KUI – 2/2009 Prispjelo 6. lipnja 2008. Prihvaćeno 29. rujna 2008.

Spaljivanje otpadnih procesnih plinova u proizvodnji uljno-pećne čađe

N. Zečević^{*}, D. Barta, Z. Bosak, G. Avirović^a i S. Šiklušić

Petrokemija d. d. Profitni centar proizvodnje čađe Sisačka bb, HR-44320 Kutina, Hrvatska

^a Petrokemija d. d. Razvoj i inženjering Avenija grada Vukovara, HR-44320 Kutina, Hrvatska

U radu je prikazana tehnologija proizvodnje uljno-pećne čađe i odabrano tehnološko rješenje u funkciji zaštite zraka.

Prilikom industrijskog procesa proizvodnje uljno-pećne čađe osim glavnog proizvoda, kao sporedni proizvodi nastaju i otpadni procesni plinovi. Otpadni procesni plinovi nastali prilikom industrijskog procesa proizvodnje uljno-pećne čađe po kvalitativnom sastavu sastoje se od: ugljikovog(IV) oksida, ugljikovog(II) oksida, vodika, metana, sumporovodika, dušika, kisika i vodene pare.

Ovisno o vrsti uljne sirovine za proizvodnju te samom proizvodnom tipu uljno pećne-čađe mijenja se kvantitativan sastav i donja kalorična vrijednost otpadnih procesnih plinova. Donja kalorična vrijednost otpadnih procesnih plinova relativno je mala i nalazi se u području od 1500 do 2300 kJ m⁻³.

U konvencionalnom procesu proizvodnje uljno-pećne čađe pročišćeni otpadni procesni plinovi od čestica čađe ispuštaju se u atmosferu bez ikakve dodatne obrade. Na taj način otpadni procesni plinovi zagađuju atmosferu, jer njihove kvantitativne vrijednosti višestruko premašuju dopuštene granice emisije za sumporovodik i ugljikov(II) oksid, čime se znatno narušava kvaliteta lokalnog zraka grada Kutine. Logično tehnološko rješenje sprječavanja zagađivanja zraka je spaljivanje otpadnih procesnih plinova, odnosno njihova termalna oksidacija. Kao sredstvo za termalnu oksidaciju otpadnih procesnih plinova odabrana je posebno dizajnirana izvedba baklje. Sustav baklje dizajniran je tako da omogućuje termalnu oksidaciju otpadnih procesnih plinova male kalorične vrijednosti s 99 %-tnom djelotvornošću uz minimalnu potrošnju prirodnog plina potrebnog za oksidaciju. Na taj način se štetne i zapaljive komponente (sumporovodik, vodik, ugljikov(II) oksid te metan i ostali ugljikovodici u tragovima) prevode u kvalitativno-kvantitativan ekološki prihvatljivij sastav otpadnih procesnih plinova (sumporov(IV) oksid, vodena para, uglji-kov(IV) oksid, dušikov(IV) oksid), koji udovoljavaju propisanim graničnim vrijednostima emisije i kakvoće zraka (Uredbe NN 133/2005. i NN 21/2007.)

Ispravnim tehnološkim radom sustava baklji u industrijskom postrojenju proizvodnje uljno-pećne čađe ostvareno je rješavanje problema onečišćavanja zraka grada Kutine, posebno prizemnih masenih koncentracija sumporovodika. Usporedo s razvojem sustava baklji uspostavlja se i sustav kontinuiranog praćenja onečišćujućih tvari u zrak (sumporovodik i ugljikov(II) oksid) te njegovo povezivanje s Agencijom za zaštitu okoliša.

Ključne riječi: Baklja, kontinuirano praćenje, otpadni plinovi procesa, sumporovodik, uljno-pećna čađa, zaštita zraka

Uvod

Uljno-pećni proces proizvodnje čađe trenutačno predstavlja najekonomičniji proces proizvodnje. Od ukupne svjetske proizvodnje čađe, uljno-pećnim postupkom danas se proizvodi oko 99 %. U navedenom procesu homogena smjesa tekućih alifatskih i aromatskih ugljikovodika atomizira se u vrući plamen koji nastaje oksidacijom prirodnog plina i predgrijanog zraka. Na taj način oslobađa se toplina potrebna za pirolizu uljne sirovine te otpadni procesni plinovi kao sporedni proizvodi reakcija oksidacije i pirolize. Proizvedena uljno-pećna čađa odvaja se od otpadnih procesnih plinova u specijalno dizajniranim vrećastim filtrima. Uljnopećna čađa male nasipne gustoće u daljnjem tijeku proizvodnog procesa se ugušćuje, granulira i suši, dok se otpadni procesni plinovi putem dimnjaka slobodno ispuštaju u atmosferu.¹ Postrojenje za proizvodnju uljno-pećne čađe u Kutini sastoji se od dvije proizvodne linije, ukupnog godišnjeg kapaciteta 32 000 tona. U tablici 1. prikazan je za obje proizvodne linije prosječan kvalitativno-kvantitativan sastav otpadnih procesnih plinova. Kvalitativno-kvantitativan sastav otpadnih procesnih plinova mijenja se ovisno o proizvodnom kapacitetu i proizvodnom tipu uljno-pećne čađe.

^{*} Autor za korespodenciju

Iz prikazanih podataka vidljivo je da otpadni procesni plinovi sadrže štetne komponente koje onečišćuju zrak grada Kutine. Izuzev stakleničkih plinova, otpadni procesni plinovi sadrže i sumporovodik, čije emitirane vrijednosti znatno prekoračuju granične vrijednosti emisije propisane Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku² i Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.³ Prisutnost sumporovodika u otpadnim procesnim plinovima proizlazi iz elementarnog sumpora koji se nalazi u uljnoj sirovini za proizvodnju uljno-pećne čađe. Budući da je glavni preduvjet za nastajanje čestica uljno-pećne čađe redukcijska atmosfera, elementarni sumpor iz uljne sirovine reagira s vodikom iz otpadnih procesnih plinova, pri čemu nastaje plinoviti sumporovodik. Iskustveno procesno pravilo ukazuje na to da se od ukupne količine prisutnog elementarnog sumpora u uljnoj sirovini 50 % pretvara u sumporovodik, dok preostalih 50 % ostaje u obliku elementarnog sumpora u česticama uljno-pećne čađe.4 Prisutni sumporovodik s ostalim onečišćujućim tvarima potrebno je prevesti u ekološki prihvatljiviji kvalitativno-kvantitativan sastav otpadnih procesnih plinova koji bi zadovoljio sve granične vrijednosti emisija propisane uredbama.^{2,3} Najučinkovitiji postupak postizanja ekološki prihvatljivijeg kvalitativno-kvantitativnog sastava otpadnih procesnih plinova je termalna oksidacija. Termalna oksidacija otpadnih proceśnih plinova może se postići spaljivanjem putem sustava baklji ili termalnog oksidatora rekuperativnog tipa, tzv. inceneratora.5

Sustav baklji omogućava samo ekološko rješenje problema, dok incenerator uz rješavanje ekoloških problema predstavlja i ekonomski najisplatljiviju investiciju zbog mogućnosti proizvodnje pare i električne energije.

