npr. procesi kemijskih čišćenja, bojanja, rušenja objekata, itd. [24]

## 4.1. Izvor onečišćujućih tvari u rafinerijama nafte

Među svim odjelima naftne industrije, odjel za rafiniranje obično ima velike izazove onečišćenja zraka, za razliku od ostala 3 odjela ( proizvodnja, transport i marketing). Zakonodavstvo o okolišu postaje sve veća briga gurajući izmjene u odredbama o proizvodima, tržištima proizvoda i procesima funkcioniranja rafinerije. Strogi uvjeti kvalitete proizvoda i stroge granice emisije i pražnjenja stavljaju ekonomski utjecaj na tipičnog refinera. Strukture mnogih rafinerija uvelike su izmijenjene kao rezultat smanjenja kvalitete opskrbe naftom i ekoloških smjernica. Modifikacijske rafinerije kao rezultat razlike u opskrbi naftom i sastavu su evolucijske. Kao rezultat rafinerijskih pothvata, zagađivači nastaju posebno u obliku otrovnih emisija te kao opasni otpad koji se ispušta u ekosustave. [14,15]

Nadalje, brojne nesreće i kvarovi opreme promicat će degradaciju okoliša; potencijali su bušotine ili nesreće s tankerima, prekidi cjevovoda, erupcije spremnika i eksplozije. Ako se rafinerijom ne upravlja dobro, javnost će biti suočena s rizicima od kroničnih i akutnih kontakata brojnih toksičnih kemikalija, uključujući količine kancerogenih aromatskih vrsta kao što su benzen, toluen, etilbenzen i ksilen. Ostale povezane komplikacije su problemi s nekoliko štetnih posljedica koje su povezane sa spojevima koji sadrže sumpor u nafti i njezinim rafiniranim spojevima. Te povezane prijetnje su trovanje katalizatorom, miris proizvoda i skladištenje, zagađenje nastalo korištenjem, radna oprema, korozija. [25]

Rafinerijska industrija je poznata kao glavni industrijski izvor emisije hlapljivih organskih spojeva (HOS). HOS-ovi su kategorija kemikalija koje su odgovorne za proizvodnju spomenute prizemne zone kao što je smog. Izgaranjem fosilnih goriva nastaju staklenički plinovi i drugi razni onečišćivači zraka kao nusproizvodi uključujući sumporov dioksid, dušik oksid, metali u tragovima i HOS. Kada se ovi oksidi sumpora i dušika ispuste u zrak, mogu doseći visoke razine u atmosferi te se spajaju i reagiraju s vodenom parom, kisikom i drugim kemikalijama za proizvodnju dodanih kiselih zagađivača, poznatijih kao kisele kiše. [26]

Uočeno je da staklenički plinovi koji nastaju iz fosilnih goriva motiviraju klimatske promjene poput porasta temperature. Zbog klimatskih promjena alarma, razni pobornici obnovljive energije rezultirali su primjenom različitih postupaka za izvor energije kao što su sunce, biogorivo i vjetar, između ostalog. Ulazna sirovina u rafinerijama nafte je pretežno sirova nafta. S druge strane, rafinerije nafte koriste i proizvode ogromnu količinu kemikalija, nekoliko njih izlaze iz postrojenja u obliku ispuštanja krutog otpada, emisija u zrak ili otpadne vode. Zagađivači zraka koji se obično proizvode su sumporni oksidi, dušikovi oksidi, čestice, hlapljivi organski spojevi,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , metali u tragovima itd. [14]

Postoje 2 ključna izvora emisija u rafinerijskim industrijama:

1. Emisije koje su precizne prema funkcijama ili jedinice rafinerije tj. jedinice za uklanjanje sumpora, skladištenje i utovar. Kiseli plin ili radni otpadni plinovi potječu iz jedinica za hidroprocesiranje, jedinica za katalitičko kreiranje, jedinica za hidrotretiranje i sadrže povišene razine miješanog sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ) s lakim rafinerijskim gorivim plinovima iz kojih se dobiva sumpor za stvaranje komercijalnih sumpornih elemenata.
2. Drugi izvor obuhvaća emisije koje nisu određene za specifične armature i može se pripisati međufunkcionalnim značajkama kao što su emisije koje proizlaze iz pomlađivanja katalizatora, difuzne emisije i emisije izgaranja. U modernoj rafineriji, 90% emisije  $\text{SO}_2$  kao i najveća količina emisija  $\text{NO}_x$  i čestica u rafineriji ovisi ili je izravno povezana s vrstom potrošenog goriva i određenim dijelom u cjelokupnom unosu goriva rafinerije. U slučaju da procesi izgaranja nisu dobro kontrolirani i postoji nepotpuno izgaranje, emisije  $\text{CO}$  su također generirane.[14]

