

# SPRJEČAVANJE ONEČIŠĆENJA ZRAKA EMISIJOM LAKOHLAPLJIVIH ORGANSKIH SPOJEVA S TANKERA ZA PRIJEVOZ SIROVE NAFTE

## *Air Pollution Prevention from Crude Oil Tankers with Volatile Organic Compound Emission*

mr. sc. Ivan Komar

Pomorski fakultet u Splitu  
Zrinsko-frankopanska 38, 21000 Split  
E-mail: ikomar@pfst.hr

Branko Lalić, dipl. ing.

Pomorski fakultet u Splitu  
Zrinsko-frankopanska 38, 21000 Split  
E-mail: blalic@pfst.hr

mr. sc. Đorđe Dobrota

Pomorski fakultet u Splitu  
Zrinsko-frankopanska 38, 21000 Split  
E-mail: ddrobrota@pfst.hr

UDK 504.06:656.612

### Sažetak

*Ekologija i očuvanje ljudskog okoliša postali su odnedavno jedan od najvažnijih segmenata u znanstvenom istraživanju. S obzirom na to da su se u prvom redu rješavala pitanja onečišćenja s kopna, danas se sve više i zahtjevnije obraća pozornost onečišćenjima s brodova. Onečišćenje zraka ozbiljan je problem i za zdravlje ljudi i za ukupni ekosustav. Emisije s brodova uključuju onečišćivače zraka, stakleničke plinove i supstancije koje razaraju ozonski omotač s posljedicom ugrožavanja ljudskog zdravlja i okoliša, jednako kao i emisija sumpornih (SO<sub>x</sub>) i dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>), koja uzrokuje zakiseljavanje. Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOCs) s tankera sudjeluje u spoju s dušikovim oksidima u formiranju prizemnog ozona štetnoga za ljude i okoliš. Onečišćenje zrakom ne poznaje državne granice pa je to područje jedno od onih koje zahtijeva najvišu razinu međunarodne suradnje. Razlog intenzivnim potrebama za rješenje ovog problema jest sve veći porast onečišćenja zraka brodskim emisijama, i to zbog toga što je emisija stacionarnih postrojenja znatno smanjena donošenjem različitih ekoloških zakona. Ovaj je problem tako postao primaran, pa se međunarodnima pridružuju i nacionalni propisi glede ograničenja emisije s brodova u pojedinim zemalja, i to osobito onih izrazitije izloženih brodskim emisijama i bližih morskim plovnim putevima.*

*Ključne riječi: tanker, emisija, hlapljivi organski spojevi (VOCs), International Maritime Organization (IMO), International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL), Marine Environment Protection Committee (MEPC).*

### Summary

*Environmental protection and preservation of human environment have recently become one of the most important parts of scientific advanced research. Since they primarily resolve the issues of pollution from shore, today the attention has been focused to the pollution from ships. Air pollution is a serious problem for both human health and the overall ecosystem. Emissions from ships include air pollutants, greenhouse gases and substances that destroy the ozone layer with the consequence of endangering human health and the environment. Emissions of*

*sulfur (SOx) and nitrogen oxides (NOx), which causes acidification adversely affects the environment and human health. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from tankers, combined with nitrous oxide, participate in the formation of ground-level ozone, which adversely affects the health and the environment. Air pollution knows no borders and it is one of those areas that require the highest level of international cooperation. The reason for the intense need for a solution to this problem is the growing increase in air pollution emissions from ships because the emissions of stationary plants significantly reduced the adoption of various environmental laws. This problem has priority, so the international and national regulations on emission limits from ships in some countries, have been adopted especially those which are exposed to more emissions from ships, which are closer to the sea waterway.*

*Key words: tanker, emission, volatile organic compounds (VOCs), International Maritime Organization (IMO), International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL), Marine Environment Protection Committee (MEPC)*

