

# SMANJENJE EMISIJE NO<sub>x</sub> I SO<sub>2</sub> PRI PROIZVODNJI KLINKERA U CEMENTARI HOLCIM BULGARIA A.D. – BELI IZVOR



Željko Keliš  
Šibenik, 14. 09. 2011.

## PRAVNI OKVIR

- Mjerenje emisija NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> iz peći za proizvodnju klinkera
- GVE NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> je propisana IPPC dozvolom 75-H1 / 2009

	Jedinica	IPPC dozvola	Dir. 2000/76/EC
NO <sub>x</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	800	800
SO <sub>2</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	75 <sup>o</sup>	50*

- Napomena: 50\* iz tablice – može se promijeniti ako se dokaže da podrijetlo emisija SO<sub>2</sub> nije rezultat spaljivanja otpada

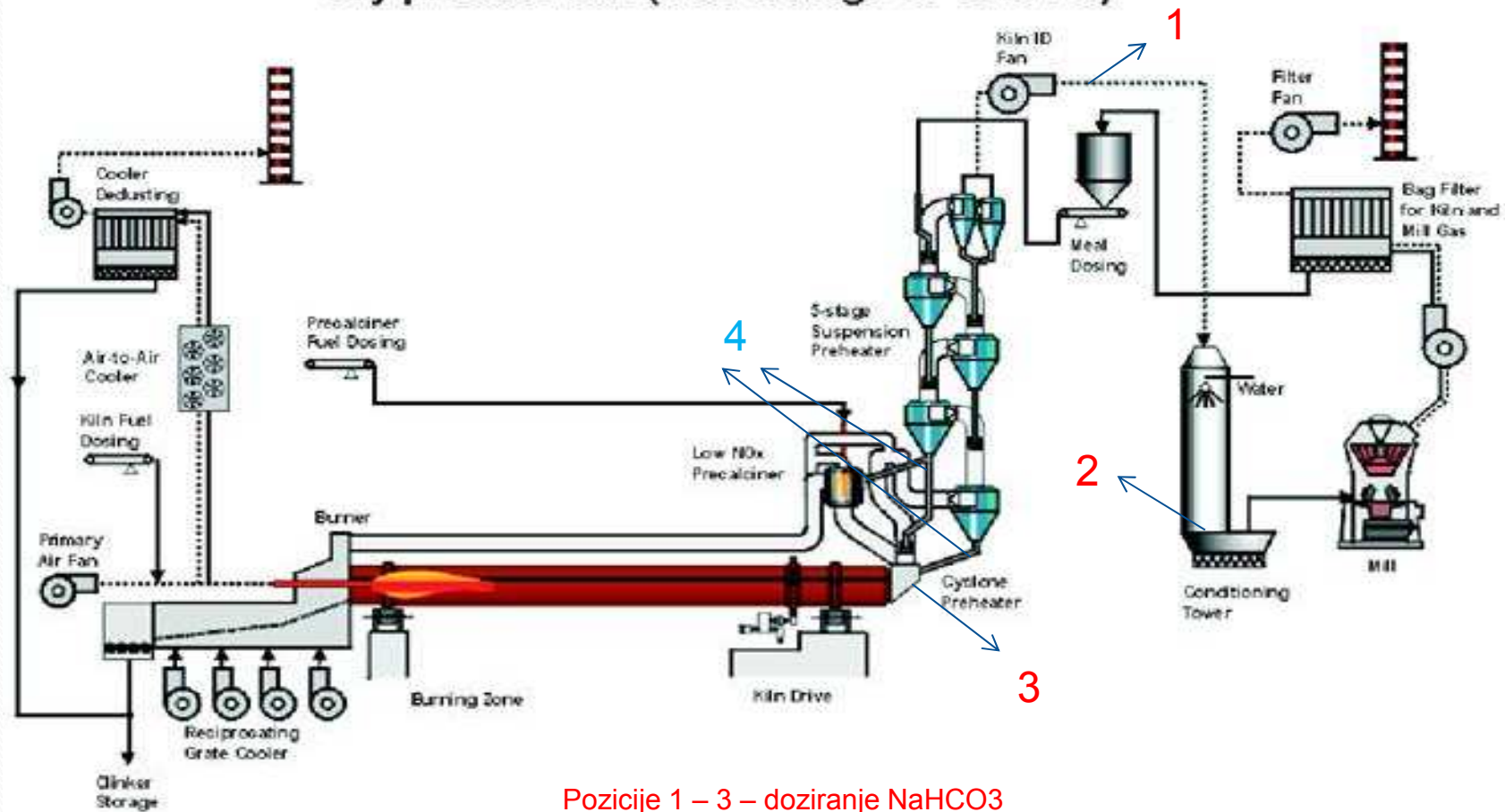
## METODE MJERENJA EMISIJA NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>

