



ЗНАЧАЈ КВАЛИТЕТА ГОРИВА НА СТАЊЕ КВАЛИТЕТА ВАЗДУХА И ЗАДОВОЉЕЊЕ ПРОПИСА

Проф. др Драгослава Стојиљковић
Универзитет у Београду – Машински факултет
Лабораторија за горива и сагоревање

Семинар „ИНДУСТРИЈСКЕ ЕМИСИЈЕ - надзор и предострожност“

Министарство заштите животне средине, 01.11.2018.

SOMETHING IN THE AIR ...

AN ENERGY CHALLENGE ...

What long-term measures have been taken to improve Europe's air quality?

E.g. promoting of renewable energy and reducing use of coal by replacing it with cleaner fuels.

AN AGRICULTURE CHALLENGE ...

What has been done to limit the amount of ammonia emitted by agriculture?

E.g. focusing on better livestock and manure management practices and use of low-emission fertilisers.

AN URBAN CHALLENGE ...

How can Europe ensure good air quality in urban areas and traffic hotspots?

E.g. by investing in cleaner transport options and considering traffic access conditions that encourage use of low-emission vehicles or public transport.

A TRANSPORT CHALLENGE ...

What is being done to achieve cleaner and greener mobility?

E.g. reducing emissions from vehicles, setting standards to improve fuel quality, encouraging sustainable mobility options.



Нешто у ваздуху...



- **загађујућа материја** - свака материја (унета директно или индиректно од стране човека у ваздуху) присутна у ваздуху, која има штетне ефекте по здравље људи и животну средину у целини
- **гориво** - било који чврст, течан или гасовити сагорљиви материјал који се користи за сагоревање у покретном извору загађења и постројењу за сагоревање, осим комуналног и опасног отпада

Појам горива

- Материје које сагоревањем (бурним сједињавањем са кисеоником), поред материјалних продуката процеса (продуката сагоревања), ослобађају одређену количину топлоте.



- Да процесом сагоревања производи **знатну количину топлоте у кратком временском периоду**.
- Да се **у природи** налази **у довољним количинама**.
- Да је **експлоатација релативно лака и економична**.
- Да је **производни процес технички остварљив** и рентабилан.
- Да у себи **не садржи велику количину негоривих материја**.
- Да **не мења битно свој састав** при складиштењу, транспорту и руковању.
- ...

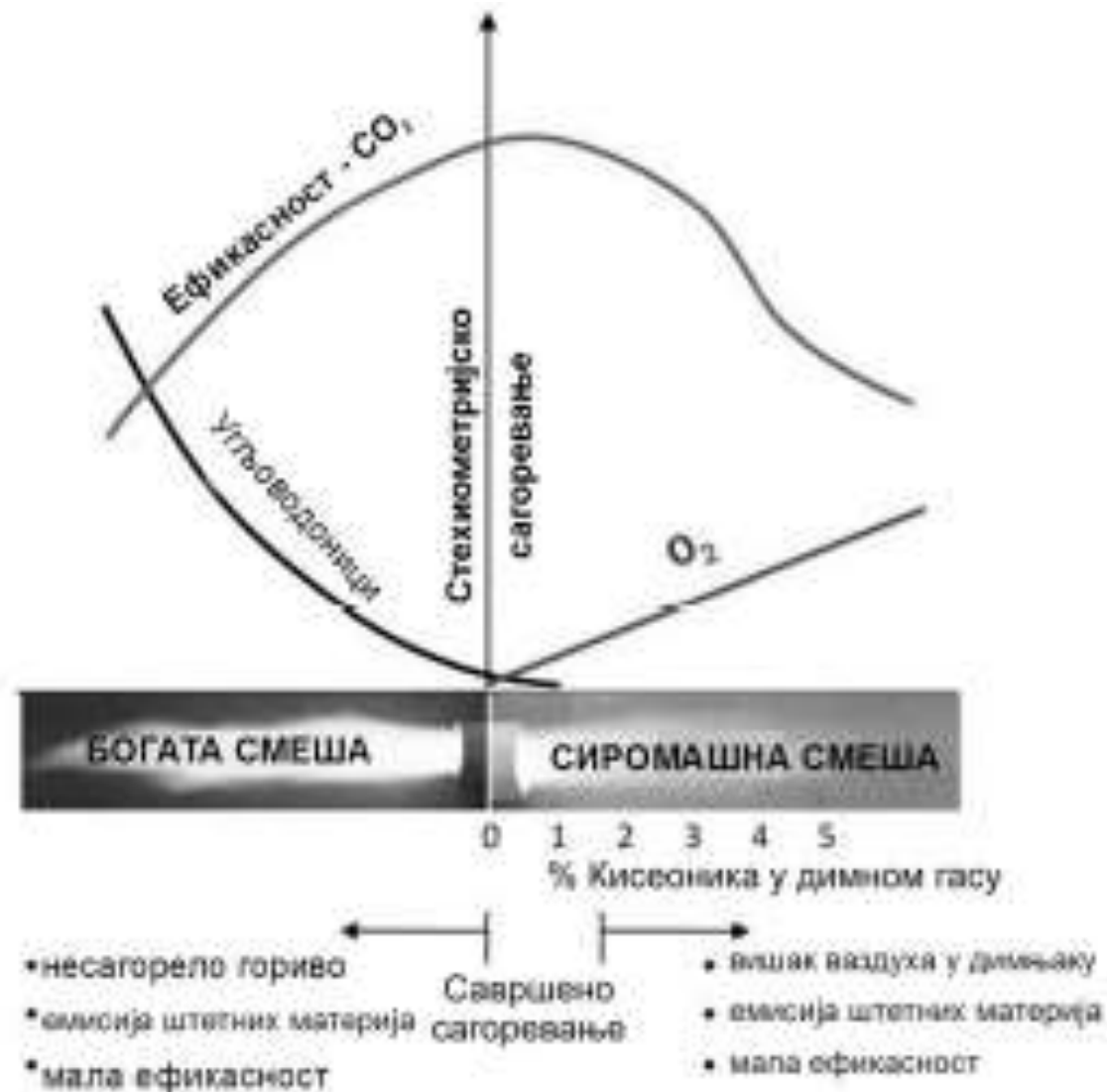


Горива

- Гориво, у смислу сагледавања квалитета ваздуха, обухвата било које чврсту, течну и/или гасовиту гориву материју, укључујући:
- Чврста горива (угаљ, лигнит, тресет);
- Биомаса (у складу са Чланом 3(31) Директиве 2010/75/EУ);
- Течна горива (уља за ложење и гасна уља);
- Гасовита горива (природни гас, гасовити угљоводоници, водоник и синтетички гас);
- Индустриска горива (неспроизводи из хемијске индустрије и индустрије гвожђа и челика);
- Отпад, осим мешовитог комуналног отпада дефинисано у Члану 3(39) и осим осталог отпада наведеног у Члану 42(2)(а)(ii) и (iii) Директиве 2010/75/EУ.

