

ANALIZA MOGUĆNOSTI UPOTREBE PAULOWNIJE (PAULOWNIA ELONGATA) KAO ALTERNATIVNOG GORIVA U CEMENTNOJ INDUSTRIJI U CILJU SMANJENJA EMISIJE POLUTANATA

ANALYSIS OF USE OF PAULOWNIA ELONGATA AS AN ALTERNATIVE FUEL IN THE CEMENT INDUSTRY TO REDUCE EMISSIONS OF POLLUTANTS

Prof. dr. sc. Zehrudin Osmanović
Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet u Tuzli
Tuzla, BiH

Doc. dr. sc. Nedžad Haračić, dipl. ing.
Tvornica cementa Kakanj d.d.
Kakanj, BiH

Prof. dr. sc. Jelica Zelić
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Split, HR

Ključne riječi: Cement, alternativna goriva, paulownija (lat. *Paulownia elongata*)

REZIME

Danas je sve veća istraživačka aktivnost usmjeren na cilj ispitivanja mogućnosti korištenja različitih otpadnih ili alternativnih materijala kako u cementnoj tako i u drugim granama industrije. U ovom radu je analizirana mogućnost upotrebe drva paulownije (lat. *Paulownia elongata*) kao potpuno nove vrste alternativnog goriva. Diskutirana je njena primjenjivost u cementnoj industriji u cilju smanjenja upotrebe fosilnog goriva s povećanim sadržajem sumpora te smanjenja emisije SO_2 i CO_2 .

Podaci dobiveni instrumentalnom analizom i razvijenim softverskim alatom za realno cementno postrojenje ukazuju da se primjenom ove vrste goriva znatno smanjuje emisija SO_2 . Uzimajući u obzir da bi se sadnjom ove vrste drveta po jednom hektaru u procesu fotosinteze "apsorbiralo" 48 000 kg CO_2 u jednoj godini, ovo istraživanje dobiva još veći ekološki značaj.

Keywords: Cement, alternative fuels, Paulownia elongata

ABSTRACT

Today there is a growing research activity in order to investigate the possibility of using various waste or alternative materials in the cement and other industries. In this paper the possibility of using

wood paulownia (lat. Paulownia elongata) as a completely new type of alternative fuel has been analyzed. Its applicability in cement industry in order to reduce the use of fossil fuels with higher sulphur content as well as the reduction of SO₂ and CO₂ emission has been discussed. Data obtained by instrumental analysis and developed software tools for real cement plant indicate that the application of this type of fuel significantly reduces emissions of SO₂. Taking into account that the planting of these types of wood per hectare in the process of photosynthesis "absorbed" 48,000 kg of CO₂ in one year, the study takes on even greater ecological significance.

1. UVOD

Prema trenutno dostupnoj tehnologiji proizvodnje cementa, najviše emisije CO₂ se generira za vrijeme procesa dekarbonizacije kalcijum karbonata (CaCO₃). Najveća količina energije potrebna je za zagrijavanje (pečenje) sirovinskog brašna koje se vrši pri temperaturi od približno 1450 °C, a u cilju dobivanja poluproizvoda ili cementnog klinkera [1,2]. U svjetlu čestih povećanja cijena goriva (uglja, električne energije) posljednjih godina jedan od ciljeva cementne industrije jeste i povećanje energetske efikasnosti. Svjetski proizvođači cementa, danas, provode obimna istraživanja radi proizvodnje cementa i cementnog klinkera sa smanjenom potrošnjom energije što indirektno ima za posljedicu smanjenje emisije CO₂ [3,4].