- Primijenjene tehnike mjerenja emisija SO<sub>2</sub> u zrak:
  - metoda HRN ISO 7935:1997 – NDIR metoda; prijenosni plinski analizator HORIBA PG-250
  - referentna metoda HRN EN 14791:2006 – apsorpcija SO<sub>2</sub> te analiza sulfatnog aniona metodom ionske kromatografije
- Primijenjene tehnike mjerenja emisija NO<sub>x</sub> u zrak:
  - referentna metoda HRN EN 14792:2007 – metoda kemiluminiscencije; prijenosni plinski analizator HORIBA PG-250
- Izmjerene emisijske koncentracije su normizirane na zadani 10 % sadržaj kisika u otpadnim plinovima (suhi otpadni plin)

## PROIZVODNI PROCES

- Proces proizvodnje klinkera se odvija u dva režima rada: direktni i indirektni
- Karakteristike procesa:
  - Peć dužine 69 m i promjera 4,6 m, sa predkalcinatorom
  - Petostupanjski ciklonski predgrijač,
  - Vrećasti filter - 3072 vreće, površine 5068 m<sup>2</sup>, radne temp. 180 °C, protok do 420.000 mN<sub>3</sub>/h
  - Dimnjak visine 79 m, promjera 3 m
  - Platforma na 62 m visine - Mjerno mjesto za mjerenje emisija je u skladu sa normom EN 15259

## Dry process kiln (with 5-stage SP and PC)

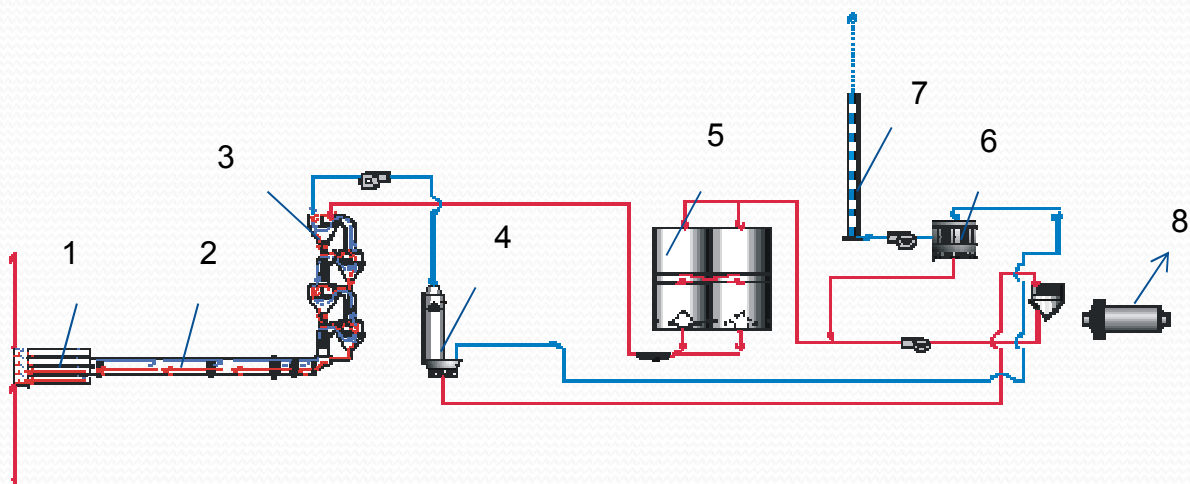


Slika 1 – prikaz procesa

Pozicije 1 – 3 – doziranje NaHCO<sub>3</sub>

Pozicija 4 – doziranje uree

00-99465.dwt / Kna 17.2.99



*Slika 2. Shematski prikaz direktnog režima rada procesa*

Legenda: 1. satelitski hladnjak, 2. rotacijska peć, 3. ciklonski predgrijač, 4. rashladni toranj, 5. silosi homogenizacije sirovine, 6. vrećasti filter, 7. dimnjak, 8. mlin sirovine

Crvena boja označava tok materijala, a plava tok otpadnih plinova.