## 4.2. Posljedice na zdravlje glavnih zagađivača zraka iz rafinerije

### 4.2.1. Hlapljivi organski spojevi (HOS)

Hlapljivi organski spojevi mogu izazvati iritaciju grla, nosa i očiju, glavobolje, otežano disanje, probleme s kožom, umor, vrtoglavicu i mučnine. Povišene razine ili dugotrajna izloženost mogu uzrokovati iritaciju pluća, bubrega, oštećenje jetre kao i oštećenje središnjeg živčanog sustava. Većina ljudi se ne zarazi prilikom kratkog kontakta s niskim koncentracijama HOS-eva, ali su astmatičari osjetljiviji. [27]

### 4.2.2. Ozoni (O<sub>3</sub>)

Za razliku od stratosferskog O<sub>3</sub> sloja koji štiti Zemlju od opasnih valnih duljina Sunčevog ultraljubičastog zračenja, prizemni ozon može uzrokovati loše zdravlje kod ljudi. Uočeno je da kratkotrajni dodir s prizemnim ozonom može rezultirati raznim bolestima kao što su oštećenje pluća, iritacija pluća i drugi respiratorni znakovi uključujući peckanje u prsima, otežano disanje i bol u prsima. Izloženost prizemnom ozonu može smanjiti sposobnost tjelesnog vježbanja. Dugotrajniji kontakt s povišenim razinama O<sub>3</sub> može pogoršati zdravlje kod astmatičara, osoba s bronhitisom te potpuno uništiti mišiće pluća što dovodi do prerane smrti. Studije su također otkrile da dugotrajna izloženost ozonu može doprinijeti razvoju astme, posebno među djecom s posebnim genetskim predispozicijama i djecom koja često vježbaju na otvorenom. [28]

### 4.2.3. Dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>)

Izloženost dušikovom dioksidu povezana je s različitim zdravstvenim komplikacijama kao što su respiratorni simptomi, a posebno među osobama s astmatičnim i respiratornim komplikacijama. [29]

#### 4.2.4. Sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>)

Kratkotrajna izloženost visokim koncentracijama SO<sub>2</sub> uzrokuje probleme s disanjem, praćene lošim zdravstvenim stanjem kao što su nedostatak zraka ili zatezanje u plućima itd. Također, kratkotrajna izloženost SO<sub>2</sub> povezana je s respiratornim problemima uglavnom kod djece i starijih ljudi. [29]

#### 4.2.5. Olovo (Pb)

Olovo se nakuplja u mekim tkivima, kostima, jetri i krvi tjelesnog sustava. Stoga, izloženost olovu može negativno utjecati na rast središnjeg živčanog sustava kod male djece, uzrokujući neurorazvojne nedostatke poput smanjenog kvocijenta inteligencije i nekih komplikacija u ponašanju. [30]

#### 4.2.6. Sumporovodik (H<sub>2</sub>S)

Sumporovodik je iritans i kemijski gušitelj koji utječe na potrošnju kisika i središnji živčani sustav. Učinci H<sub>2</sub>S na zdravlje variraju ovisno o njegovim koncentracijama i razdoblju izloženosti. Niske razine sumporovodika iritiraju grlo, nos, oči i dišni sustav. Često izlaganje može uzrokovati zdravstvene nedostatke povećane koncentracije koje su prije bile dopuštene bez štetnih učinaka. Probleme s disanje mogu iskusiti pacijenti s astmom. Ponavljajući ili produljeni kontakti obično rezultiraju umorom očiju, oticanjem, razdražljivošću, glavoboljom, probavnim smetnjama, gubitkom težine i nesanicom. Umjerene razine sumporovodika mogu dovesti do jače iritacije očiju i dišnog sustava, mučnina, glavobolja, povraćanja, vrtoglavice pa čak i smrti. [31]

### 4.3. Upravljanje kvalitetom zraka

Trebala bi postojati mogućnost primjene zdravih tehnologija kao sigurnosnih strategija za sprječavanje i/ili ublažavanje prijetnji sigurnosti i zdravlju uzrokovanih onečišćenjem zraka rafinerijske industrije.