## UVOD / Introduction

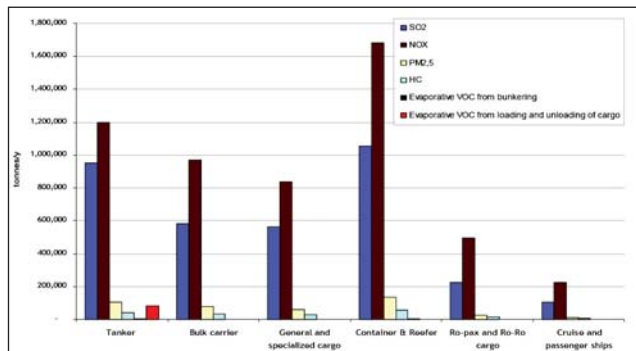
U proteklih nekoliko desetljeća ubrzano se razvijala brodarska industrija i pomorski promet. S ekonomskog stajališta taj trend, koji traje i danas, ima vrlo pozitivne utjecaje na razvoj gospodarstva, ali s druge strane vrlo negativno djeluje na okoliš zbog onečišćenja atmosfere. Kad se govori o onečišćenju zraka s broda, prvenstveno se misli na emisije štetnih plinova kao što su dušični oksidi (NOx), sumporni oksidi (SOx) i krute čestice koji su produkt izgaranja fosilnih goriva u brodskim dizelskim motorima i ispuštaju se u atmosferu ispušnim sustavom motora. Međutim, uz naznačene onečišćivače posebnu pozornost zaslužuju i emisije jednoga drugog onečišćivača atmosfere što se oslobađaju za vrijeme rukovanja tekućim teretom tankera, posebice onih za prijevoz sirove nafte. Naime, radi se o emisiji hlapljivih organskih spojeva (VOCs - *Volatile Organic Compounds*). Sirova nafta uglavnom je mješavina lakih i teških ugljikovodika pa za vrijeme ukrcaja, putovanja i iskrcaja, ona nije uvijek u ravnotežnom stanju s atmosferom u tanku tereta, posljedica čega je oslobađanje hlapljivih organskih spojeva (VOCs) u atmosferu tanka. Većina tako oslobođenih plinova ispušta se u atmosferu za vrijeme punjenja tankova tereta ili za vrijeme putovanja. Lake komponente hlapljivih organskih spojeva (pretežno metan) sudjeluju u efektu staklenika, dok ostale komponente hlapljivih organskih spojeva (pretežno butan i propan) pod zajedničkim imenom NMVOC (*Non Metan Volatile Organic Compounds*), uz kemijsku reakciju s NOx, uzrok su formiranju prizemnog ozona. Prema [7] otprilike 114 milijuna tona sirove nafte sudjeluje u operacijama ukrcaja u Europskoj uniji, od čega u Ujedinjenom kraljevstvu 101,3 milijuna tona (81% na kopnu i 19% na moru), pa zatim daljnjih 129 milijuna tona (43% na kopnu i 57% na moru) u Norveškoj. Procjenjuje se da se tijekom tih operacija ukrcaja oslobodi 114.000 tona hlapljivih organskih spojeva, što je otprilike 0,8%

s svih emisija VOCs u EU. Onečišćenje zraka uglavnom je regulirano međunarodnim i regionalnim ugovorima kojima se nadziru emisije štetnih tvari u atmosferu. Cilj ovom radu je razmotriti emisiju hlapljivih organskih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte s aspekta međunarodne i nacionalne pravne regulative za sprječavanje onečišćenja zraka s brodova, te tehničkih rješenja za smanjenje emisije, kao što su metode povrata mješavine para hlapljivih organskih spojeva i inertnog plina s tankera, metode termalne oksidacije, apsorpcije i adsorpcije te metode membranske separacije.

## HLAPLJIVI ORGANSKI SPOJEVI – VOCs / Volatile organic compounds - VOCs

Hlapljivi organski spojevi (VOCs – *Volatile Organic Compounds*) mješavina su ugljikovodika (HC), pretežno metana, propana, butana, i nekoliko drugih plinova što nastaju isparivanjem sirove nafte i njezinih produkata. VOCs se obično dijele na nemetane (NMVOC) i metane (CH<sub>4</sub>). Ti ugljikovodici u plinovitom obliku emitiraju se u atmosferu s naftnih platforma, tankera, terminala i rafinerija. Za vrijeme ukrcaja ili iskrcaja tankera sirove nafte ili naftnih produkata, na terminalima VOCs se mogu prikupljati i posebnim metodama ukapljivati te upotrebljavati kao gorivo. U postupku ukrcaja sirove nafte na terminalu, skladišta tereta na tankerima su inertirana, ali uz inertni plin u atmosferi skladišnih tankova neizbježno se nalaze i pare VOCs nastale iz ostataka prethodnoga tereta. Za vrijeme ukrcaja sirove nafte u ta skladišta tereta, mješavina VOCs i inertnog plina se ispušta iz skladišta, a nove količine VOCs generiraju se površinskim isparivanjem nafte koja se krca. Lakše komponente VOCs (pretežno metan) sudjeluju u efektu staklenika, dok teže (uglavnom propan i butan) pridonose nastanku prizemnog ozona. Emisija VOCs s brodova u usporedbi s ukupnom globalnom emisijom VOCs vrlo je mala i kreće se u EU oko 0,07% ukupne

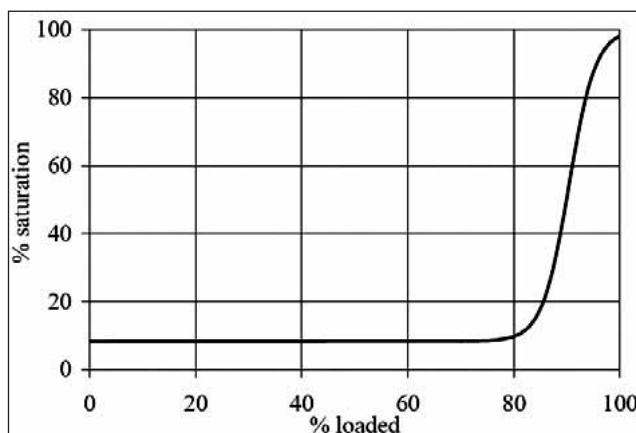
emisije VOCs [5]. Dijagram na slici 1. prikazuje udio emisije VOCs u usporedbi s emisijom onečišćivača zraka s brodova većih od 100 GT u floti EU-a [5].