## GORIVA I SIROVINE

- Tradicionalna goriva: kameni ugljen i petrol koks
- Alternativna goriva: otpadne gume, otpadna ulja, drvena piljevina, ljuške suncokreta, MKB, RDF
- 2007.g. su se koristile samo otpadne gume
- Sirovina: sirovinsko brašno, filtarska prašina

## Podrijetlo NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> u otpadnim plinovima

- Načini nastajanja NO<sub>x</sub>:
  - **Termalni** – izgaranje dušika iz zraka pri visokim temperaturama iznad 1300 °C – gorionik peći
  - **NO<sub>x</sub> iz goriva** - izgaranje dušika iz goriva –ciklonski predgrijač na 900 do 1090 °C
  - Promptni - NO<sub>x</sub> formiran pomoću reakcija sa radikalima
- Načini nastajanja SO<sub>2</sub>:
  - SO<sub>2</sub> iz goriva
  - **SO<sub>2</sub> iz sirovine** – organski i sulfidni sumpor

## Smanjivanje emisija NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>

- Primarne mjere:
  - Optimizacija procesa
  - Smanjenje unosa N i S kroz gorivo i sirovine
  - Podešavanje oksidacijsko/redukcijskih uvjeta
- Sekundarne mjere:
  - NO<sub>x</sub> – SCR ili SNCR sustavi
  - SO<sub>2</sub> – vlažno skrabiranje, dodavanje suhog ili vlažnog apsorbensa

## Primjenje tehnike smanjivanja emisija NOx i SO2

- **Emisije NOx** – od 2010.g. se smanjuju SNCR sustavom doziranjem uree u dno ciklonskog predgrijača



SNCR sustav – doziranje uree maksimalno do 600 l/h na temperaturi od 900 – 1090 °C

- **Emisije SO2** – od 2009.g. se smanjuju dodavanjem praškastog NaHCO<sub>3</sub> (do 100 kg/h) – dodavanje iza ciklonskog predgrijača, dno tornja za kondicioniranje, izuzetno i ulazna glava peći

## REZULTATI MJERENJA

Tablica 1 - Rezultati mjerenja za direktni rad peći

Datum	Mjerenje	Klinker (t/h)	Utrošak energije (GJ/t kl.)	Temp. plinova (° C)	Vlaga (%)	O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (kg/h)	NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>x</sub> (kg/h)	Acidif. (gSO <sub>2</sub> /kg)
06.11.2007.	1			159	19,0	8,42	412,7	85,8	550,0	114,3	1,826
	2	97,6	3,37	161	17,0	8,41	421,1	89,0	528,0	111,6	
	3			144	17,0	8,33	412,4	102,0	576,0	142,5	
22.10.2008.	1			137	13,0	6,34	666,0	240,4	692,0	250,0	3,529
	2	108,7	3,39	156	11,5	6,40	686,0	213,5	691,0	215,0	
	3			159	12,4	6,56	672,0	209,1	745,0	232,0	
07.07.2009.	1			157	14,0	8,60	243,0	61,0	568,0	142,8	1,415
	2	113,9	3,33	156	13,0	9,10	245,0	59,1	589,5	142,3	
	3			162	14,0	9,00	266,0	64,8	582,4	141,7	
04.11.2010.	1			149	10,0	9,81	315,8	80,0	259,7	65,8	1,304
	2	95,2	3,92	153	11,0	9,87	302,0	76,1	258,7	65,2	
	3			154	11,5	10,10	291,0	71,8	306,7	75,6	
Prosjeck		103,9	3,50	153,9	13,6	8,41	<b>411,1</b>	112,7	<b>528,9</b>	141,6	2,019