Oba sustava, otpadne procesne plinove termički oksidiraju uz dodatak određene količine prirodnog plina kao goriva putem sljedećeg niza stehiometrijskih jednadžbi:

$$\begin{split} & \text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \Rightarrow \text{CO}_2(g) \\ & 2 \text{ H}_2(g) + \text{O}_2(g) \Rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(g) \\ & \text{CH}_4(g) + 2 \text{ O}_2(g) \Rightarrow \text{CO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g) \\ & 2 \text{ H}_2\text{S}(g) + 3 \text{ O}_2(g) \Rightarrow 2 \text{ SO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g) \end{split}$$

Budući da je incenerator zahtijevao znatno veća investicijska ulaganja, a da se problem onečišćenja zraka grada Kutine morao rješiti u što kraćem vremenskom roku, kao prijelazno rješenje odabran je sustav baklji. Prije samog postupka izvedbe sustava baklji napravljena je od strane EKONERG-a – Instituta za energetiku i zaštitu okoliša Studija utjecaja na okoliš smanjenog sadržaja za projekt Spaljivanje otpadnih plinova (baklja) u Tvornici čađe, Petrokemija, Kutina.⁶ Navedenom studijom procijenjeno je da će se postići sljedeće:

 smanjit će se ili eliminirati emisija ugljikovog(II) oksida, sumporovodika, metana i čestica čađe, a vezano s time i prizemne masene koncentracije navedenih tvari,

 novonastale emisije onečišćujućih tvari sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida neće pogoršati i promijeniti kategoriju kvalitete zraka na području grada Kutine

Uvjeti će se ispuniti samo ukoliko se ugradi sustav baklji s minimalnom učinkovitošću sagorijevanja od 99 % za sumporovodik, ugljikov(II) oksid i ostale ugljikovodike te ako se upotrebljava uljna sirovina za proizvodnju uljno-pećne

T a b l i c a 1 – Prosječan kvalitativno-kvantitativan sastav otpadnih procesnih plinova na proizvodnim linijama 48100 i 48200 T a b l e 1 – Average qualitative/quantitative composition of tail gases on production lines 48100 and 48200