Slika 1. Kvantifikacija emisije onečišćivača zraka s brodova EU flote (brodovi veći od 100GT)

Figure 1. Quantification of air pollution emissions of the EU fleet (ships greater than 100 GT)

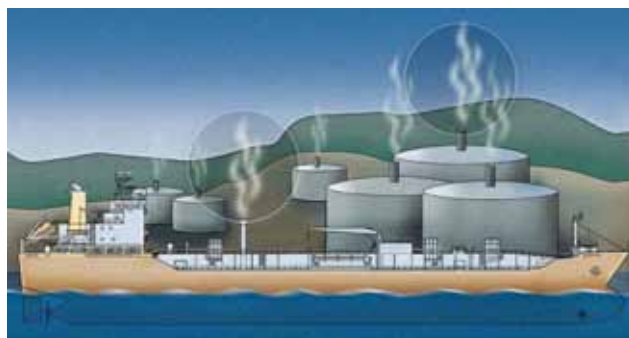
Nakon završenog ukrcaja sirove nafte u skladišta tankera, razina je u tankovima uobičajeno oko 300 mm od plafona skladišta. Za vrijeme putovanja taj je prostor potpuno zasićen parama VOCs, pa za vrijeme iskrcanja sirove nafte, razina tekućine lagano opada i prostor se iznad nje puni inertnim plinom. Pri fazi ukrcaja novog tereta razina ponovno raste istiskujući mješavinu para VOCs i inertnog plina iz tanka i uzrokuje emisiju VOCs u atmosferu. Nakon iskrcanja tereta koncentracija isparenog VOCs u tanku nije ravnomjerna, nego opada s porastom visine od površine maksimalne razine tereta u tanku. Dijagram na slici 2. prikazuje promjenu zasićenosti atmosfere u tanku parama VOCs ovisno o postotku nakrcanosti tanka teretom.



Slika 2. Koncentracija para VOCs kao funkcija postotka nakrcanosti tanka

Figure 2. Concentration of hydrocarbon in vent gas as a function of % loaded

Stopa emisije VOCs ovisi o mnogom čimbenicima od kojih su najvažniji: osobine prethodnog tereta, osobine tereta koji se krca, temperatura, stopa ukrcaja, turbulencija u atmosferi skladišta tereta, stanje mora (za ukrcaj na moru), proteklo vrijeme od iskrcanja prethodnog tereta i forma broda.



Slika 3. Tipični izvori VOCs emisija

Figure 3. Typical sources of VOCs emissions

### PРАВNA REGULATIVA O NADZORU EMISIJE HLAPLJIVIH ORGANSKIH SPOJEVA U POMORSKOM TRANSPORTU SIROVE NAFTE / Legal regulations of the control of volatile organic compounds emission in maritime transport of crude oil

Onečišćenje zraka uglavnom je regulirano međunarodnim i regionalnim ugovorima kojima se nadziru emisije štetnih tvari u atmosferu, kao, primjerice, za emisije s brodova okvirnim odredbama Konvencije o pravu mora i posebno MARPOL konvencijom. Odbor IMO-a za zaštitu morskog okoliša MEPC (*Marine Environment Protection Committee*) na sastanku u Londonu 26. rujna 1997. donio je propise u obliku Protokola 1997. Njime je dopunjena Međunarodna konvencija o sprečavanju onečišćenja s brodova MARPOL 1973/78. tako da je prihvaćen Aneks VI. Konvencije kojim se regulira ispuštanja s brodova plinova u atmosferu štetnih za zdravlje ljudi, kao što su NOx, Sox i raznovrsni halogeni plinovi (CFCs) koji razaraju ozonski omotač. Anex VI. MARPOL-a stupio je na snagu 19. svibnja 2005. kad ga je ratificiralo 25 država članica IMO-a, među kojima i Hrvatska, koje su predstavljale 50% svjetske brodske tonaže. U veljači 2006. Protokol 1997. ratificiralo je ukupno 30 država sa 63,73% svjetske brodske tonaže. U trećem poglavlju Priloga VI. MARPOL-a 73/78. doneseno je Pravilo 15. kojim se definira nadzor i kontrolu ispuštanja hlapljivih organskih spojeva (VOCs) s tankera. Zahtjevi tog pravila prvenstveno se odnose na reguliranje emisije u lukama i terminalima. Međutim, time nisu bile obvezane

članice potpisnice Protokola 1997. o obveznoj kontroli i ograničenju ispuštanja VOCs s tankera, nego je donesena preporuka po kojoj se vladi države potpisnice Protokola 1997. prepušta odluka da li i koje terminale pod svojom jurisdikcijom proglasiti terminalima u kojima se nadzire ispuštanje hlapljivih organskih spojeva (VOCs). Ako bi potpisnica Protokola 1997. ipak donijela takvu odluku, određeno je da dotična vlada, u skladu s odredbama Pravila 15. Dodatka VI. MARPOL 73/78. konvencije:

1. Mora obavijestiti Međunarodnu pomorsku organizaciju (IMO) o proglašenju luka i terminala pod svojom jurisdikcijom u kojima se nadzire ispuštanje hlapljivih organskih spojeva (VOCs). Obavijest mora sadržavati podatke o veličini tankera koji se moraju nadzirati, o teretima što zahtijevaju sustave nadzora ispuštanja para i o stvarnom datumu takva nadzora. Takva obavijest mora se poslati IMO-u najmanje šest mjeseci prije obavljanja nadzora.
2. Mora osigurati da se sustavi za nadzor ispuštanja para, koje je vlada odobrila imajući u vidu norme sigurnosti koje je propisala Međunarodna pomorska organizacija, postave u određenim lukama i terminalima, te da je rukovanje njima sigurno i takvo da se otklanja nepotrebno zadržavanje broda.