Zamjena cementnog klinkera sa određenim suplementarnim cementnim materijalima je najjednostavniji način smanjenja potrošnje energije i štetnih emisija. Proporcionalno sa količinom primijenjenih suplementarnih materijala smanjuju se emisije i sadržaj klinkera u cementu [5,6]. U posljednjim dekadama jasna je tendencija zamjene klinkera sa adekvatnim zamjenskim ili alternativnim materijalima posebno kada su u pitanju cementi klase čvrstoća 32,5 i 42,5. Od 2007. godine udio cementa tipa CEM II sa zamjenskim dodacima na tržištu se značajno povećao i iznosi ~ 57%. Također je na cementnom tržištu došlo do značajnijeg povećanja udjela metalurškog cementa tipa CEM III sa dodatkom granulirane visokopećne troske i tipa CEM IV sa dodatkom pucolana, dok se udio običnog Portland cementa CEM I zadržao na 27%. Najčešće proizvedeni, tzv. miješani (engl. *blended*) cementi su sa dodatkom krečnjaka (L, LL), troske (S), silikatnog letećeg pepela (V), ili s miješanim dodacima (M), a koji se sastoje od više od jednog suplementarnog cementnog materijala [7]. Specifična emisija CO₂ zavisi od vrste proizvedenog cementa i varira od jedne do druge tvornice cementa u zavisnosti od tehnološkog procesa. U principu proizvodnja 1 tone običnog Portland cementa uzrokuje emisiju od približno 0,815 t CO₂. S druge strane proizvodnja 1 tone cementa sa dodatkom 75% visokopećne troske uzrokuje emisiju CO₂ u iznosu od 0,30 t CO₂. Ovim vrijednostima je obuhvaćen proces kalcinacije, emisije koje dolaze prilikom procesa sagorijevanja fosilnih goriva i drugi izvori. Samo za vrijeme procesa dekarbonizacije sirovinskog brašna prilikom pečenja klinkera dolazi do emisije CO₂ u iznosu od 0,50 t/klinkera [4]. Specifična potrošnja energije koja se utroši u procesu proizvodnje cementnog klinkera zavisi od mnogo faktora, i kreće se okvirno oko 3,8 GJ/t klinkera [8].

Upotrijebljeno alternativno gorivo koje se koristi u cementnoj industriji ne smije mijenjati hemijski sastav proizvoda i mora ispunjavati stroge zahtjeve, kao što su: energetska vrijednost ne manja od 13 MJ / kg, sadržaj vlage do 30%, sadržaj Cl (<1%) i S (<2,5%), teški

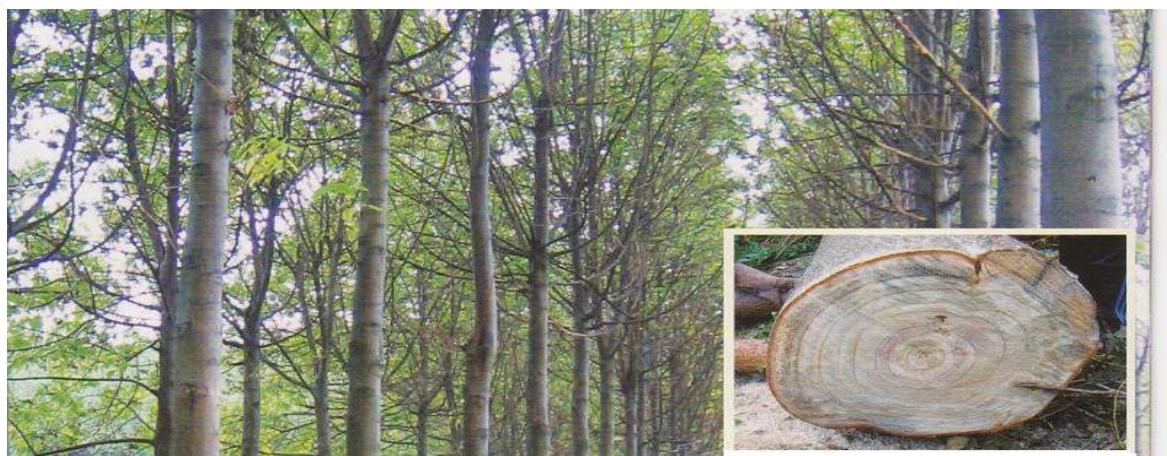
metali (<2500 ppm), PCB + PCT (<50 ppm), Hg (<10 ppm) i sadržaj (Cd + Tl + Hg) do 100 ppm^{9,10}.

Kao alternativna goriva u cementnoj industriji u Bosni i Hercegovini uglavnom se koriste rabljene gume (kompletne ili sjeckane), otpaci iz tekstilne industrije, rabljena ulja, filter kolači iz prerade maziva i nafte te talozi nakon separacije na ugljenokopima. Prosječan elementarni sastav i energetska vrijednost alternativnih goriva koja se koriste u cementnim industrijama dana je u Tabeli 1.