Ovim procesima se smanjuje izlivanje ulja, želi se spriječiti kapanje benzina kao i ekonomične tehnologije poput biofiltracije koja može upravljati prijetnjama onečišćenja zraka. Upravljanje kvalitetom zraka ima za cilj smanjenje degradacije zraka kao rezultat povišenih razina HOS-a (hlapljivih organskih spojeva), CO (uglični dioksid), H<sub>2</sub>S (sumporovodik), SO<sub>2</sub> (sumporov dioksid) i drugih onečišćivača zraka koji se ispuštaju u zrak. [32]

Ove predložene strategije upravljanja za ublažavanje onečišćenja zraka omogućiti će značajni pad ukupno onečišćenja zraka, a one su sljedeće:

- a) Primjena većih jedinica za rafiniranje kao i različitih komponenti, tehnologije i struktura; izgradnja spojnih jedinica za brojne procese u pojedinačnom procesnom bloku.

Na primjer, izgradnja jedne nepomične jedinice atmosfersko-vakuumske cijevi zapremnine 6 milijuna tona godišnje umjesto dvije odvojene jedinice zapremnine 3 tona (svaka). To može biti u kombinaciji s objedinjavanjem velike jedinice blokovima za hidroobradu dizelskog goriva, frakcioniranje plinova ugljikovodika, katalitičko krekiranje vakumskog plinskog ulja itd. To će ponuditi smanjenu upotrebu rashladne vode za 26 %, procesnog goriva za 20 %, uključujući nenadoknadive gubitke sirove nafte i rafiniranih proizvoda za 35 %. To će na kraju dovesti do usporednog smanjenja ispuštanja onečišćujućih tvari u zrak. [33]

- b) Obrazac za prethodnu obradu sirove nafte uključuje odvodnjavanje sirove u naftnim poljima kao i odsoljavanje u rafineriji. U praksi prethodne obrade sirove nafte u rafinerijama, ispuštaju se goleme količine otpadnih voda onečišćene solima i naftnom emulzijom. Otpadne vode zagađuju atmosferu isparavajući hlapljive organske spojeve dok teku kroz kanalizaciju rafinerije i postrojenja za obradu.



Stoga je bitno ponuditi pojedinačni zajednički sustav predtretmana nafte u rafineriji kako bi se omogućila bolja cjelovita eliminacija soli iz sirove nafte prije njezine rafinacije i naj taj način bi se stvorile najmanje količine zagađenih otpadnih voda.

Na primjer, istraživanja su otkrila da se količina onečišćene otpadne vode koja se ispušta iz električnih jedinica za odsoljavanje u rafinerskoj industriji može u velikoj mjeri smanjiti kada se koristi složena struktura predtretmana sirove nafte. To je zbog činjenice da je nafta koja se transportira od naftnog polja do rafinerije morala biti prethodno obrađena neionskim deemulgatorima koji smanjuju solne sastojke na samo 50 – 100 mg/l. [34]

- c) Korištenje većih spremnika za skladištenje sirove nafte i naftnih rafinarskih proizvoda, kao i ugradnja plutajućih krovova i valobrana u spremnike. [33]
- d) Unapređenje postupaka i nadzorne opreme za upravljanje industrijskim zagađivačima. Stoga je od vitalnog značaja unaprijediti istraživanja koja mogu odrediti količine industrijskog ispuštanja onečišćujućih tvari koje su ovisne o opremi, planu toka rafinerije i radnom okruženju procesnih jedinica. [35]
- e) Odsumporavanje motora i kotlovska goriva generirana u rafinerijskoj industriji su značajna. Bitno je ustrajati u odlučnosti da se dobije ekonomičan i učinkovitiji katalizator, unaprijediti poboljšane postupke odsumporavanja, kao i za postavljanje opsežnih jedinica za proizvodnju vodika. Predložene jedinice za sumporavanje naftnih proizvoda trebale bi se spojiti s jedinicama za dobivanje sumpora iz kiselih plinova. Na taj način će se smanjiti onečišćenje zraka SO<sub>2</sub> i drugim spojevima koji sadrže sumpor. [35]
- f) Druga značajna mjera je otkriti univerzalni indeks koji određuje tip onečišćenja ekosustava kroz rafinerijske industrije. Trebalo bi uspostaviti raspored skupova u rafinerijskoj industriji opremljenih različitim postupcima i alatima za sigurnost ekosustava. Zadatak ovih podskupova rafinerija trebao bi biti otkrivanje mjesta onečišćenja ekosustava i također ponuditi postupke za njihovo uklanjanje. [35]

