

INFLUENȚA NĂMOLULUI PETROLIER ASUPRA EMISIILOR DE MONOXID DE CARBON LA CUPTORUL DE CLINCHER

THE INFLUENCE OF OIL SLUDGE ON CARBON MONOXIDE EMISSIONS AT THE CLINKER KILN

ELENA RĂDULESCU, IONUȚ IORDACHE*, RĂZVAN LISNIC, SORIN NICULESCU, LAURENȚIU DRAGU
CEPROCIM SA, 6 Preciziei Blvd, district 6, 062232, Bucharest, Romania

A solution to waste generated in increasing amounts, appeared over 35 years ago when alternative fuels started to be used worldwide. Saving the significant amounts of fossil fuels represent an important advantage of using these fuels.

Petroleum wastes are generated from current activities of oil industry as well as from remediation activities of historical petroleum ponds. The study aims an assessment of carbon monoxide emissions generated from the combustion of classic and alternative (oil sludge and sawdust) solid fuels in a clinkering installation. The nature and ratio of fuel used can influence the level of carbon monoxide emissions.

O soluție la problema deșeurilor produse în cantități tot mai mari, a apărut în urmă cu peste 35 de ani când au început să fie utilizați pe plan internațional combustibilii alternativi. Economisirea de cantități semnificative de combustibili fosili reprezintă un avantaj important al folosirii acestui tip de deșeu combustibil.

Deșeurile petroliere provin din activitățile curente ale industriei petroliere precum și din activități de ecologizare a batalurilor istorice cu produse petroliere. Lucrarea își propune o evaluare a emisiilor de monoxid de carbon rezultate la arderea combustibililor solizi clasici și alternativi (nămol petrolier și rumeguș) într-o instalație de clincherizare. Natura și proporția combustibilului utilizat pot influența nivelul emisiilor de monoxid de carbon.

Keywords: combustion, carbon monoxide, alternative fuels, clinker kiln, petroleum waste

1. Introduction

The use of certain fuels in clinkering plants, especially wastes, depends on economical, environmental and technological aspects, regarding the quality of clinker and cement, which must not be affected [1].

Oil sludge, if unused, is one of the major industrial wastes that needs to be treated for the refineries or petrochemical industry. It contains a large portion of combustible components with high heating values [2]. Hard particles, from which oil cannot be recovered, must then be disposed of. The best way of disposing of hard particles is using them as a heat source in the cement industry [3].

In the sludge incineration, pollutants released are sulfur oxides (SO_x), nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOC), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂) [4].

Pollutant emissions from the cement clinker kilns result from the physicochemical and chemical reactions that take place at the clinkering of raw material mixture and at fuels combustion. CO from combustion gases that get out of the preheater can come from two sources:

- inappropriate combustion conditions in the kiln. Low values of CO at kiln exit can be obtained

through using a sufficient amount of combustion air, a good grinding and homogenization of solid fuels, a sufficiently long retention time of combustion gases in installation and a sufficiently high temperature of combustion gases;

- organic carbon from raw meal supplying the preheater. As the raw meal is heated in the superior stages of the preheater a combination of combustion gases, CO and CO₂ is released [5].

The use of oil sludge is becoming more and more popular in the cement industry [6]. The specialty literature mentions certain issues that need to be taken into account at burning sludge in clinker kilns:

- P₂O₅ content in the oil sludge. This can limit the substitution ratio of the traditional fuels with sludge, because the P₂O₅ content in clinker is limited to 0.5%. Otherwise the transformation of dicalcium silicate (C₂S) in tricalcium silicate (C₃S) is affected;

- chlorine content. The chlorine limit of 0.015% in the raw material raw meal shall be respected;

- nitrogen content. Sludge burning can lead to an increase of NO_x emissions;

- aggregate grading. A uniform aggregate grading and particles close to the sphere shape leads to a better heat exchange between gases