Tabela 1. Podaci o alternativnim gorivima u cementnoj industriji [12,13]

Sastav	Bitumensko ulje, mas. %	Petrohemijski koks, mas. %	Meso i koštanobrašno, mas. %	Mulj nakon tretmana, mas. %	Automobilske gume, mas. %	Smjesa uglja i petrohemijskog koksa, mas. %
C	66,60	89,50	42,1	42,90	87,0	75,1
H	3,99	3,08	5,83	9,00	7,82	4,20
N	1,07	1,71	7,52	1,84	0,33	1,70
S	1,22	4,00	0,38	0,12	0,80	3,00
O	8,85	1,11	15,3	27,2	1,81	4,90
Pepeo	18,40	0,50	28,3	17,9	2,20	11,1
Isparljivi dio	28,30	10,0	64,5	85,0	66,0	20,0
H ₂ O	2,35	1,50	80,9	5,20	0,73	1,30
Hd, MJ/kg	25,30	33,7	16,2	15,8	35,60	29,7
Hg, MJ/t	26,20	-	-	-	37,30	28,9

Alternativno gorivo, predloženo i analizirano u ovom radu, je drvo Paulownija (lat. *Paulownia elongata*), Slika 1. Potječe iz jugoistočne Kine, ali se sadi i uspješno uzgaja i na području država naše regije. Historijski, originalni naziv roda je *Pavlovnia*, ali je tokom godina izmijenjeno u *Paulownia*. Drvo je dobilo ime po Ani Pavlovnoj (1795. – 1865.), kćeri ruskog cara Pavla I Petroviča Romanova. Ovo je drvo poznato i kao "princess tree". U Kini ga zovu "Zmajev drvo", a u Japanu "kiri".



*Slika 1. Paulownija (lat. *Paulownia elongata*). (Izvor: <http://www.agroburza.hr/2014/03/drvo-buducnosti-paulownia-elongata/>)*

Paulownija je vrlo dekorativno i egzotično ukrasno drvo, koje neki nazivaju "najbrže rastućim drvetom na svijetu"; za 2-3 godine dostiže visinu od 10-12 m, a spremno je za sječu već nakon 10 godina od sadnje. Najviše mu odgovara pjeskovita ilovača, mada ne bira zemljište (optimalna pH je 6,5). Ne podnosi plavljenje, a podzemni tokovi vode ne bi smjeli biti bliži od 1,5 m površini zemlje. Podnosi temperature u rasponu od -25 do 40°C. Za 6 godina dostigne debljinu prečnika 30 cm, a po jednoj biljci dostiže 1 m³ drveta. Korijen je masivan ali ide u dubinu i do 25 m, a pogodan je za sprečavanje erozije tla i odnošenje pijeska ili zemlje vjetrom.

Ako se na 1 ha posadi 300 stabala ovog drveta, za 10 godina se dobije oko 300-500 m³ kvalitetnog drveta. Posebno je aktualna sposobnost paulownije da se obnavlja iz panja, tzv. "pošumljavanje bez sadnje", i to: za proizvodnju biomase 5-7 puta, a za proizvodnju drvene građe 3 puta. Paulownija je vrsta drva čija je tačka paljenja pri temperaturi + 247 °C i stoga je manje ugrožena od drugih lišćarskih vrsta pa je pogodna za sadnju na terenima ugroženim od požara. Paulownija je remedijalna vrsta jer vrši dekontaminaciju zemljišta (nitrata, nitrita, arsena, teških metala, otpadnih voda). Ona podnosi zaslanjenost zemljišta do 1 %. KJOTO program zaštite čovjekove okoline svrstava paulowniju na prvo mjesto među biljkama, kao rudnik kiseonika i čistač vazduha. Sve šumske biljke u procesu fotosinteze proizvode kiseonik i dobra su zaštita čovjekove okoline. Biljka paulownija, zbog konstitucije i lisne mase vezivanjem 1 g ugljen-dioksida, CO₂, oslobađa 0,75 g kiseonika, O₂ [11].

U tabeli 2. prikazana je elementarna analiza za različite vrste drva iz roda *Paulownia* [14].