## REZULTATI MJERENJA

Tablica 2 - Rezultati mjerenja za indirektni rad peći

Datum	Mjerenje	Klinker (t/h)	Utrošak energije (GJ/t kl.)	Temp. plinova (° C)	Vlaga (%)	O <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (kg/h)	NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>x</sub> (kg/h)	Acidif. (gSO <sub>2</sub> /kg)
05.11.2007.	1			141	18,0	7,71	559,5	150,3	446,0	119,8	2,357
	2	99,3	3,38	144	17,0	8,47	536,4	141,6	523,0	138,1	
	3			143	17,0	8,62	499,4	130,2	546,0	142,3	
23.10.2008.	1			160	9,0	8,22	441,0	141,3	567,0	182,0	2,418
	2	110,4	3,23	166	9,5	8,62	494,0	146,7	729,0	216,0	
	3			166	9,1	8,47	397,0	110,5	636,0	177,0	
06.07.2009.	1			162	10,0	10,10	178,3	50,7	725,5	206,2	1,674
	2	113,9	3,39	163	9,0	10,50	179,4	49,1	738,5	202,2	
	3			164	9,0	10,40	193,5	53,5	686,6	189,7	
03.11.2010.	1			135	6,5	12,70	365,8	82,3	333,3	75,0	1,456
	2	94,9	3,86	135	6,5	12,80	432,9	96,2	282,4	62,7	
	3			137	6,5	12,80	390,8	86,8	321,5	75,6	
Prosjeck		104,6	3,46	151,3	10,6	9,95	<b>389,0</b>	103,3	<b>544,6</b>	148,9	1,976

## REZULTATI MJERENJA

- Statistička usporedba rezultata mjerenja

Tablica 3 - usporedba rezultata mjerenja NO<sub>x</sub> sa i bez pročišćavanja

	Jedinica	2007.- 2009.g.	2010.g.	t razdioba	Stupnjeva slobode	Signifik. razlika
NO <sub>x</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	617,8	293,7	13,10	22	Da

Tablica 4 - usporedba rezultata mjerenja SO<sub>2</sub> sa i bez pročišćavanja

	Jedinica	2007.- 2008.g.	2009.- 2010.g.	t razdioba	Stupnjeva slobode	Signifik. razlika
SO <sub>2</sub>	mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>	516,5	283,6	5,90	22	Da

$$t_0 = 1.71$$

## ANALIZA

- Emisija SO<sub>2</sub> nije veća pri direktnom režimu rada nego pri indirektnom režimu radu
- U periodu 2007.-2008.g. emisije SO<sub>2</sub> su statistički značajno veće od perioda 2009.-2010.g. – u 2. periodu otpadni plin se pročišćava
- U periodu 2007.-2009.g. emisije NO<sub>x</sub> su statistički značajno veće od emisija u 2010.g. - u 2010.g. otpadni plin se pročišćava
- Utroška energije GJ/t klinkera sa iznosom od **3,48** je unutar očekivanih vrijednosti za proizvodnju portland cementa od 3,3-3,6 GJ/t klinkera