karakteristika Physical/chemical characteristic Jedinica Unit Linija 48100 Line 48100 Linija 48200 Line 48200 Q(CO ₂) m³ h-1 750 do 2850 290 do 1460 290 to 1460 q(CO ₂) kg h-1 1473 do 5599 570 do 2868 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 do 2150 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 to 2150 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 to 2150 Q(CO) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(CA) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(H ₂) m³ h-1 178 do 324 85 to 187 Q(H ₄) m³ h-1 12700 do 16000 5400 do 8550 q(CA) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(CA) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(CA) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(Qo ₂) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 850 q(Qo ₂) m³ h-1 50 do 80 70 do 140 for 800 ro to 140	Fizičko-kemijska			
Physical/chemical characteristic Unit (CO2) Line 48100 Line 48200 Q(CO2) m³ h-1 750 do 2850 290 do 1460 q(CO2) kg h-1 1473 do 5599 570 do 2868 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 do 2150 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 to 2150 Q(CO) m³ h-1 2562 do 4062 1112 do 2687 20(L12) m³ h-1 1980 do 3600 950 do 2100 q(CA) kg h-1 178 do 324 85 do 187 Q(H2) m³ h-1 60 do 100 70 do 1880 Q(CH4,) m³ h-1 12700 do 16000 5400 do 8550 q(CA) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(N2) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(N2) m³ h-1 550 do 80 70 do 1400 GO(2) m³ h-1 12700 do 16400 6300 do 8800 q(N2) m³ h-1 13000 do 16400 6300 do 8800 q(Q2) m³ h-1 13000 do 16400 6300 do 8800	karakteristika	Jedinica	Linija 48100	Linija 48200
characteristic m³ h-1 750 do 2850 290 do 1460 Q(CO ₂) m³ h-1 750 to 2850 290 to 1460 q(CO ₂) kg h-1 1473 do 5599 570 to 2868 Q(CO) m³ h-1 2050 to 3250 890 to 2150 Q(CO) m³ h-1 2562 do 4062 1112 to 2687 Q(LQ) m³ h-1 2562 to 4062 1112 to 2687 26(L) 90 to 1460 950 to 2100 q(H ₂) m³ h-1 1980 to 3600 950 to 2100 q(H ₂) m³ h-1 60 do 100 70 do 180 q(CH ₄) kg h-1 178 to 324 85 to 187 q(CH ₄) m³ h-1 60 do 100 70 do 180 q(CA) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(N ₂) m³ h-1 12700 do 16000 5400 to 8550 q(N ₂) m³ h-1 550 do 80 70 do 140 for 570 to 1886 do 2014 6750 to q(Q ₂) m³ h-1 50 do 80 70 do 140 q(O ₂) m³ h-1 1045 do 131	Physical/chemical	Unit	Line 48100	Line 48200
Q(CO2) m³ h-1 750 do 2850 290 do 1460 750 to 2850 290 to 1460 750 to 2850 290 to 1460 q(CO2) kg h-1 1473 do 5599 570 do 2868 Q(CO) m³ h-1 2050 do 3250 890 to 2150 q(CO) kg h-1 2562 do 4062 1112 do 2687 20(H2) m³ h-1 1980 do 3600 950 do 2100 q(H2) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(H2) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(H2) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(H2) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(CH4) m³ h-1 1980 do 3600 950 to 2100 q(K2) kg h-1 178 to 324 85 to 187 Q(N2) m³ h-1 12700 to 16000 5400 to 8550 q(N2) kg h-1 13886 to 20014 6750 to 10687 750 to 1300 50 to 80 70 to 140 q(Q2) m³ h-1 13000 do 16400 6300 to 8800	characteristic			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$Q(CO_2)$	$m^{3} h^{-1}$	750 do 2850	290 do 1460
q(CO ₂) kg h ⁻¹ 1473 do 5599 570 do 2868 1473 to 5599 570 to 2868 890 do 2150 2050 to 3250 Q(CO) m ³ h ⁻¹ 2050 do 3250 890 do 2150 890 to 2150 q(CO) kg h ⁻¹ 2562 to 4062 1112 to 2687 2562 to 4062 Q(H ₂) m ³ h ⁻¹ 1980 do 3600 950 do 2100 950 to 2100 q(H ₂) kg h ⁻¹ 178 do 324 85 do 187 85 do 187 Q(CH ₄) kg h ⁻¹ 178 do 324 85 do 187 T78 to 324 85 to 187 70 do 2888 q(CH ₄) kg h ⁻¹ 43 do 71 50 to 128 Q(CH ₄) kg h ⁻¹ 12700 do 16000 5400 do 8550 q(CA ₂) m ³ h ⁻¹ 12700 do 16000 5400 to 8550 q(N ₂) kg h ⁻¹ 15886 do 20014 6750 do 6750 to 10687 q(O ₂) m ³ h ⁻¹ 50 do 80 70 to 140 g(O ₂) kg h ⁻¹ 13000 do 16400 6300 to 8800 q(Q ₂) m ³ h ⁻¹ 100 do 130 10 do 20 q(H ₂ O) m ³ h ⁻¹ 13000 do 16400 6300 to 8800			750 to 2850	290 to 1460
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$q(CO_2)$	kg h⁻¹	1473 do 5599	570 do 2868
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			1473 to 5599	570 to 2868
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Q(CO)	$m^3 h^{-1}$	2050 do 3250	890 do 2150
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	(22)		2050 to 3250	890 to 2150
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	q(CO)	kg h-1	2562 do 4062	1112 do 2687
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		21.1	2562 to 4062	1112 to 268/
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Q(H ₂)	m³ h⁻i	1980 do 3600	950 do 2100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	(11)		1980 to 3600	950 to 2100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	q(H ₂)	kg h-i	1/8 do 324	85 do 18/
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			1/8 to 324	85 to 18/
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Q(CH_4)$	$m_2 n_{-1}$	60 do 100	70 do 180
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		ka b-1	42 do 71	70 to 100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$q(CH_4)$	kg n⁻'	43 00 / 1 42 to 71	50 d0 128
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$O(N_{\rm I})$	$m^{3} h^{-1}$	43 10 / T	50 to 120
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Q(\mathbf{n}_2)$	111º 11 ·	12700 to 16000	5400 to 8550
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\alpha(N_{\perp})$	ka h-1	15886 do 20014	6750 do
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	((1 ²)	Kg II '	15886 to 20014	10687
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			15000 to 20014	6750 to
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				10687
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Q(O_2)$	m ³ h ⁻¹	50 do 80	70 do 140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2		50 to 80	70 to 140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$q(O_2)$	kg h⁻¹	71 do 114	100 do 200
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-		71 to 114	100 to 200
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Q(H_2O)$	$m^3 h^{-1}$	13000 do 16400	6300 do 8800
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			13000 to 16400	6300 to 8800
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$m(H_2O)$	kgh⁻¹	10455 do 13190	5062 do 7070
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			10455 to 13190	5062 to 7070
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$Q(H_2S)$	m³ h⁻¹	15 do 30	10 do 20
$q(H_2S)$ kg h ⁻¹ 23 do 46 15 do 30 23 to 46 15 to 30 $q(prašina čađe)$ mg m ⁻³ max. 50 max. 50 $p(carbon black dust)$ m3 h ⁻¹ 30605 do 42310 13980 do $Q(ukupni protok otpadnih procesnih plinova)$ m3 h ⁻¹ 30605 to 42310 13980 to $Q(total flow volume of tail gases) 30605 to 42310 13980 to 23400 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases) 220 to 240 220 do 240 220 to 240 p(tial gases) 220 to 240 220 to 240 230 p(tail gases) 220 to 240 220 to 240 230 $			15 to 30	10 to 20
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$q(H_2S)$	kg h⁻¹	23 do 46	15 do 30
$y(\text{prašina čađe})$ mg m ⁻³ max. 50 max. 50 $y(\text{carbon black dust})$ max. 50 max. 50 max. 50 $Q(\text{ukupni protok})$ m ³ h ⁻¹ 30605 do 42310 13980 do $Q(\text{ukupni protok})$ m ³ h ⁻¹ 30605 do 42310 13980 do $Q(\text{total flow volume})$ 30605 to 42310 13980 to 23400 $Q(\text{total flow volume})$ 30605 to 42310 13980 to 23400 $p(\text{total gases})$ 23400 23400 2040 $p(\text{total gases})_{\text{aps.}}$ 1018 do 1033 1018 do 1033 1018 do 1033 $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ 1018 to 1033 1018 to 1033 1018 to 1033 $t(\text{totpadnih procesnih})$ °C 220 do 240 220 do 240 $p \text{inova})$ 220 to 240 220 to 240 220 to 240 $p \text{totagans})$ 220 to 240 220 to 240 200 do 2300 $p(\text{tail gases})$ 220 to 240 220 to 240 230 do 2300 $p(\text{totagans})$ 1500 do 1900 1600 do 2300 1600 do 2300			23 to 46	15 to 30
$(carbon black dust)$ max. 50 max. 50 $Q(ukupni protok otpadnih procesnih plinova) m³ h-1 30605 do 42310 13980 do 23400 Q(total flow volume of tail gases) 30605 to 42310 13980 to 23400 p(otpadnih procesnih procesnih plinova)_{aps.} 1018 do 1033 1018 do 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih procesnih plinova)_{aps.} 220 do 240 220 do 240 p(tail gases)_{aps.} 220 do 240 220 do 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 do 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) = 0 220 to 240 220 to 240 $	γ(prašina čađe)	mg m⁻³	max. 50	max. 50
Q(ukupni protok $m^3 h^{-1}$ 30605 do 42310 13980 do otpadnih procesnih 23400 Q(total flow volume 30605 to 42310 13980 to of tail gases) 23400 $p(otpadnih procesnih mbar 1018 do 1033 1018 do 1033 p(otpadnih procesnih mbar 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih) °C 220 do 240 220 do 240 p(tail gases) 220 to 240 220 to 240 220 to 240 p(tial gases) 220 to 240 220 to 240 230 p(tail gases) 220 to 240 220 to 240 220 to 240 p(tail gases) 220 to 240 220 to 240 230 $	γ(carbon black dust)		max. 50	max. 50
bipatinin processining 23400 plinova) 20(total flow volume 30605 to 42310 13980 to of tail gases) 23400 $p(otpadnih procesnih mbar 1018 do 1033 1018 do 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases)_{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih °C 220 do 240 220 do 240 p(tail gases) 220 to 240 220 to 240 $	Q(ukupni protok	m³ h⁻¹	30605 do 42310	13980 do
Q(total flow volume $30605 \text{ to } 42310$ $13980 \text{ to } 23400$ $p(\text{otpadnih procesnih mbar})$ $1018 \text{ do } 1033$ $1018 \text{ do } 1033$ $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ $1018 \text{ to } 1033$ $1018 \text{ to } 1033$ $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ $1018 \text{ to } 1033$ $1018 \text{ to } 1033$ $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ $1018 \text{ to } 1033$ $1018 \text{ to } 1033$ $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ $1018 \text{ to } 1033$ $1018 \text{ to } 1033$ $p(\text{tail gases})_{\text{aps.}}$ $220 \text{ do } 240$ $220 \text{ do } 240$ $p(\text{tail gases})$ $220 \text{ to } 240$ $220 \text{ to } 240$ $p(\text{tail gases})$ $220 \text{ to } 240$ $220 \text{ to } 240$ $p(\text{tail gases})$ $220 \text{ to } 240$ $220 \text{ to } 240$ $p(\text{tail gases})$ $220 \text{ to } 240$ $220 \text{ to } 240$ $p(\text{tail gases})$ $220 \text{ to } 240$ $220 \text{ to } 2300$ $p(\text{tail gases})$ $k \text{ m}^{-3}$ $1500 \text{ do } 1900$ $1600 \text{ do } 2300$	olpaunin procesnin plinova)			23400
of tail gases) 23400 p(otpadnih procesnih mbar 1018 do 1033 1018 do 1033 plinova) _{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 p(tail gases) _{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih °C 220 do 240 220 do 240 plinova) 220 to 240 220 to 240 t(ail gases) 220 to 240 220 to 240 Donja kalorična kJ m ⁻³ 1500 do 1900 1600 do 2300	Q(total flow volume		30605 to 42310	13980 to
p(otpadnih procesnih mbar plinova) _{aps.} 1018 do 1033 1018 to 1033 1033 1018 to 1033	of tail gases)			23400
plinova) _{aps.} p(tail gases) _{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih °C 220 do 240 220 do 240 plinova) t(tail gases) 220 to 240 220 to 240 Donja kalorična kJ m ⁻³ 1500 do 1900 1600 do 2300	p(otpadnih procesnih	mbar	1018 do 1033	1018 do 1033
p(tail gases) _{aps.} 1018 to 1033 1018 to 1033 t(otpadnih procesnih °C 220 do 240 220 do 240 plinova) t(tail gases) 220 to 240 220 to 240 Donja kalorična kJ m ⁻³ 1500 do 1900 1600 do 2300	plinova) _{aps.}			
t(otpadnih procesnih °C 220 do 240 220 do 240 plinova) t(tail gases) 220 to 240 220 to 240 Donja kalorična kJ m ⁻³ 1500 do 1900 1600 do 2300	p(tail gases) _{aps.}		1018 to 1033	1018 to 1033
pinova) t(tail gases)	t(otpadnih procesnih	°C	220 do 240	220 do 240
Donja kalorična kJ m ⁻³ 1500 do 1900 1600 do 2300	plinova) t(tail gasos)		220 ± 240	220 ± 240
Donja kalonena – Kjini * 1500 do 1900 1600 do 2300	niali gases) Donia kalorična	1/1 m-3	220 10 240	220 to 240
vrijednost otpadnih	vrijednost otnadnih	кј m-,	1500 00 1900	1000 00 2300
procesnih plinova	procesnih plinova			
Low caloric value 1500 to 1900 1600 to 2300	Low caloric value		1500 to 1900	1600 to 2300
of tail gases	of tail gases			

čađe s masenim sadržajem elementarnog sumpora nižim od 2 %.