Састав продуката сагоревања

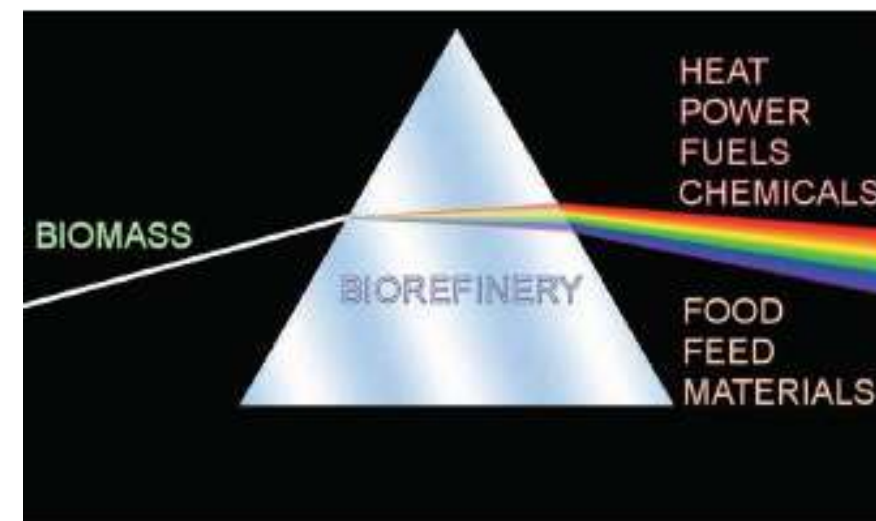
- Састав горива
- Начин и квалитет мешања горива и ваздуха
- Конструкција горионика/коморе за сагоревање (ложишта)
- Услови размене топлоте са околином.



Емисије



- азотни оксиди
- сумпор диоксид
- угљен моноксид
- органска једињења
- честице
- хлориди (HCl) и флуориди (HF)
- метали, укључујући живу
-





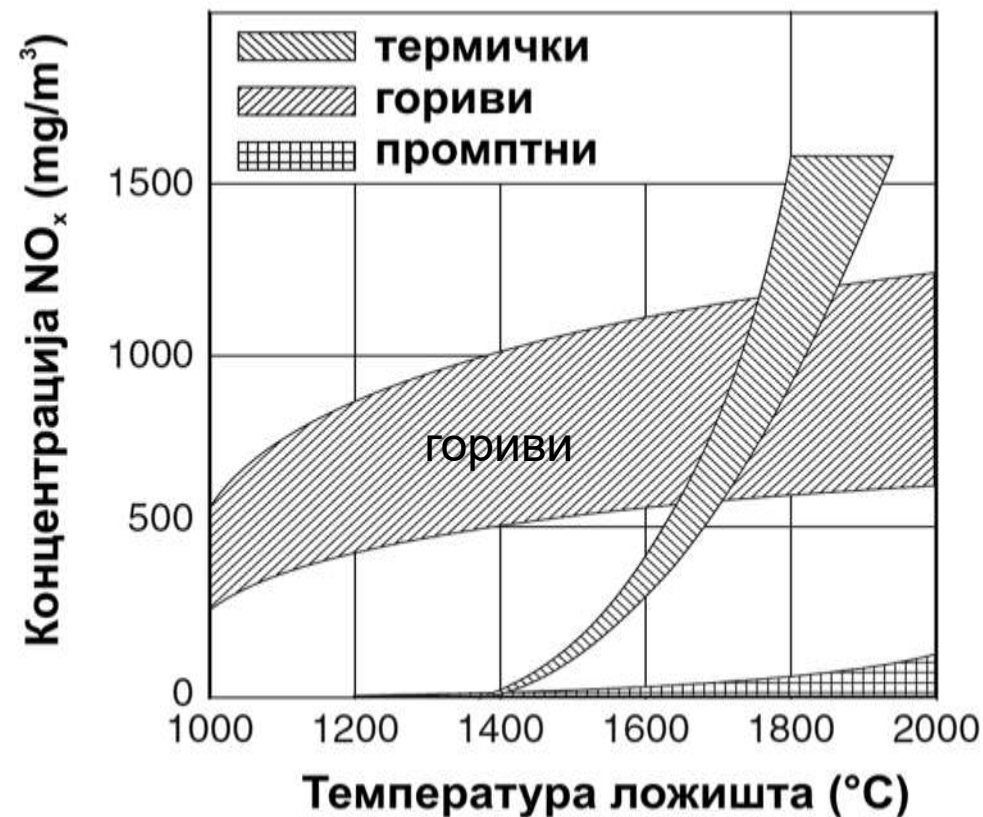
Азотни оксиди

- настају од
 - азота у ваздуху
 - **азота у гориву**
- најважнији су **NO** и **NO₂ – NO_x**
- NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ – у малим концентрацијама, утицај занемарљив
- азот субоксид (**N₂O**) – потпуно другачији утицај и посебно се проучава.



Азотни оксиди

- три начина настанка:
 - термички
 - промپтни
 - гориви
- термички NO: 5-25% - угаљ, 50-60% - друге врсте горива
- промптни (брзи) NO: мање од 5%
- гориви NO: 70-80%





Сумпорни оксиди

- настају од сумпора у **гориву**
 - SO_2 и SO_3 – стабилни продукти сагоревања
 - SO и S_2O – нестабилни продукти сагоревања, утичу на образовање SO_2
 - SO_3 – само неколико процената од количине образованог сумпор диоксида
-