## REZULTATI MJERENJA

Tablica 5 - bilanca sumpora

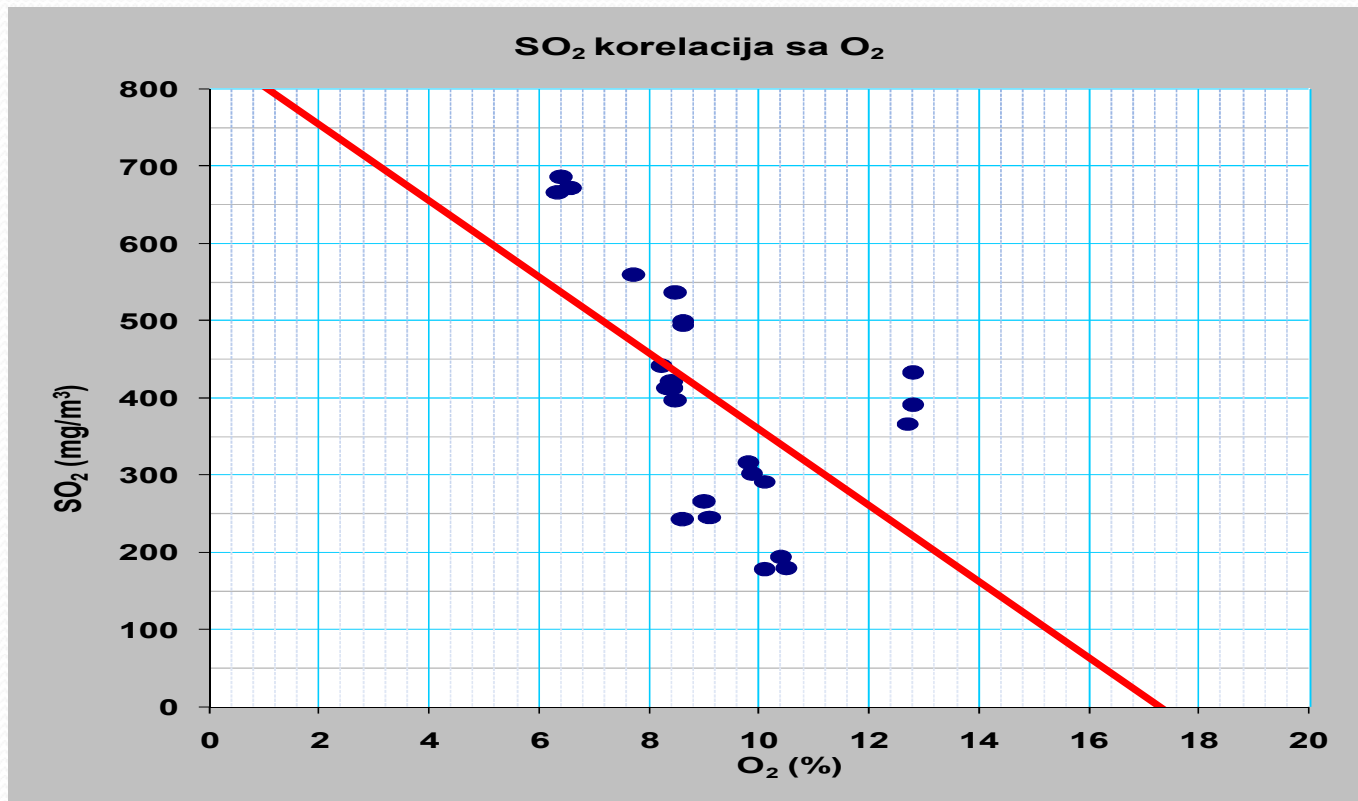
Datum	Unos S Gorivo (t/h)	Unos S Sirovina (t/h)	Unos S Ukupno (t/h)	SO <sub>2</sub> teoretski (kg/h)	SO <sub>2</sub> emitirani (kg/h)	SO <sub>2</sub> udio (%)	SO <sub>2</sub> udio sir. (%)
06.11.2007.	0,107	0,198	0,305	611	92,3	15,10	23,30
22.10.2008.	0,077	0,250	0,327	654	221,0	33,82	44,22
07.07.2009.	0,156	0,184	0,340	681	61,6	9,05	16,73
04.11.2010.	0,154	0,162	0,317	634	76,0	11,99	23,40
05.11.2007.	0,097	0,208	0,305	610	140,7	23,07	33,79
23.10.2008.	0,067	0,276	0,343	686	132,8	19,37	24,05
06.07.2009.	0,180	0,193	0,373	745	51,1	6,86	13,27
03.11.2010.	0,126	0,162	0,288	576	88,4	15,34	27,24
Prosjek	<b>0,121</b>	<b>0,204</b>	<b>0,325</b>	<b>650</b>	<b>108,0</b>	<b>16,83</b>	<b>25,75</b>

## ANALIZA

- Sadržaj sumpora u gorivu (ugljen) ne utječe značajno na emisiju SO<sub>2</sub>, a također niti sadržaj sumpora u alternativnom gorivu (tablica 5) – efikasnost sustava je oko 74 % u smislu smanjivanja emisija SO<sub>2</sub> obzirom na unos sumpora
- Razlog emisije SO<sub>2</sub> iz je značajan sadržaj piritnog i organskog sumpora u sirovini.
- Za termine mjerenja iz 2008.g., kada su emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> najviše u oba režima rada imamo gotovo dvostruko manji unos sumpora kroz gorivo. Ovo također može potvrditi tezu da emisija SO<sub>2</sub> uglavnom potječe od sirovine, a ne od goriva.