Pozitivni rezultati studije omogućili su početak rada na projektiranju sustava baklji koji će zadovoljiti sve propisane zahtjeve iz iste. Uz navedeni sustav baklji istodobno se razvijao i automatski sustav kontinuiranog praćenja emisije u atmosferu te njegovo povezivanje s Agencijom za zaštitu okoliša.

Eksperimentalni dio

Prema smjernicama iz standarada API RP5207 i API RP5218 za postizanje djelotvornosti sagorijevanja od minimalno 99 %, potrebno je osigurati da goriva smjesa posjeduje minimalnu donju kaloričnu vrijednost od 7500 kJ m-3. Kako je navedeno u tablici 1. otpadni procesni plinovi posjeduju vrlo malu donju kaloričnu vrijednost, koja se nalazi u području od 1500 do 2300 kJ m⁻³. Da bi se ispunile preporuke API standarada, smjesi otpadnih procesnih plinova bilo je potrebno dodati prirodni plin u količini od 3250 do 7000 m³ h⁻¹, ovisno o proizvodnoj liniji, odnosno proizvodnom tipu uljno-pećne čađe. Navedena količina prirodnog plina bila je apsolutno neprihvatljiva, budući da postrojenje za proizvodnju uljno-pećne čađe u punom proizvodnom kapacitetu troši úkupnu količinu od 2500 m3 h-1 prirodnog plina. Zbog toga je bilo potrebno pronaći prihvatljivo tehnološko-tehničko rješenje konstrukcije sustava baklji, kako bi se zadovoljila minimalna učinkovitost sagorijevanja od 99 % za sumporovodik, ugljikov(II) oksid i ugljikovodike uz minimalnu potrošnju prirodnog plina kod svih proizvodnih kapaciteta i tipova ulino-pećne čađe.

U suradnji s talijanskom tvrtkom "Thermoengineering" S. a. s. konstruirana je specijalna izvedba sustava baklji koja će osigurati minimalnu učinkovitost sagorijevanja od 99 % za sumporovodik, ugljikov(II) oksid i ugljikovodike uz zadovoljavanje sljedećih uvjeta:

proizvodnu iskoristivost sustava baklje kod maksimalnog volumnog protoka otpadnih procesnih plinova,

 stabilnost plamena i pilot plamenika u području od minimalnih do maksimalnih volumnih protoka otpadnih procesnih plinova,

 maksimalni dopušteni stupanj gustoće toplinskog toka za osoblje i opremu sukladno API standardima na elevacijama 0,0 m – zemlja, 10,9 m – položaj kontrolne ploče, 13,9 m – položaj podesta za provjeru procesne opreme vrećastih filtara i 19,5 m – položaj podesta za provjeru opreme kontinuiranog monitoringa,

 maksimalni dopušteni intenzitet buke od 85 dB na elevacijama 0,0 m – zemlja, 10,9 m – položaj kontrolne ploče, 13,9 m – položaj podesta za provjeru procesne opreme vrećastih filtara i 19,5 m – položaj podesta za provjeru opreme kontinuiranog praćenja (monitoringa),

– potrošnju prirodnog plina potrebnog za osiguranje minimalne učinkovitosti sagorijevanja od 99 % za sumporovodik, ugljikov(II) oksid i ugljikovodike u količini od 1,5 m³ h⁻¹ po pilot plameniku te 74 m³ h⁻¹ na proizvodnoj liniji 48100, odnosno 50 m³ h⁻¹ na proizvodnoj liniji 48200 za podržavanje gorenja,

maksimalni pad tlaka od 2 mbar,

bezdimnost izgaranja,

Та	b l	i	с а	2	—	Tehnološko-tehničke karakteristike susta	va	bak	lji
						BR48101 i BR48201			

Fable 2	– Technica	characteristics	of flare systems
	BR48101	and BR48201	

Bitto to t alla Bit			
Tehnološko-tehnička karakteristika Technical charactorictic	Jedinica Unit	BR48101	BR48201
Maksimalni maseni protok otpadnih procesnih plinova Maximum mass flow of tail gases	kg h⁻¹	42300	26265
Maksimalna izlazna temperatura otpadnih procesnih plinova Maximum outlet temperature of tail gases	°C	260	260
Maksimalna temperatura plamena Maximum flame temperature	°C	834	812
Prosječna molarna masa otpadnih procesnih plinova Average molar weight of tail gases	g mol-1	22,135	22,800
c_p/c_V	_	1,23	1,23
Donja kalorična vrijednost sagorjevnih plinova Low caloric value of combustible gases	kJ m⁻³	2200	2900
Izlazna brzina otpadnih procesnih plinova kod maksimalnog volumnog protoka Outlet velocity of tail gases at maximum volume flow	m s ^{−1}	13,8	8,3
Pad tlaka kod maksimalnog volumnog protoka otpadnih procesnih plinova Pressure drop of tail gases at maximum volume flow	mbar	0,5	0,2
Učinkovitost sagorijevanja za sumporovodik, ugljikov(II) oksid i ugljikovodike Efficiency of combustion for hydrogen sulfide, carbon(II) oxide and other hydrocarbons	%	≥99	≥99
Promjer baklje Diametar of flare	mm	1500	1500
Ukupna masa baklje Total weight of flare	kg	9505	9505
Ukupna visina baklje Total mass of flare	m	6,5	6,5
Potrošnja prirodnog plina po pilot plameniku Natural gas consumption by each pilot	m ³ h ⁻¹	1,5	1,5
Potrošnja prirodnog plina za podržavanje gorenja Natural gas consumption for support of combustion	m³ h−1	74	50
Potrošnja električne snage Electrical power consumption	W	350	350

 maksimalnu masenu koncentraciju emisije za dušikov(IV) oksid od 100 mg m⁻³,

 maksimalne prizemne masene koncentracije za sumporovodik i ugljikov(II) oksid propisane Zakonom o zaštiti zraka⁸ i Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku.²

Rezultati projektiranja i ugradnje sustava baklji te sustava za kontinuirano praćenje emisije u atmosferu

Kako bi se ispunili svi navedeni uvjeti konstruirana je baklja s četiri pilot-plamenika za očuvanje stabilnosti plamena uz postizanje vrlo male izlazne brzine otpadnih procesnih plinova te sagorjevnom komorom obzidanom vatrostalnim materijalom sa 40 % Al₂O₃. Usporavanje izlazne brzine otpadnih procesnih plinova postignuto je specijalnom izvedbom prstena za održavanje stabilnosti plamena, koji osigurava vrlo stabilan plamen čak i kod izlazne brzine otpadnih procesnih plinova do 295 m s⁻¹ uz brzinu vjetra od čak 10 m s⁻¹. U tablici 2. prikazane su tehnološko-tehničke karakteristike oba instalirana sustava baklji BR48101 i BR48201.

Sustav baklji opremljen je lokalnom kontrolnom pločom smještenom na elevaciji 10,9 m kojom se nadzire ispravan rad baklje. Lokalna kontrolna ploča opremljena je lokalnim indikatorima statusa rada pojedinog pilot plamenika, tipkalima za puštanje u rad i izazivanje visoko energetske iskre za potpalu svakog pojedinog pilot plamenika, lokalnim indikatorima tlaka prirodnog plina i elektromagnetskim ventilom spojenim na zajednički blokadni sustav kojim se osigurava siguran rad baklje.

Na slici 1. shematski je prikazan konstrukcijski izgled instaliranih sustava baklji BR48101 i BR48201.

Kako bi se potvrdile tehnološko-tehničke karakteristike projektirane baklje, provjeravani su svi izračunati podaci koji su bili relevantni za ispravan rad baklje. Provjeravani su podaci gustoće toplinskog toka i intenziteta buke te prizemne masene koncentracije sumporovodika, ugljikovog(II) oksida, sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida. Uz navedene parametre vizualno je provjeren izgled i dimenzija plamena, bezdimnost sagorijevanja, maksimalni pad tlaka



S I i k a 1 – Shematski prikaz sustava baklji BR48101 i BR48201. (a) Nacrt sustava baklje sa glavnim sastavnim dijelovima, (b) tlocrt sustava baklje sa glavnim sastavnim dijelovima

Fig. 1 – Shematic of flare system BR48101 and BR48201. (a) and (b) plan of flare system with the main parts

kroz sustav baklje, potrošnja prirodnog plina i električne energije.

