

## **Procesi proizvodnje umjetnog gnojiva i čađe**

## **Sadržaj**

UVOD .....	3
1 OSNOVNE INFORMACIJE O SMJERNICAMA .....	3
2 GLOSAR.....	5
3 OSNOVNE INFORMACIJE – PROCESI PROIZVODNJE UMJETNOG GNOJIVA I ČAĐE ..	12
NAJZNAČAJNIJA PITANJA SU:.....	14
• EMISIJA N <sub>2</sub> O IZ PROIZVODNJE DUŠIČNE KISELINE, .....	14
ZAJEDNIČKA PITANJA .....	14
PROIZVODNJA AMONIJAKA.....	15
PROIZVODNJA DUŠIČNE KISELINE.....	15
PROIZVODNJA SUMPORNE KISELINE.....	16
MLJEVENJE FOSFATNIH STIJENA I SPRJEČAVANJE ŠIRENJA KAMENE PRAŠINE .....	16
PROIZVODNJA FOSFORNE KISELINE.....	16
4 ZAJEDNIČKE TEHNIKE ZA SVE PROCESE .....	18
5 POSTROJENJE ZA PROIZVONJU AMONIJAKA.....	19
6 POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU DUŠIČNE KISELINE.....	22
7 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU UREE.....	25
8 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU SUMPORNE KISELINE.....	29
9 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU FOSFORNE KISELINE .....	32
10 POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU KAN GNOJIVA (KALCIJ AMONIJ NITRAT) .....	35
11 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU NPK GNOJIVA (DUŠIK FOSFOR KALIJ).....	37
12 OTPAD I OTPADNA VODA .....	42
13 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU ČAĐE.....	42

## UVOD

### 1 OSNOVNE INFORMACIJE O SMJERNICAMA

Ključna značajka IPPC direktive je zahtjev da se dozvole temelje na korištenju najboljih raspoloživih tehnika (u daljnjem tekstu: NRT; engl. BAT). Značenje izraza najbolje raspoložive tehnike definirano je u Zakonu o zaštiti okoliša. Ukratko NRT znači sve tehnike, uključujući tehnologiju, planiranje, izgradnju, održavanje, rad i stavljanje izvan pogona koje se mogu primijeniti u praksi pod prihvatljivim tehničkim i ekonomskim uvjetima i koje su najučinkovitije u provedbi visoke razine zaštite okoliša kao cjeline. Od listopada 2007. godine, sva postrojenja trebala bi dobiti objedinjenu dozvolu kojom se određuju granične vrijednosti emisija na temelju NRT. Ovaj niz smjernica pripremljen je kako bi pomogao pri određivanju NRT.

Ovo je jedan u nizu dokumenata koji opisuju zaključke o najboljim raspoloživim tehnikama (NRT) za industrijske sektore. Svi dokumenti imaju za cilj postaviti snažan okvir za dosljedno i transparentno uređenje procesa i postrojenja. Pripremljeno je također i nekoliko Priručnika koji govore o horizontalnim pitanjima. Priručnik za procese proizvodnje umjetnog gnojiva i čađe je dokument broj xxxxxxxx koji je potrebno koristiti prilikom određivanja uvjeta dozvole.

- Pri određivanju NRT za novo postrojenje, potrebno je koristiti zaključke o NRT u referentnim dokumentima o najboljim raspoloživim tehnikama (u daljnjem tekstu RDNRT; eng. BREF) ili, prema potrebi, naprednije tehnike. Pri određivanju graničnih vrijednosti emisija na lokalnoj razini ne bi se trebale prekoračiti razine emisija povezane s primjenom NRT i trebala bi se primjenjivati niža vrijednost od navedenih raspona vrijednosti.
- Pri određivanju NRT za postojeće postrojenje moguće je odlučiti o odstupanju koje će uzeti u obzir troškove i koristi za okoliš i postaviti nešto manje stroge granične vrijednosti na lokalnoj razini. Niz čimbenika može se uzeti u obzir pri odlučivanju o najprikladnijoj tehnici koja će najbolje zaštititi okoliš kao cjelinu. Cilj je odrediti uvjete dozvole kako bi se postrojenje približilo što je više moguće standardima koji će biti postavljeni za novo postrojenja, ali uzimajući u obzir ekonomičnost, potrebno vrijeme i praktičnost uvođenja promjena u postojeće postrojenje. U Dodatku IV IPPC direktive navodi se što je sve potrebno uzeti u obzir pri određivanju NRT na lokalnoj razini.
- Pri ocjenjivanju primjenjivosti NRT ili uz njih vezanih razina emisija za postojeće postrojenje, moguće je navesti opravdane razloge za odstupanja ili izuzeća koja su stroža ili manje stroga od NRT kako je opisano u RDNRT. Najprikladnija tehnika ovisi o lokalnim čimbenicima te će možda biti potrebna lokalna procjena troškova i koristi dostupnih opcija radi utvrđivanja najbolje opcije. Razlozi odstupanja od zaključaka RDNRT moraju biti jaki i moraju se evidentirati.
- Odstupanja se mogu opravdati s obrazloženjem troškova i koristi za okoliš i lokalnih uvjeta kao što su tehničke karakteristike odnosnog postrojenja, njegov zemljopisni položaj i lokalni uvjeti okoliša, ali ne i s obrazloženjem ostvarivanja profita određene tvrtke.
- Svi procesi podliježu NRT. Općenito govoreći, ono što je NRT za jedan proces u određenom sektoru je vjerojatno NRT za usporediv proces, ali u svakom slučaju u praksi je regulator (podložno žalbi) taj koji će odlučiti što je NRT za pojedini proces i regulator bi trebao uzeti u obzir varijabilne faktore (kao što je

konfiguracija, veličina i ostale pojedinačne karakteristike procesa) i mjesto (kao npr. blizinu posebno osjetljivih receptora). Konačno, ono što tehniku čini NRT specifično je za lokaciju, a ovaj dokument obuhvaća smjernice za većinu procesa u sektoru i treba mu se posvetiti posebna pozornost kako bi se maksimalno povećala dosljednost dozvola.

- Ove smjernice namjenjene su:
  - regulatorima: koji moraju uzeti u obzir ove smjernice pri odlučivanju o zahtjevu i izmjenama i dopunama postojećih ovlaštenja i dozvola,
  - operaterima: kojima se također savjetuje uzeti u obzir ove smjernice prilikom pripreme zahtjeva i u budućem radu koristeći taj proces,
  - javnosti: koju će možda zanimati što se smatra odgovarajućim uvjetima za kontroliranje emisija za većinu procesa u određenom industrijskom sektoru.
- Smjernice se temelje na trenutnom (u vrijeme pisanja) znanju i spoznajama o:
  - procesima proizvodnje umjetnih gnojiva i čađe,
  - njihovom potencijalnom utjecaju na okoliš i
  - tome kako procesi dobivanja umjetnih gnojiva i čađe potpadaju u domenu ciljeva IPPC directive.
- Pored RDNRT korištene su i smjernice koje su objavile druge države te i one također mogu dati dodatne informacije.
- Smjernice se povremeno mogu dopunjavati kako bi se pratio razvoj NRT, što uključuje poboljšanje tehnika i nove spoznaje o utjecajima na okoliš i opasnostima. Te izmjene mogu se izdati u obliku jednog revidiranog dokumenta ili pojedinačnih dopunskih smjernica koje obrađuju specifična pitanja.
- Radi sveobuhvatnog razumijavanja pitanja o kojima se govori potrebno je također pročitati sljedeće priručnike sa smjernicama za Republiku Hrvatsku:
  - Procjena NRT
  - Energetska učinkovitost
  - Tehnike praćenja
  - Buka
  - Stavljanje izvan pogona
  - Smanjenje stvaranja otpada
  - Sustavi upravljanja okolišem
  - Procjena onečišćenja tla
  - Fugitivne emisije
  - Obrada otpadne vode/otpadnog plina

## 2 GLOSAR

### A

---

ACES	Advanced Process for Cost and Energy Saving Napredni procesi za uštedu troškova i energije
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie Francuska agencija za okoliš i energiju
AG	Aktiengesellschaft Dioničko društvo
aMDEA	Activated Methyl Diethanolamine Aktivni metildietanolamin
AN	Ammonium Nitrate ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) Amonijev nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
ANS	Ammonium Nitrate Solution Otopina amonijeva nitrata
APC	Advanced Process Control Napredna kontrola procesa
ASN	Ammonium Sulphate Nitrate Amonijev nitrat /amonijev sulfat

### B

---

BAT	Best Available Techniques Najbolje raspoložive tehnike
BFW	Boiler Feed-water Napojna voda kotla
BOD	Biochemical Oxygen Demand Biokemijska potrošnja kisika
BPL	Bone Phosphate of Lime Trikalcijev fosfat
BREF	BAT Reference Document Referentni dokument o najboljim raspoloživim tehnikama

### C

---

CAN	Calcium Ammonium Nitrate (KAN in Croatian) Kalcij amonij nitrat (kalcijski (vapnenasto) amonijski nitrat - kratica na hrvatskom jeziku KAN)
CEFIC	European Chemical Industry Council Europsko vijeće kemijske industrije
CDM	Clean Development Mechanism Mehanizam čistog razvoja – projekti smanjenja emisija u kojima industrializirana zemlja ulaže u projekt smanjenja emisija u zemlji u razvoju

CHF	Swiss francs švicarski franak
CIS	Commonwealth of Independent States Zajednica nezavisnih država – Armenia, Azerbajdžan, Bjelorusija, Gruzija, Kazahstan, Kirgistan, Moldova, Rusija, Tadžikistan, Ukrajina i Uzbekistan
CN	Calcium Nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Kalcijev nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CNTH	Calcium Nitrate Tetra Hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kalcijev nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
COD	Chemical Oxygen Demand Kemijska potrošnja kisika
Conversion rate Stopa konverzije	Stopa konverzije $\text{SO}_2$ za proizvodnju $\text{H}_2\text{SO}_4$ definirana je kako slijedi:  $\text{stopa konverzije} = \frac{(\text{SO}_2 \text{ in} - \text{SO}_2 \text{ out}) \times 100 (\%)}{\text{SO}_2 \text{ in}}$
	vidi također odjeljak <b>Pogreška! Izvor reference nije pronađen.</b>
Combination of kombinacija	barem dva

## D

---

DAP	Diammonium Phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Diamonijev fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
DeNO <sub>x</sub>	Sustav za smanjenje dušikovih oksida (NO <sub>x</sub> )
DeN <sub>2</sub> O	Sustav za smanjenje didušičnog oksida (N <sub>2</sub> O)
DH	Dihydrate process Dihidratni postupak
DHH ili DH/HH	Di-hemihydrate recrystallisation process with double-stage filtration Dihidratni/poluhidratni postupak rekristalizacije s dvostupanjskom filtracijom

## E

---

EFMA	European Fertilizer Manufacturers Association Europsko udruženje proizvođača umjetnog gnojiva
EGTEI	Expert Group of Techno Economic Issues Stručna skupina za tehnička i ekonomska pitanja – ova skupina radi pod okriljem Gospodarskog povjerenstva Ujedinjenih naroda za Europu
EIPPCB	European IPPC Bureau Europski IPPC ured
EMAS	Eco-Management and Audit Scheme Sustav Europske zajednice za ekološko upravljanje i reviziju

EMS	Environmental Management System Sustav upravljanja okolišem
EA	Environment Agency Agencija za okoliš
EPER	European Pollutant Emission Register Europski registar emisija onečišćivača
ERM	Environmental Resources Management Upravljanje ekološkim resursima
ESP	Electrostatic Precipitator Elektrostatski taložnik
EU	European Union Europska unija
EUR	Euro euro