Загађујуће материје

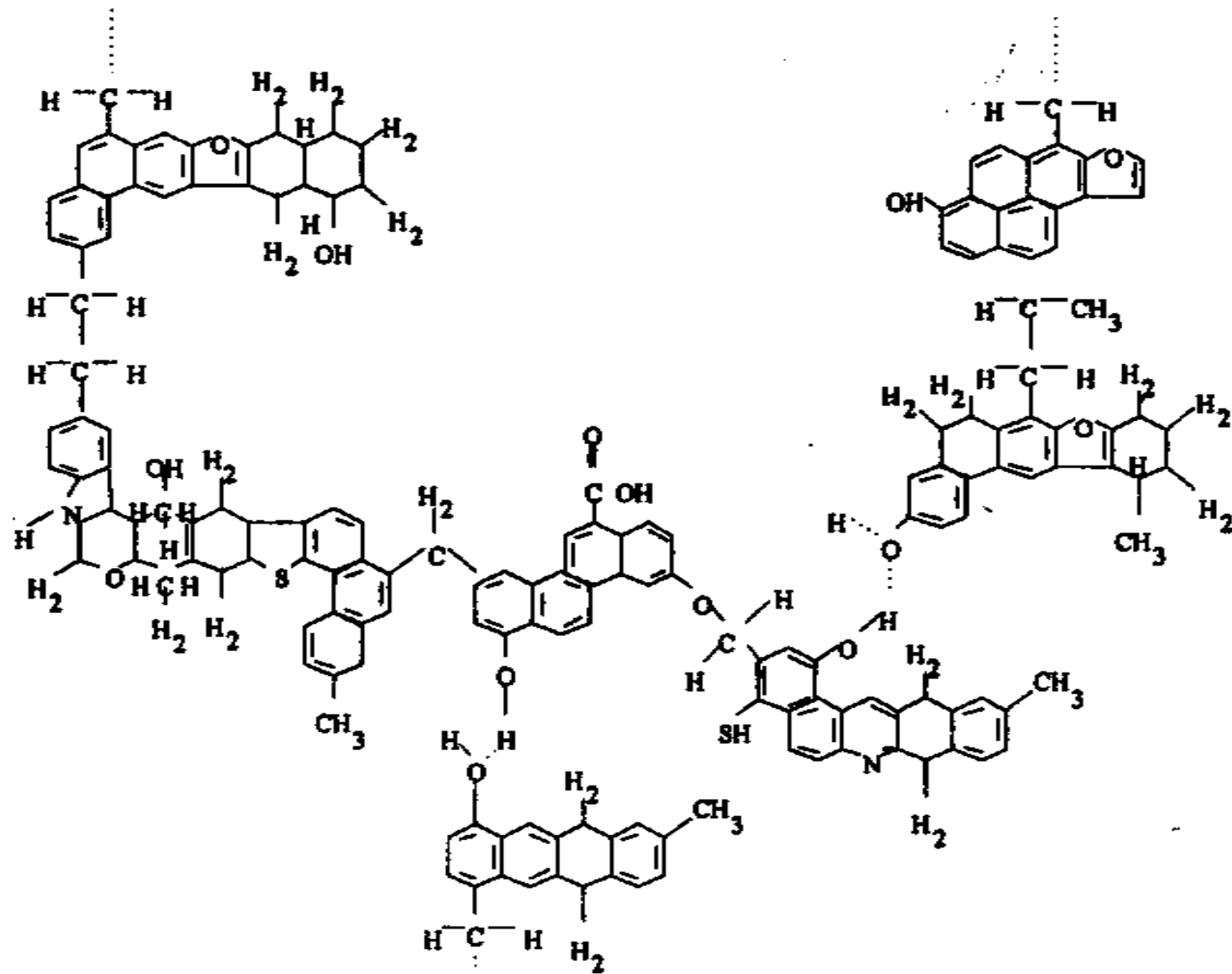
- угљен моноксид
- несагорели угљоводоници или делимично сагорели угљоводоници
- чврсте честице
 - чађ
 - шљака
 - летећи пепео
 - тешки метали



- недовољна количина ваздуха
- недовољно висока температура сагоревања
- недовољно време
- лоше мешање горива и ваздуха