- g) Također, dobro je ugraditi automatska brojila i računala na procesne jedinice. To će u osnovi ponuditi neprekidnu provjeru okolnog zraka, znači da se brzi planovi mogu izvršiti kad je potrebno. [31]
- h) Ispuštanje emisija čestica koje proizlaze iz procesa u proizvodnim i rafinerijskim postrojenjima u zračni prostor može se kontrolirati opremom kao što su elektrostatički filteri, cikloni, pročistači, vrećasti filtri itd. Mješavina ovih metoda može postići više od 99 % smanjenja čestica u zraku. Emisije prašine u dvorištima i na otvorenim površinama bez kemijskih zagađivača mogu se kontrolirati korištenjem vodenih grančica. [30] Druga preporučena metoda za izbjegavanje i smanjenje onečišćenja uključuje implementaciju sustava za smanjenje emisija čestica u preradi koksa kao što je skladištenje koksa u rasutom stanju u zatvorenim prostorima, održavanje koksa u kontinuiranom vlažnom stanju, drobljenje koksa u drobilici i transport do tranzita u skladišni silos. [33]
- i) Emisije plinova dušikovih i sumpornih oksida, kisele magle, amonijak i spojevi fluora koje nastaju u proizvodnji i procesima u rafinerijskim postrojenjima mogu se kontrolirati korištenjem adsorpcije ugljika ili sustava mokrog pročišćavanja. Minimiziranje emisija sumpornog oksida odsumporavanjem goriva do moguće razine ili kontroliranjem upotrebe goriva s visokim udjelom sumpora u jedinicama opremljenim sustavima za kontrolu emisije sumpornog oksida; ponovno hvatanje sumpora iz otpadnih plinova uz pomoć visokostručnih jedinica za ponovno hvatanje sumpora kao što su Clausove jedinice itd. [33]

#### **4.4. Strategije za održavanje kvalitete zraka**

Glavna zadaća upravljanja onečišćenjem zraka je osigurati kvalitetu zraka, koje je definirano prema specifikacijama pokazatelja onečišćenja. Budući da su stope zagađivača različite, s vremenom se koncentracije onečišćujućih tvari određuju u trenutku mjerenja.

Zbroj toga za određeno vrijeme procjenjuje stope emisija onečišćujućih tvari. Te stope, a uz to i kvalitetu zraka unutar ciljanog područja prate stacionarne i mobilne mjerne stanice. Kvaliteta zraka unutar određenog područja je određena zagađujućim tvarima, nastalim iz antropogenih i prirodnih izvora u njemu i izvan njega. Dakle, kako bi se spriječilo nepopravljivo oštećenje kvalitete zraka, inženjerstvo za zaštitu okoliša usredotočuje svoje napore na kontrolu ljudskog onečišćenja unutar područja i pregovaranje prekograničnih emisija. [36]

Izvori emisije mogu se klasificirati :

- kao stacionarni (u iskopu nafte, rafiniranju nafte, proizvodnja električne energije) te
- kao mobilni (prometne djelatnosti).

CORINAIR baze podataka Europske agencije za okoliš (EEA) predstavljaju podatke za onečišćujuće aktivnosti primjenom detaljne klasifikacije i identifikacije s kodovima odabrane nomenklature za onečišćenje zraka. Sadrže opis odgovarajućih aktivnosti, metode mjerenja i faktore emisije, tehnologije kontrole onečišćenja, relevantne dokumente itd. Posebne informacije za naftnu industriju mogu se također dobiti iz baza podataka američke agencije za zaštitu okoliša (US EPA). [37]

Oba izvora su vrlo korisna za pripremu detaljnih inventara emisija, tvrtki, izvješća i drugih službenih dokumenata pa su najčešće korišteni. Prikladna klasifikacija US EPA definira 4 vrste industrijskih emisija, a to su: skladištenje i rukovanje hlapljivim organskim spojevima, fugitivne emisije, procesne emisije i sekundarne emisije hlapljivih organskih spojeva. Tri od ove četiri vrste sadrže hlapljive organske spojeve identificirane kao tvari s normalnom temperaturom vrenja ispod 260 °C. U naftnoj industriji velike količine hlapljivih organskih spojeva se proizvode, skladište i njima se rukuje (tj. prenose iz jedne posude u drugu) ne samo u iskopavanju sirove nafte i rafinerijama već i na benzinskim postajama, marketinškim terminalima itd. Fugitivne emisije iz brtvi obično se sastoje od hlapljivih organskih spojeva. Međutim, industrijske emisije često sadrže tvari s višim vrelištem koje cure iz vrućih i stlačenih tokova. U tom slučaju tvari s višim vrelištem kondenziraju se na nekoj udaljenosti od izvora emisije.