## H

---

H/H	Dual high/high pressure nitric acid plants Postrojenje za proizvodnju dušične kiseline s dvije razine tlaka (visoki/visoki)- vidi <b>Pogreška! Izvor reference nije pronaden.</b>
HDH-1	Hemi-dihydrate recrystallisation process single-stage filtration Poluhidratni/dihidratni postupak rekristalizacije s jednostupanjskom filtracijom
HDH-2	Hemi-dihydrate recrystallisation process double-stage filtration Poluhidratni postupak rekristalizacije s dvostupanjskom filtracijom
HDS	Hydrodesulphurisation unit Jedinica za hidrodesulfurizaciju
HEA	High Efficiency Absorption Visokoučinkovita adsorpcija
HH	Hemihydrate Poluhidrat
HHV	High Heating Value Gornja toplinska vrijednost – količina topline koju je oslobodila određena količina goriva (na početku pri 25 °C) nakon sagorjevanja, a proizvodi se vrata na temperaturu od 25 °C.
HMTA	Hexamethylene Tetramine Heksametilen tetramin
HP	High Pressure steam Visokotlačna para
HRC	Hemihydrate Recrystallisation process Poluhidratni postupak rekristalizacije

## I

---

---

IDR	Isobaric Double Recycling process Izobarni postupak dvostrukog recikliranja
IRMA	Institut Régional des Materiaux Avancés
IEF	Information Exchange Forum Forum za razmjenu informacija Neformalno savjetodavno tijelo u okviru IPPC direktive
IFA	International Fertiliser Industry Association Međunarodno udruženje proizvođača umjetnog gnojiva
InfoMil	Dutch information centre for environmental licensing and enforcement Nizozemski informacijski centar za izdavanje okolišnih dozvola i provedbu okolišnog zakonodavstva
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change Međuvladin panel o klimatskim promjenama
IPPC	Integrated Pollution Prevention Control Cjelovito sprječavanje i kontrola
ISO 14001	International Standards Organization – environmental management Međunarodna organizacija za standardizaciju – upravljanje okolišem

## J

---

Jl	Joint Implementation Zajednička provedba – projekt smanjenja emisija u kojemu industrijalizirana zemlja ulaže u drugu industrijaliziranu zemlju. Obje zemlje moraju biti potpisnice Kyoto protokola.
----	---

## L

---

L/M	Dual Low/Medium pressure nitric acid plants, vidi <b>Pogreška! Izvor reference nije pronađen.</b> Postrojenja za proizvodnju dušične kiseline s dvije razine tlaka (niski/srednji)
LEL	Low Explosion Limit Donja granica eksplozivnosti
LHV	Low Heating Value – donja toplinska vrijednost – količina topline koja se oslobađa izgaranjem određene količine (na početku pri temperaturi od 25 °C ili nekom drugom referentnom stanju) i vraćanjem temperature proizvoda koji sagorjeva na 150 °C.
Low NO <sub>x</sub> burner Plamenik s niskim sadržajem NO <sub>x</sub>	Tehnologija za smanjenje emisije NO <sub>x</sub> iz izgaranja modificiranjem uvođenja zraka i goriva kako bi se usporilo njihovo miješanje, smanjila raspoloživost kisika i vršna temperatura plamena. Time se odgađa konverzija dušika vezanog u gorivu u NO <sub>x</sub> i stvaranje toplinskog NO <sub>x</sub> , a pri tome se zadržava visoka učinkovitost izgaranja
LP	Low Pressure steam Niskotlačna para



LPG Liquefied Petroleum Gas  
Ukapljani naftni plin

## M

---

M/H Dual Medium/High pressure nitric acid plants, vidi **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**  
Postrojenje za proizvodnju dušične kiselina s dvije razine tlaka (srednji/visoki)

M/M Dual Medium/Medium pressure nitric acid plants, vidi **Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**  
Postrojenje za proizvodnju dušične kiselina s dvije razine tlaka (srednji/srednji)

MAN Magnesium Ammonium Nitrate  
magnezij amonij nitrat

MAP Monoammonium Phosphate  $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$   
Monoamonijev fosfat

MEA Mono Ethanolamine  
Monoetanolamin

MP Medium Pressure  
Srednjetlačni

Multipurpose plant  
Višenamjensko postrojenje Postrojenje za proizvodnju NPK, AN/KAN i fosfatnih gnojiva koristeći istu liniju opreme i sustav smanjenja emisija

## N

---

New installation  
Novo postrojenje Za razliku od postojećeg postrojenja ili značajne promjene postojećeg postrojenja

NLG Dutch Guilders  
Nizozemski gulden

NG Natural Gas  
Prirodni plin

NPK Compound/multinutrient fertiliser  
Složena mineralna gnojiva (s više vrsta hranjivih tvari)

NSCR Non Selective Catalytic Reduction  
Neselektivna katalitička redukcija

## O

---

## P

---

PAPR Partially Acidulated Phosphate Rock  
Djelomično zakiseljena fosfatna stijena

PRDS Pressure Reduction and De-superheating

	Redukcija tlaka i hlađenje pregrijane pare
PSA	Pressure Swing Adsorption – adsorpcija s varijacijama tlaka; proces izdvajanja plina u kojemu se adsorbent regenerira brzim smanjenjem djelomičnog tlaka adsorbiranog dijela, tako da se smanji ukupni tlak ili korištenjem plina za pročišćavanje
PTFE	Polytetrafluoroethylene Politetrafluoretilen

## R

---

R & D	Research and Development Istraživanje i razvoj
RIZA	Dutch Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment Nizozemski institut za upravljanje unutrašnjim vodama i pročišćavanje otpadnih voda
RTD	Research and Technology Development Istraživanje i razvoj tehnologija

## S

---

S. A.	Sociedad Anónima Dioničko društvo
SCR	Selective Catalytic Reduction Selektivna katalitička redukcija
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction Selektivna nekatalitička redukcija
SSD	Self-Sustaining Decomposition Samoodržavajuća razgradnja
SSP	Single Superphosphates Jednostruki superfosfati
Substantial change Značajna promjena	Sukladno IPPC direktivi značajna promjena u radu znači promjenu u radu koja prema mišljenju nadležnog tijela može imati značajne negativne posljedice na ljude ili okoliš

## T

---

TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	Triplesuperphosphates Trostruki superfosfati
TWG	Technical Working Group Tehnička radna skupina

## U

---

UAN	Urea Ammonium Nitrate
-----	-----------------------

---

	Urea amonijev nitrat
UBA	Umweltbundesamt Federal Agencija za zaštitu okoliša
UNEP	United Nations Environment Programme Program Ujedinjenih naroda za okoliš
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
USD	US dollar Američki dolar
<b>V</b>	
<hr/>	
VSCC	Vertical Submerged Carbamate Condenser Vertikalni uronjeni kondenzator karbamata
VOC	Volatile Organic Compounds Hlapljivi organski spojevi
<b>W</b>	
<hr/>	
WESP	Wet Electrostatic Precipitator Vlažni elektrostatski taložnik
WSA	Wet gas Sulphuric Acid (Topsøe) Sumporna kiselina dobivena kondenzacijom iz mokrog procesnog plina

### 3 OSNOVNE INFORMACIJE – PROCESI PROIZVODNJE UMJETNOG GNOJIVA I ČAĐE

Potrošnja energije u proizvodnji umjetnog gnojiva čini 2-3% ukupne globalne potrošnje energije. Proizvodnja dušičnih gnojiva čini veći dio te potrošnje. Veći dio energije za proizvodnju umjetnih gnojiva potreban je za fiksiranje atmosferskog dušika za proizvodnju amonijaka. Značajne količine energije potrebne su i za konverziju amonijaka u ureu.

U baznoj kemijskoj industriji, proizvodnja sumporne i proizvodnja dušične kiseline kandidati su za izvoz energije u obliku visoko-, srednje- ili niskotlačne pare ili vruće vode. Najvažnije onečišćujuće tvari koje se ispuštaju u zrak su  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HF,  $\text{NH}_3$  i prašina. Ovisno o njihovom izvoru, navedene tvari se obično ispuštaju pri velikom obujmnom protoku. U proizvodnji  $\text{HNO}_3$  proizvode se velike količine stakleničkog plina  $\text{N}_2\text{O}$ .

Tabela 2.1 daje pregled sirovina i najvažnijih ekoloških pitanja vezano uz proizvodnju mineralnih gnojiva.

Proizvodni proces	Sirovina	Najvažnija pitanja
$\text{NH}_3$ (međuproizvod)	Ugljikovodik, voda, zrak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• potrošnja energije</li> <li>• zrak: <math>\text{NO}_x</math>, <math>\text{NH}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{S}</math></li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
Urea, UAN	$\text{NH}_3$ , $\text{CO}_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• potrošnja energije</li> <li>• zrak: <math>\text{NH}_3</math>, prašina</li> <li>• otpadna voda: <math>\text{NH}_3</math>, urea</li> </ul>
KAN	AN, $\text{CaCO}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zrak: <math>\text{NH}_3</math>, prašina</li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
$\text{HNO}_3$	zrak, $\text{NH}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• izvoz energije</li> <li>• zrak: <math>\text{N}_2\text{O}</math>, <math>\text{NO}_x</math></li> </ul>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_2$ , zrak	<ul style="list-style-type: none"> <li>• izvoz energije</li> <li>• zrak: <math>\text{SO}_2</math>, <math>\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4</math> maglica/pare</li> </ul>
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Fosfatna stijena, $\text{H}_2\text{SO}_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zrak: HF, <math>\text{H}_2\text{SiF}_6</math>, prašina</li> <li>• fosfogips</li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	Nusproizvod proizvodnje $\text{H}_3\text{PO}_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zrak: HF, prašina</li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
AN	$\text{NH}_3$ , $\text{HNO}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zrak: <math>\text{NH}_3</math>, prašina</li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
MAP	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amonijak, prašina, HF</li> </ul>
NPK	Fosfatna stijena, SSP/TSP $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{HNO}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zrak: <math>\text{NH}_3</math>, <math>\text{NO}_x</math>, HF, HCl, prašina</li> <li>• otpadna voda</li> </ul>
čađa	ugljen, plin	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SO}_2</math>, <math>\text{NO}_x</math>, prašina</li> <li>• izvoz energije</li> </ul>
Proizvodi od betonitnih	Betonitna glina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• prašina</li> </ul>

<b>Proizvodni proces</b>	<b>Sirovina</b>	<b>Najvažnija pitanja</b>
glina		

**Tabela 3.1: Pregled sirovina i najvažnijih ekoloških pitanja vezano uz proizvodnju mineralnih gnojiva**

Najznačajnija pitanja su:

- emisija  $N_2O$  iz proizvodnje dušične kiseline,
- potrošnja energije,
- količina proizvedenog ostatka; u proizvodnji  $H_3PO_4$ , na tonu  $P_2O_5$  proizvede se 4 – 5 tona fosfogipsa,
- jedno od pitanja je i radioaktivnost u različitim fosfatnim stijenama zbog prirodne prisutnosti radioaktivnog izotopa fosfora,
- prisutnost As i Cd u fosfatnim stijenama što će se vidjeti u ostatku fosfogipsa.

Većina energije koja se koristi za proizvodnju gnojiva potrebna je za fiksiranje atmosferskog dušika za **proizvodnju amonijaka**. Značajna energija također je potrebna za **konverziju amonijaka u ureu**. Za proizvodnju amonijevog nitrata, konverzija amonijaka u dušičnu kiselinu rezultira neto energetsom dobiti koja se može koristiti za proizvodnju električne energije, na primjer pomoću parne turbine. Neutralizacija amonijaka dušičnom kiselinom kako bi se proizveo amonijev nitrat također oslobađa energiju. Kada se govori o fosfatnim gnojivima, energija je potrebna za iskapanje rude, proizvodnju fosforne kiseline, daljnju preradu u završne proizvode i kontrolu onečišćenja.

Iako će se u proizvodnji gnojiva uvijek trošiti velike količine energije u procesima koji zahtjevaju visoke temperature i tlak, poboljšana izvedba postrojenja i opreme učinila je te industrijske procese energetske učinkovitijima. Postrojenja za proizvodnju amonijaka koja su sagrađena 1990. koristila su oko 30 posto manje energije po toni dušika od postrojenja sagrađenih oko 1970. Potrošnja energije u novom postrojenju, u kojemu se koristi prirodni plin u procesu reformacije, uključujući sirovine, sada može biti niža od 30 GJ/t  $NH_3$  u usporedbi s 75 GJ/t za procese koji su prevladavali ranih 1960-tih. Procesi parcijalne oksidacije troše puno više energije od procesa reformacije. 1995. godine prosjek svih postrojenja za proizvodnju gnojiva u SAD-u iznosio je 40 GJ/t.