Nakon zaprimljenih obavijesti Međunarodna pomorska organizacija mora poslati popis luka i terminala koje su odredile države potpisnice Protokola 1997. drugim državama potpisnicama i državama članicama Međunarodne pomorske organizacije poradi informiranja o proglašenju luka i terminala u kojima se nadzire ispuštanje hlapljivih organskih spojeva (VOCs). Svi tanker što podliježu nadzoru ispuštanja para u skladu s odredbama Pravila 15. Dodatka VI. MARPOL 73/78 konvencije moraju imati sustav za prikupljanje para odobren od registra pod kojega je nadzorom brod, a izveden u skladu sa Standardima za kontrolu ispuštanja hlapljivih organskih spojeva (VOCs) s tankera propisanim u cirkularu MSC/Circ. 585 [3], uzevši u obzir norme o sigurnosti koje je propisala Međunarodna pomorska organizacija, i moraju se koristiti takvim sustavom tijekom krcanja takvih tereta. Terminali koji imaju ugrađene te sustave mogu prihvatiti tankere koji nemaju takve sustave tijekom tri godine nakon datuma navedenoga u obavijesti Međunarodnoj pomorskoj organizaciji o proglašenju terminala u kojima se nadzire ispuštanje hlapljivih organskih spojeva (VOCs).

Brodovima usklađenima sa zahtjevima Dodatka VI. MARPOL 73/78. izdaje se međunarodna svjedodžba za sprječavanje onečišćenja zraka (IAPP – *International*

*Air Pollution Prevention Certificate*). Na 58. sjednici Komiteta za zaštitu pomorskog okoliša (MEPC 58), održanoj 30. lipnja 2008., predočene su smjernice za izradbu Plana za upravljanje emisijom lako hlapljivih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte, kojega je svrha onemogućiti ili što više smanjiti emisiju s tankera što podliježu Pravilu 15. Dodatka VI. MARPOL 73/78. Plan bi sadržavao pisane procedure za optimalizaciju svih relevantnih postupaka pri ukrcaju tereta na tankere kojima bi se nadzirala i minimalizirala emisija lako hlapljivih spojeva, uz procedure s uputama kako inertirati tankove i kako ih prati sirovom naftom da se smanje takve emisije. Plan bi također trebao imati pisani program uvježbavanja posade za što učinkovitiju primjenu propisanih procedura i za sigurno rukovanje opremom i instalacijama za smanjenje emisije VOCs. Pritom, planom bi bila imenovana odgovorna osoba (brodski časnik) zadužena za implementaciju na brodu. Pisane procedure za prevenciju emisije VOCs uključivale bi operacije ukrcaja i iskrcaja tereta, operacije pranja tankova sirovom naftom i operacije sigurnog rukovanja brodskim instalacijama i opremom poradi smanjenja emisije lako hlapljivih spojeva [2].

### METODE SMANJENJA EMISIJE HLAPLJIVIH ORGANSKIH SPOJEVA NA TANKERIMA I TERMINALIMA / *Volatile organic compounds emission methods on tankers and terminals*

#### Sustav za povrat mješavine para hlapljivih organskih spojeva i inertnog plina s tankera / *System for the return of a mixture of volatile organic compounds and inert gas on tankers*

Najčešći način da se smanje emisije VOCs za ukrcaja je instalacija sustava cjevovoda za povrat i zbrinjavanje na terminalu za daljnji tretman mješavine VOCs i inertnog plina iz tankova tereta. Svi tankeri koji podliježu nadzoru ispuštanja para u skladu sa spomenutim odredbama moraju imati sustav za prikupljanje para odobren od registra, uzevši u obzir norme o sigurnosti koje je razradio i publicirao MSC (u cirkularnom pismu 585 od 16. travnja 1992. i moraju se njime služiti tijekom ukrcaja tereta. Kapacitet cjevovoda za povrat para iz tanka treba biti otprilike jednak ukrcajnom kapacitetu tereta u tank; za naftne produkte iznosi od 600 do 3.800 m<sup>3</sup>/h, a za sirovu naftu i više od 20.000 m<sup>3</sup>/h. Cijena takve naknadne instalacije cjevovoda na terminalu iznosi prema [7] od 75.000 eura za tankere sa zatvorenim sustavom ukrcaja tereta i instaliranim sustavom inertnog plina pa do 200.000 eura za tankere s otvorenim sustavom krcanja tereta.





Slika 4. Cjevovod za povrat mješavine VOCs i inertnog plina

Figure 4. VOCs and inert gas mixture return pipeline

Označavanje cjevovoda za povrat mješavine para VOCs i inertnog plina propisan je pravilima klasifikacijskog zavoda tako da je krajnji metar cjevovoda s vanjske strane podijeljen u tri polja pa su vanjska i unutarnja krajnja polja u širini od 100 mm obojena crvenom, a srednje polje žutom bojom. Dodatni natpis „VAPOUR“, visine slova od najmanje 50 mm, mora biti postavljen s obje strane cijevi, otprilike pod kutom od 75° od horizontalne središnjice cijevi, kako je prikazano na slici 4. Oprema na terminalu za prihvata mješavine VOCs i inertnog plina s tankera uključuje i modificiranu ukrcajnu/iskrcajnu rampu s dodatnom linijom za prihvata povratnih para s tankera (slika 5.).