Макромолекул угља



Химички модел молекула угља

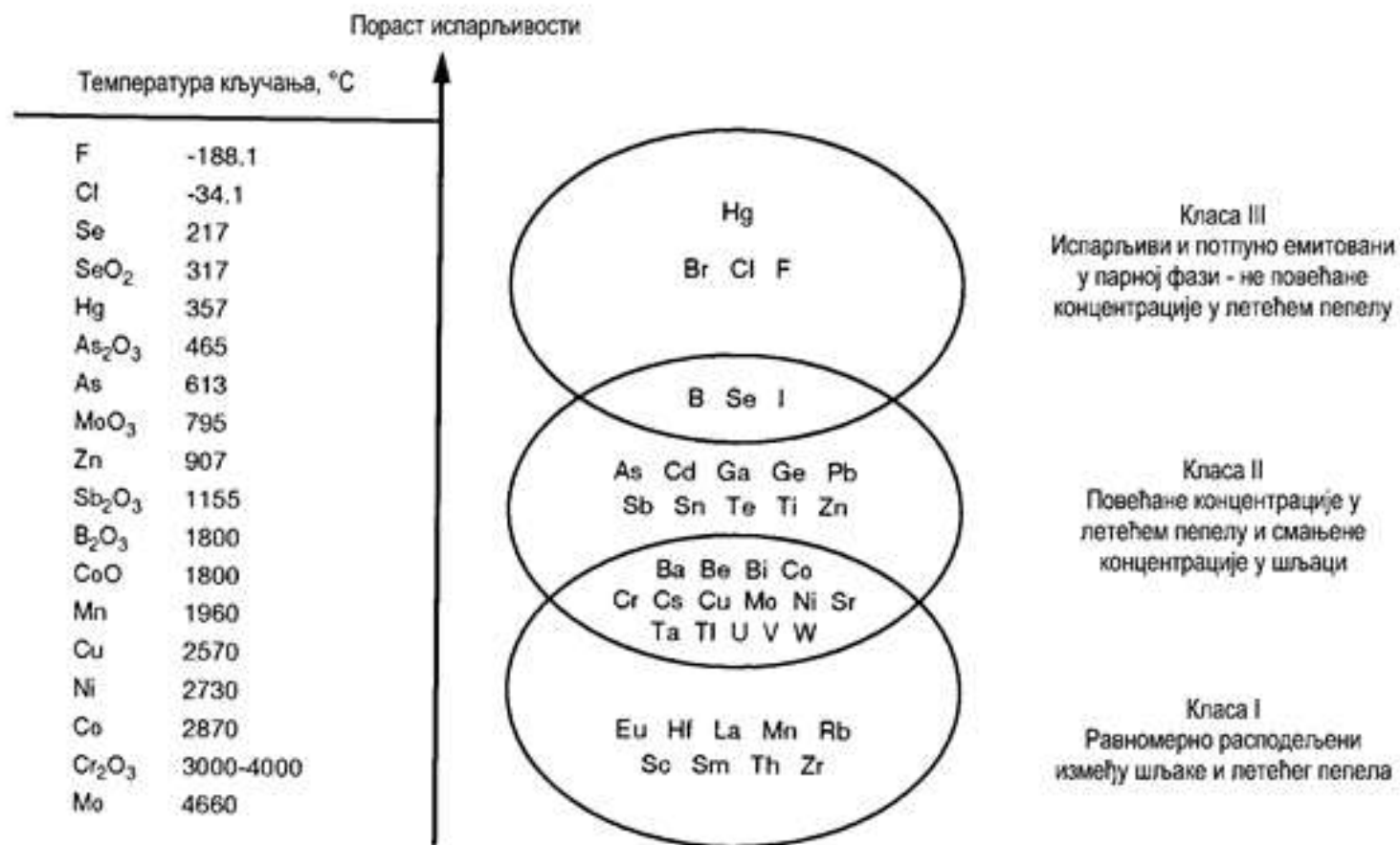


Угаљ

- Техничка анализа
- Елементарна анализа

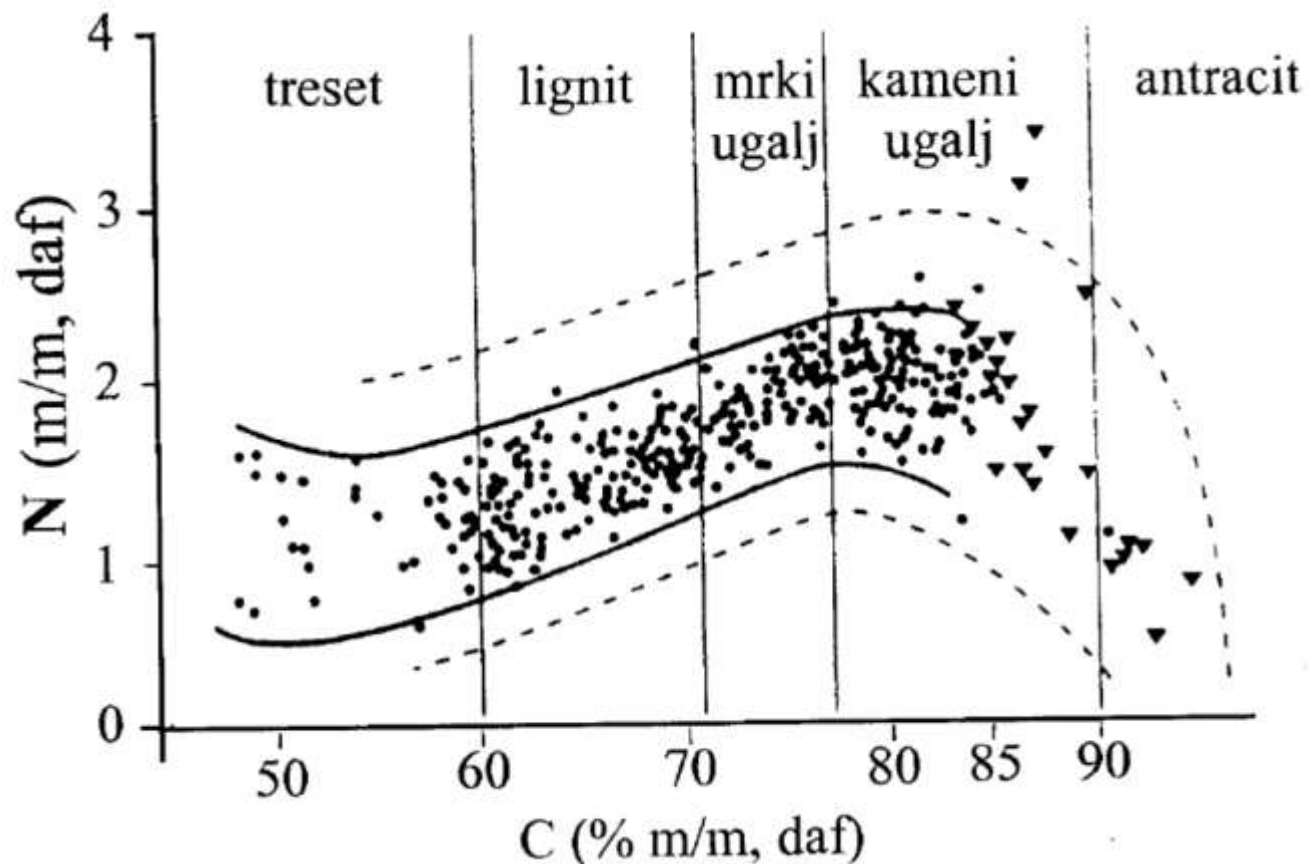
Карактеристика	Датум			
	11.07.2011.	12.07.2011.	13.07.2011	14.07.2011.
Угљеник (% <i>m/m</i>)	19,33	21,87	20,25	21,46
Водоник (% <i>m/m</i>)	1,78	1,96	1,85	1,91
Сумпор (сагор.) (% <i>m/m</i>)	0,52	0,44	0,28	0,41
Сумпор (укупни) (% <i>m/m</i>)	0,73	0,69	0,48	0,61
Кисеоник+Азот (% <i>m/m</i>)	9,13	9,58	9,32	9,15
Пепео (% <i>m/m</i>)	19,84	18,15	17,69	17,38
Укупна влага (% <i>m/m</i>)	49,40	48,00	50,60	49,70
Доња топлотна моћ (kJ/kg)	6.272	7.320	6.623	7.128
Хлор (mg/kg)	159	9	17	6
Флуор (mg/kg)	9	9	7	1

Угаљ

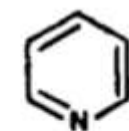


Подела елемената у траговима у
зависности од њиховог
понашања током процеса
сагоревања