### Zajednička pitanja

NRT čine redovite energetske revizije za cijelo proizvodno postrojenje, praćenje ključnih parametara učinkovitosti i utvrđivanje i održavanje masene bilance dušika,  $P_2O_5$ , pare, vode i  $CO_2$ . Smanjenje gubitaka energije provodi se općenitim izbjegavanjem smanjenja tlaka pare bez korištenja energije ili podešavanjem cijelog parnog sustava kako bi se smanjila proizvodnja viška pare. Višak toplinske energije treba koristiti na lokaciji ili izvan nje, a ukoliko lokalni čimbenici to ne omogućavaju, kao posljednja mogućnost para se može koristiti samo za proizvodnju električne energije.

NRT je poboljšati ekološki učinak postrojenja kombinacijom recikliranja i preusmjeravanja masenih protoka, učinkovitim dijeljenjem opreme, povećanjem toplinske integracije, predgrijavanjem zraka za izgaranje, održavanjem učinkovitosti izmjenjivača topline, smanjenjem količina otpadne vode i opterećenja recikliranjem kondenzata, procesne vode i vode iz skrubera, primjenom naprednih sustava regulacije procesa i održavanjem.

### **Proizvodnja amonijaka**

NRT za nova postrojenja je primjena konvencionalne reformacije ili reducirane primarne reformacije ili autotermalne reformacije s razmjenom topline. Kako bi se postigle odgovarajuće razine koncentracije  $\text{NO}_x$ , treba primjeniti tehnike poput SNCR na primarnom reformatoru (ukoliko peć dozvoljava potrebnu temperaturu/vrijeme zadržavanja), plamenike s niskim sadržajem  $\text{NO}_x$ , uklanjanje amonijaka iz plina za pročišćavanje i propuhivanje ili odsumporavanje pri niskoj temperaturi za autotermalnu reformaciju s razmjenom topline.

NRT je provedba redovitih energetskih revizija. Tehnike kojima se postižu odgovarajuće razine potrošnje energije su produženo predgrijavanje ugljikovodika, predgrijavanje zraka za izgaranje, instaliranje plinske turbine druge generacije, modifikacija plamenika peći (kako bi se osigurala odgovarajuća distribucija otpadnog procesnog plina preko plamenika), preslagivanje konvekcijskih spiralnih cijevi i dodavanje dopunske površine, prethodna reformacija u kombinaciji s odgovarajućim projektom uštede pare. Ostale mogućnosti su poboljšano uklanjanje  $\text{CO}_2$ , odsumporavanje pri niskoj temperaturi, izotermna *shift* konverzija (uglavnom za nova postrojenja), korištenje manjih čestica katalizatora u konverterima amonijaka, katalizator sinteze amonijaka pri niskom tlaku, korištenje katalizatora otpornih na sumpor za *shift* reakciju sintetskog plina iz parcijalne oksidacije, pranje tekućeg dušika za konačno pročišćavanje sintetskog plina, indirektno hlađenje reaktora za sintezu amonijaka, povrat vodika iz plina za pročišćavanje od sinteze amonijaka ili primjena naprednog sustava regulacije procesa. Kod parcijalne oksidacije, sumpor se regenerira iz dimnih plinova, npr. primjenom kombinacije jedinice Claus s obradom residualnog plina kako bi se postigla razine emisija povezana s NRT i učinkovitost navedene u RDNRT za rafinerije mineralnog ulja i zemnog plina. NRT je uklanjanje  $\text{NH}_3$  iz procesnih kondenzata, npr. stripiranjem.  $\text{NH}_3$  se regenerira iz plina za pročišćavanje u zatvorenoj petlji. Cjeloviti tekst daje smjernice o tome kako postupati prilikom pokretanja/isključivanja i drugih izuzetnih radnih uvjeta.

### **Proizvodnja dušične kiseline**

NRT je korištenje obnovljive energije: kogenerirane pare i/ili električne energije. NRT je smanjiti emisije  $\text{N}_2\text{O}$  primjenom kombinacije sljedećih tehnika:

- optimizacija filtracije sirovina,
- optimizacija miješanja sirovina,
- optimizacija distribucije plina preko katalizatora,
- praćenje učinkovitosti katalizatora i podešavanje trajanja kontakta,
- optimizacija omjera  $\text{NH}_3$ /zrak,
- optimizacija tlaka i temperature oksidacijskog koraka,
- razgradnja  $\text{N}_2\text{O}$  proširenjem reaktorske komore kod novih postrojenja,
- katalitička razgradnja  $\text{N}_2\text{O}$  u reaktorskoj komori,
- kombinirani sustavi smanjenja emisija  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$  u rezidualnom plinu.

NRT je smanjenje emisija tijekom uključivanja i isključivanja. NRT je smanjenje emisija  $\text{NO}_x$  i postizanje odgovarajućih razina emisija primjenom jedne ili kombinacijom sljedećih tehnika:

- optimizacija apsorpcijske faze,
- kombiniranim smanjenjem NO<sub>x</sub> i N<sub>2</sub>O u rezidualnom plinu,
- SCR,
- dodavanje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> posljednjoj apsorpcijskoj fazi.

### **Proizvodnja sumporne kiseline**

NRT je korištenje obnovljive energije: kogenerirane pare, električne energije, vruće vode. Načini postizanja odgovarajućih stopa konverzije i razina emisija uključuju primjenu dvostrukog kontakta/dvostruke apsorpcije, jednostrukog kontakta/jednostruke apsorpcije, dodavanje 5. sloja katalizatora, korištenje cezijem unaprijeđenih katalizatora u sloju 4 ili 5, promjena iz jednostruke u dvostruku apsorpciju, mokri ili kombinacija mokrih/suhih postupaka, redoviti screening i zamjena katalizatora (posebno u prvom katalizatorskom sloju), zamjena pretvarača s lukom od cigle pretvaračima od nehrđajućeg čelika, poboljšano čišćenje sirovog plina (metalurška postrojenja), poboljšana filtracija zraka, npr. dvostupanjska filtracija (spaljivanje sumpora), poboljšana filtracija sumpora npr. uporabom polirajućih filtera (spaljivanje sumpora), održavanje učinkovitosti izmjenjivača topline ili skrubiranja rezidualnog plina (pod uvjetom da se nusproizvodi mogu recilirati na lokaciji).

NRT je kontinuirano praćenje razine SO<sub>2</sub> koje je potrebno za utvrđivanje stope konverzije SO<sub>2</sub> i razine emisija SO<sub>2</sub>. Opcije za postizanje odgovarajućih emisija maglice/para SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> su korištenje sumpora s niskim sadržajem nečistoća (u slučaju spaljivanja sumpora), adekvatno sušenje ulaznog plina i zraka za izgaranje (samo za procese suhog kontakta), korištenje veće kondenzacijske površine (samo za mokre postupke katalizacije), odgovarajuća stopa distribucije i cirkuliranja kiseline, primjena visokoučinkovitih svječastih filtera nakon apsorpcije, kontrola koncentracije i temperature apsorbirajuće kiseline ili primjena tehnika za regeneraciju/smanjenje onečišćenja u mokrim postupcima kao što su npr. elektrostatski taložnici, vlažni elektrostatski taložnici ili mokro skrubiranje. NRT je smanjiti na najmanju moguću mjeru ili ublažiti emisije NO<sub>x</sub>. NRT je također recikliranje ispusnih plinova iz stripiranja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u kontaktni proces.

### **Mljevenje fosfatnih stijena i sprječavanje širenja kamene prašine**

NRT je smanjiti emisije prašine koja nastaje pri mljevenju stijena, npr. primjenom vrećastih filtera ili keramičkih filtera i postići razinu emisija prašine od 2,5 – 10 mg/Nm<sup>3</sup>. NRT je sprječiti širenje kamene prašine fosfatne stijene korištenjem natkrivenih prijenosnih vrpca, skladištenje u natkrivenom prostoru i učestalo čišćenje/metenje površine postrojenja i pristaništa.

### **Proizvodnja fosforne kiseline**

NRT za postojeća postrojenja koja koriste mokre postupke je postizanje učinkovitosti P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> od 94,0 – 98,5 %, npr. primjenom jedne ili kombinacijom sljedećih tehnika:

- dihidratni postupak ili poboljšani dihidratni postupak,
- povećanje vremena zadržavanja,
- proces rekristalizacije,
- repulping (dodatno pranje fosfogipsa),
- dvostupanjska filtracija,



- recikliranje vode s odlagališta fosfogipsa,
- odabir fosfatne stijene.

NRT za nova postrojenja je postizanje učinkovitosti uklanjanja  $P_2O_5$  od 98,0 % ili više, npr. primjenom polu-dihidratnog postupka rekristalizacije s dvostupanjskom filtracijom. NRT za mokre postupke je smanjenje emisija  $P_2O_5$  primjenom tehnika poput separatora kapljevite faze (koriste se vakuumski rashladnici i/ili vakuumski isparivači), pumpe s tekućim prstenom (s recikliranjem tekućine u proces) ili skrubiranje s recikliranjem tekućine za skrubiranje.

NRT je smanjiti emisije fluorida primjenom skrubera s odgovarajućom tekućinom za ispiranje te postizanje razine emisije fluorida od 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> izražene kao HF. NRT za mokre postupke je prodaja proizvedenog fosfogipsa i fluorosilicijeve kiseline na tržištu, a ukoliko tržište ne postoji, pohranjivanje na odlagalište. Odlaganje fosfogipsa zahtjeva poduzimanje mjera predostrožnosti i recikliranje vode s tih odlagališta. NRT za mokre procese je spriječiti emisije fluorida u vodu, npr. primjenom indirektnog sustava kondenzacije ili ispiranje (skrubiranje) s recikliranjem ili prodaju vode od skrubiranja na tržištu. NRT je obrada otpadne vode primjenom kombinacije sljedećih tehnika:

- neutralizacija vapnom,
- filtracija i alternativno taloženje,
- recikliranje krutih tvari na odlagalištu fosfogipsa.

Ostali relevantni RDNRT su:

- Veliki uređaji za loženje, srpanj 2006.;
- Bazna anorganska kemijska industrija – amonijak, kiseline i umjetna gnojiva, kolovoz 2007.;
- Bazna anorganska kemijska industrija – krute tvari i ostalo - industrija, kolovoz 2007.;
- Industrijski rashladni sustavi, prosinac 2001.;
- Zajednička obrada otpadnih voda i otpadnog plina / sustavi upravljanja u kemijskom sektoru, veljača 2003.;
- Emisije iz skladištenja, srpanj 2006.;
- Energetska učinkovitost, lipanj 2008.;
- Opća načela praćenja, srpanj 2003.;
- Ekonomski aspekti i aspekti prenošenja onečišćenja iz jednog medija u drugi, srpanj 2006.

Sljedeći odjeljci sadrže zaključke o NRT koji su posebno relevantni za proizvodnju umjetnih gnojiva u Hrvatskoj. Uz opis svakog procesa predočeni su zaključci.

#### 4 ZAJEDNIČKE TEHNIKE ZA SVE PROCESE

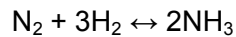
U RDNRT o baznoj anorganskoj kemijskoj industriji - amonijak, kiseline i umjetna gnojiva (eng. Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers ili LVIC – AAF) navodi se niz tehnika koje su zajedničke proizvodnom postrojenju u cjelini. Tabela 3.1 prikazuje zaključke o NRT.