Procesne emisije mogu sadržavati različite onečišćujuće tvari ovisno o pojedinom procesu i tehnologiji. Sekundarne emisije hlapljivih organskih spojeva mogu se emitirati iz zagađenih voda, čvrstih ostataka, mulja, otpada itd.

Kvalitetu zraka u inženjerskoj ekologiji postižu i održavaju 3 međusobno povezane strategije, a to su: praćenje, kontrola i upravljanje onečišćenjem zraka, posebno primjenjeno na onečišćenje uzrokovano od strane čovjeka. Monitoringom se prikupljaju informacije o objektu od interesa za okoliš, prema unaprijed postavljenim ciljevima.

To uključuje:

- identifikaciju izvora onečišćenja i zagađivače relevantne za objekt
- stvaranje zaliha
- metode na kvantitativnu procjenu (mjerjenje, faktori emisije i kombinirane procjene)
- stope zagađujućih emisija
- informacije o mehanizmima nastanka zagađivača itd.

Danas praćenje obično počinje posjećivanjem ekoloških gradova na internetu kako bi naučili što su drugi ljudi učinili. Zatim se nastavlja s djelatnosti unutar pojedinog objekta gdje se mora osigurati kakvoća zraka, mjerjenje i procjene stopa onečišćenja, izrada inventara i sl. Kontrola mora identificirati specifične pravne i tehničke mogućnosti za ograničavanje ili izbjegavanje onečišćenja zraka kako bi se kvaliteta zraka mogla održati. Treba pregledati najbolje dostupne tehnike i odabrati maksimalno moguće tehnologije kontrole koje su primjenjive na određeno onečišćenje zraka. Planovi upravljanja onečišćenjem zraka za onečišćivače obvezni su u razvijenim zemljama i prijavljuju se kontrolnim tijelima (npr. regionalnim inspekcijama za okoliš) zajedno s njihovim izjavama o emisijama onečišćujućih tvari. Na razini mjesta i tvrtke obično nisu usmjereni na postizanje usklađenosti sa standardima kvalitete zraka. Tvrtke koje zagađuju manje od dopuštenog mogu prodati 'kredite' onima koji ne mogu ispuniti zahtjeve. Standardi kvalitete zraka postaju sve stroži. [37]

## 5. ZAKLJUČAK

Na kraju istraživanja dolazi se do zaključka da je nafta neophodna za život na zemlji te je ključni prirodni izvor u razvoju svjetskog gospodarstva. Osim za čovječanstvo bitna je i za brojna poduzeća radi proizvodnje velikog broja gotovih proizvoda. Sastav nafte ovisi o vrste nafte odnosno o izvornom tipu i zrelosti organskih tvari. Uglavnom su to smjese različitih ugljikovodika, a u nafti se najviše nalaze ugljik, vodik, sumpor, dušik, kisik te teški metali. Nafta se na površinu Zemlje iznosi erupcijom i mehaničkim podizanjem. Nakon iznošenja na površinu započinje proces rafiniranja ili prerade sirove nafte. Koliko god nafta ima svoje prednosti, uvijek postoje i mane, a u ovom slučaju je to zagađenje zraka i vode tj. okoliša. Najveći izvori emisija onečišćujućih tvari u okoliš su procesi skladištenja i procesi proizvodnje. Naftna poduzeća mogu biti ekonomski prihvatljiva ukoliko prihvate politiku aktivnog okoliša. Njihove ekološke smjernice usmjerene su na poštivanje pravila koje su uspostavile certificirane ekološke ustanove.