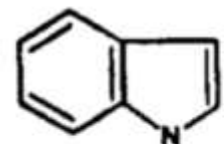
Азот у угљу – садржај и облици



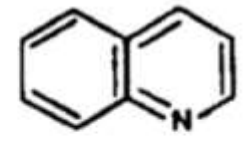
pirol



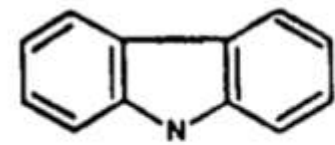
piridin



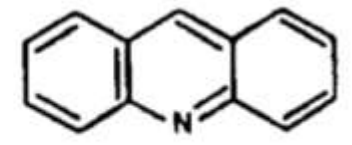
indol



kinolin



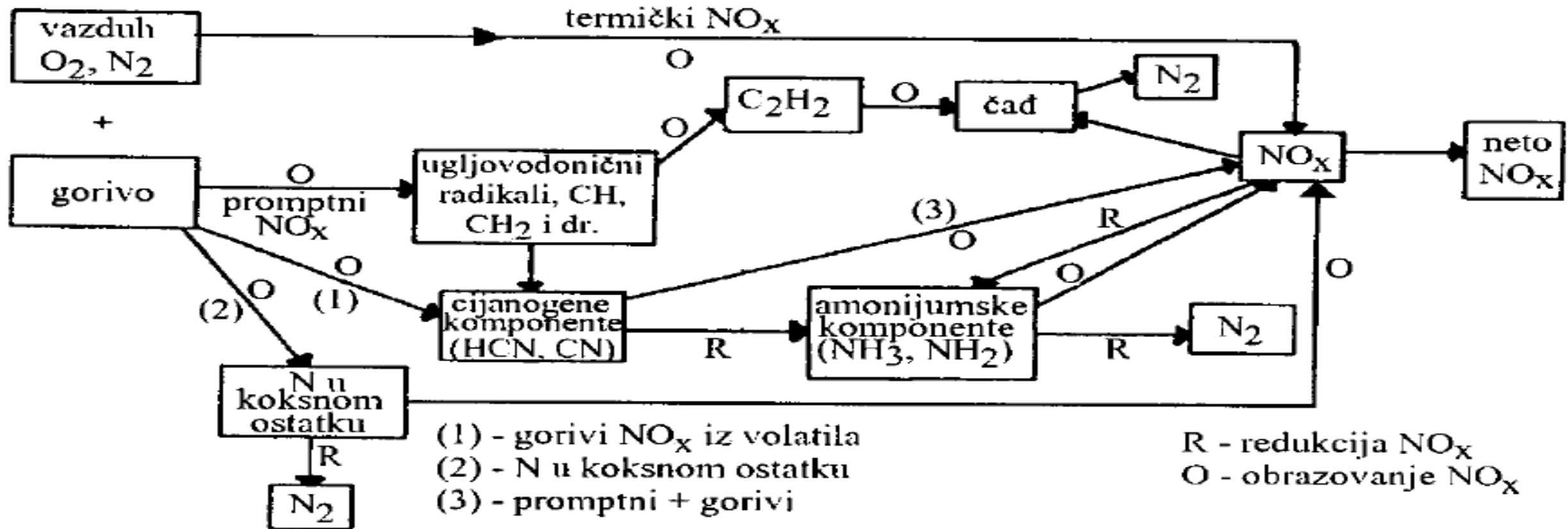
karbazol



akridin



Азотни оксиди при сагоревању угља – модел образовања





Утицај карактеристика угља на образовање азотних оксида

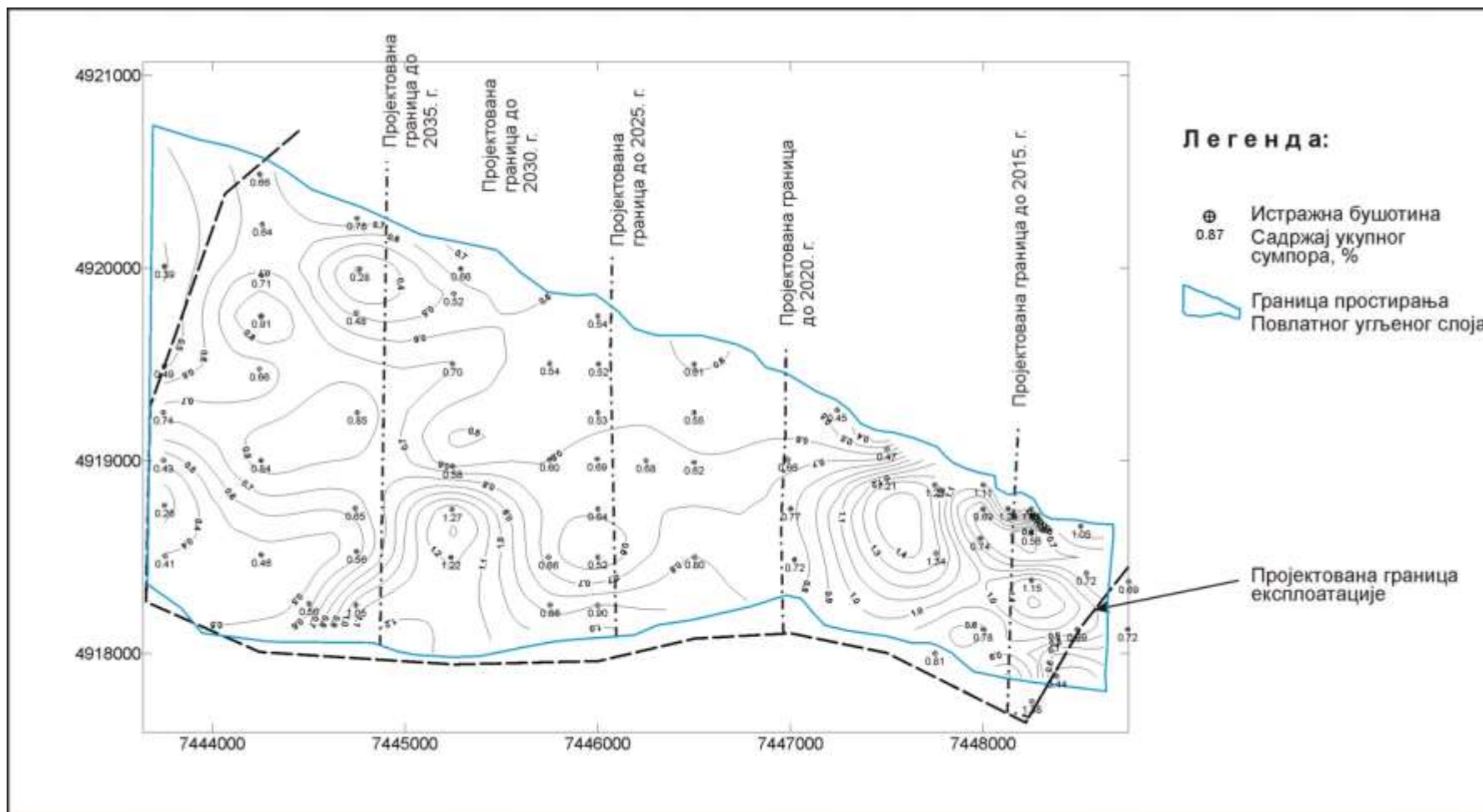
- садржај и облици азота у угљу
 - садржај волатила,
 - коефицијент горива (C_{fix}/VM),
 - старост угља,
 - расподела азота на волатиле и коксни остатак,
 - топлотна моћ,
 - однос угљеника и водоника у угљу (C/H),
 - брзина деволатилизације,
 - структура и реактивност коксног остатка.
-



Сумпор

- Јавља се у виду **горивог** и негоривог.
- Негориви - сулфатни (у облику сулфата гвожђа, калцијума и др.) током сагоревања прелази у пепео.
- **Гориви се јавља као:**
 - органски (у облику сложених органских једињења) и
 - пиритни (сједињен са гвожђем – FeS_2).