Mjerenja gustoće toplinskog toka provedena su u suradnji sa tvrtkom METROALFA i Fakultetom strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. U tablici 3. prikazane su izračunate i izmjerene vrijednosti gustoće toplinskog toka na elevacijama 0,0 m – zemlja, 10,9 m – položaj kontrolne ploče, 13,9 m – položaj podesta za provjeru procesne opreme vrećastih filtera i 19,5 m – položaj podesta za provjeru opreme kontinuiranog monitoringa za baklju BR48101, dok su u tablici 4. prikazane identične vrijednosti za baklju BR48201. Gustoće toplinskog toka mjerene su termografskom kamerom FLIR SC2000 i prijemnikom IC zračenja sa termoparom Ni–Cr–Ni uz temperaturu okoline od 17,5 do 18,8 °C i brzinu vjetra od 0,8 do 2,5 m s⁻¹.

T a b l i c a 3 – Geometrija plamena s gustoćama toplinskog toka na elevacijama 0,0 m – zemlja, 10,9 m – položaj kontrolne ploče, 13,9 m – položaj podesta za provjeru procesne opreme vrećastih filtera i 19,5 m – položaj podesta za provjeru opreme kontinuiranog monitoringa za baklju BR48101

T a b l e 3 - Flame geometry with the intensity of thermal radiation at elevations 0.0 m - ground, 10.9 m - position of control panel, 13.9 - position of the platform for process equipment of filter house and 19.5 m - position of the platform for process equipment of continuous monitoring for the flare system BR48101

Udaljenost od centra baklje Distance from centre of the flare	Elevacija 0,0 m Elevation 0.0 m		Elevacija 10,9 m Elevation 10.9 m		Elevacija 13,9 m Elevation 13.9 m		Elevacija 19,5 m Elevation 19.5 m	
m	$\psi_{\rm rač.}/{\rm W~m^{-2}}$	$\psi_{\rm mjer.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$	$\psi_{\rm rač.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$	$\psi_{\rm rač.}$ /W m ⁻²	$\psi_{\rm mjer.}$ /W m ⁻²	$\psi_{\rm rač.}/{\rm W}~{\rm m}^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}$ /W m $^{-2}$
0	627	532	1465	1245	2004	1750	4274	3633
10	593	503	1293	1183	1696	1452	3081	2618
20	476	406	842	715	996	856	1353	1150
30	352	302	519	450	574	504	677	610
40	256	206	335	275	357	307	394	345
50	189	109	229	199	239	175	255	213
60	143	103	164	145	170	145	178	158
70	111	81	123	113	126	99	130	115
80	88	78	95	85	97	88	100	88
90	71	61	76	66	77	65	79	71
100	59	49	62	52	63	52	64	54
110	49	40	51	41	52	45	53	46
120	42	37	43	36	44	38	44	39
130	36	32	37	34	37	31	38	33
140	31	28	32	27	32	27	32	27
150	27	24	28	25	28	23	28	24
160	24	21	24	19	25	21	25	21
170	21	19	22	18	22	19	22	19
180	19	18	19	17	19	18	19	18
190	17	16	17	16	17	17	17	16
200	15	14	16	15	16	15	16	15
				L / m				L _{rač.} L _{mjer} 11,9 11,00
			Ľ	<i>D_x</i> / m				D _{xrač.} L _{xmjer} 2,2 2,0
			Ľ	D _y / m				D _{yrač.} L _{ymjer} 5,32 5,0

T a b l i c a 4 – Geometrija plamena s gustoćama toplinskog toka na elevacijama 0,0 m – zemlja, 10,9 m – položaj kontrolne ploče, 13,9 m – položaj podesta za provjeru procesne opreme vrećastih filtra i 19,5 m – položaj podesta za provjeru opreme kontinuiranog monitoringa za baklju BR48201

T a b l e 4 - Flame geometry with the intensity of thermal radiation at elevations 0.0 m – ground, 10.9 m – position of the control panel, 13.9 – position of the platform for the process equipment of filter house and 19.5 m – position of the platform for the process equipment of the continous monitoring for the flare system BR48201

Udaljenost od centra baklje Distance from centre of the flare	Elevacija 0,0 m Elevation 0.0 m		Elevacija 10,9 m Elevation 10.9 m		Elevacija 13,9 m Elevation 13.9 m		Elevacija 19,5 m Elevation 19.5 m	
m	$\psi_{ m ra\check{c}.}/ m W~m^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$	$\psi_{ m ra\check{c}.}/ m W~m^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$	$\psi_{ m ra\check{c}.}/ m W~m^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}$ /W m $^{-2}$	$\psi_{ m rač.}/ m W~m^{-2}$	$\psi_{\rm mjer.}/{ m W}~{ m m}^{-2}$
0	515	432	1224	1040	1688	1434	3700	3145
10	483	411	1057	898	1386	1178	2505	2129
20	384	333	676	574	797	677	1072	911
30	282	245	414	352	456	388	535	422
40	205	187	266	226	283	240	311	272
50	151	135	182	156	189	160	202	175
60	114	98	131	112	135	111	141	115
70	88	80	98	89	100	90	103	92
80	70	61	76	67	77	72	79	70
90	57	51	60	52	61	54	63	54
100	47	42	49	43	50	44	51	46
110	39	32	41	34	41	37	42	36
120	33	29	34	28	35	31	35	31
130	28	24	29	23	30	26	30	24
140	25	22	25	22	26	23	26	22
150	22	20	22	20	22	19	22	20
160	19	18	19	18	20	18	20	19
170	17	16	17	16	17	16	17	18
180	15	14	15	14	15	14	16	17
190	14	13	14	13	14	13	14	15
200	12	10	12	10	12	11	13	14
				<i>L</i> / m				L _{rač.} L _{mjer} 10,77 10,00
			L	D _x /m				D _{xrač.} L _{xmjer} 1,81 1,50
			Ľ	D _y /m				D _{yrač.} L _{ymjer} 4,92 4,50

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da su sve izmjerene vrijednost na oba instalirana sustava baklji manje u prosjeku od 10 do 15 % od izračunatih vrijednosti. Isto tako vidljivo je da oba instalirana sustava baklji ispunjavaju uvjete propisane API-standardima^{7, 8} što se tiče maksimalno dopuštene gustoće toplinskog toka za osoblje i procesnu opremu. Maksimalno dopuštena gustoća toplinskog toka za osoblje bez zaštite iznosi 4722 W h⁻¹ m⁻², dok za procesnu opremu bez zaštite iznosi 9444 W h⁻¹ m⁻².¹⁰

Bezdimnost izgaranja oba sustava baklji utvrđena je vizualnom kontrolom plamena. Dimenzija plamena procijenjena je na temelju fotografija snimljenih tijekom mjerenja, pri čemu je vidljivo izvrsno slaganje s izračunatim vrijednostima, prikazanim u tablici 4.

Na slici 2. prikazana su dva različita termograma rada baklji, gdje je prikazan izgled i geometrija plamena tijekom rada sustava baklji za vrijeme dnevnog svjetla. Tijekom dana plamen je nevidljiv, dok je za vrijeme noćnog rada plamen svjetloplavičaste boje od prisutnog vodika u otpadnim plinovima procesa. Izračunate vrijednosti temperature plamena od 834 °C, odnosno 812 °C, također su u izvanrednom slaganju s izmjerenim srednjim temperaturama plamena, koje se nalaze u području od 650 do 700 °C.





