

**DESULFURIZACIJA KOKSNOG PLINA ZENIČKE KOKSNE
BATERIJE – PRIMJENA BAT TEHNOLOGIJE**

**DESULPHURISATION OF COKE OVEN GAS IN ZENICA COKE
BATTERY - BAT TECHNOLOGIES APPLICATION**

**Farzet Bikić, Docent,
Univerzitet u Zenici,
Fakultet za metalurgiju i materijale u Zenici**

**Šefket Goletić, Vanredni profesor,
Univerzitet u Zenici,
Mašinski fakultet u Zenici**

REZIME

Veliki problem atmosferi Zenice predstavlja SO₂ nastao sagorjevanjem koksnog plina koji nije očišćen od sumpornih jedinjenja. U ovom radu su date procjene emisije SO₂ nastale sagorjevanjem koksnog plina u periodima prije i poslije instaliranja BAT tehnologije za desulfurizaciju koksnog plina, sa podacima o preporučenom BAT rješenju.

Ključne riječi: Emisija SO₂, procjena emisije, BAT, kokсни plin, desulfurizacija

SUMMARY

Big problem in the atmosphere of Zenica is SO₂ originated from combustion of coke oven gas that is not cleared of sulfur compound. In this work are given estimates SO₂ emissions originated from combustion of coke oven gas in the periods before and after installing BAT technology for coke oven gas desulphurisation, with information about the recommended BAT solution.

Key words: SO₂ emissions, estimates of emissions, BAT, coke oven gas, desulphurisation

1. UVOD

Pored osnovnog proizvoda, u tehnološkom procesu proizvodnje koksa se kao "nus-proizvod" pojavljuje sirovi kokсни plin. Proizvodnjom jedne tone suhog koksa nastaje cca 430 m³ sirovog koksnog plina koji sadrži plinovite i tekuće produkte nastale u toku koksovanja, i to: katran, aminijačnu vodu, benzen i njegove homologe, naftalen, amonijak, sulfatne, cijanovodonične spojeve i dr., te čvrste čestice [1]. Kokсни plin se koristi kao plinsko gorivo i ukoliko se ne "očisti" od gore navedenih tvari, iste sagorjevanjem stvaraju emisiju polutanata u atmosferu kao što su: SO₂, NO_x, CO, zatim nesagorjeli ugljikovodici, amonijak itd. Za izdvajanje određenih štetnih materija koje sa sobom nosi sirovi kokсни plin (katran, naftalen, amonijak), u okviru odjeljenja nus-produkata Zeničke koksare već postoje postrojenja koja su

revitalizirana i nadograđena. Najveći izvor emisije sumpor-dioksida (SO₂) koji se javlja kao posljedica rada koksne baterije predstavlja sagorijevanje koksnog plina koji u sebi sadrži znatne količine hidrogen-sulfida (H₂S) i drugih sumpornih jedinjenja organskog porijekla. Današnja Zenička koksna baterija poznatija pod imenom "šesta koksna baterija" nema instalisana postrojenja za uklanjanje "čišćenje" koksnog plina od sumpornih jedinjenja. Treba istaći da su ta tehnološka rješenja već odavno prisutna na koksnim baterijama zapadne Europe. Procjene emisije SO₂ nastalog sagorijevanjem koksnog plina govore da je "hitno" potrebno ugraditi postrojenja za desulfurizaciju koksnog plina kako bi se enormna emisija SO₂ dovela u granice propisane domaćim i Europskim normativima.

2. PROCJENA EMISIJE SO₂ U PERIODU PRIJE INSTALIRANJA POSTROJENJA ZA DESULFURIZACIJU KOKSNOG PLINA

Procjenu emisije SO₂ u zrak nastale sagorjevanjem koksnog plina iz Zeničke šeste koksne baterije su radili stručnjaci Američke firme „BIEC“ (Bethlehem International Engineering Corporation) [2]. Emisije su praćene u toku 1983. godine. Podaci na osnovu kojih je "BIEC" procjenjivao emisije, a isti se odnose na proizvodnju u toku 1983 godine, preuzeti su od strane Rudarsko metalurškog kombinata "RMK". Isti su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Utrošak uglja, proizvodnja koksa i koksnog plina na kokskoj bateriji 1983. godine [3]

Potrošnja uglja za koksovanje, t/g	911 400
Proizvodnja koksa, t/g	700 000
Proizvodnja koksnog plina, m ³ /g	294,19·10 ⁶