Сумпор

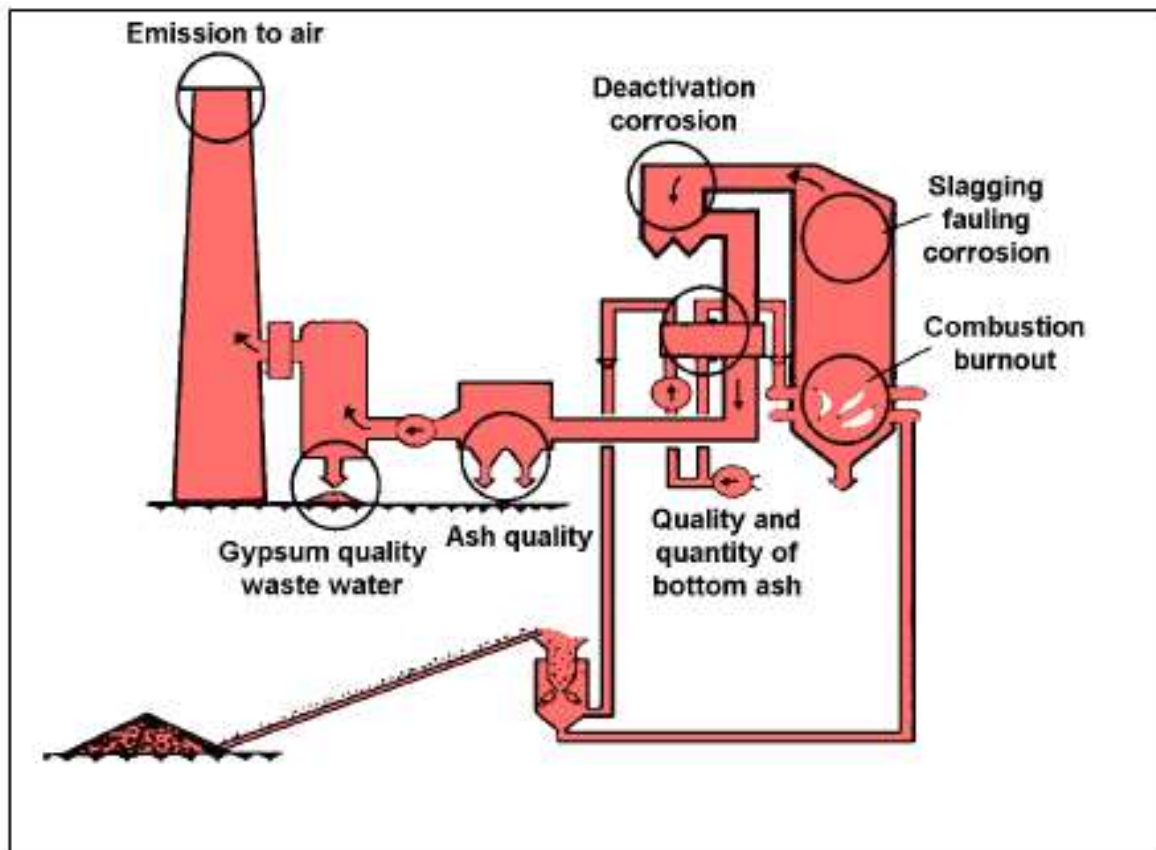




Утицај карактеристика угља на образовање сумпорних оксида

- Садржај и облици сумпора
 - Врста котла и радни услови
 - Састав минералних примеса (мање емисије сумпорних оксида уколико се у саставу минералних примеса налазе повишене концентрације земноалкалних метала)
 - Количину сумпорних оксида коју могу апсорбовати земноалкални метали је тешко проценити, јер зависи од моларног односа Ca/S , величине честица летећег пепела, тачке росе и излазне температуре димних гасова.
 - Пример: пепео лигнита Косова садржи висок проценат оксида земноалкалних метала и да долази „in situ” везивања сумпорних оксида.
-

Прачење квалитета чврстог горива



Карактеристика горива	Учесталост анализа
Доња топлотна моћ	1/недељно
Техничка анализа (W, A, VM, Cfix)	1/недељно
Елементарна анализа (C, H, Stot, O, N)	1/месечно
Cl, F	1/месечно
Br, K, Na	6/годишње
Метали (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn)	4/годишње



Утицај квалитета угља

Топлотна моћ	Одређује количину угља и масени проток угља. Утиче на капацитет ложишта, млинова, горионика, система за напајање, вентилатора, опреме за контролу загађења и система за манипулацију угљем и пепелом.
Садржај влаге	Утиче на системе за манипулацију угља и пепела, на складиштење и на капацитет млинова. Пораст садржаја влаге повећава запремински проток димног гаса и утиче на коефицијент вишка ваздуха са последичним утицајем на вентилаторе, загрејаче ваздуха и опрему за контролу загађења. Пораст влаге смањује термчки степен корисности котла.
Садржај волатила	Утиче на понашање при складиштењу, захтевану финоћу млевенја, подешавање горионика, ложишта, понашање при сагоревању и ефикасност котла (укључујући и садржај несагорелог угљеника у летећем пепелу).



Утицај квалитета угља

Садржај пепела и састав	Утиче на системе за манипулацију са угљем и пепелом, млинове (абразија), ложиште, прегрејаче, догрејаче, економајзер, интервале одувавања чађи (склоност ка зашљакивању и прљању, ерозија, корозија), опрему за контролу загађења и несагорели угљеник у пепелу.
Садржај сумпора	Утиче на формирање алкалних сулфата (зашљакивање), нискотемпературску корозију (загрејач ваздуха и вентилатор), опрему за контролу загађења, захтеве за сорбентом (SO_2 емисија). Сумпор у облику пирита утиче на склоност ка самопаљењу и на абразију млинова.
Садржај азота	Утиче на опрему за контролу загађења и горионике са малом емисијом NO_x .



Биомаса

- Биоразградиви део производа, отпада и остатака биолошког порекла из **пољопривреде** (укључујући биљне и животињске материје), **шумарства** и повезаних индустрија, укључујући рибарство и аквакултуру, као и **биоразградиви део индустријског и комуналног отпада** (Директива 2008/28/EЗ).