Slika 5. Ukrcajna rampa s linijom za povrat para s tankera

Figure 5. Loading arms with vapour return facility

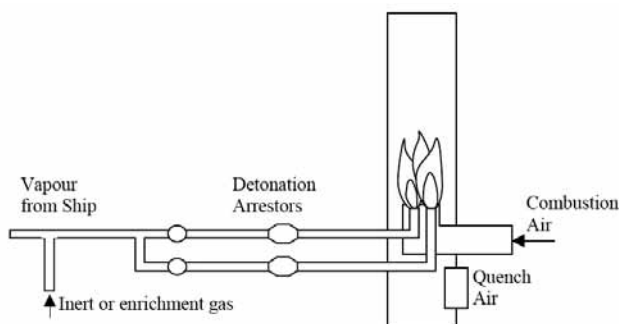
### Metoda smanjenja stope isparivanja / Methods of reducing evaporation rates

Najjednostavnija metoda za redukciju emisije mješavine VOCs i inertnog plina je smanjenje stope isparivanja tereta. Ipak, u više primjera to nije izvedivo. Za sirovu naftu moguće je to postići ako se odstrane isparljive komponente

prije ukrcaja, npr. grijanjem nafte u izmjenjivačima topline i separacijom pritom razvijenih para. Tako odvojene pare mogu biti skladištene u posebnim spremnicima, kao LPG (*Liquid Petrol Gas*) [7]. Takva tehnologija još je u fazi istraživanja i nije u komercijalnoj uporabi.

### Metoda termalne oksidacije / Thermal oxidation

U procesu termalne oksidacije upotrebljavaju se različiti sustavi za spaljivanje mješavine VOCs i inertnog plina zaprimljene povratnim vodom s tankera za vrijeme operacije ukrcaja sirove nafte. Sustavi se rangiraju od visokosofisticiranih katalitičkih oksidatora s internim rekuperatorima topline pa do jednostavnih zatvorenih baklja, što se danas najviše upotrebljava. Međutim, s aspekta zaštite atmosfere od onečišćenja učinkovitost te metode je upitna jer se kao produkti izgaranja pojavljuju emisije CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, i SO<sub>x</sub> itd. Slika 6. prikazuje tipičnu izvedbu sustava za spaljivanje koji se sastoji od jednoga do tri plamenika smještena u podnožju dimnjaka. Pretpostavlja se da je učinkovitost u eliminaciji ugljikovodika tako jednostavnog sustava oko 99%.



Slika 6. Tipični sustav zatvorene baklje za spaljivanje povratnih para s tankera

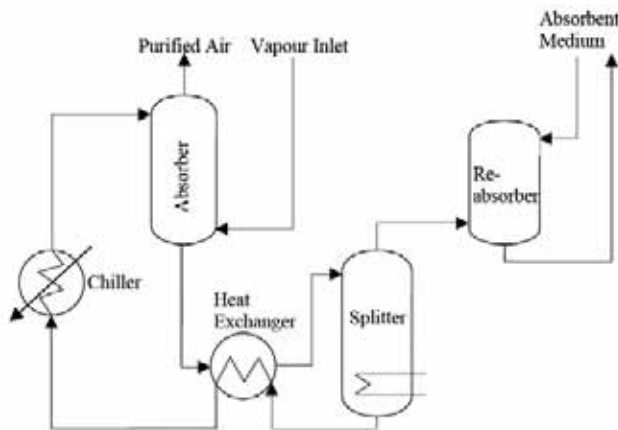
Figure 6. Typical marine vapour combustion system

Nedostatak je ovoga sustava s obzirom na onečišćenje atmosfere, nastanak ugljikova dioksida, koji je i glavni čimbenik globalnog zatopljenja, i sumpornih oksida koji sudjeluju u stvaranju kiselih kiša. Naime, ovaj se sustav koristi i dodatnim gorivom za normalno održavanje procesa gorenja VOCs, pa je na taj način emisija polutanata veća nego pri izgaranju čistoga VOCs [7]. Metoda termalne oksidacije mješavine VOCs i inertnog plina onemogućuje emisiju VOCs u atmosferu, ali treba imati na umu da se na taj način nepovratno uništava dio ishlapljenog tereta. Prema [8] stopa isparivanja tereta pri operaciji ukrcaja na tanker je od 10 do 60% volumena ukrcajne nafte, što znači da se iz jednoga m<sup>3</sup> ukrcajne nafte razvije od 1,1 do 1,6 m<sup>3</sup> para i njih treba ispustiti u atmosferu ili izgorjeti na baklji. Računa se da se oko 9 milijuna tona VOCs emitira godišnje na globalnoj razini za vrijeme ukrcaja sirove nafte na

tankere, što je oko 70 milijuna barela emisije ugljikovodika ili, prikazano u novčanoj vrijednosti, od 3 do 3,5 milijarde USD godišnjega gubitka u vrijednosti tereta [8]. Iz tog su razloga razvijene metode za rekuperaciju VOCs poradi i atmosferskoga onečišćenja i eliminacije gubitka tereta emisijom VOCs u atmosferu. Neke od metoda opisane su dalje u tekstu.