Analiziran je sadržaj hidrogen-sulfida (H₂S) u koksnom plinu i dobiveno je da je njegova koncentracija 11,19 g/m³. Količina SO₂ emitovanog u atmosferu, a čiji je izvor koksni plin, direktno zavisi od procenta sumpora u mješavini uglja za koksovanje. Navedena količina SO₂ računa se po izrazu [2]:

$$m_{SO_2} = V_{k.pl.} \left(\frac{m^3}{god.} \right) \cdot C_{H_2S} \left(\frac{g}{m^3} \right) \cdot \frac{M_{SO_2}}{M_{H_2S}} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \quad \frac{t}{god.} \quad (1)$$

Koristeći izraz (1) za proračun emisije SO₂ i pretpostavljajući da je koncentracija H₂S u koksnom plinu koji se trenutno spaljuje u pogonima Arcelor Mittal-a Zenica približna kao ona u 1983. godini, data je procjena emisije SO₂ za 2010. godinu, uzimajući zvanične podatke o planiranoj proizvodnji koksa navedene kompanije za navedenu godinu. Rezultati o procjeni emisije SO₂ su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Emisija SO₂ nastala sagorjevanjem koksnog plina [3]

Godina	Proizvodnja koksnog plina		Emisija SO ₂	
	m ³ /dan	m ³ /god.	t/god.	kg /t koksa
1983	806 000	294 x 10 ⁶	6579,7	9,39
2010	737 000	269 x 10 ⁶	5666	9,39

Od ukupno proizvedene količine koksnog plina u Zeničkoj koksari, cca 43,3 % se troši na zagrijavanje koksnih peći. Taj podatak je bitan jer daje mogućnost usporedbe emisije SO₂ nastale sagorjevanjem koksnog plina na Zeničkoj kokskoj bateriji sa podacima datim u BAT preporukama (tabela 3).

Tabela 3. Usporedba emisije SO₂ nastale sagorjevanjem koksnog plina na Zeničkoj kokсноj bateriji sa BAT preporukama [3, 4]

Godina	Potrošnja koksnog plina		Emisija SO ₂ , kg /t koksa	
	m ³ /t koksa	m ³ /god.	Zenička koksara	BAT
2010	186,25	116,56 x 10 ⁶	3,93	0,08-0,297

Treba istaći da je podatak o emisiji SO₂ prema BAT preporukama (tabela 3) dat za koksne baterije sa ugrađenim sistemom za desulfurizaciju koksnog plina. Prema BAT-u, za koksne baterije koje nemaju ugrađen sistem desulfurizacije koksnog plina, emisija SO₂ nastala sagorjevanjem koksnog plina na koksним baterijama se kreće do 3,7 kg/toni koksa [4]. Usporedmom emisije SO₂ sa Zeničke koksne baterije sa podacima datim u BAT preporukama vidi se da su emisije SO₂ na Zeničkoj bateriji daleko iznad onih datih u BAT-u. Ako se podatak o emisiji SO₂ nastaloj sagorjevanjem koksnog plina u Zeničkoj koksari prikaže u jedinici (mg/m³), približnim računom se dobije da je taj iznos cca **4 400 mg/m³**, što je daleko iznad dozvoljenih graničnih vrijednosti kako u BiH tako i u EU.

Kako je emisija SO₂ nastala sagorjevanjem koksnog plina daleko iznad dozvoljenih vrijednosti, u okviru Plana aktivnosti sa mjerama i rokovima za postupno smanjenje emisija, odnosno zagađenja i za usaglašavanje sa najboljom raspoloživom tehnikom za department "Koksara" Arcelor Mittal Steel Zenica, predloženo je tehnološko rješenje (BAT preporuka) da se navedena emisija svede u zakonom dozvoljene vrijednosti.

3. PREDLOŽENA BAT TEHNOLOGIJA ZA DESULFURIZACIJU KOKSNOG PLINA I PROCJENA EMISIJE SO₂

Analizom emisije SO₂ u zrak nastale sagorjevanjem koksnog plina iz Zeničke koksne baterije došlo se do rezultata da su iste prokoračene. U cilju dovođenja emisije SO₂ u granične okvire predloženo je da se djeluje na izvoru emisije, a to podrazumijeva uklanjanje-desulfurizaciju sumpornih jedinjenja iz koksnog plina (uglavnom H₂S).

Postoji više načina izdvajanja H₂S iz koksnog plina, ali se u principu svode na mokri i suhi postupak [1, 4].