Slik a 2 – Dva različita termograma snimljena termografskom kamerom FLIR SC2000 uz temperaturu okoline od 17,5 do 18,8 °C i brzinu vjetra od 0,8 do 2,5 m s⁻¹

F i g. 2 – Two different thermographs scanned with thermocamera FLIR SC2000 at ambient temperature of 17.5 to 18.8 °C and wind velocity of 0.8 to 2.5 m s^{-1}

Intenzitet emitirane buke u okoliš mjeren je uređajem ISOTECH SLA 1358 – SOUND ANALYSER. Mjerenja je provela Služba zaštite na radu, Petrokemije d.d. U tablici 5. prikazani su izračunati i izmjereni podaci intenziteta emitirane buke u okoliš na elevacijama 0,0 m – zemlja i 10,9 m – položaj kontrolne ploče za baklju BR48101, dok su u tablici 6. prikazani identični podaci za baklju BR48201. Iz prikazanih podataka vidljivo je izvrsno slaganje izračunatih podataka s izmjerenim vrijednostima. Izmjerene vrijednosti bile bi i nešto niže da su se mjerili intenziteti buke u okoliš samo kod rada baklje bez utjecaja druge procesne opreme. Uzimajući u obzir i doprinos druge procesne opreme sustav baklji apsolutno zadovoljava maksimalni propisani intenzitet buke od 85 dB¹¹.

Budući da tehnički ne postoji mogućnost mjerenja emitiranih masenih koncentracija sumporovodika, ugljikovog(II) oksida, dušikovog(IV) oksida i ugljikovodika u plamenu, efikasnost sagorijevanja otpadnih procesnih plinova na sustavu baklje neposredno je provjeravana mjerenjem prizemnih masenih koncentracija navedenih onečišćivala. Mjerenja prizemnih masenih koncentracija onečišćivala provela je tvrtka ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o. Za vrijeme automatskog kontinuiranog mjerenja

T a b l i c a 5 – Intenziteti emitirane buke u okoliš na elevacijama 0,0 m – zemlja i 10,9 m – položaj kontrolne ploče BR48101 T a b l e 5 – Sound pressure level at the elevations 0.0 m – ground and 10.9 m – position of the control panel for the flare system BR48101

Udaljenost od centra baklje Distance from centre of the flare	Elevacija 0,0 m Elevation 0.0 m		Elevacija Elevatior	10,9 m 10.9 m	
m	$\xi_{ m rač.}/ m dB$	$\xi_{\rm mjer.}/{ m dB}$	$\xi_{\rm rač.}/{\rm dB}$	$\xi_{\rm mjer.}/{ m dB}$	
0	76,28	77,30	81,06	80,50	
10	75,67	76,60	79,46	80,00	
20	74,22	75,20	76,60	78,50	
30	72,53	73,00	74,01	77,20	
40	70,89	71,00	71,87	72,00	
50	69,40	70,30	70,08	71,50	
60	68,06	69,60	68,56	69,50	
70	66,86	67,60	67,24	68,30	
80	65,77	66,80	66,07	67,10	
90	64,79	65,70	65,03	66,00	
100	63,89	63,40	64,09	65,80	
110	63,06	64,10	63,23	64,10	
120	62,30	63,40	62,44	63,40	
130	61,59	62,80	61,71	62,80	
140	60,92	61,80	61,02	62,00	
150	60,29	61,40	60,38	61,40	
160	59,70	60,80	59,78	60,00	
170	59,14	60,20	59,21	59,50	
180	58,61	59,70	58,68	59,80	
190	58,11	59,20	58,16	59,20	
200	57,62	58,20	57,68	58,70	

system BR482101

T a b l i c a 6 – Intenziteti emitirane buke u okoliš na elevacijama 0,0 m – zemlja i 10,9 m – položaj kontrolne ploče BR48201 T a b l e 6 – Sound pressure level at the elevations 0.0 m – ground and 10.9 m – position of the control panel for the flare

	-			
Udaljenost od centra baklje Distance from centre of the flare	Elevacija 0,0 m Elevation 0.0 m		Elevacija Elevatioi	a 10,9 m n 10.9 m
m	$\xi_{\rm rač.}/{\rm dB}$	$\xi_{\rm mjer.}/{\rm dB}$	$\xi_{\rm rač.}/{\rm dB}$	$\xi_{\rm mjer.}/{ m dB}$
0	75,40	77,30	80,18	81,20
10	74,79	75,80	78,58	79,60
20	73,34	74,40	75,72	76,80
30	71,65	72,80	73,13	74,50
40	70,01	71,50	70,99	72,00
50	68,52	69,80	69,20	70,80
60	67,18	68,20	67,68	69,20
70	65,98	66,80	66,36	68,80
80	64,89	65,70	65,19	67,50
90	63,91	64,70	64,15	66,80
100	63,01	63,50	63,21	64,20
110	62,19	62,80	62,35	63,50
120	61,42	62,00	61,56	62,80
130	60,71	61,50	60,83	62,00
140	60,04	60,80	60,14	61,00
150	59,41	60,00	59,50	60,80
160	58,82	59,90	58,90	59,00
170	58,26	58,60	58,33	58,80
180	57,73	58,20	57,80	58,00
190	57,23	58,00	57,29	57,50
200	56,74	57,00	56,80	57,00

ujedno su se pratile i prizemne masene koncentracije onečišćivala na Državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka – Mjerna postaja "Kutina" pod nadležnosti MZOPUG RH. Prizemne masene koncentracije ugljikovog(II) oksida kontinuirano mjerene su na Oknu C pod nadležnosti Petrokemije d. d. i na Državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka - Mjerna postaja "Kutina" pod nadležnosti MZOPUG RH. Sva mjerenja provedena su prema Pravilniku o praćenju kakvoće zraka¹² i Zakonu o zaštiti zraka⁹ te propisanim metodama za mjerenje sumporovodika,¹³ sumporovog(IV) oksida,14 dušikovog(IV) oksida15 i ugljikovog(II) oksida.16 Mjerenja prizemnih masenih koncentracija onečišćivaća napravljena su u razdoblju od 22. travnja do 25. travnja 2008. Lokacija mjerenja prikazana je na slici 3, gdje je vidljiv položaj baklji u odnosu na postavljene uređaje za kontinuirano mjerenje.

U tablici 7. prikazane su statistički obrađene izmjerene vrijednosti prizemnih masenih koncentracija sumporovodika, sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida od strane tvrtke ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o.

Iz prikazanih izmjerenih statističkih podataka prizemnih masenih koncentracija svih onečišćujućih tvari vidljivo je da nisu prekoračene granične niti tolerantne vrijednosti koje su propisane Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku.²

Na slikama 4., 5. i 6. prikazane su usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija sumporovodika, sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida između Mjerne postaje "Kutina" i ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o. za čitavo razdoblje mjerenja. Na slici 7. prikazane su usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija ugljikovog(II) oksida između Mjerne postaje "Kutina" i uređaja instaliranog na oknu C pod nadležnosti Petrokemije d. d.

T a b l i c a 7 – Statistički obrađene izmjerene vrijednosti prizemnih masenih koncentracija sumporovodika, sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida od strane ANT-a, Laboratorija za analitiku i toksikologiju d. o. o.

T a b l e 7 – Statistical data of ground mass concentrations of hydrogen sulfide, sulfur(IV) oxide and nitrogen(IV) oxide by the ANT Laboratory for analytics and toxicology d. o. o.