**Metoda apsorpcije / Absorption**

Apsorpcija povratnih para u rashlađenoj organskoj tekućini s niskom temperaturom isparivanja jednostavna je metoda ponovnog ukapljivanja povratnog VOCs s tankera na terminal za vrijeme ukrcaja. Metodu je razvila danska kompanija Cool Sorption A/S. Shematski je prikaz postrojenja na slici 7. [7].

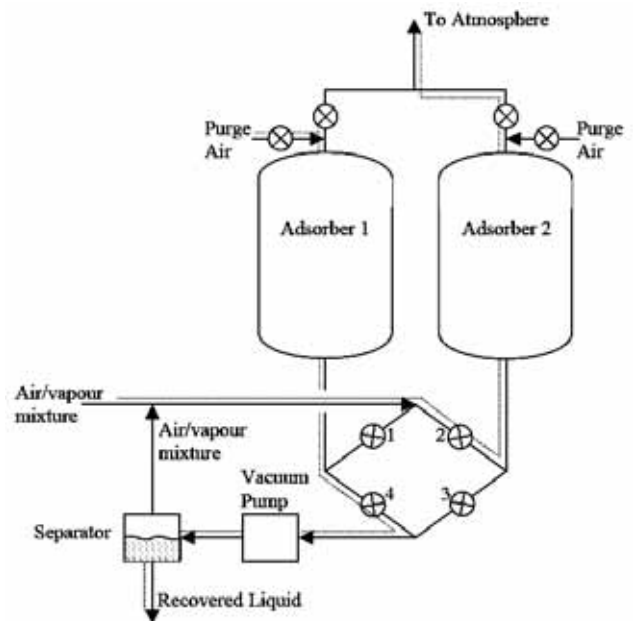


Slika 7. Shematski prikaz apsorpcijskog uređaja za ukapljivanje ugljikovodika povratnih para  
Figure 7. Cooled liquid absorption

Pare mješavine VOCs i inertnog plina razvijene za vrijeme ukrcaja tereta u skladišne tankove tankera dovode se povratnim vodom do postrojenja na terminalu i tu se uvode u kolonu apsorbera, gdje struje prema vrhu apsorbera i oplakuju ohlađeni tekući apsorber koji teče od vrha prema apsorberovu dnu. Ugljikovodici iz mješavine para i zraka otope se u apsorberu, a zrak izlazi u atmosferu kroz vod na vrhu apsorbera. Apsorbent se grijanjem odvaja od ugljikovodika u koloni razdvajачa i odatle se vodi u rashladnik i ponovno u apsorber, gdje se proces ponavlja. U sustav je potrebno ubrizgavati metanol radi sprječavanja zamrzavanja ispusta vlažnog zraka iz apsorbera. Učinkovitost kolone apsorbera ovisi o tipu apsorbera i ovisini kolone. Učinkovitost je sustava veća pri višoj koncentraciji VOCs u povratnim parama. Sustav ima relativno visok utrošak električne energije za pumpe i rashladni uređaj apsorbera i troši paru iz kotlovnog postrojenja za regeneraciju apsorbera, što opet povećava emisije CO<sub>2</sub> u ispušnom plinu kotla.

**Metoda adsorpcije / Adsorption**

Adsorpcija je nakupljanje neke tvari na graničnoj površini između dviju faza (čvrsto/tekuće, čvrsto/plinovito) u većoj koncentraciji od one u unutrašnjosti susjednih faza. Adsorpcijom plina na površini čvrstog tijela provodi se razdvajanje smjese (ugljikovodika), posebno ako je koncentracija tvari koja se odjeljuje vrlo niska. Čvrsta je tvar pritom *adsorbent* a tvar koja se adsorbira je *adsorbat*. Adsorpcija kao separacijski postupak primjenjuje se uglavnom za izdvajanje sastojaka što se u plinskoj smjesi nalaze u malim koncentracijama. Kao adsorbenti služe tvari vrlo velike površine po jedinici mase ili volumena materijala, zbog njihove velike poroznosti npr. *aktivni ugljen* (pore > 20 m<sup>6</sup>) - adsorbent za ugljikovodike. Mješavina para i zraka uvodi se na adsorbent (aktivni ugljen) pa se organske molekule nakupljaju na graničnoj površini adsorbenta, a zrak i CO<sub>2</sub> iz mješavine prolaze kroz postelnicu adsorbera i otpuštaju se u atmosferu. U procesu postupno nastaje zasićenje adsorbenta pa se prekida proces adsorpcije. Da se to spriječi, on se regenerira vakuumskom pumpom uz dodavanje manje količine zraka za pročišćavanje. Kako bi se održavao konstantan proces, obično se upotrebljavaju dvije postelnice adsorbera tako da jedna radi u procesu adsorpcije, a druga je u procesu regeneracije, i obratno. Slika 8. predočuje shematski dijagram tipične konfiguracije adsorpcijskog uređaja. Tekući ugljikovodici odvođe se iz separatora pa se na taj način ostvaruje rekuperacija VOCs.