## REZULTATI MJERENJA

- Korelacija koncentracija SO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> –  $r=-0,59$



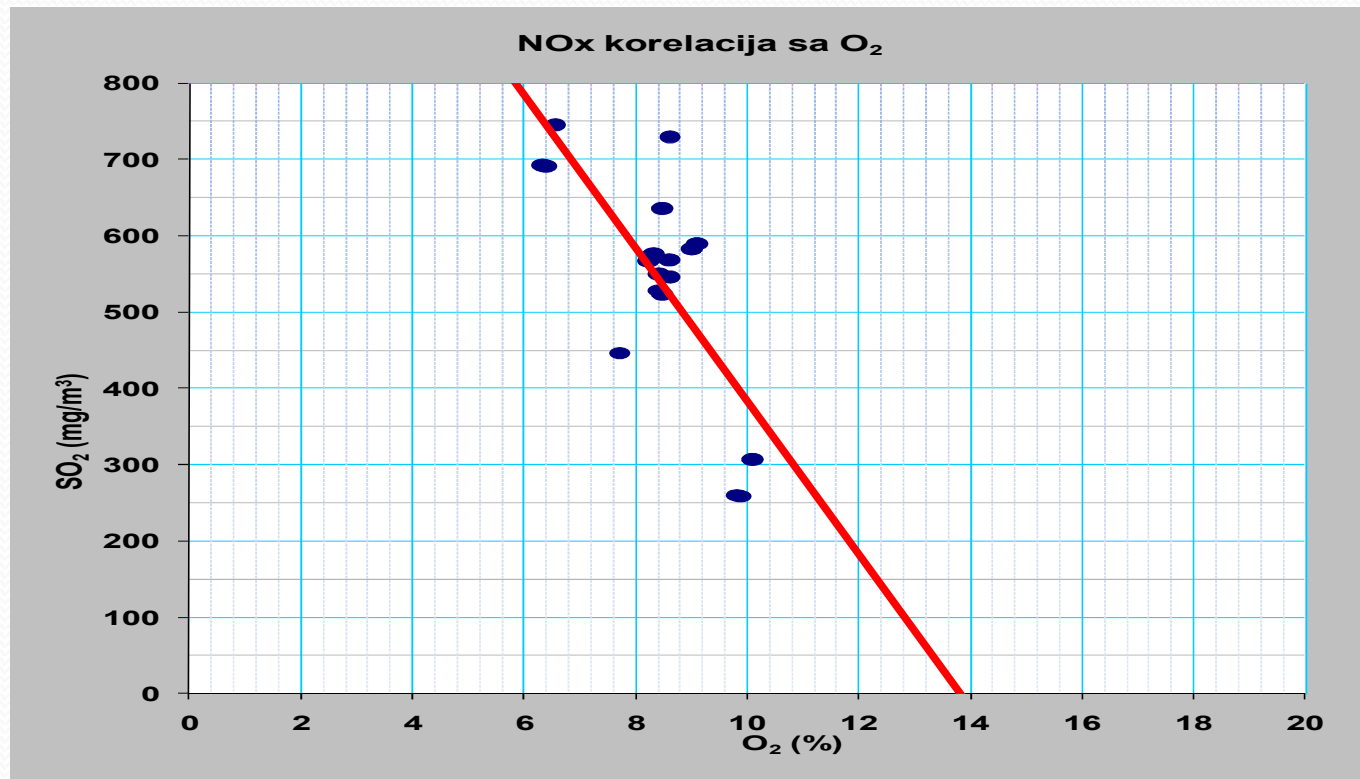
Slika 2– korelacija SO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>

## ANALIZA

- Funkcionalna veza između koncentracija  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$  postoji
- Pri nižim koncentracijama kisika u ložištu povećana je emisija  $\text{SO}_2$ , jer tada dolazi do raspada  $\text{CaSO}_4$  i može doći do povećane emisije  $\text{SO}_2$ .  $\text{CaSO}_4$  se vezuje u klinker.