<b>Zaključci o NRT</b>
Provoditi redovite energetske revizije za cijelokupnu proizvodnju <ul style="list-style-type: none"><li>• Energetske revizije,</li><li>• Napredan sustav reguliranja procesa,</li><li>• Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR) na primarnom reformatoru,</li><li>• Predgrijavanje zraka za izgaranje,</li><li>• Plamenici s niskim sadržajem Nox,</li><li>• Selektivna katalitička redukcija NO<sub>x</sub>,</li><li>• Održavanje učinkovitosti izmjenjivača topline,</li><li>• Praćenje ključnih parametara učinkovitosti.</li></ul>
Pratiti ključne parametre učinkovitosti i utvrditi i održavati masene bilance dušika, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , pare, vode, CO <sub>2</sub>
Smanjiti gubitke energije: <ul style="list-style-type: none"><li>▪ smanjenjem tlaka pare bez korištenja energije,</li><li>▪ podešavanjem cjelokupnog parnog sustava kako bi se smanjila proizvodnja viška pare,</li><li>▪ korištenjem viška energije na ili izvan lokacije,</li><li>▪ korištenjem pare za proizvodnju samo električne energije ako lokalni čimbenici ne omogućavaju korištenje viška toplinske energije na ili izvan lokacije.</li></ul>
Poboljšati ekološki učinak proizvodnog postrojenja kombinacijom sljedećih tehnika: <ul style="list-style-type: none"><li>▪ recikliranjem ili preusmjeravanjem masenih protoka,</li><li>▪ učinkovitim dijeljenjem opreme,</li><li>▪ povećanom integracijom topline,</li><li>▪ predgrijavanjem zraka za izgaranje,</li><li>▪ održavanjem učinkovitosti izmjenjivača topline.</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ smanjenje količine otpadne vode i opterećenja recikliranjem kondezata, tehnološke vode i vode iz skrubera,</li><li>▪ primjena naprednih sustava regulacije procesa,</li><li>▪ održavanje.</li></ul>
Provesti i postupati u skladu sa Sustavom upravljanja okolišem (eng. EMS)

Tabela 4.1: Zaključci o NRT za zajedničke tehnike

## 5 POSTROJENJE ZA PROIZVONJU AMONIJAKA

Amonijak se uglavnom proizvodi kao međuproizvod u proizvodnji uree i dušične kiseline. Amonijak se sintetizira iz dušika i vodika sljedećom reakcijom:



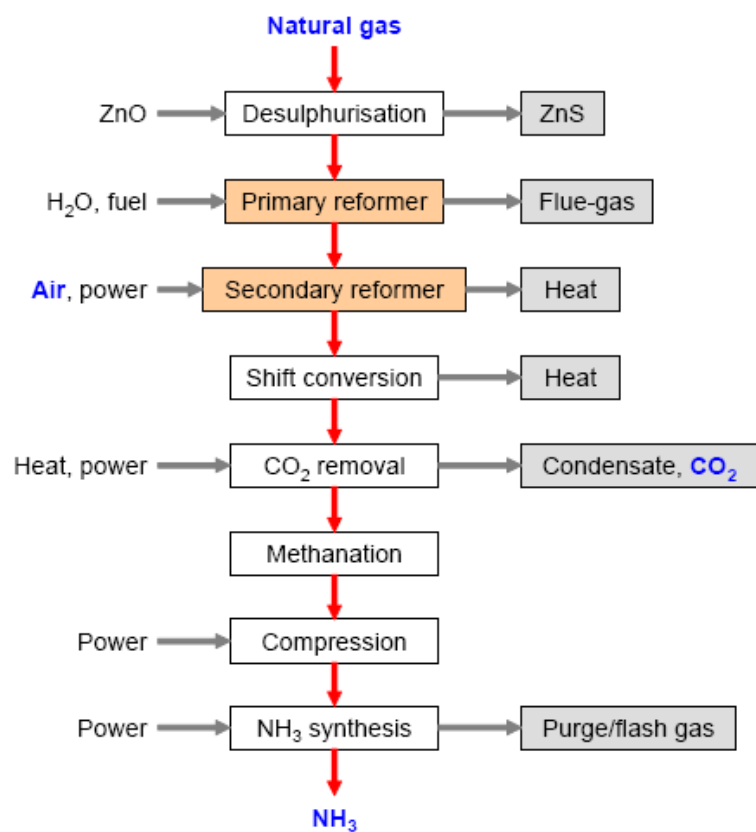
Najbolji raspoloživi izvor dušika je atmosferski zrak. Potrebni vodik može se proizvesti iz različitih sirovina, ali trenutno se dobiva uglavnom iz fosilnih goriva. Ovisno o vrsti fosilnog goriva, primjenjuju se uglavnom dvije metode za dobivanje vodika potrebnog za proizvodnju amonijaka, a to su reformacija s parom i parcijalna oksidacija.

U konceptu integriranog postrojenja došlo je do ograničenog razvoja postupka parcijalne oksidacije. Trenutno, tipično postrojenje čini mješavina tehnika koje nude različite ovlaštene tvrtke koje je spojio odabrani izvođač. Postupak reformacije parom je najučinkovitiji, a potrošnja primarne energije toga procesa prikazana je u tabeli 4.1.

Sirovina	Proces	Neto potrošnja primarne energije GJ/t NH <sub>3</sub>
Prirodni plin	Reformacija parom	28
Teški ugljikovodici	Parcijalna oksidacija	38
Ugljen	Parcijalna oksidacija	48

Tabela 5.1: Neto potrošnja primarne energije za dostupne procese

Dijagram toka procesa reformacije parom (Kellogg) u kojemu se kao sirovina koristi prirodni plin prikazan je u nastavku na slici 4.1.



Slika 5.1: Proces Kellogg

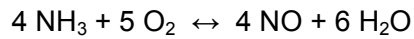
Tabela 4.2 prikazuje zaključke o NRT u baznoj anorganskoj kemijskoj industriji - amonijak, kiseline i umjetna gnojiva.

Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Emisije u zrak</i>	
SNCR na primarnom reformatoru	
Plamenici s niskim sadržajem NO <sub>x</sub>	
Uklanjanje amonijaka iz plinova za propuhivanje u zatvorenoj petlji	
Odsumporavanje pri niskoj temperaturi za autotermalnu reformaciju s razmjenom topline	
Emisije NO <sub>x</sub>	90 – 230 mg/Nm <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> kao NO <sub>2</sub> - 0,29 – 0,32 kg/t NH <sub>3</sub>
Amonijak	
<i>Emisije otpadnih voda</i>	
Stripiranje amonijaka iz procesnih kondenzata	
<i>Pitanja vezana uz energiju</i>	
Predgrijavanje ugljikovodika	
Predgrijavanje zraka za izgaranje	
Instaliranje plinske turbine druge generacije	
Modifikacija plamenika peći kako bi se osigurala odgovarajuća distribucija otpadnog procesnog plina preko plamenika	
Preslagivanje konvekcijskih spiralnih cijevi i dodavanje dopunske površine	
Prethodna reformacija u kombinaciji s odgovarajućim projektom uštede pare	
Poboljšano uklanjanje CO <sub>2</sub>	
Odsumporavanje pri niskoj temperaturi	
Izotermna <i>shift</i> konverzija (za nova postrojenja)	
Korištenje manjih čestica katalizatora u konverterima amonijaka	
Katalizator sinteze amonijaka pri niskom tlaku	
Korištenje katalizatora otpornih na sumpor za <i>shift</i> reakciju sintetskog plina iz parcijalne oksidacije	
Pranje tekućeg dušika za konačno pročišćavanje sintetskog plina	
Indirektno hlađenje reaktora za sintezu amonijaka	
Povrat vodika iz plina za čišćenje od sinteze amonijaka	
Primjena naprednog sustava regulacije procesa	
Pokretanje i isključivanje i drugi izuzetni radni uvjeti	
Provedba redovitih energetskih revizija	
Neto potrošnja energije	27,6-31,8 GJ/t NH <sub>3</sub>

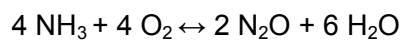
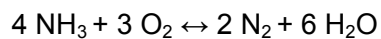
Tabela 5.2: Zaključci o NRT za proizvodnju amonijaka

## 6 POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU DUŠIČNE KISELINE

Tekući amonijak oksidira u dušikove okside i hladi se, a dušikovi oksidi reagiraju s vodom i tvore dušičnu kiselinu.  $\text{NH}_3$  reagira sa zrakom na katalizatoru u oksidacijskom dijelu. Dušikov monoksid i voda nastaju u ovom procesu prema sljedećoj jednadžbi:



Tvorba dušikovog oksida, dušika i vode odvija se istovremeno prema sljedećim jednadžbama:



Dobivena količina dušikovog monoksida (NO) ovisi o tlaku i temperaturi kako je prikazano u tabeli 5.1 koja slijedi.

Tlak u barima	Temperatura (°C)	Dobiveni NO (%)
<1,7	810 – 850	97
1,7 – 6,5	850 – 900	96
>6,5	900 – 940	95

Tabela 6.1: Ovisnost NO o tlaku i temperaturi

Reakcija se odvija u prisutnosti katalizatora. Katalizator se uobičajeno sastoji od nekoliko istkanih ili ispletenih žičanih mrežica načinjenih od legure s oko 90 % platine i rodija za veću črstoću, a ponekad sadrži i paladij.

Najznačajnije emisije su emisije  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$  u zrak.  $\text{N}_2\text{O}$  je plin koji značajno doprinosi globalnom zatopljanju. Emisije u vodu su ograničene.

Dijagrami toka dva postrojenja za proizvodnju dušične kiseline prikazani su na slikama koje slijede.



Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Emisije u zrak</i>	
Optimizacija apsorpcijske faze	
Kombinirano smanjenje emisija NO <sub>x</sub> i N <sub>2</sub> O u rezidualnom plinu	
Primjena SCR	
Dodavanje H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> posljednjoj fazi apsorpcije	
Smanjiti emisije tijekom uključivanja i isključivanja	
Emisije NO <sub>2</sub>	5-90 ppmv/150 ppmv,
Višak NH <sub>3</sub> ispušten iz SCR	< 5 ppmv
<i>Emisije N<sub>2</sub>O u zrak</i>	
Optimizacija filtracije sirovina	
Optimizacija miješanja sirovina	
Optimizacija distribucije plina preko katalizatora	
Praćenje učinkovitosti katalizatora i podešavanje dužine trajanja kontakta	
Optimizacija omjera NH <sub>3</sub> /zrak	
Optimizacija tlaka i temperature oksidacijskog koraka	
Katalitička razgradnja N <sub>2</sub> O u reaktorskoj komori	
Kombinirano smanjenje emisija NO <sub>x</sub> i N <sub>2</sub> O u rezidualnom plinu	
<i>Emisije otpadne vode</i>	
Proces otpadne vode	
<i>Pitanja vezano uz energiju</i>	
Koristiti obnovljivu energiju: kogeneriranu paru i/ili električnu energiju	

Tabela 6.2: Zaključci o NRT za proizvodnju dušične kiseline



## 7 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU UREE

U komercijalnoj proizvodnji urea se sintetizira reakcijom amonijaka i ugljikova dioksida pri visokom tlaku čime nastaje amonijev karbamat koji se potom dehidrira toplinom, čime nastaju urea i voda.

Obje reakcije odvijaju se u tekućoj fazi u istom reaktoru i uravnotežene su. Količina proizvedene uree ovisi o različitim parametrima rada. Najtipičniji uvjeti proizvodnje sažeto su prikazani u **tabeli 6.1**. Prva reakcija je brza i egzotermna i dovršava se u potpunosti pod industrijskim uvjetima. Druga reakcija je sporija i endotermna i ne dovršava se u potpunosti. Konverzija (na bazi CO<sub>2</sub>) je obično reda veličine 50 – 80 %. Konverzija se povećava kako se povećava temperatura i omjer NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>, a smanjuje s povećanjem omjera H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>. Proizvodni parametri prikazani su u tabeli 6.1.

Parametar		jedinica
Tlak	140 – 250	bar
Temperatura	180 – 210	°C
Omjer NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	2,8:1 – 4:1	Molarni omjer
Vrijeme zadržavanja	20 – 30	minuta

Tabela 7.1: Tipični parametri za proizvodnju uree

Prilikom sinteze uree može doći do nekoliko sporednih reakcija. Najvažnije uravnotežene reakcije su:

- Hidroliza uree:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- Tvorba biureta:  $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- Tvorba izocijanidne kiseline:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ .

Reakcija hidrolize je obrnuta reakcija tvorbe uree i odvija se samo u prisutnosti vode. Kiseline ili alkalne otopine također mogu ubrzati hidrolizu. U praksi vrijeme zadržavanja otopine uree s niskim sadržajem NH<sub>3</sub> pri visokim temperaturama mora se svesti na minimum. Udio biureta u urei za gnojivo mora biti ograničen (po mogućnosti najviše 1,2 %) jer biuret može oštetiti usjeve naročito tijekom prskanja lišća. Kod tehničke uree (npr. koja se koristi u proizvodnji sintetskih smola), udio biureta je općenito do 0,3 – 0,4 % ili znatno manje (čak <0,15 %) ovisno o zahtjevima kupca. Niske koncentracije NH<sub>3</sub> i visoka temperatura pogoduju stvaranju izocijanidne kiseline posebice u dijelu postrojenja za uparavanje, ravnoteža reakcije kojom nastaje izocijanidna kiselina pomaknuta je udesno.