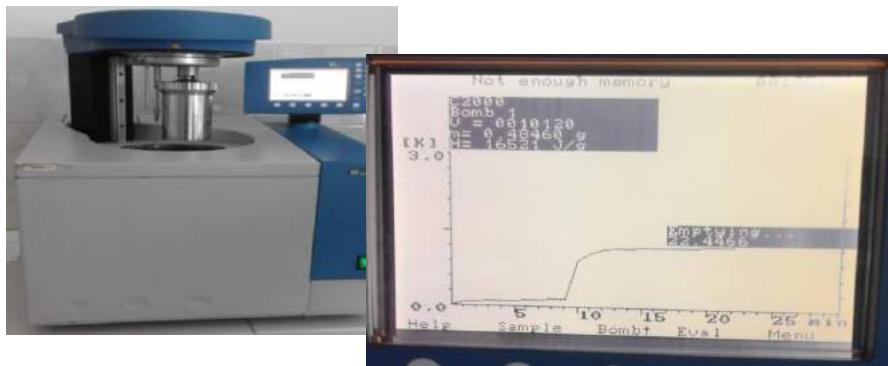
Tabela 2. Elementarna analiza za različite vrste roda Paulownia [14]

	Paulownia hibrid	Paulownia Shantong	Paulownia Kawakamii	Paulownia elongata
DM%	30,92	26,30	27	25,52
OM	20,52	14,69	16,20	16,24
C	32,70	35,89	40,10	43,68
N	2,85	2,10	1,88	2,74
C:N	11,47	17,09	21,33	15,83
pH	5,31	5,63	5,52	5,46

Oznake u tabeli 2: DM-suha materija, OM-organska materija

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalnu osnovu ovog rada predstavlja analiza mogućnosti korištenja drva paulownije kao alternativnog goriva u cementnoj industriji radi smanjenja emisije štetnih polutanata (CO₂ i SO₂). Energetska vrijednost, odnosno donja i gornja toplinska vrijednost paulownije određena je pomoću kalorimetara IKA WERKE C2000 (Slika 2). Dobivena je vrijednost od 16 521 kJ/kg u uzorku koji je imao 8,34 % vlage.