U novije vrijeme, obveze svake tvrtke da pomogne u poboljšanju održivosti zajednice više je od moralne, etičke i financijske obveze zbog činjenice da ljudi mogu biti praćeni reputacijom koja prati tvrtke koje degradiraju okoliš. Postoji više izvora onečišćenja zraka koji mogu ozbiljnije naštetiti ljudskom zdravlju. Glavni zagađivači zraka koji se nalaze u rafinerijama su hlapljivi organski spojevi, ozoni, dušikov dioksid, sumporov dioksid, olovo, sumporovodik itd. Brojni stručnjaci predlažu razne strategije kako bi se što bolje upravljalo kvalitetom zraka i smanjila degradacija zraka koja je rezultat povišenih razina tih onečišćivača koji se ispuštaju u zrak. Treba pojačati napore na istraživanjima koje mogu ponuditi informacije o prevenciji i smanjenju degradacije okoliša s procesima rafiniranja nafte. Rafinerije svih kategorija i ovlaštenja tvrtke moraju se pridržavati ekoloških smjernica te spriječiti ili minimizirati ispuštanje onečišćujućih tvari u ekosustave.

## 6. LITERATURA

- [1] Adebisi, F.M.: Air quality and management in petroleum refining industry: A review, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Volume 4 (2022.) 89 – 96
- [2] Lyu, X.P., Chen, N., Guo, H., Zhang, W.H., Wang, N., Wang, Y., Liu, M.: Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China, *Sci.Total Environ.* 541 (2016) 200–209 ([CrossRef] PubMed)
- [3] Adebisi, F.M., Oluyemi, E.A., Akande, A.A.: Measurements of physicochemical, elemental, and total petroleum hydrocarbon contents as pollution indicators of soil in petroleum products retailing station surrounding areas, *Ener Sour Part A: Rec, Util Environ Eff* 37 (2015) 299–308.
- [4] Benac, K., Slosar, T., Žuvić, M.: Svjetsko tržište nafte, Pomorski fakultet u Rijeci Hrčak, Vol. 45, No. 1, 2008  
<https://hrcak.srce.hr/pretraga?q=svjetsko+tr%C5%BEi%C5%A1te+nafte>  
Pristupljeno 8.8.2022
- [5] Ollivier, B., Magot, M.: *Petroleum Microbiology*, Am. Soc. Microbiol, Washington, DC, 2005. ISBN 978-1-55581-758-9.
- [6] Norman, J.H.: *Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production*, 2nd ed. Penn Well Corp, Tulsa, OK, 2001 ISBN 978-0-87814-823-3
- [7] Cerić, E.: *„Nafta, procesi i proizvodi“*, KIGEN, Zagreb,(2006.g), ISBN 953-7049-35-3
- [8] Jukić, A.: *Naftni derivati*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020.  
<https://tehnika.lzmk.hr/naftni-derivati/> Pristupljeno 10.8.2022.
- [9] Hrvatska enciklopedija: „Nafta“  
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42760> Pristupljeno 10.8.2022.
- [10] Sertić - Bionda, K.: *Procesi prerade nafte, predavanja*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
[https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1\\_PREDAVANJE%5B1%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1_PREDAVANJE%5B1%5D.pdf)  
Pristupljeno 17.9.2022.
- [11] Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fifth edition Chemical Industries. CRC Press, 2014., ISBN 9781439873892