Pri ekonomičnoj stopi konverzije NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub> u ureu, današnje izvedbe procesa imaju za cilj učinkovito odvojiti ureu od ostalih komponenti reakcije, povratiti višak NH<sub>3</sub> i razgraditi ostatni amonijev karbamat na NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub> za ponovno korištenje u procesu ("procesu

potpunog recikliranja”). Ovo se obično radi stripiranjem (još uvijek pri visokoj temperaturi) i daljnjim smanjenjem tlaka/zagrijavanjem otopine uree ili kombinacijom ta dva postupka.

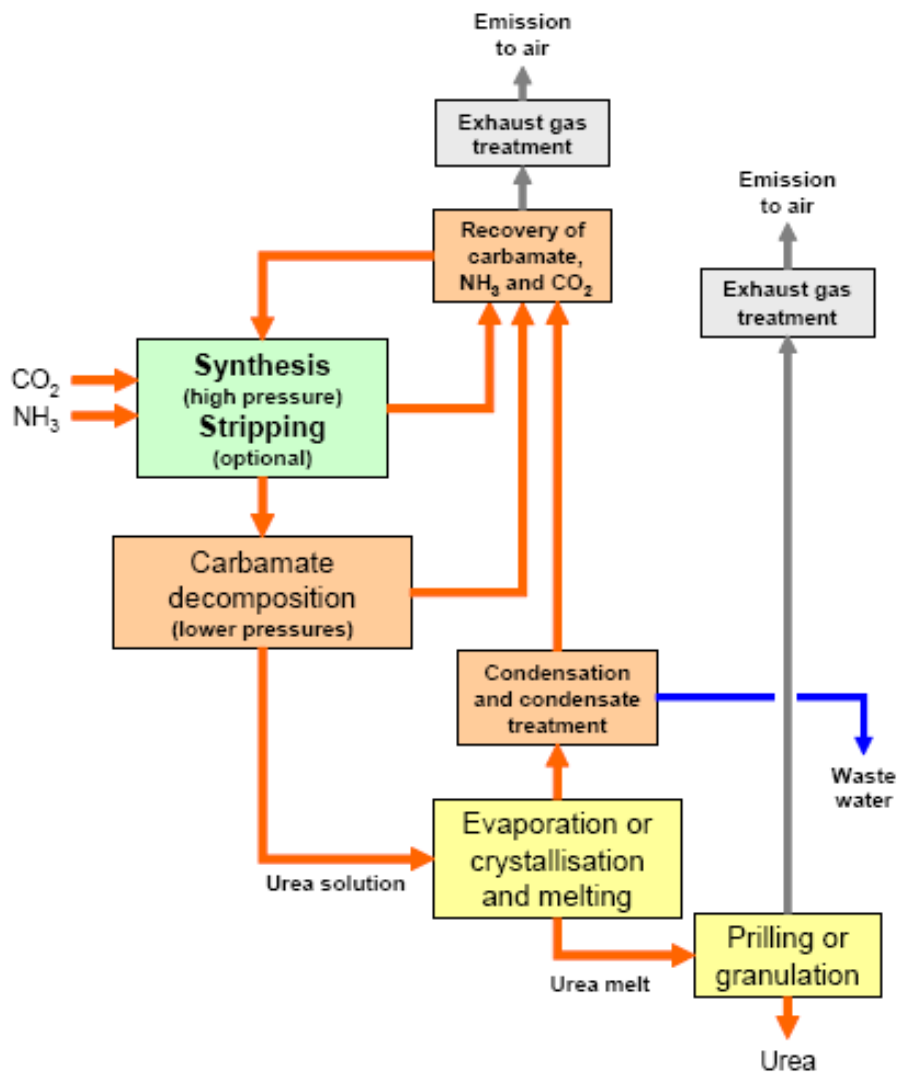
Razvijene su razne strategije za realizaciju „procesa potpunog recikliranja“. To su između ostaloga:

- Konvencionalni procesi bez stripiranja
- procesi stripiranja CO<sub>2</sub>, npr. Stamicarbon ili Toyo's ACES
- procesi stripiranja NH<sub>3</sub>, npr. Snamprogetti
- izobarni postupak dvostrukog recikliranja (IDR), stripiranjem s NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub>, Montedison.

Naposlijetku, otopina uree iz procesnih faza sinteze/recikliranja koncentrira se uparavanjem ili kristalizacijom u talinu uree za konverziju u kruti ili granulirani proizvod koji se može koristiti kao gnojivo ili tehničku ureu. U nekim slučajevima urea se proizvodi isključivo za proizvodnju melamina.

Relevantne emisije u zrak uključuju prašinu i amonijak. Relevante emisije u vodu su amonijak i urea.

Dijagram toka procesa proizvodnje uree prikazan je na slici 6.1, a zaključci o NRT u tabeli 6.2.



Slika 7.1: Dijagram toka procesa proizvodnje uree

Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Opći ekološki učinak</i>	
Primjena pločastog rashladnika	
Preusmjeravanje usitnjene uree u otopinu koncentrirane uree	
Odabrati odgovarajuću veličinu rešetki i mlinova, npr. valjčani ili lančani mlinovi	
Primjena lijevaka za regulaciju recikliranja pri granuliranju	
Mjerenja distribucije veličine čestice	
Praćenje ključnih parametara učinkovitosti	
Potrošnja NH <sub>3</sub> po toni uree	570-600 kg/t
<i>Emisije u zrak</i>	
Obraditi ispusne plinove iz mokrog dijela skrubiranjem i reciklirati NH <sub>3</sub> u proces	
Smanjiti količinu prašine i amonijaka od priliranja i/ili granuliranja i ponovno koristiti tekućinu na lokaciji	
Koncentracija amonijaka iz tornja za priliranje	3 - 35 mg/Nm <sup>3</sup>
Koncentracija prašine iz tornja za priliranje	15 - 55 mg/Nm <sup>3</sup>
Koncentracija amonijaka nakon apsorbira	Nije navedeno u NRT
Amonijak u odušnim cijevima	Nije navedeno u NRT
<i>Emisije otpadnih voda</i>	
Ponovno korištenje ili pročišćavanje procesne vode	
Koncentracija NH <sub>3</sub> u efluentu	< 10 mg/l
Koncentracija uree u efluentu	< 5 mg/l
<i>Pitanja vazana uz energiju</i>	
Primjena ili poboljšanje tehnologije stripiranja	
Povećati integraciju topline uređaja za stripiranje	
Primjena kombinirane tehnologije kondenzacije i reakcije	

Tabela 7.2: Zaključci o NRT za proizvodnju uree

## 8 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU SUMPORNE KISELINE

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proizvodi se od SO<sub>2</sub> koji se dobiva iz raznih izvora kao što je izgaranje elementarnog sumpora ili pečenje metalnih sulfida. SO<sub>2</sub> se potom pretvara u SO<sub>3</sub> u plinovitoj fazi kemijske uravnotežene reakcije uz pomoć katalizatora:



- Budući da se radi o ekzotermnom procesu, smanjenje temperature uklanjanjem topline pogodovat će stvaranju SO<sub>3</sub>,
- Povećana koncentracija kisika,
- Uklanjanje SO<sub>3</sub> (kao kod procesa dvostruke apsorpcije),
- Povećani tlak,
- Odabir katalizatora, radi smanjivanja radne temperature (uravnoteženost),
- Duže vrijeme reakcije

Optimizacija sveukupnog ponašanja sustava zahtjeva uravnoteženost između brzine odvijanja reakcije i ravnoteže. Međutim, taj optimum ovisi i o koncentraciji SO<sub>2</sub> u sirovom plinu i njenoj varijabilnosti. Dakle, svaki proces je više ili manje specifičan za određeni izvor SO<sub>2</sub>.

Konačno, sumporna kiselina se dobiva apsorpcijom SO<sub>3</sub> i vode u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (u koncentraciji od barem 98 %). Učinkovitost apsorpcije vezana je uz:

- koncentraciju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apsorbirajuće tekućine (98,5 – 99,5 %),
- raspon temperature tekućine (uobičajeno 70 – 120 °C),
- tehniku distribucije kiseline,
- vlažnost sirovog plina (maglica/para prolazi kroz opremu za apsorpciju),
- filter za maglicu,
- temperaturu ulaznog plina,
- strujanje plina (istosmjerno ili u suprotnom smjeru) u apsorbirajućoj tekućini.

Relevante emisije u zrak uključuju SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Otpadne vode odlaze u sustav odvodnje otpadnih voda.

Dijagram toka procesa proizvodnje sumporne kiseline (dvostruka apsorpcija/dvostruki kontakt) prikazan je na slici 7.1, a zaključci o NRT u tabeli 7.1.



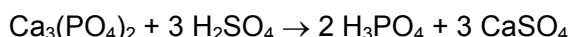
Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Opći ekološki učinak</i>	
Dvostruki kontakt/dvostruka apsorpcija	
Dodavanje 5-og katalitičkog sloja	
Korištenje katalizatora unaprijeđenog cezijem u sloju 4 ili 5	
Mokri ili kombinirani mokro/suhi procesi	
Redoviti screening i zamjena katalizatora, posebice katalitičkog sloja 1	
Zamjena konvertera s lukom od cigle konverterima od nehrđajućeg čelika	
Poboljšana filtracija zraka, npr. dvostupanjskom filtracijom (spaljivanje sumpora)	
Poboljšana filtracija sumpora, npr. primjenom polirajućih filtera (spaljivanje sumpora)	
Održavanje učinkovitosti izmjenjivača topline	
Skrubiranje rezidualnog plina, pod uvjetom da se nusproizvodi mogu reciklirati na lokaciji	
Stopa konverzije	99,8 – 99,92 %
<i>Emisije SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u zrak</i>	
Kontinuirano pratiti razinu SO <sub>2</sub> potrebnu za određivanje stope konverzije te razine emisije SO <sub>2</sub>	
Korištenje sumpora s malim udjelom načistoća (u slučaju spaljivanja sumpora)	
Odgovarajuće sušenje ulaznog plina i zraka za izgaranje (samo za procese suhog kontakta)	
Korištenje veće kondenzacijske površine (samo za mokre postupke katalizacije)	
Odgovarajuća distribucija kiseline i stopa cirkulacije	
Primjena visokoučinkovitih svječastih filtera nakon apsorpcije	
Regulacija koncentracije i temperature apsorbirajuće kiseline	
Smanjiti ili ublažiti emisije NO <sub>x</sub>	20 mg/m <sup>3</sup>
Reciklirati ispusne plinove od stripiranja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u kontaktnom procesu	30 mg/kg
Emisije SO <sub>2</sub> , dnevni prosjek	30 – 770 mg/Nm <sup>3</sup>
Emisije SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , godišnji prosjek	10 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>
<i>Emisije otpadnih voda</i>	
vidi gore	
<i>Pitanja vezana uz energiju</i>	
Koristiti obnovljivu energiju: kogenerirana para, električna energija, vruća voda	

Tabela 8.1 Zaključci o NRT za proizvodnju sumporne kiseline

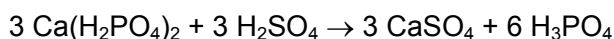
## 9 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU FOSFORNE KISELINE

Postoje tri moguće podskupine mokrih postupaka ovisno o tome koja kiselina se koristi za zakiseljavanje, HNO<sub>3</sub>, HCl ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mokra digestija fosfatne stijene s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ima prednost u smislu volumena. Za opis određenih mokrih postupaka u kojima se koristi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pogledajte:

Trikalcijev fosfat iz fosfatne stijene reagira s koncentriranom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri čemu nastaje H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i netopiva sol kalcijev sulfat.