Mokri postupak se zasniva na ispiranju koksnog plina sa alkalijama: NH₄OH, NaOH, Na₂CO₃ ili sve više sa aminima kao što je etanol-amin u smjesi sa glikolom. Pri tome se pored H₂S uklanja i CO₂.

Suhi postupak se zasniva na prevođenju koksnog plina kroz sloj hidratisanog Fe₃O₄ oksida, pri čemu sumpor sa željezom gradi FeS.

Mokrim postupkom se postiže veći stepen desulfurizacije u odnosu na suhi postupak. Stepem desulfurizacije mokrog postupka može biti veći od 99,9 %, uklanjajući H₂S iz koksnog plina na koncentracije niže od 1 mg/Nm³. Kao produkt desulfurizacije koksnog plina mokrim postupkom nastaje elementarni sumpor [4].

Kao mjera za uklanjanje H₂S iz koksnog plina Zeničke koksare predložen je mokri oksidacijski postupak, poznatiji pod imenom "Streford". Predloženi sistem "Stretford" koristi postupak ispiranja H₂S iz koksnog plina pomoću otopine natrij-karbonata (Na₂CO₃).

Tehnologija "Streford" garantuje visok stepen uklanjanja H₂S iz sirovog koksnog plina koji iznosi 95-99,5 %. U tabeli 4 su date procjene emisije SO₂ nastale sagorjevanjem koksnog plina na Zeničkoj kokсноj bateriji nakon ugradnje "Stretford" tehnologije za desulfurizaciju koksnog plina i njihova usporedba sa emisijama SO₂ prije ugradnje navedene tehnologije.

Tabela 4. Procjena emisije SO₂ nakon desulfurizacije koksno g plina [3]

Emisija SO ₂ prije desulfurizacije		Emisija SO ₂ poslije desulfurizacije	
kg/t koksa	mg/m ³	kg/t koksa	mg/m ³
3,93	4 400	0,2 – 0,02	22 - 220

Procjene govore da će se emisija SO₂ nakon ugradnje tehnološkog postrojenja za desulfurizaciju koksno g plina moći svesti na vrijednosti daleko ispod 200 mg/m³ čime bi se zadovoljili normativi o graničnim vrijednostima emisija koji važe u BiH.

Stretford postupak uklanjanja H₂S iz sirovog koksno g plina je primijenjen u sljedećim koksarama:

- Dofasco, Hamilton, Canada,
- British Steel, Orgreave, United Kingom,
- British Steel, Redcar, United Kingom,
- Metarom, Romania,
- Erdemir, Turkey,
- Sollac, France,
- Kobe Steel, Kakogawa Works, Japan,
- Posco, Korea.

4. ZAKLJUČAK

Kako procjene emisije SO₂ nastale sagorijevanjem koksno g plina pokazuju da je njena vrijednost daleko iznad dozvoljenih (propisanih) vrijednosti, kompanija Arcelor Mittal planira izradu projekta instaliranja postrojenja za desulfurizaciju koksno g plina. Navedeni projekt je predložen kao mjera za smanjenje emisije SO₂ u okviru Plana aktivnosti za Department Koksara Arcelor Mittal Steel Zenica.

Procjene govore da će se instaliranjem postrojenja za desulfurizaciju koksno g plina emisija SO₂ nastalog sagorijevanjem koksno g plina moći svesti na vrijednosti ispod 200 mg/m³ čime će biti u granicama koje propisuju zakoni u BiH.

5. LITERATURA

- [1] J. Sadadinović: Organska tehnologija, Knjiga 1, Hemijska industrija, Tehnološki fakultet, Tuzla, 1999.
- [2] BIEC U.S.A, RMK Zenica, Tehnički projekat za smanjenje zagađenja u Željezari Zenica,Knjiga 2 (Analiza zagađenosti zraka i program preporuka za smanjenje), 1983. godina.
- [3] Univerzitet u Zenici: PLAN AKTIVNOSTI SA MJERAMA I ROKOVIMA ZA POSTUPNO SMANJENJE EMISIJA, ODNOSNO ZAGAĐENJA I ZA USAGLAŠAVANJE SA NAJBOLJOM RASPOLOŽIVOM TEHNIKOM ZA DEPARTMENT "KOKSARA" ARCELOR MITTAL STEEL ZENICA, ugovor broj EC-01-001-E od 25.05.2007. godine.
- [4] Best Available Techniques: Reference Document on the Production of Iron and Steel, December 2001.