Макромолекул биомасе

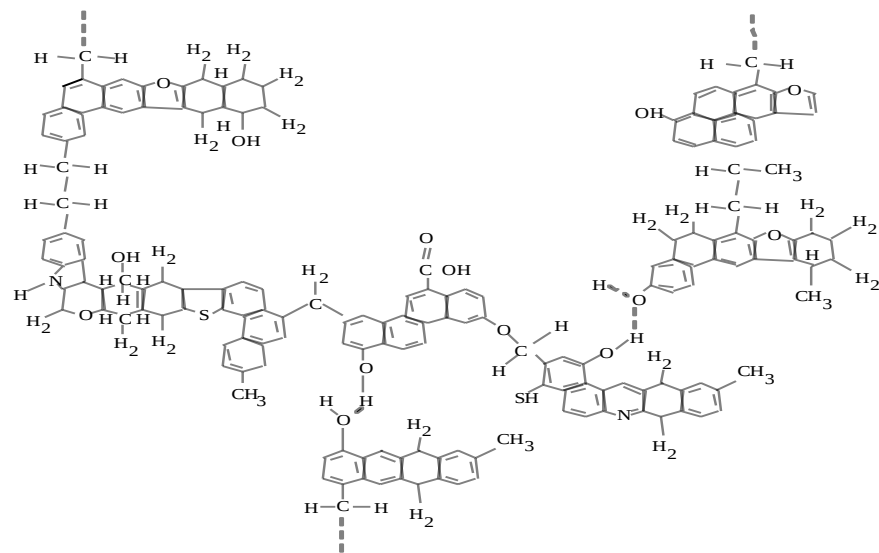
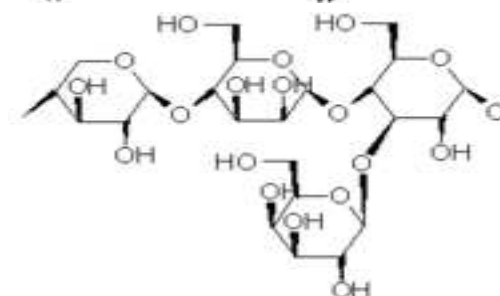
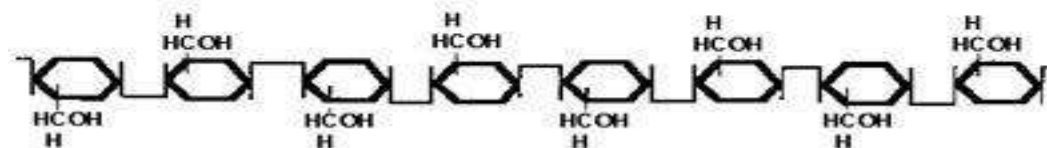
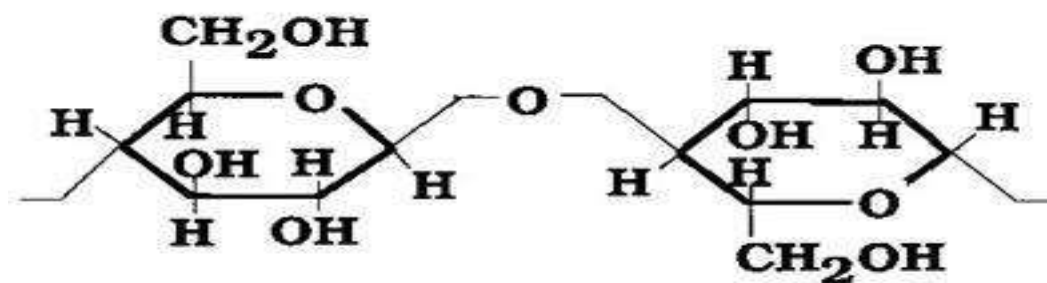
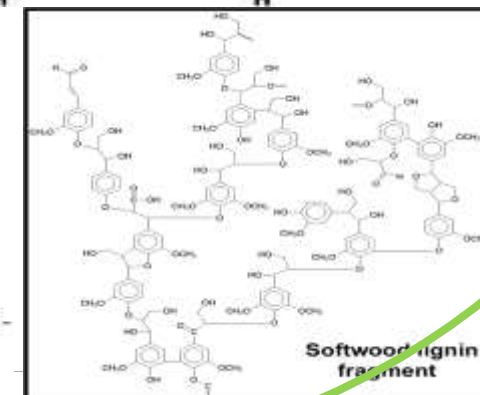


FIG 8 The Cellulose Molecule



Xylose - β (1,4) - Mannose - β (1,4) - Glucose -
- α (1,3) - Galactose
Hemicellulose



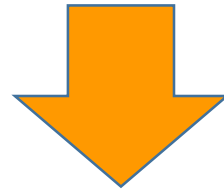
Биомаса	снабдевање			конверзија				емисије	
	транспорт	складиштење	припрема (предтретман)	(ко-)сагоревање	(ко-)гасификација	пиролиза	дигестија/ ферментација	пречишћавање гасова	емисије
Хемијски састав									
• С, Н, О, N, S, Cl&F									
• алкални елементи									
• тешки метали									
• састав пепела									
Биохемијски састав									
• целулоза									
• лигнин									
Физички састав									
• садржај влаге									
• садржај волатила									
• садржај пепела									
Физичке карактеристике									
• густина									
• насипна густина									
• расподела величине честица									
• морфологија									
• отпорност на трошење									
• механичка чврстоћа									
• карактеристике растворљивости									
Конверзионе карактеристике									
• реактивност									
• топлјивост пепела									
• горња топлотна моћ									
• карактеристике синтеровања									





Чврста обновљива горива (SRF- Solid Recovered Fuel)

- EN 15359:2011 - Solid recovered fuels - Specifications and classes
- SRPS EN 15359:2012 - Чврста горива добијена из отпада (SRF) — Спецификације и класе



Овим стандардом утврђују се захтеви за систем класификације чврстих горива добијених из отпада и даје се образац за спецификацију особина чврстих горива.

SRF се производи из неопасног отпада.

Чврста обновљива горива (SRF- Solid Recovered Fuel)

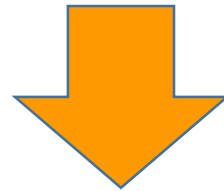


- механички припремљен чврст отпад пореклом из индустријског или комерцијалног комуналног отпада који је неопасан и има употребну вредност за добијање енергије
- Спецификација и класификација у складу са стандардом SRPS EN 15359



Класификација SRF

- Класификација SRF се заснива на основу три параметра
 - економски параметар - топлотна моћ
 - технички параметар - садржај хлора и
 - параметар животне средине - садржај живе.



Само горива која потичу од неопасног отпада тако да одговарају SRF стандардима могу бити класификована као SRF.