Netopivi kalcijev sulfat filtrira se iz H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Reakcija između fosfatne stijene i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ograničena je netopivim slojem kalcijeva sulfata koji se stvara na površini stijene. Ovo ograničenje svodi se na minimum tako da se fosfatna stijena dovede u kontakt s recirkuliranim H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pri čemu se taj sloj pretvara u topivi monokalcij fosfat, nakon čega slijedi taloženje u obliku kalcij sulfata s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

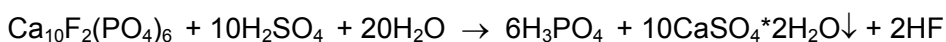


Radni uvjeti se većinom podešavaju tako da se kalcij fosfat taloži u obliku dihidrata ili poluhidrata, odnosno 26 – 32 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pri 70 – 80 °C za taloženje dihidrata ili 40 – 52 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pri 90 – 110 °C za taloženje poluhidrata. Cirkulacijom sadržaja reaktora osigurava se neophodno miješanje. Fosforna kiselina se odvaja od kalcij sulfata.

Složena mineralna gnojiva mogu se proizvoditi na četiri, u osnovi različita, načina:

- Proizvodnja miješanjem kiselina bez digestije fosfatne stijene
- Proizvodnja miješanjem kiselina s digestijom fosfatne stijene
- proizvodnja nitrofosfatnim postupkom (pomoću dušične kiseline) (postupak ODDA)
- mehanički blending ili sažimanje komponenti s jednom ili više hranjivih tvari (nije prikazano na slici).

Sirovine uključuju fosfatnu stijenu i sumpornu kiselinu za tvorbu fosforne kiseline. Kemijska jednadžba proizvodnje fosforne kiseline (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) glasi:

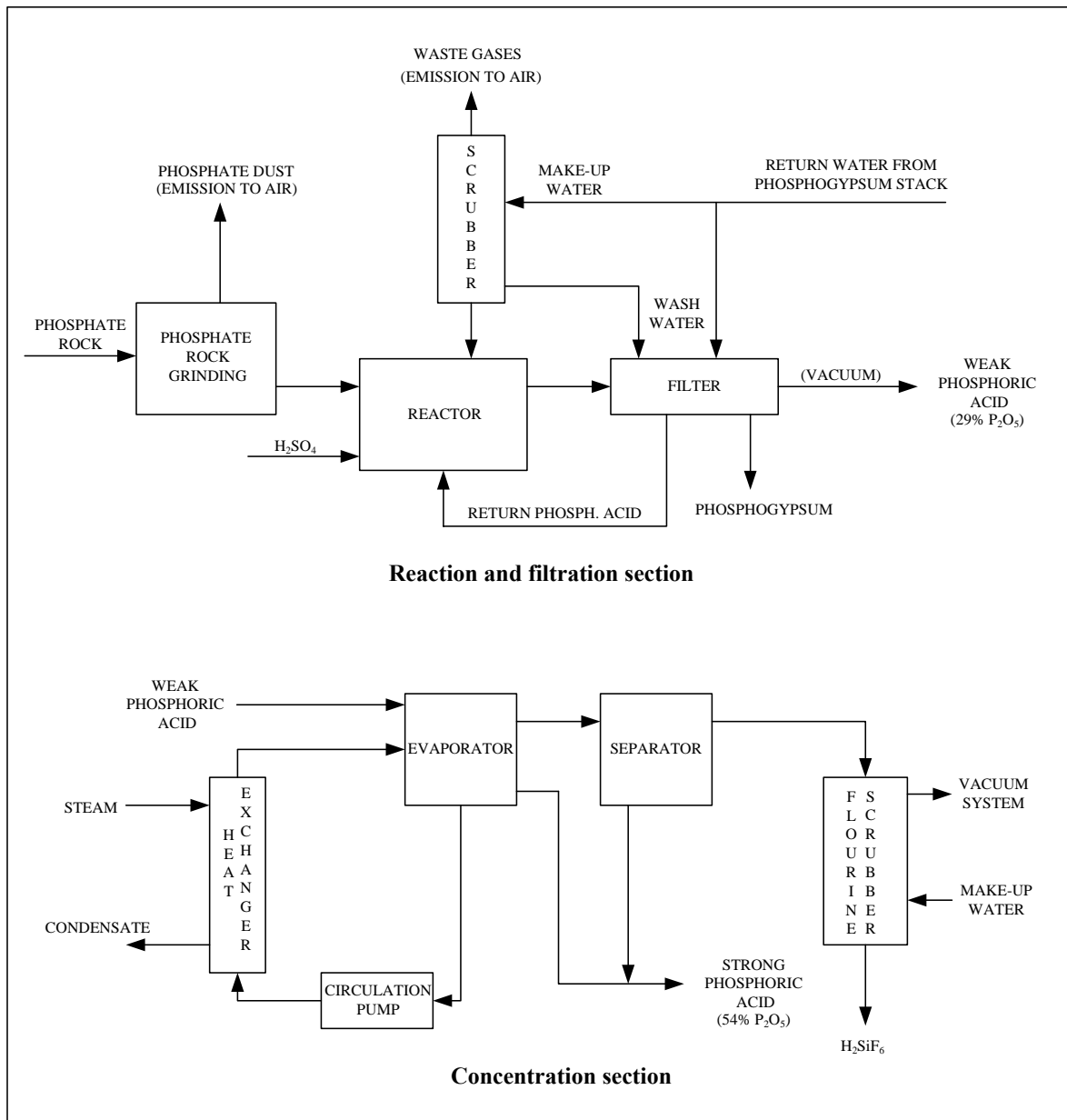


Relevante emisije u zrak uključuju prašinu, HF i SiF<sub>4</sub>. Emisije u vodu mogu sadržavati fosfor, sulfat, fluoride metale.

Fosfogips nastaje kao kruti otpad i može sadržavati kadmij koji je prisutan u sirovinama.

Dijagram toka procesa proizvodnje fosforne kiseline prikazan je na slici 8.1, a zaključci o NRT u tabeli 8.1.





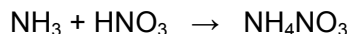
Slika 9.1: Dijagram toka procesa proizvodnje fosforne kiseline

Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Opći ekološki učinak</i>	
Dihidratni postupak ili poboljšani dihidratni postupak	
Povećanje vremena zadržavanja	
Proces rekristalizacije /dvostupanjska filtracija	
Repulping (dodatno pranje fosfogipsa)	
Recikliranje vode s odlagališta fosfogipsa	
Odabir fosfatne stijene	
Prodaja proizvedenog fosfogipsa i (ukoliko je moguće) fluorosilicijeve kiseline na tržištu	
Učinkovitost uklanjanja P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	94 – 98,5 %
Mjere predostrožnosti vezano uz odlagališta fosfogipsa i recikliranje vode s tih odlagališta	
Smanjiti emisije prašine od mljevenja stijena, npr. primjenom vrećastih filtera ili keramičkih filtera	
Emisije prašine od mljevenja	2,5 – 10 mg/Nm <sup>3</sup>
Sprječiti širenje prašine fosfatne stijene koristeći natkrivene prijenosne vrpce; skladištenje u zatvorenom prostoru	
Učestalo čišćenje/metenje poda postojenja i pristaništa	
Smanjenje emisija fluorida primjenom skrubera s odgovarajućim tekućinama za skrubiranje	
Emisije fluorida u zrak	1 – 5 mg/Nm <sup>3</sup> izražen kao HF
<i>Emisije otpadnih voda</i>	
Separator kapljevite faze, koriste se vakuumske rashladnice i/ili vakuumske evaporatori	
Pumpe s tekućim prstenom (s recikliranjem tekućine u procesu)	
Skrubiranje s recikliranjem tekućine za skrubiranje	
Spriječiti emisije fluorida u vodu primjenom neizravnog sustava kondenzacije ili skrubiranjem recikliranom vodom ili prodajom tekućine za skrubiranje na tržištu	
Obrada otpadne vode primjenom kombinacije sljedećih tehnika:	
▪ neutralizacija vapnom	
▪ filtracija i alternativno taloženje	
▪ recikliranje vode i krutih tvari na odlagalište fosfogipsa	

Tabela 9.1: Zaključci o NRT za proizvodnju fosforne kiseline

## 10 POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU KAN GNOJIVA (KALCIJ AMONIJ NITRAT)

AN ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) se dobiva neutralizacijom 50 – 70 wt-% vodene  $\text{HNO}_3$  s plinovitim  $\text{NH}_3$ :



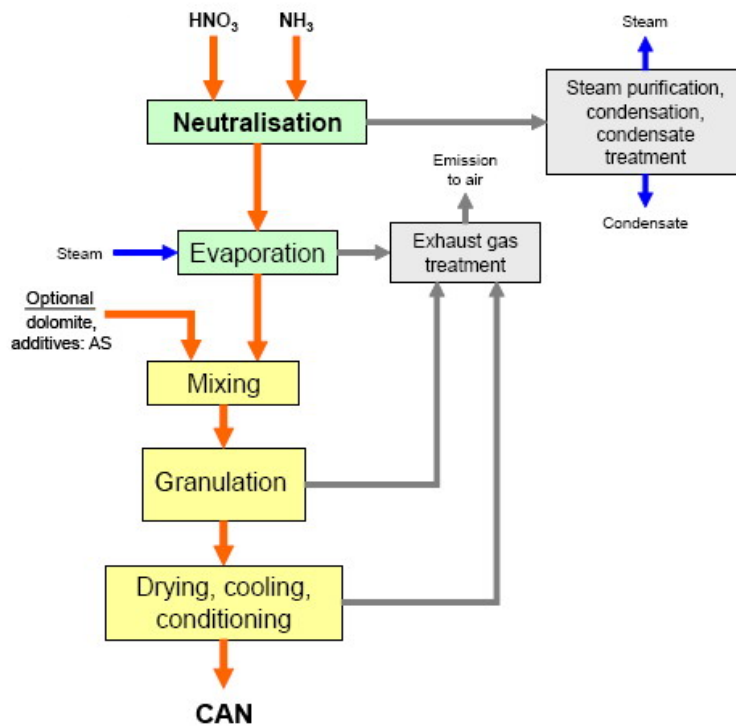
Reakcija je vrlo egzotermna i brzo se odvija. Proizvedena toplina često se koristi za proizvodnju pare. Dobivena otopina AN može se koncentrirati uparavanjem. Većina primjenjivanih proizvodnih procesa sastoji se od tri osnovne operacije: neutralizacije, uparavanja i očvršćavanja (priliranje ili granuliranje).

Rezultat egzotermne neutralizacije  $\text{HNO}_3$  s plinom  $\text{NH}_3$  je ANS (otopina amonijeva nitrata) i para.  $\text{HNO}_3$  se obično predgrijava u opremi otpornoj na koroziju, posebice ukoliko je koncentracija dušične kiseline bliže donjim vrijednostima raspona 50 – 70 %. Predgrijavanje uz pomoć pare ili vrućeg kondenzata iz AN procesa je najučinkovitiji način korištenja tog viška topline.

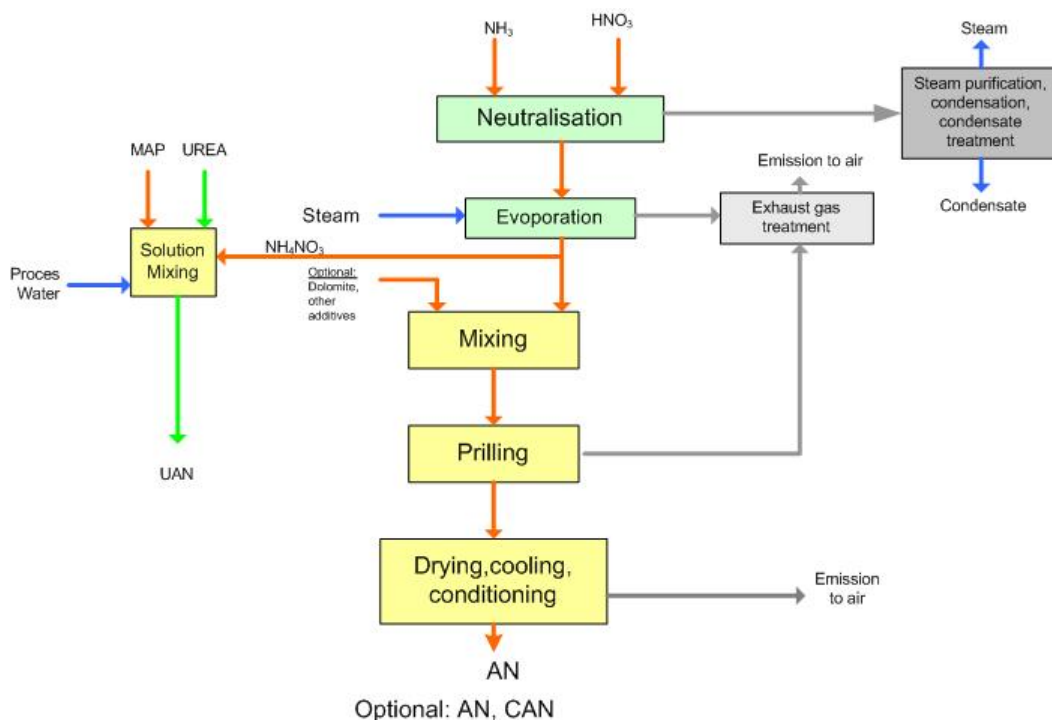
Otopina amonijeva nitrata se obično koncentrira u uparivaču na sadržaj vode potreban za određeni finalni proizvod. Koncentracija vode je obično ispod 1 % za prilirani proizvod i 8 % za neke procese granuliranja.