$\gamma(H_2S) / \mu g m^{-3}$			$\gamma(SO_2) / \mu g m^{-3}$			$\gamma(NO_2) / \mu g m^{-3}$					
lzmjerene Measuren	vrijednosti nent data	sti Uredba NN133/05 a Prescript NN133/05		Izmjerene vrijednosti Measurement data		Uredba NN133/05 Prescript NN133/05		Izmjerene vrijednosti Measurement data		Uredba NN133/05 Prescript NN133/05	
γ(24h)	0,30	GV LV	5	γ(24h)	2,60	GV LV	125	γ(24h)	16,90	GV LV	80
$\gamma_{max}(24h)$	0,40	GV _{godišnji} LV _{yearly}	2	$\gamma_{max}(24h)$	3,70	GV _{godišnji} LV _{yearly}	50	$\gamma_{max}(24h)$	25,10	GV _{godišnji} LV _{yearly}	40
$\gamma_{50}(24h)$	0,30			$\gamma_{50}(24h)$	2,60			$\gamma_{50}(24h)$	19,80		
γ ₉₈ (24h)	0,40			$\gamma_{98}(24h)$	3,70			γ ₉₈ (24h)	25,00		
γ _{99,9} (24h)	0,40			γ _{99,9} (24h)	3,70			γ _{99,9} (24h)	25,10		
γ(1h)	0,40	GV	7	(1h)	3,30	GV	350	γ(1h)	22,70	GV	200
		LV				LV				LV	
$\gamma_{max}(1h)$	1,60	TV	9	$\gamma_{max}(1h)$	11,60	TV	500	$\gamma_{max}(1h)$	76,00	TV	300
$\gamma_{50}(1h)$	0,20			$\gamma_{50}(1h)$	2,60			$\gamma_{50}(1h)$	17,30		
$\gamma_{98}(1h)$	1,20			$\gamma_{98}(1\mathrm{h})$	11,40			$\gamma_{98}(1h)$	63,90		
$\gamma_{99,9}(1h)$	1,60			$\gamma_{99}(1h)$	11,60			$\gamma_{99}(1h)$	75,30		



S I i k a 3 – Lokacija instaliranih sustava baklji s obzirom na postavljene uređaje za automatsko kontinuirano mjerenje prizemnih masenih koncentracija sumporovodika, sumporovog(IV) oksida, ugljikovog(II) oksida i dušikovog (IV) oksida. Legenda: + – ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o.; ★ – Mjerna postaja "Kutina" – MZOPUG RH; ★ – postrojenje za

proizvodnju uljno-pećne čađe; ♦ – Okno C uređaj za automatsko kontinuirano mjerenje ugljikovog(II) oksida – Petrokemija d. d.

F i g. 3 – Location of the flare system in relation to the continous monitoring system of ground concentrations of hydrogen sulfide, sulfur(IV) oxide, carbon(II) oxide and nitrogen(II) oxide.

Legend: + – ANT – Laboratory for analytics and toxicology d. o. o.; + – Monitoring station "Kutina" – MZOPUG RH; * – carbon black production and flare sytem; + – Okno C device for the continous metering of carbon(II) oxide – Petrokemija d. d.



S I i k a 4 – Usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija sumporovodika između Mjerne postaje "Kutina" i ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o. za čitavo razdoblje mjerenja

F i g. 4 – Parallel measurement of average hourly ground mass concentrations of hydrogen sulfide between the Monitoring station "Kutina" and the ANT – Laboratory for analytics and toxicology d. o. o.



S I i k a 5 – Usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija sumporovog(IV) oksida između Mjerne postaje "Kutina" i ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o. za čitavo razdoblje mjerenja

F i g. 5 – Parallel measurement of average hourly ground mass concentrations for sulfur(IV) oxide between Monitoring station "Kutina" and the ANT – Laboratory for analytics and toxicology d. o. o.



S I i k a 6 – Usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija dušikovog(IV) oksida između Mjerne postaje "Kutina" i ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju d. o. o. za čitavi period mjerenja

Fig. 6 – Parallel measurement of average hourly ground mass concentrations for nitrogen(IV) oxide between the Monitoring station "Kutina" and the ANT – Laboratory for analytics and toxicology d. o. o.

Iz priloženih izmjerenih prosječnih satnih vrijednosti vidljivo je izvrsno slaganje podataka između dva međusobno nezavisna izvora mjerenja. Isto tako vidljiva je potvrda podataka tablice 7. odnosno da nije niti jedanput došlo do prekoračenja prosječnih satnih vrijednosti propisanih Uredbom o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku.²

Usporedno s razvojem sustava baklji, prema obavezama iz Studije utjecaja na okoliš smanjenog sadržaja za projekt spaljivanja otpadnih plinova (baklja) u Tvornici čađe, Petrokemija, Kutina⁶ instaliran je i sustav automatskog praćenja emisijskih masenih koncentracija sumporovog(IV) oksida i prizemnih masenih koncentracija ugljikovog(II) oksida. Zbog tehničke nemogućnosti mjerenja emisijskih masenih koncentracija sumporovog(IV) oksida u plamenu iste se mjere posredno putem emisijskih masenih koncentracija sumporovodika. Zbog toga je u svaki prijelazni komad između dimnjaka velikog vrećastog filtra i tijela baklje instaliran uređaj *in situ za* mjerenje emisijskih masenih koncen



S I i k a 7 – Usporedne izmjerene prosječne satne vrijednosti prizemnih masenih koncentracija ugljikovog(II) oksida između Mjerne postaje "Kutina" i uređaja instaliranog na oknu C pod nadležnosti Petrokemije d. d.

F i g. 7 – Parallel measurement of average hourly ground mass concentrations for carbon(II) oxide between the Monitoring station "Kutina" and the installed device on Okno C under the management of Petrokemija d. d.

tracija sumporovodika. Na oknu C u radničkom naselju Krč instaliran je uređaj za automatsko kontinuirano praćenje prizemnih masenih koncentracija ugljikovog(II) oksida, kako bi se usporedno mogle pratiti navedene vrijednosti s izmjerenim vrijednostima na Državnoj mreži za trajno praćenje kakvoće zraka – Mjerna postaja "Kutina" pod nadležnosti MZOPUG RH. Sustav automatskog kontinuiranog praćenja onečišćujućih tvari u okoliš također zadovoljava sve uvjete propisane Pravilnikom o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora¹⁷ i Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora³ te omogućava prijenos izmjerenih podataka prema Agenciji za zaštitu okoliša. Na slici 8. shematski je prikazan uspostavljeni sustav za automatsko kontinuirano praćenje emisijskih masenih koncentracija i prizemnih masenih koncentracija onečišćivaća na kojoj su vidljive sve moguće veze između mjernih uređaja i računala za obradu podataka.

Zaključak

Ugradnjom sustava baklji posebne konstrukcije za spaljivanje otpadnih plinova procesa vrlo male donje kalorične vrijednosti u industrijskom postupku proizvodnje uljno--pećne čađe postignuto je sljedeće:

 znatno smanjenje emisijskih masenih koncentracija sumporovodika i ugljikovog(II) oksida, odnosno smanjenje prizemnih masenih koncentracija navedenih onečišćivala ispod propisanih graničnih vrijednosti,



S I i k a 8 – Sustav automatskog kontinuiranog praćenja emisijskih masenih koncentracija i prizemnih masenih koncentracija onečišćivala F i g. 8 – System of automatic continuous monitoring of emission mass concentrations and ground mass concentrations of pollutants

 novonastale emisije sumporovog(IV) oksida i dušikovog(IV) oksida su neznatno povećane, što neće promijeniti kategoriju kakvoće zraka na području grada Kutine,

 proizvodna iskoristivost sustava baklje s maksimalno dopuštenim padom tlaka kroz čitavi sustav

 stabilnost plamena i pilot-plamenika s bezdimnošću izgaranja,

 maksimalno ekonomičnu potrošnju prirodnog plina i električne energije s obzirom na vrlo malu donju kaloričnu vrijednost otpadnog procesnog plina,

 siguran rad sustava baklji za procesno osoblje i procesnu opremu s obzirom na maksimalno dopuštenu gustoću toplinskog toka i intenzitet buke.