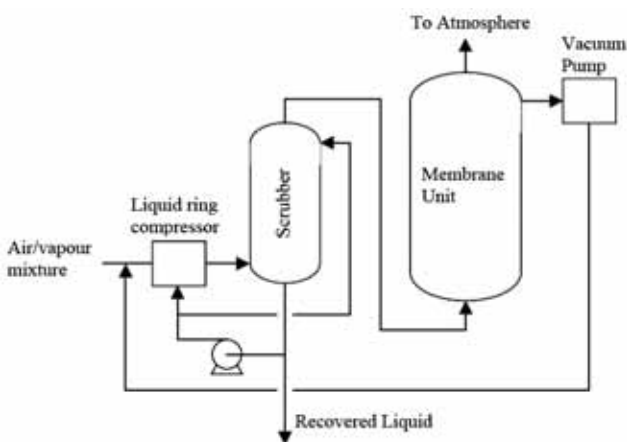


Slika 8. Shema tipičnoga adsorpcijskog sustava s aktivnim ugljenom kao adsorbentom  
Figure 8. Typical activated carbon adsorption system

Crtnana linija prikazuje tijek procesa kad je adsorber 2 aktivan, a adsorber 1 u fazi regeneracije. Ventili 1 i 3 su zatvoreni, a ventili 2 i 4 otvoreni. Kad je aktivan adsorber 1, a adsorber 2 u fazi regeneracije, tada su ventili 2 i 4 zatvoreni, dok su ventili 1 i 3 u otvorenom položaju [7]. Učinkovitost ove tehnike varira između 95 i 99% ovisno o visini posteljice adsorbenta, njegovu tipu i stupnju postignute regeneracije. Operativno djelovanje uređaja dovodi do neznatnog povećanja emisije CO<sub>2</sub> iz elektrane zbog opskrbe energijom angažiranih pumpa u procesu, ali bez emisije ostalih polutanata [7].

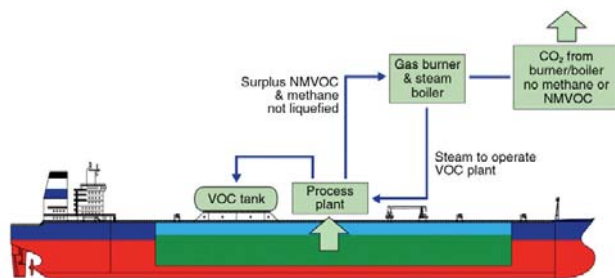
**Metoda membranske separacije / Membrane method**

Sustav se zasniva na uporabi polupropusne membrane za separaciju para ugljikovodika iz mješavine zraka i para VOCs iz tankova tereta za prijevoz sirove nafte. Membrana sustava ima veću propusnost organskih spojeva nego anorganskih plinova. Mješavina zraka i para VOCs se provodi preko jedne strane membrane, dok se s druge strane membrane podržava vakuum. Organske molekule para selektivno migriraju kroz membranu, odakle se odstranjuju vakuumskom pumpom. Slika 9. donosi shematski dijagram tipičnoga membranskog uređaja, kojega je učinkovitost, prema [1], 90%-tna pri koncentraciji od 10 g (HC)/m<sup>3</sup> mješavine para, i može rasti i do 99,8% uz koncentraciju od 150 mg (HC)/m<sup>3</sup> mješavine para zaprimljenih s tankera. Proizvođač ovoga sustava je Aluminium Rheinfelden GmbH of Rheinfelden iz Njemačke, a proizvodi ga pod komercijalnim nazivom „Vaconocore system“.



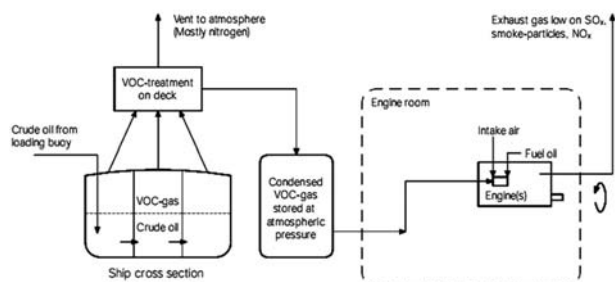
Slika 9. Shematski dijagram tipičnoga membranskog uređaja za odvajanje organskih para iz mješavine para VOCs i inertnog plina  
 Figure 9. Membrane system for removing organic vapours from air/vapour mixtures

Slično kao i većina ostalih sustava za separaciju ugljikovodika iz mješavine para VOCs i inertnog plina, i ovaj se sustav koristi električnom energijom za pumpe i kompresore, pa time neizravno sudjeluje u emisiji CO<sub>2</sub>. Ovi sustavi za smanjenje emisije VOCs, uz terminale ugrađuju se i na “shuttle” tankere za prijevoz sirove nafte s fiksnih platforma do matičnih brodova. Shematski je prikaz takve instalacije na slici 10. a.



Slika 10. a. Sustav za sprječavanje emisije i ukapljivanje VOCs na shuttle tanker  
 Figure 10. a. System to prevent emissions of VOCs and liquefaction on shuttle tanker

Sama specifičnost “shuttle” tankera dovela je do potrebe korištenja emisijom VOCs kao pogonskim gorivom; naime, pri ukrcanju s platforme tanker je primoran sam održavati svoju poziciju, pa je u tu svrhu na njega ugrađeno i do pet bočnih propulzora (tri na pramcu i dva na krmi), za koje je potrebno osigurati oko 5.000 kW snage, a sve uz stalan rad glavnoga porivnog stroja (oko 3.000 kW), dok za potrebe iskrcanja sirove nafte treba osigurati oko 6.000 kW snage. Iz svega je razvidno da je potrošak goriva znatan, bili to jaki dizelski generatori ili osovinski generator. Mogućnost uporabe “besplatnoga” goriva dovela je do razvoja nove generacije sporohodnih motora tipa MC-GI [4].