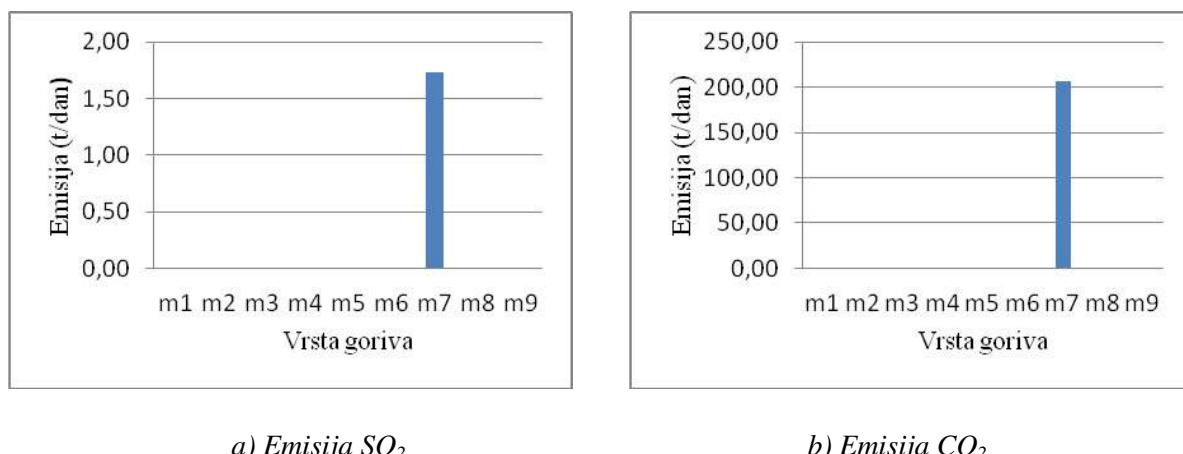


Slika 2. Kalorimetar IKA WERKE C2000

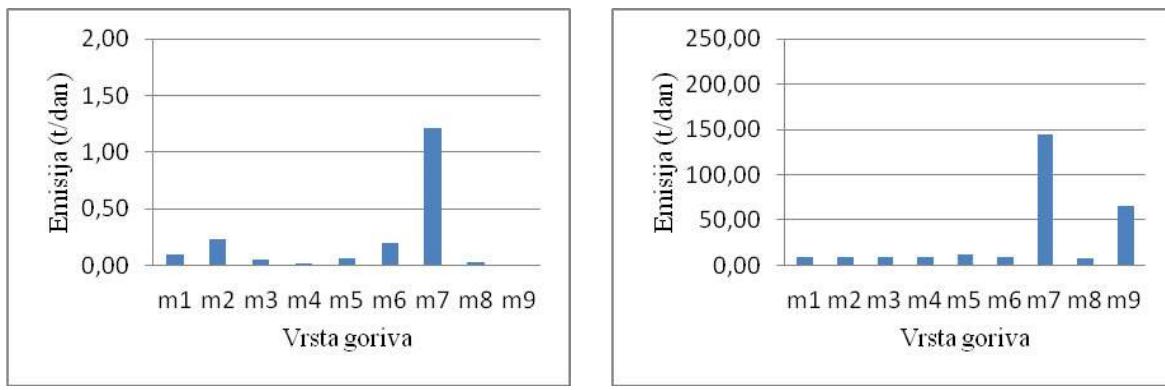
Na osnovu razvijenog programskog softvera, uzimajući u obzir elementarni sastav i energetske vrijednosti alternativnih goriva, koja se uglavnom koriste u cementnoj industriji (Tabela 1.), i drva paulownije izvršen je izračun emisije polutanata SO_2 i CO_2 . Izračun je temeljen na podacima za realan sistem proizvodnje cementa od 500 000 t/godina, uz potrošnju fosilnih goriva od 1 369 t/god, odnosno 108,22 t/dan, te zakonski zahtjev od 30 % (energetski) dozvoljene zamjene fosilnih alternativnim gorivima.

3. REZULTATI ANALIZE

Izračunate vrijednosti emisije SO_2 i CO_2 u zavisnosti o alternativnom gorivu prikazane su na slikama 3-5. Alternativnim gorivima koja se koriste u cementnoj industriji su pridružene sljedeće oznake: 1-Bitumensko ulje, 2-Petrohemski koks, 3-Mesno i koštano brašno, 4-Mulj nakon tretmana otpadnih voda, 5-Automobilske gume, 6-Smjesa uglja i petrohemiskog koksa, 7-Ugalj, 8-RDF, 9-drvo paulownije.



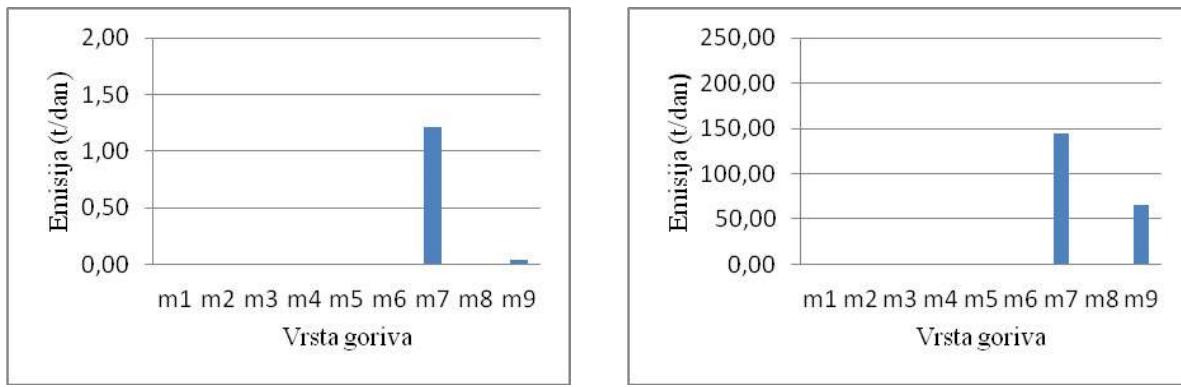
Slika 3. Emisija SO_2 (a) i CO_2 (b) nastala spaljivanjem 100 % fosilnog goriva (ugalj).



a) Emisija SO₂

b) Emisija CO₂

Slika 4. Emisija SO₂ (a) i CO₂ (b) nastala spaljivanjem 70 % fosilnog goriva (ugalj) s energetskim učešćem od 30 % alternativnih goriva (15 % alternativnih goriva s istim odnosom + 15 % drvo paulownije).



a) Emisija SO₂

b) Emisija CO₂

Slika 5. Emisija SO₂ (a) i CO₂ (b) nastala spaljivanjem 70 % fosilnog goriva (ugalj) s energetskim učešćem od 30 % drvo paulownije.