- [12] Boudet, H., Clarke, C., Buden, D., Maibach, E., Roser-Renouf, C, Leiserowitz, A., Fracking controversy and communication: using national survey data to understand public perceptions of hydraulic fracturing, Energy Policy 65 (2014.) 57-67  
ISSN 0301-4215.
- [13] Eurostat- Statistic Explained,  
[https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=Oil\\_and\\_petroleum\\_products\\_-\\_a\\_statistical\\_overview&oldid=315177](https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=Oil_and_petroleum_products_-_a_statistical_overview&oldid=315177) Pristupljeno 17.9.2022.
- [14] Aitani, A.M.,: Oil Refining and Products, Encycl Ener, 4, Elsevier Inc, 2004.
- [15] Gary, J., Handwerk, G.,:Petroleum Refining Technology and Economics, 4th ed. Dekker, New York, 2001.
- [16] Maples, R.,: Petroleum Refinery Process Economics, 2nd ed PennWell Books, Tulsa, OK, 2000.
- [17] Speight, J.G., Ozum, B., :Petroleum Refining Processes, Dekker, New York, 2002.
- [18] Stell, J.,: Worldwide refining survey, Oil Gas J. (2002) 68–70.
- [19] Silvy, R.,: Global refining catalyst industry will achieve strong recovery by 2005, Oil Gas, (2002.) 48-56
- [20] Wikipedia: „Nafta“, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nafta> Pristupljeno: 10.8.2022.
- [21] [36] Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., Delgado Sancho, L., Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas - Industrial Emissions
- [22] Jadranski web portal.: Ekološki incident u rijeci; Procurila nafta iz riječke rafinerije, zagađena plaža u Bakarcu  
<https://morski.hr/2021/03/22/ekoloski-incident-u-rijeci-procurila-nafta-iz-rijecke-rafinerije-zagadena-plaza-u-bakarcu/> Pristupljeno: 11.8.2022.
- [23] Jutarnji list: Ekološki incident na savi kod siska  
<https://www.jutarnji.hr/vijesti/hrvatska/ekoloski-incident-na-savi-kod-siska-iz-rafinerije-potvrdili-kako-im-je-puknuo-cjevovod-4678430> Pristupljeno 11.8.2022.
- [24] Nastavni zavod za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije(ZZJZBPZ),: Onečišćenje zraka, [http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje\\_zraka.pdf](http://www.zzjzbpz.hr/images/stories/oneciscenje_zraka.pdf)  
Pristupljeno: 11.8.2022.
- [25] Liu, R., Jadeja, N.N.R., Zhou, Q., Liu, Z.,: Treatment and remediation of petroleum-contaminated soils using selective ornament plants, Environ. Eng. Sci. 29(6) 2012. 494-501

- [26] Wei, W., Lv, Z., Yang, G., Cheng, S., Li, Y., Wang, L.: VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China, *Environ. Pollut.* 218 (2016) 681–688
- [27] Lyu, X.P., Chen, N., Guo, H., Zhang, W.H., Wang, N., Wang, Y., Liu, M.: Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China, *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 200–209
- [28] Islam, T., Berhane, K., McConnell, R., Gauderman, W.J., Avol, E., Peters, J.M., Gilliland, F.D.: Glutathione-S-transferase (GST) P1, GSTM1, exercise, ozone and asthma incidence in school children, *Thorax* 64 (3) (2009) 197–202
- [29] McConnell, R., Islam, T., Shankardass, K., Jerrett, M., Lurmann, F., Gilliland, F., Gauderman, J., Avol, E., Kunzli, N., Yao, L., et al., Childhood incident asthma and traffic-related air pollution at home and school, *Environ. Health Perspect.* 118 (7) (2010) 1021–1026
- [30] Gehring, U., Wijga, A.H., Brauer, M., Fischer, P., de Jongste, J.C., Kerkhof, M., Oldenwening, M., Smit, H.A., Brunekreef, B.: Traffic-related air pollution and the development of asthma and allergies during the first 8 years of life, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 181 (6) (2010) 596–603
- [31] Almeida, A.F., Guidotti, T.L.: Differential sensitivity of lung and brain to sulfide exposure: a peripheral mechanism for apnea, *Toxicol. Sci.* 50 (1999) 287–293
- [32] Gero, L., Arthur, W., Bio filtration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41 (8) (1991) 1045–1054, PMID 1958341
- [33] Damian, C., Environmental pollution in the petroleum refining industry, *Ovidius Univ. An. Chem.* 24 (2) (2013) 109–114
- [34] Shafipour, M., Farsiabi, M.M., An environmental economic analysis for reducing energy subsidies, *Inter. J. Environ. Res.* 1 (2) (2007) 150–162
- [35] World Health Organization, WHO, Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide - Global Update 2005, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006 ,
- [36] Cholakov, G.S.: Air Quality and the Petroleum Industry, University of Chemical Technology and Metallurg, Chapter 21, Sofia, Bulgaria, 2016.
- [37] EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook, EEA Technical Report, 2013. No.12/2013.



## **7. PRILOZI**

### **7.1. Popis slika**

Slika 1. Naftna bušotina [1].....	6
Slika 2. Ukupni utrošak energije, nafte i naftnih derivata u EU 1990. - 2020. g. [13]..	8
Slika 3. Proces prerade nafte [7] .....	9
Slika 4. Osnovne emisije u rafinerijama [21].....	11
Slika 5. Naftna mrlja na površini mora [19] .....	12
Slika 6. Ekološki incident u Rijeci [22] .....	15
Slika 7. Ekološki incident na Savi kod Siska [23].....	16

### **7.2. Popis tablica**

Tablica 1. Elementarni sastav nafte - prosječno (%) [10] .....	4
--	---