Класификација SRF

Карактеристика	Статистичка мера	Јединица	Класе				
			1	2	3	4	5
топлотна моћ	Стварна вредност	MJ/kg (ar)*	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3

* ar – as received – радна маса



Класификација SRF

Карактеристика	Статистичка мера	Јединица	Класе				
			1	2	3	4	5
Садржај хлора Cl	Стварна вредност	% (d)*	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 3

* d – dry – сува маса



Класификација SRF

Карактеристика	Статистичка мера	Јединица	Класе				
			1	2	3	4	5
Садржај живе Hg	Средња вредност	mg/MJ (ar)	≤ 0.02	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.15	≤ 0.50
	80%	mg/MJ (ar)	≤ 0.04	≤ 0.06	≤ 0.16	≤ 0.30	≤ 1.00

- ar – as received – радна маса
- 80% вредност садржаја живе – означава да 80% измерених вредности не сме да буде више од граничне вредности концентрација



Класификација SRF - Пример

- За SRF следећих карактеристика треба извршити класификацију
 - топлотна моћ **19 MJ/kg (ar)**
 - садржај хлора **0.5 % (d)**
 - садржај живе **0.016 mg/MJ (ar)**
средња концентрација
 - **0.05 mg/MJ (ar)**
80% вредности
- Класификација: КОД КЛАСЕ – **NCV 3; CI 2; Hg 2**
- **КОД КЛАСЕ** – комбинација бројева одређених за сваки параметар посебно
- **КОД КЛАСЕ** – део спецификације



Спецификација – обавезни подаци

- Класификациони код
 - комбинација бројева одређених за сваки параметар посебно (NCV; Cl; Hg)
 - Порекло
 - спецификација отпада од којих је направљен SRF (одређује према четвороцифреном или шестоцифреном индексном броју отпада према Европском каталогу отпада)
 - Облик комада
 - наводи се, нпр. пелети, бале, брикети, сечка, пахуљице, влакна, прах
 - Величина комада
 - одређује се просејавањем или сличним техникама у складу са SRPS EN 15415-1 - Чврста горива добијена из отпада (SRF) — Одређивање расподеле величине честица — Део 1: Метода просејавања за честице малих димензија
-



Спецификација - обавезни подаци

- Садржај пепела
 - одређује се у складу са SRPS EN 15403 - Чврста горива добијена из отпада (SRF) — Одређивање садржаја пепела
- Садржај влаге
 - одређује се у складу са SRPS EN 15414 - Чврста горива добијена из отпада (SRF) - Одређивање садржаја влаге методом сушења у сушници — Део 1: Одређивање укупне влаге референтном методом
- Топлотна моћ
 - одређује се у складу са SRPS EN 15400 – Чврста горива добијена из отпада (SRF) - Одређивање топлотне моћи



Спецификација - обавезни подаци

- Хемијска својства
 - одређују се у складу са SRPS EN 15408 – Чврста горива добијена из отпада (SRF) - Методе одређивања садржаја сумпора (S), хлора (Cl), флуора (F) и брома (Br)
 - SRPS EN 15411 - Чврста горива добијена из отпада (SRF) - Метода одређивања садржаја елемената у траговима (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V и Zn)
-



Спецификација – нису обавезни подаци

- Садржај биомасе
 - одређује се у складу са SRPS EN 15440 – Чврста горива добијена из отпада (SRF) – Методе одређивање садржаја биомасе
- Састав
 - масени удео у % главних фракција: дрво, папир, пластика, гума, текстил итд. Требало би навести да ли је на суву или влажну масу.
- Припрема горива
 - зависи од улазног отпада и поља примене. Опис даје корисне информације како складиштити, транспортовати и руковати са горивом. Технике припреме се дају према Табели из Прилога 3 Стандарда SRPS EN 15359



Спецификација – нису обавезни подаци

- Физичка својства
 - сви остали параметара који могу бити коришћени за спецификацију SRF: насипна густина, садржај волатила и понашање пепела на повишеним температурама (топлјивост пепела)
- Хемијска својства
 - главни и споредни елементи у гориву који могу бити специфицирани.



Течна горива

- Уља за ложење - течна горива нафтног порекла, код којих је за транспорт, складиштење и примену потребно предгревање.
 - Гасна уља - течна горива нафтног порекла код којих се мање од 65% запремине (укључујући губитке) дестилује на 250°C и код којих се најмање 85% запремине (укључујући губитке) дестилује на 350°C .
-



Течна горива

Property		Diesel oil	Light fuel oil	Heavy fuel oil	Refinery bottom product
Content of:					
carbon	%			84	85 - 88
hydrogen	%			11	8 - 12
sulphur	%	0.5	<0.2	<4	1 - 4
water	%	0	<0.02	<1.5	<0.5
sediment	%	0	<0.1	<0.25	<0.2
sodium	ppm			3 to 200	
vanadium	ppm			50 to 200	200 - 350
Kinematic viscosity (20 °C).	mm ² /s		<9.5	<9.5	
Kinematic viscosity (100 °C)	mm ² /s			<40	
Flashpoint (flammability)	°C	>55	>55	>70	
Density at 15 °C	kg/dm ³	0.85	0.87	0.95 to 1	
High heating value	MJ/kg	>46	45	43	
Low heating value	MJ/kg		42	39.5 to 41	38 - 40



Уља за ложење

Property	High sulphur	Intermediate sulphur	Low sulphur
Sulphur (wt-%)	2.2	0.96	0.50
Carbon (wt-%)	86.25	87.11	87.94
Hydrogen (wt-%)	11.03	10.23	11.85
Nitrogen (wt-%)	0.41	0.26	0.16
Ash (%)	0.08	0.04	0.02
Vanadium (ppm)	350	155	70
Nickel (ppm)	41	20	10
Sodium (ppm)	25	10	<5
Iron (ppm)	13	9	<5



Гасовита горива

Substance	Natural gas (mol %)	Blast furnace gas (BFG) (mol %)	Refinery gas (mol %) *
N ₂	0 – 14	52 – 57	0
CO ₂	1 – 2	20 – 21	4 – 5
CH ₄ – C ₄ H ₁₀	84 – 99	0	0 – 46
CO	0	21 – 23	20 – 50
H ₂	0	2 – 4	30 – 45
Sulphur	0	Some	20 – 1700 mg H ₂ S/Nm ³
Dust	0	Depends on the applied gas cleaning system, but normally <40 mg/Nm ³	0
* See Refinery BREF. Range depends on the type of gas (e.g. refinery gas, hydrogen gas, coke gas, FCC gas)			



Гасовита горива - образовање загађујућих компоненти

- Већи садржај водоника – већа емисија NOx
 - Виша температура сагоревања – већа емисија NOx
 - Смањење времена боравка у зони сагоревања – мања емисија NOx
-



Хвала на пажњи!