Popis oznaka i simbola List of symbols and abbreviations

AZO	– Agencija za zaštitu okoliša – Environmental Protection Agency
aps.	– apsolutno – absolute
°C	– stupanj Celsiusa – degrees Celsius
γ(24h)	 aritmetička sredina koncentracije s vremenom usrednjavanja od 24 sata, μg m⁻³ average arithmetic concentration with time samp- ling of 24 hours, μg m⁻³
$\gamma C_{max.}(24h)$	 maksimalna vrijednost koncentracije s vremenom usrednjavanja od 24 sata, μg m⁻³ maximum value of concentration with time samp- ling of 24 hours, μg m⁻³
γ ₅₀ (24h)	 50 percentil koncentracije s vremenom usred- njavanja od 24 sata, μg m⁻³ 50 percentile of concentration with time sampling of 24 hours, μg m⁻³
γ ₉₈ (24h)	 98 percentil koncentracije s vremenom usred- njavanja od 24 sata, μg m⁻³ 98 percentile of concentration with time sampling of 24 hours, μg m⁻³
γ _{99,9} (24h)	 99,9 percentil koncentracije s vremenom usred- njavanja od 24 sata, μg m⁻³ 99,9 percentile of concentration with time samp- ling of 24 hours, μg m⁻³
γ(1h)	 aritmetička sredina koncentracije s vremenom usrednjavanja od 1 sata, μg m⁻³ average arithmetic concentration with time samp- ling of 1 hour, μg m⁻³
$\gamma_{\rm max.}(1h)$	 maksimalna vrijednost koncentracije s vremenom usrednjavanja od 1 sata, μg m⁻³ maximum value of concentration with time sam- pling of 1 hour, μg m⁻³
$\gamma_{50}(1h)$	 50 percentil koncentracije s vremenom usrednja- vanja od 1 sata, μg m⁻³ 50 percentile of concentration with time sampling of 1 hour, μg m⁻³
γ ₉₈ (1h)	 98 percentil koncentracije s vremenom usred- njavanja od 1 sata, μg m⁻³ 98 percentile of concentration with time sampling of 1 hour, μg m⁻³
v_{1} (1h)	- 99.9 percentil koncentracije s vremenom usred-

γ_{99,9}(1h) – 99,9 percentil koncentracije s vremenom usrednjavanja od 1 sata, μg m⁻³

	$-$ 99,9 percentile of concentration with time sampling of 1 hour, $\mu g \ m^{-3}$
CEMS	– centralni emisijski monotorinški sustav – central emissions monitoring system
dB	– decibel – decibel
D _x	 horizontalna udaljenost centra plamena od vrha baklje, m horizontal distance of the flame centre from the flare tip, m
D _y	 vertikalna udaljenost centra plamena od vrha baklje, m vertical distance of the flame centre from the flare tip, m
(g)	– plinovito stanje – gaseous state
GV	– granična vrijednost – limit value
L	 duljina plamena kod maksimalnog volumnog pro- toka otpadnih procesnih plinova, m flame length at maximum volume flow of tail gas, m
LV	– granična vrijednost – limit value
mjer.	– mjereno – measured
MZOPUG	 Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva Ministry of Environmental Protection, Physical Planning and Construction
р	– tlak, bar – pressure, bar
rač.	– računski – calculated
ϑ	– temperatura, ∘C – temperature, ∘C
TV	tolernatna vrijednosttolerance value
V	volumen, m³volume, m³
γ	– masena koncentracija, µg m-³ – mass concentration, µg m-³
ψ	 gustoća toplinskog toka, W m⁻² intensity of thermal radiation, W m⁻²

 ξ – intensity of thermal radiat ξ – intenzitet buke, dB – sound level pressure, dB

Literatura:

References:

- 1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, Carbon Black, Second Edition Revised and Expanded, Science and Technology, New York, 1993.
- Narodne novine 133/2005. Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku.
- 3. Narodne novine 21/2007. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.
- 4. C. Mannl, Chemical Process Industry 4 (1977) 77.

- 5. European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control, Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Chemicals – Solids and Other Industry, 2006.
- H. Sučić, V. Delija, J. Borić, K. Božičević, Studija utjecaja na okoliš smanjenog sadržaja za projekt Spaljivanje otpadnih plinova (baklja) u Tvornici čađe, Petrokemija, Kutina, 1999.
- API Recommended Practice 520, Sizing, Selection and Installation of Pressure-Relieving Device in Refineries, Part 1-Sizing and Selection, 7th Edition, 2000.
- API Recommended Practice 521, Guide for Pressure-Relieving and Depressuring Systems, 4th Edition, 1997.
- 9. Narodne novine 178/2004 Zakon o zaštiti zraka.
- 10. E.Beer, Priručnik za dimenzioniranje uređaja kemijske procesne industrije, SKTH, Kemija u industriji, Zagreb, 1985.

- Narodne novine 46/2008. Pravilnik o zaštiti radnika od izloženosti buci na radu.
- 12. Narodne novine 155/2005. Pravilnik o praćenju kakvoće zraka
- 13. HRN EN 14212:2005. Kontinuirano mjerenje analizatorom prizemnih masenih koncentracija sumporovodika.
- 14. HRN EN 14212:2005. Kontinuirano mjerenje analizatorom prizemnih masenih koncentracija sumpovog(IV) oksida.
- HRN EN 14211:2005. Kontinuirano mjerenje analizatorom prizemnih masenih koncentracija dušikovog(IV) oksida i dušikovog(II) oksida.
- 16. HRN EN 14626:2005. Kontinuirano mjerenje analizatorom prizemnih masenih koncentracija ugljikovog(II) oksida.
- 17. Narodne novine 01/2006. Pravilnik o praćenju emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora.

SUMMARY

Thermal Oxidation of Tail Gases from the Production of Oil-Furnace Carbon Black

N. Zečević, D. Barta, Z. Bosak, G. Avirović,^a and S. Šiklušić

This paper describes the production technology of oil-furnace carbon black, as well as the selected solution for preventing the emissions of this process from contaminating the environment.

The products of industrial oil-furnace carbon black production are different grades of carbon black and process tail gases. The qualitative composition of these tail gases during the production of oil-furnace carbon black are: carbon(IV) oxide, carbon(II) oxide, hydrogen, methane, hydrogen sulfide, nitrogen, oxygen, and water vapor.

The quantitative composition and lower caloric value of process tail gases change depending on the type of feedstock used in the production, as well as the type of process. The lower caloric value of process tail gases is relatively small with values ranging between 1500 and 2300 kJ m⁻³.

In the conventional production of oil-furnace carbon black, process tail gases purified from carbon black dust are freely released into the atmosphere untreated. In this manner, the process tail gases pollute the air in the town of Kutina, because their quantitative values are much higher than the prescribed emissions limits for hydrogen sulfide and carbon(II) oxide. A logical solution for the prevention of such air pollution is combustion of the process tail gases, i. e. their thermal oxidation. For this purpose, a specially designed flare system has been developed. Consuming minimum amounts of natural gas needed for oxidation, the flare system is designed to combust low caloric process tail gases with 99 % efficiency. Thus, the toxic and flammable components of the tail gases (hydrogen sulfide, hydrogen, carbon(II) oxide, methane and other trace hydrocarbons) would be transformed into environmentally acceptable components (sulfur(IV) oxide, water, carbon(IV) oxide and nitrogen(IV) oxide), which are in compliance with the emissions limit values prescribed by law.

Proper operation of this flare system in the production of oil-furnace carbon black would solve the air pollution problem in the town of Kutina, especially the concentrations of hydrogen sulfide in the troposphere. Together with the development of this flare system, a continuous air-pollutant (hydrogen sulfide and carbon(II) oxide) monitoring system shall be established and linked with the Environmental Protection Agency

Petrokemija d. d., Carbon black production Sisačka bb, 44320 Kutina, Croatia

^a Petrokemija d. d., Research and development Avenue of town Vukovar, 44320 Kutina, Croatia Received June 6, 2008 Accepted September 29, 2008