Slika 10. b. Shematski prikaz pogona za uporabu VOCs kao pogonskoga goriva  
 Figure 10. b. Principle for VOCs-fuel concept

## ZAKLJUČAK / Conclusion

Onečišćenje zraka ozbiljan je problem i za zdravlje ljudi i za zdravlje ukupnoga ekosustava. Emisija hlapljivih organskih spojeva (VOCs) u spoju s dušikovim oksidima sudjeluje u nastanku prizemnog ozona, koji štetno djeluje na zdravlje ljudi i okoliš. U ovom je radu posebno obrađena emisija lako hlapljivih organskih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte s aspekta međunarodnih i nacionalnih regulativa i tehničkih rješenja za smanjenje njihove emisije. Smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte međunarodno je regulirano odredbama Pravila 15. Dodatka VI. MARPOL-a 73/78. Svi tankeri koji podliježu nadzoru ispuštanja para prema tim odredbama, moraju imati sustav za prikupljanje para odobren od registra, uzevši u obzir norme o sigurnosti što ih je propisao MSC (u cirkularnom pismu 585 od 16. travnja 1992.) [3] i moraju se koristiti takvim sustavom tijekom ukrcaja tereta. Zahtjevi Pravila 15. prvenstveno se odnose na reguliranje emisije u lukama i terminalima. Međutim, konvencija nije striktno obvezala članice potpisnice Protokola 1997. o obveznoj kontroli i ograničenju ispuštanja VOCs s tankera, nego je donijela preporuku prepuštajući vladi države potpisnice Protokola 1997. odluku da li i koje terminale pod svojom jurisdikcijom proglasiti terminalima u kojima se nadzire ispuštanje hlapljivih organskih spojeva. Nadalje, Pravilom 15. reguliraju se samo sustavi prikupljanja para VOCs na tankerima i ne obuhvaća druge zahtjeve za redukciju emisije VOCs. Mogući razlog za to je da je samo nekoliko tehničkih rješenja bilo razvijeno u vrijeme Dodatka VI. MARPOL-a 73/78. U ovom radu dan je i kratak pregled najvažnijih tehničkih rješenja za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva za vrijeme ukrcaja tankera sirove nafte na terminal, osobito metode povrata mješavine para hlapljivih organskih spojeva i inertnog plina s tankera, termalne oksidacije, apsorpcije, adsorpcije i membranske separacije. Svaka od njih nosi sa sobom i određen kompromis. Naime, smanjuje li se emisija hlapljivih organskih spojeva, nastaje porast emisije nekih drugih štetnih plinova, posebice CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub>. Kako bi se unaprijedio nadzor emisije VOCs s tankera, na 58. sjednici Komiteta za zaštitu pomorske okoline (MEPC 58), održane 30. lipnja 2008., predstavljene su smjernice za izradbu Plana za upravljanje emisijom lako

hlapljivih spojeva s tankera za prijevoz sirove nafte da bi se onemogućila ili u što više smanjila emisija lako hlapljivih spojeva s tankera koji podliježu Pravilu 15. Dodatka VI. MARPOL-a 73/78. Ostaje kao imperativ istraživati nove načine da se smanji emisija VOCs s tankera i time onečišćenje atmosfere, te nadopunjavali međunarodni i lokalni propisi o tome povezano s potrebama u praksi. Zasigurno će, u dogledno vrijeme, i zahtjevi Pravila 15. Dodatka VI. MARPOL-a 73/78. i predloženi plan za upravljanje emisijom lako hlapljivih spojeva s tankera postati obvezni za sve članice potpisnice Protokola 1997.

## LITERATURA / References

- [1] Benac, Č., Zaštita okoliša za studente graditeljstva, Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2005.
- [2] International Maritime Organization Marine Environment Protection Committee, MEPC 58/5/1, June 30<sup>th</sup> 2008
- [3] International Maritime Organization, MSC/Circ. 585 "Standards for Vapour Emission Control Systems, April 16<sup>th</sup> 1992
- [4] MAN B&W Diesel A/S, "Shuttle tankers propulsion", technical paper, Copenhagen, October 8<sup>th</sup> 2002
- [5] Maffii, S., External Costs and Climate Impact of Maritime Transport, Transport and Climate change: A Greens/EFA conference, Brussels, June 14<sup>th</sup> 2007
- [6] Martens, O. M., Control of VOCs Emissions from Crude Oil Tankers, Marine Technology, Volume 38, Number 3, SNAME, July 2001
- [7] Rudd, J. H., Hill, N., Measures to Reduce Emission of VOCs During Loading and Unloading of Ship in the EU, AEA Technology Environment, Oxfordshire, August 2001
- [8] TANKEROperator, March 2008, [www.tankeroperator.com](http://www.tankeroperator.com)
- [9] [www.vaporrecovery.com](http://www.vaporrecovery.com)
- [10] [www.marintek.com](http://www.marintek.com)

Rukopis primljen: 26. 11. 2009.