Relevante emisije u zrak uključuju  $\text{NH}_3$  i prašinu. Emisije otpadnih voda mogu sadržavati amonijak i nitate. Najvažnije pojedinosti u vezi procesa navedene su u popisu.

Dijagrami toka dva postrojenja za proizvodnju KAN-a prikazani su na slici 9.1 i 9.2, dok su zaključci o NRT navedeni u tabeli 9.1.



Slika 10.1: Dijagrami toka procesa za proizvodnju vapnenasto amonijskog nitrata



Slika 10.2: Dijagrami toka alternativnog rješenja za proces proizvodnje vapnenasto amonijskog nitrata

<b>Zaključci o NRT</b>
<i>Opći ekološki učinak</i>
Optimizirati fazu neutralizacije/uparavanja kombinacijom sljedećih tehnika:
▪ Korištenjem topline reakcije za predgrijavanje HNO <sub>3</sub> i/ili uparavanje NH <sub>3</sub>
▪ Neutralizacijom pri povišenom tlaku i uklanjanjem pare
▪ Korištenje proizvedene pare za uparavanje vode iz otopine amonijeva nitrata
▪ Povrat preostale topline za rashladnu procesnu vodu
▪ Korištenje proizvedene pare za obradu procesnih kondenzata
▪ Korištenje topline reakcije za dodatno uparavanje vode
Za učinkovitu i pouzdanu kontrolu pH, protoka i temperature
Za poboljšanje ekološkog učinka završnog dijela jednom ili kombinacijom sljedećih tehnika:
Primijena pločastog rashladnika
Recikliranje toplog zraka
Odabrati odgovarajuću veličinu rešetki i mlinova, npr. valjčani ili lančani mlinovi
Primjena lijevaka za regulaciju recikliranja kod granuliranja
Mjerenja i kontrola distribucije veličine čestice
<i>Emisije u zrak (1)</i>
Smanjiti emisije prašine od mljevenja dolomita na razinu od < 10 mg/Nm <sup>3</sup> primjenom, npr. vrećastih filtera
<i>Emisije otpadnih voda</i>
Smanjiti količinu otpadnih voda recikliranjem vode za pranje i ispiranje i tekućine za skrubiranje natrag u proces, npr. korištenjem ostatne topline za uparavanje otpadne vode
Obraditi preostalu količinu otpadne vode
Reciklirati procesnu vodu na ili izvan lokacije i obraditi preostalu otpadnu vodu u uređaju za biološku obradu ili korištenjem bilo koje druge tehnike kojom se postiže ekvivalentna učinkovitost uklanjanja.

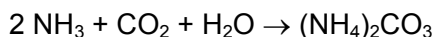
**Tabela 10.1: Zaključci o NRT za proizvodnju KAN gnojiva**

(1) Napominjemo kako se u RDNRT navodi da nije bilo moguće donijeti zaključke o emisijama u zrak od neutralizacije, uparavanja, granuliranja, priliranja, sušenja, hlađenja i kondicioniranja zbog nedovoljno podataka.

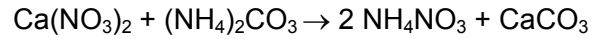
## **11 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU NPK GNOJIVA (DUŠIK FOSFOR KALIJ)**

Kao nusproizvod proizvodnje NPK gnojiva digestijom fosfatne stijene s HNO<sub>3</sub> u procesu nazvanom ODDA stvara se kalcijev nitrat tetrahidrat (CNTH, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O). Konverzija CNTH s NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub> rezultira proizvodnjom amonijeva nitrata i vapna, a oboje se može koristiti za proizvodnju KAN gnojiva.

Za konverziju, NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub> se otapaju u otopini NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> koja cirkulira u koloni za karboniziranje i tvori amonijev karbonat prema sljedećoj formuli:



Reakcija je egzotermna i toplina se uklanja hlađenjem. CNTH se otapa u otopini  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  te obje otopine reagiraju prema sljedećoj formuli:

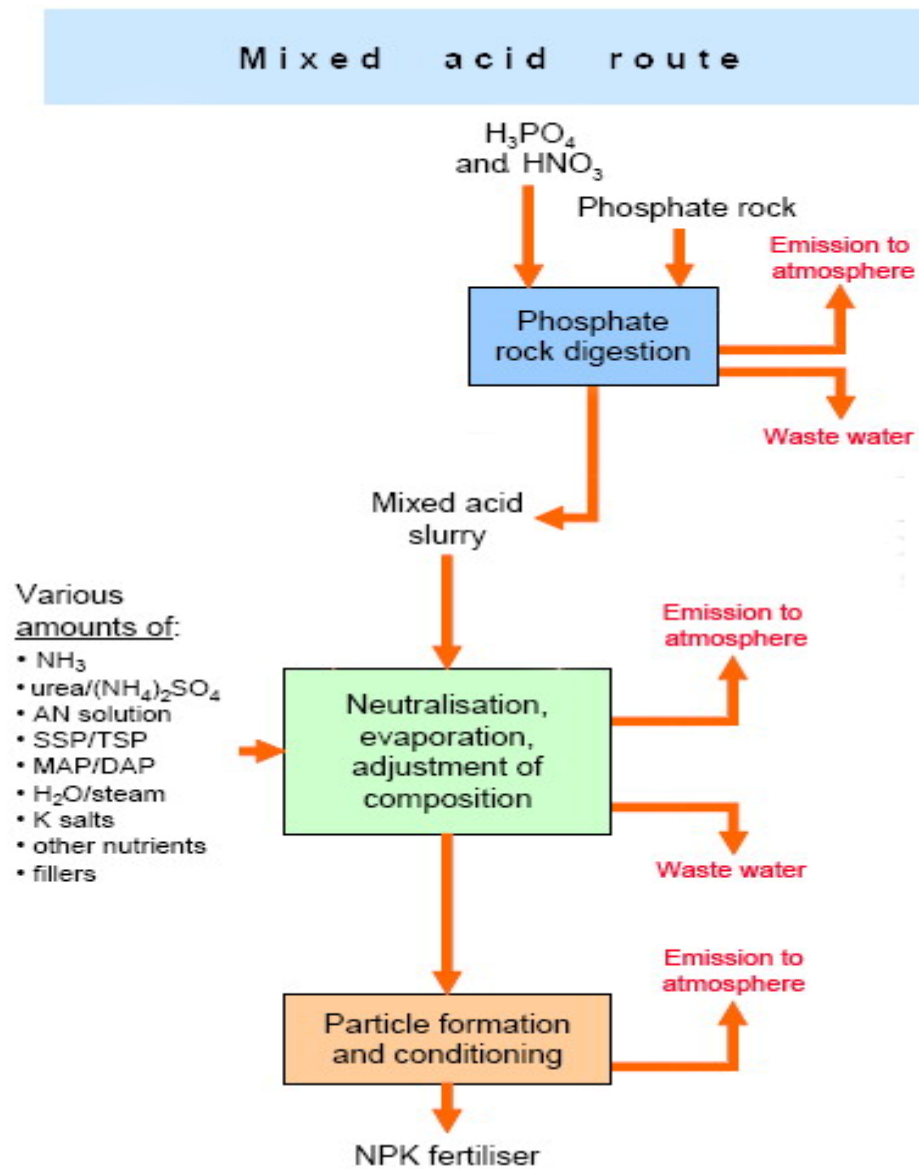


Na kraju se višak  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  neutralizira pomoću  $\text{HNO}_3$ , a 65 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (AN) otopina se odvaja (remeni filter) od  $\text{CaCO}_3$  (vapno) i koncentrira u dvostupanjskom isparivaču (npr. tipa *padajući film*) koristeći paru.

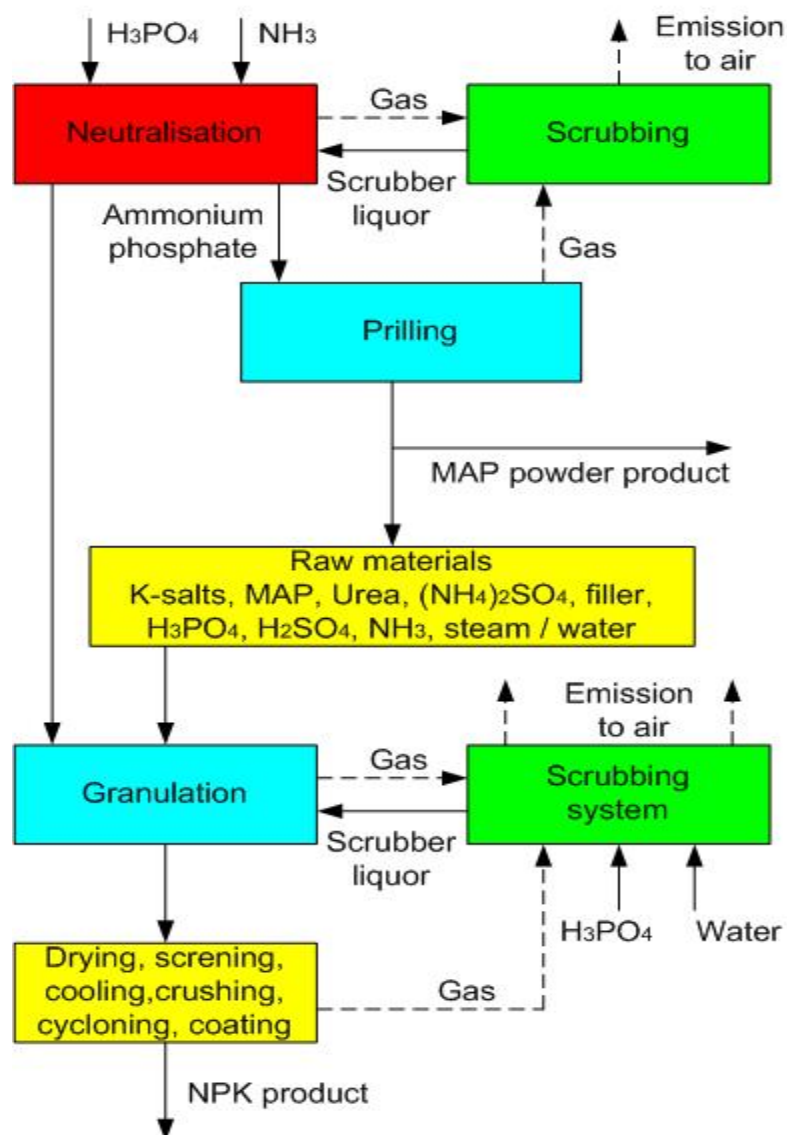
Druga mogućnost je da se CNTH pretvara u komercijalno gnojivo kalcijev nitrat.

Relevante emisije u zrak uključuju  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , HF, HCl i prašinu. Emisije u vodu mogu sadržavati fosfor, sulfate, fluorida i metale.

Dijagrami toka dva tipična procesa za proizvodnju NPK gnojiva prikazana su na slikama 10.1 i 10.2, a zaključci o NRT u tabeli 10.1.