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu informacija o potrošnji fosilnih i alternativnih goriva u realnim sistemima za proizvodnju cementa te podataka dobivenih istraživanja instrumentalnim metoda kao i računskih podataka dobivenih programskim softverom, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Za klasičan sistem za proizvodnju cementa kapaciteta 500 000 t/godinu cementa sagori 1 369 t/god, odnosno 108,22 t/dan fosilnih goriva uz emisiju od 1,73 t/dan SO₂ odnosno 206,34 t/dan CO₂.
- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim gorivom s energetskim učešćem od 30 % dobiva se emisija od 1,87 t/dan SO₂ odnosno 209,37 t/dan CO₂.

- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim grivom s energetskim učešćem od 30 % (od čega 15 % energetskog učešća drva paulownije) dobiva se emisija od 1,56 t/dan SO₂ odnosno 209,71 t/dan CO₂.
- Zamjenom fosilnog goriva alternativnim gorivom s energetskim učešćem od 30 % drva paulownije dobiva se emisija od 1,24 t/dan SO₂ odnosno 209,75 t/dan CO₂. Na ovaj je način znatno smanjena emisija SO₂ u odnosu na emisiju SO₂ koja nastaje sagorijevanjem fosilnog goriva od 1,73 t/dan.
- Povećana količina emisije CO₂ od 209,75 t/dan pri spaljivanju drva paulownije u odnosu na 206,34 t/dan CO₂, koji nastaje spaljivanjem fosilnog goriva može se objasniti manjom energetskom vrijednošću (16 525 kJ/kg) i povećanim udjelom "ukupnog ugljika".
- Uzimajući podatak da 1 ha zemljišta zasađenog drvom paulownije u procesu fotosinteze prikuplja 48 000 kg CO₂/godina, nesumnjiv je značaj sadnje ove biljne vrste za redukciju emisije CO₂ s ekološkog aspekta.

5. REFERENCE

- [1] Zajac, M.: Low energy binder evaluation, Heidelberg technology center, Heidelberg 2013.,
- [2] Zevenhoven R., Teir S., Eloneva S.: Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage, *Energy*, **33** (2008) 362-370.,
- [3] Goni S., Guerro A. M.: Belite cements of low CO₂ and low energy consuming, Nanocem Core, Madrid, 2009.,
- [4] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements, *Cement and Concrete Research*, **34** (2004) 1489-1498.,
- [5] Ampadu K. O., Kazuyuki T.: Characterization of eco cement pastes and mortars produced from incinerated ashes, *Cement and Concrete Research*, **31** (2001) 431-436.,
- [6] Mehta, P. K.: Investigation of the energy sewing cements, *World Cement Technology*, **11** (1980) 166-177.,
- [7] Evans, S. M.: Novacem–carbon negative cement to transform the construction industry, Innovation and investments opportunities in carbon capture and storage, London, October, 2008.,
- [8] Haračić, N.: Doktorska disertacija, Razvoj i proizvodnja metalurških cemenata, Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, Tuzla, 2014.,
- [9] Lewandowski, W.: Proekologiczne odnawialne Źródła energii, WNT, Warszawa 2006.,
- [10] Duda, J.: Współpalanie węgla i paliw alternatywnych w cementowych piecach obrotowych, "Prace IMMB" 2003, nr 35/36.,
- [11] Osado I. M. I., Monteagudo L. B., Martín B. M. F., Castaño P., Roque C. F.: Balances energéticos y de CO₂ en cultivos energéticos forestales, 6 Congreso Forestal Español, Espana, 2013.,
- [12] Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: The impact of alternative fuels on the cement manufacturing process, Proceedings of R'2000 Recovery-recycling-reintegration, Toronto, Canada, June 2000, pp. 1070-1075.,
- [13] Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: Alternative Fuels / The Impact of Alternative Fuels on The Cement Manufacturing Process, XVIII Nordic Concrete Research Symposium, Helsingör, Denmark, June 12-14, 2002.,
- [14] Kirov V., Shindarska Z., Kostadinovas G., Gencheva A., Hadgiev S., Penev T., Baykov B.: Comparative study of new energy crops for the production of biogas, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, **3** (2014) 181-188.