## REZULTATI MJERENJA

- Korelacija koncentracija NO<sub>x</sub> i O<sub>2</sub> –  $r=-0,75$

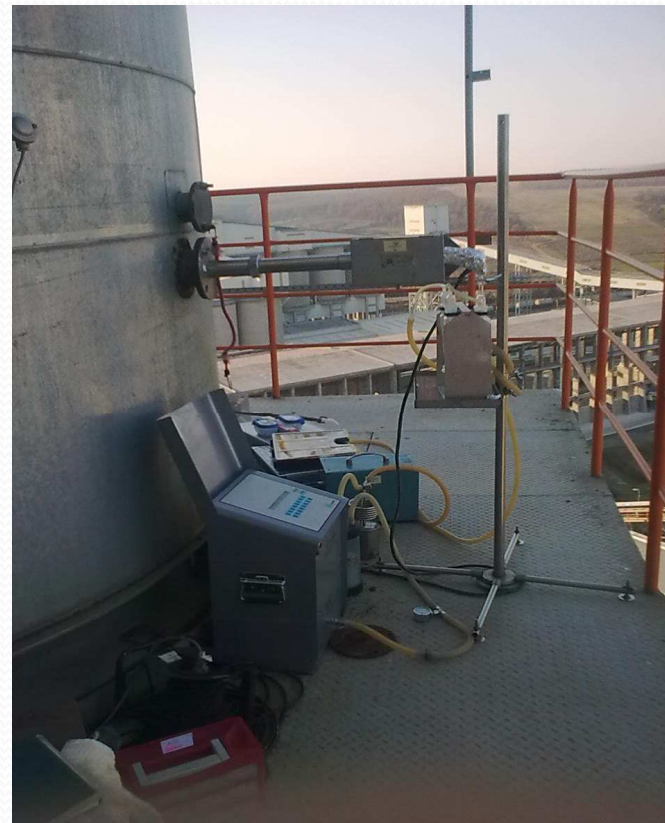


Slika 3 – korelacija NO<sub>x</sub> i O<sub>2</sub>

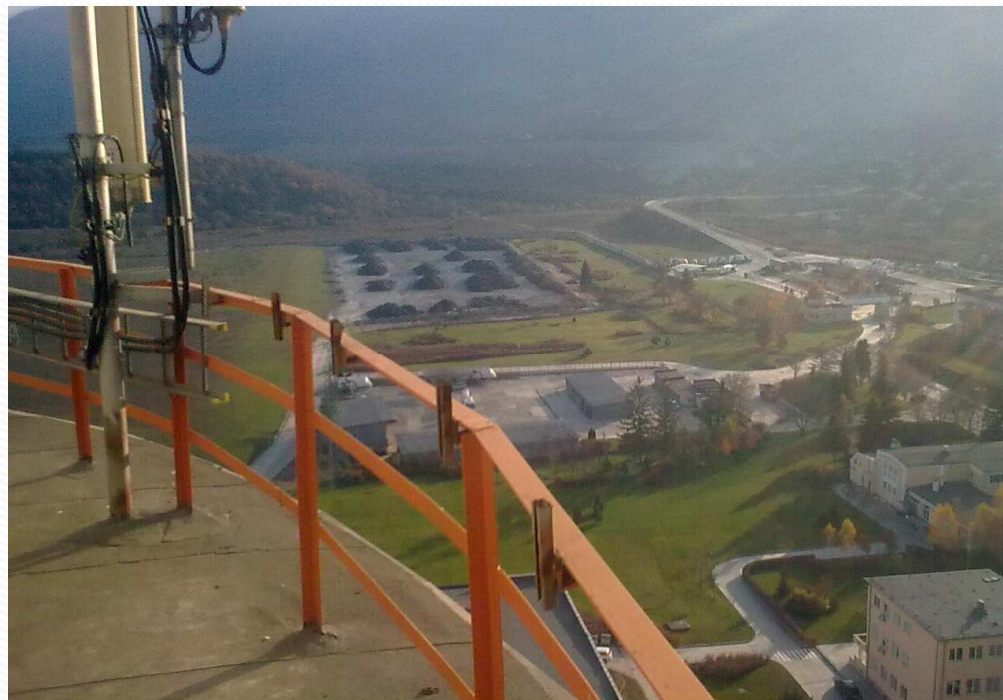
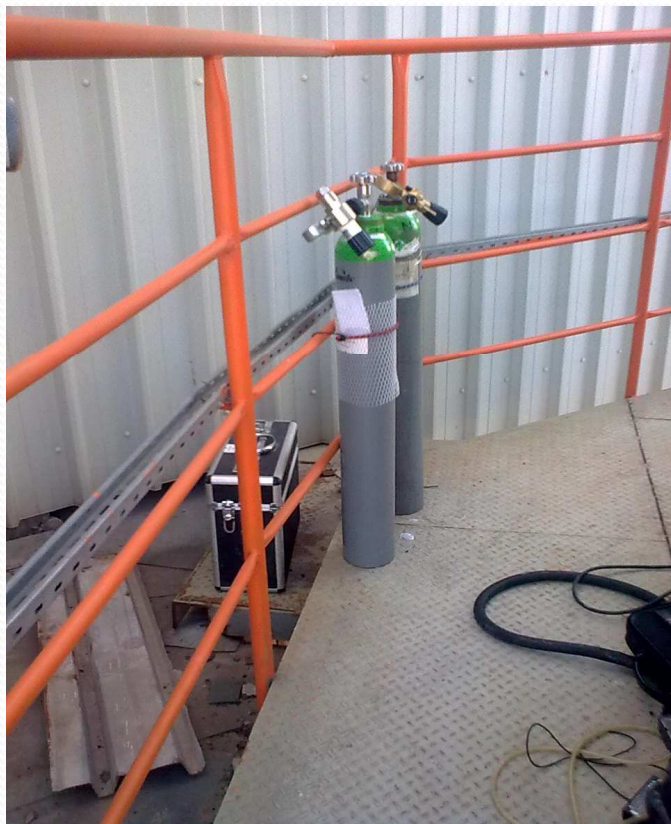
## ANALIZA

- Funkcionalna veza između koncentracija  $\text{NO}_x$  i  $\text{O}_2$  postoji, ali sa neočekivanim predznakom ( $r = - 0,75$ )
- Uobičajena je obrnuta korelacija. Razlog ovome je gorivni  $\text{NO}_x$ , a ne termalni  $\text{NO}_x$ .
- Korištenje alternativnih goriva je vjerojatno pridonijelo povećanoj emisiji  $\text{NO}_x$ .
- Ranija istraživanja navode da 60 % dušika i dušikovih spojeva u iz goriva biva oksidirano u  $\text{NO}_x$ .

## IZGLED MJERNOG MJESTA



## IZGLED MJERNOG MJESTA



## ZAKLJUČAK

- Emisija SO<sub>2</sub> nije veća pri direktnom režimu rada nego pri indirektnom režimu radu;
- Emisije SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> su niže nakon instaliranja sustava za pročišćavanje otpadnih plinova s ciljem smanjenja navedenih onečišćenja;
- Sadržaj sumpora u gorivu (ugljenu) ne utječe značajno na emisiju SO<sub>2</sub>;
- U slučaju većeg sadržaja organskog ili piritnog sumpora u sirovinskoj smjesi moguća je veća emisija SO<sub>2</sub>;
- Pravilnim izborom sirovine, sa manjim sadržajem „organskog“ i piritnog sumpora i manjim sadržajem dušika, te pročišćavanjem otpadnih plinova mogu se zadovoljiti propisane GVE iz IPPC dozvole;



- **HVALA NA PAŽNJI!**