Slika 11.1: Dijagram toka tipičnog procesa proizvodnje NPK gnojiva miješanjem kiselina



Slika 11.2: Dijagram toka tipičnog procesa proizvodnje NPK

Zaključci o NRT	Povezane emisije
<i>Opći ekološki učinak</i>	
Primjena pločastog rashladnika	
Recikliranje toplog zraka	
Odabrati odgovarajuću veličinu rešetki i mlinova, npr. valjčani ili lančani mlinovi	
Primjena lijevaka za regulaciju recikliranja kod granuliranja	
<i>Online</i> mjerenja distribucije veličine čestice za regulaciju recikliranja kod granuliranja	



<b>Zaključci o NRT</b>	<b>Povezane emisije</b>
<i>Emisije u zrak</i>	
Smanjiti emisije prašine od mljevenja stijene, npr. korištenjem vrećastih ili keramičkih filtera kako bi se postigla razina emisija prašine od 2,5 – 10 mg/Nm <sup>3</sup>	
Sprječiti širenje prašine fosfatne stijene koristeći natkrivene prijenosne vrpce; skladištenje u zatvorenom prostoru, učestalo čišćenje/metenje poda postrojenja i pristaništa	
Smanjiti NO <sub>x</sub> u ispušnim plinovima iz digestije fosfatne stijene primjenom jedne ili kombinacijom sljedećih tehnika:	
Pomnom regulacijom temperature	
Odgovarajućim omjerom stijena/kiselina	
Odabirom fosfatne stijene	
Smanjiti emisije u zrak od digestije fosfatne stijene, ispiranja pijeska i filtriranja CNTH primjenom npr. višestupanjskog skrubiranja	
Emisije NO <sub>x</sub> emission od digestije fosfatne stijene, ispiranja pijeska i filtriranja CNTH	100 – 425 mg/Nm <sup>3</sup>
Emisije fluorida od digestije fosfatne stijene, ispiranja pijeska i filtriranja CNTH	0,3 – 5 mg/Nm <sup>3</sup>
Smanjiti razine emisija u zrak od neutralizacije, granuliranja, sušenja, oblaganja i hlađenja primjenom sljedećih tehnika:	
▪ Otklanjanje prašine pomoću ciklona i/ili vrećastih filtera	
▪ Skrubiranje mokrim postupkom, npr. kombinirano skrubiranje	
Smanjiti razine emisija koje nastaju neutralizacijom, granuliranjem, sušenjem, oblaganjem i hlađenjem primjenom navedenih tehnika te postići niže navedene razine emisija, odnosno učinkovitost otklanjanja:	
▪ Emisije NH <sub>3</sub> od neutralizacije, granuliranja, sušenja, oblaganja i hlađenja	5- 30 mg/Nm <sup>3</sup>
▪ Emisije fluorida od neutralizacije, granuliranja, sušenja, oblaganja i hlađenja (kao HF)	1 -5 mg/Nm <sup>3</sup>
▪ Emisije prašine od neutralizacije, granuliranja, sušenja, oblaganja i hlađenja	10 - 25 mg/Nm <sup>3</sup>
▪ Emisije HCl od neutralizacije, granuliranja, sušenja, oblaganja i hlađenja	4 - 23 mg/Nm <sup>3</sup>
<i>Emisije otpadnih voda</i>	
Smanjiti količinu otpadnih voda recikliranjem vode za pranje i ispiranje te tekućine za skrubiranje njihovim ponovnim vraćanjem u proces, npr. korištenjem ostatne topline za isparavanje otpadne vode	
Obraditi preostalu količinu otpadnih voda	

**Tabela 11.1: Zaključci o NRT za proizvodnju NPK gnojiva**

## 12 OTPAD I OTPADNA VODA

Otpadna voda nastaje u svim prethodno navedenim procesima. O obradi otpadne vode govore horizontalne smjernice o obradi otpadnog plina i otpadnih voda. U Hrvatskoj se primjenjuju dvije metode i obje udovoljavaju zahtjevima NRT:

- Ionska zamjena radi povrata vode i amonijaka i dušične kiseline koji se ponovno koriste i
- obrada fluorida uz pomoć vapna.

Postoje također i postrojenja za obradu otpadnih voda kao i druga postrojenja/objekti uključujući i odlagalište fosfogipsa.

Razine kadmija treba kontrolirati strogom kontrolom kvalitete fosfatne stijene. U Hrvatskoj granična vrijednost kadmija iznosi 70 grama po toni. Mjesto za odlaganje treba tretirati kao odlagalište te uz pomoć bušotina pratiti je li došlo do potencijalnog nekontroliranog istjecanja sadržaja ili pojave procjednih voda.

Vodu koja se koristi za prijenos ostatka treba vratiti u proces i ponovno koristiti.

## 13 POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU ČAĐE

Srce postrojenja za proizvodnju čađe je peć u kojoj nastaje čađa. Primarna sirovina se ubrizgava, najčešće u atomiziranom mlazu, u visokotemperaturnu zonu visoke energetske gustoće što se postiže spaljivanjem sekundarne sirovine (prirodnog plina ili ulja) zrakom.

Kisik, koji je s obzirom na sekundarnu sirovinu višak, nije dovoljan za potpuno izgaranje primarne sirovine te se stoga veći dio pirolizira pri temperaturi od 1200 – 1900 °C kako bi se dobila čađa.

Reakcijska smjesa se potom gasi vodom i dalje hladi u izmjenjivačima topline, a čađa se skuplja iz rezidualnih plinova uz pomoć sustava filtera.

Primarna sirovina; prednost imaju petrokemijska ili karbokemijska teška aromatična ulja, od kojih se neka počnu kristalizirati blizu sobne temperature; pohranjuje se u otvorene, grijane spremnike s odušnicima koji su opremljeni cirkulacijskim pumpama kako bi smjesa ostala homogena. Primarna sirovina su u reaktor unosi kroz zagrijane i/ili izolirane cijevi u izmjenjivač topline gdje se zagrijava na temperaturu od 150 - 250 °C kako bi se postigla odgovarajuća viskoznost za atomiziranje. Koriste se različite vrste raspršivača za unošenje primarne sirovine u zonu reakcije.

Budući da na strukturu čađe može utjecati prisutnost alkalnih metalnih iona u zoni reakcije, ulju u ubrizgavaču se često dodaju soli alkalnih metala pri čemu prednost imaju vodene otopine kalijevih soli (npr. kalijev karbonat, hidroksid ili klorid). Druga mogućnost je da se aditivi rasprše pojedinačno u komoru za izgaranje. U posebnim slučajevima, ostali aditivi, npr. spojevi zemnoalkalnih metala koji povećavaju specifičnu površinu, ubacuju se na sličan način.

Energija potrebna za razbijanje veza između C-H dobija se iz sirovine koja osigurava temperaturu reakcije potrebnu za određenu kvalitetu. Prirodni plin, petrokemijska ulja i ostali plinovi, npr. plin koksne peći ili ukapljeni naftni plin mogu se koristiti kao sekundarna sirovina. Ovisno o vrsti sekundarne sirovine, koriste se i specijalni plamenici kako bi se postiglo brzo i cjelovito izgaranje. Potrebni zrak se prethodno zagrijava u izmjenjivačima topline uz pomoć čađe koja sadrži plinove koji izlaze iz reaktora. Ovako se štedi energija i na taj način poboljšava količina dobivene čađe. Uobičajene temperature zraka za pregrijavanje su 500 – 700 °C.

Svojstva čađe ovise o omjeru primarne sirovine, sekundarne sirovine i zraka koji se upravo stoga moraju pomno kontrolirati. Veličina čestica čađe općenito se smanjuje što je veća količina viška zraka u odnosu na količinu koja je potrebna za potpuno izgaranje sekundarne sirovine. Budući da višak zraka reagira s primarnom sirovinom, veća količina zraka vodi većoj stopi izgaranja ulja što rezultira rastom temperature u zoni reakcije. Kao posljedica toga povećava se brzina nukleacije i broj čestica koje se stvaraju, ali se masa svake čestice i ukupno proizvedena količina smanjuju.

Proizvedena količina, ovisno o vrsti čađe i vrsti primarne sirovine, kreće se između 40 i 65 % za neke vrste čađa. Čađa velike površine za pigmentiranje sa značajno manjom veličinom čestica od čađa za proizvodnju gumenih proizvoda imaju manji učinak (10 - 30 %). Ostali parametri koji utječu na kvalitetu čađe su način na koji se ulje ubrizgava, atomizira i miješa s plinovima za izgaranje, vrsta i količina aditiva, temperatura za predgrijavanje zraka i položaj ubacivanja vode za prekidanje reakcije nastajanja čađe.

Nadalje, u ovim plinovima prisutni su i tragovi spojeva sumpora ( $H_2S$ ,  $CS_2$  i  $COS$ ) te spojeva dušika ( $HCN$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$ ). Količina ovih spojeva ovisi o sastavu korištenih sirovina i uvjeta obrade. Zapaljivi plinovi obično sadrže volumni udio ugljičnog monoksida 6 – 12 %, volumni udio vodika 6,5 – 14 % a, male količine metana i ostalih ugljikovodika. Donja toplinska vrijednost nalazi se između 1,7 i 3,8 MJ/m<sup>3</sup>. Plin se obično spaljuje zbog ekoloških razloga, a dio njegove energije se koristi npr. za zagrijavanje bubnjeva sušionika te za proizvodnju pare i/ili struje. U mnogim postrojenjima, preostali dio rezidualnog plina spaljuje se na spaljivaču.

Mješavina plina i čađe koja odlazi iz reaktora hladi se na 250 – 350 °C u izmjenjivačima topline zrakom za izgaranje koji struji u suprotnom smjeru, a onda se odvodi u sustav za sakupljanje. Nekada se koristila kombinacija elektroflokulatora i ciklona ili ciklona i filtera. Danas se prednost daje jednostavnijim jedinicama. Općenito sustav za sakupljanje sastoji se od jednog visokoučinkovitog vrećastog filtera s nekoliko komora koje se povremeno propuhuju filtriranim plinom u protustruji ili pulsним mlaznicama. Ponekad se instalira aglomeracijski ciklon između izmjenjivača topline i filtera.

Meki tipovi čađa imaju vrlo nisku ukupnu gustoću koja se kreće od 20 – 60 g/l. Kako bi se kupcu olakšalo rukovanje i daljnja obrada, takva čađa se mora zbiti. Zgušnjavanje „otpuštanjem plina“ – postupak kojim se čađa prevlači preko poroznih bubnjeva je najslabiji oblik zbijanja i omogućuje da čađa ostane u praškastom stanju. Ovaj način zbijanja koristi se za čađe za pigmente koje moraju zadržati svojstvo dispersibilnosti. Ostale čađe za pigmente i proizvodnju gumenih proizvoda zbijaju se peletiziranjem. Koriste se dva postupka: suhi i mokri postupak peletiziranja.



<b>Zaključci o NRT</b>	<b>Povezane emisije</b>
Ukoristiti sirovine s niskim sadržajem sumpora koji se kreće u rasponu 0,5 – 1,5 % kao godišnji prosjek	
Specifična razina emisije	10 – 50 kg SO <sub>x</sub> (kao SO <sub>2</sub> ) po toni proizvedene čađe za gumene proizvode, kao godišnji prosjek
Potrebno je predgrijavanje zraka u procesu radi uštede energije	
Održavati optimalne operativne parametre u sustavu sakupljanja čađe	
Koristiti energiju rezidualnih plinova	
Primjeniti primarne tehnike DeNO <sub>x</sub>	
Emisije u rasponu od 0,6 – 1,0 g NO <sub>x</sub> /Nm <sup>3</sup> kao satni prosjek pri 3 % O <sub>2</sub> normalne proizvodnje	
Smanjenje emisija NO <sub>x</sub> iz spaljivača	
Primjena vrećastih filtera za sustav prijenosa zraka, sustav sakupljanja ispuha i plina sušionika	
Prašina u sporednim plinovima sustava za prijenos zraka, sustav sakupljanja ispuha 10-30 mg/Nm <sup>3</sup> kao polusatni prosjek	
Prašina u sporednim plinovima iz filtera sušionika <20 do 30 mg/Nm <sup>3</sup> kao polusatni prosjek	
Recikliranje čađe koja ne zadovoljava ugovorenu specifikaciju nazad u proces	
Recikliranje vode	

Tabela 13.1: Zaključci o NRT za proizvodnju čađe