* Autor corespondent/Corresponding author,
E-mail: ionut.iordache@ceperocim.ro

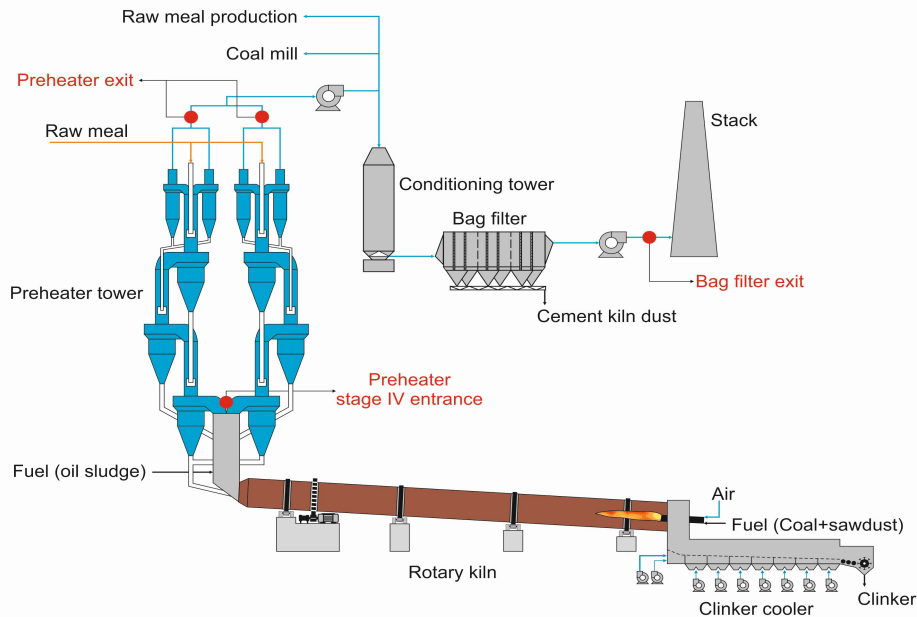


Fig. 1 - Measurements points of CO emissions at the clinker installation. / Puncte de măsură ale emisiilor de CO la instalația de clincherizare.

and material, a higher probability to maintain the particles in suspension and a lower probability to fall in the material flow [7].

One of the current problems of fuels combustion is the need to operate the installation with correct levels of excess air volume, with the scope to eliminate the risk of having high carbon monoxide concentrations in combustion gases at kiln backend.

2. Experimental data

At an installation producing cement clinker a series of technological measurements and material sampling were carried out on a total period of 8 hour (4 hours for each regime) for two operating modes of the clinker kiln, as follows:

- mode I in which at the main injector was used sawdust and a mixture of petcoke & coal and at the kiln backend it was used oil sludge;
- mode II in which at the main injector a mixture of petcoke + coal and sawdust was used.

Several sets of measurements of CO, NO_x, O₂ concentrations in combustion gases were done in two points of the preheater (preheater stage IV entrance, respectively preheater exit) and at the stack of the bag filter as shown below in Figure 1.

Also, the following activities were performed:

- temperature and pressure measurements of gases entering stage IV of the preheater and at the preheater exit;
- measurements of cooling air and primary air flows;
- measurements of clinker temperature and excess air;
- measurements of temperature of kiln,

preheater and cooler grate surfaces;

- sampling and chemical analyses of raw meal supplying the preheater, of dust from the conditioning tower and from the bag filter and of clinker;

- sampling and chemical analyses of primary fuels and combustible waste [8].

3. Results and discussions

The main thermo-technological and operating parameters of the kiln measured/calculated in the period when CO emissions were measured are presented in Table 1.

From the presented data, the concentration of organic carbon can be observed in the dust from the conditioning tower and in the dust from bag filter, due to a different grinding fineness of the coal + petcoke mixture used at the main burner. Results of gas analyses done in both operating modes of the clinker kiln are presented in Table 2.

The following issues can be observed:

- a low value of excess air coefficient for both modes;
- reducing atmosphere in the kiln, high CO emissions;
- increasing the O₂ content is related to the decrease of CO content in combustion gases at stage IV preheater entrance, in operating mode without oil sludge.

The average values of CO emissions measured at the stack of bag filter for both operating modes taken into account at the cement clinker kiln are presented in Table 3.

Table 1

Technological and operating parameters of the clinker kiln
 Parametrii tehnologici și de exploatare ai cuptorului de producere a clincherului de ciment.

No./Nr.	Parameter / Parametru	Unit / U.M.	Value / Valoare
1	Clinker production / Producție clincher	t/zi t/h	3,338 139.08
2	Fuel flow / Debit de combustibil coal + petcoke mixture / cărbune+cocs de petrol sawdust / rumeguș sludge oil / nămol petrolier	t/h t/h t/h	15.87 2.5 2.21
3	Lower heating value / Putere calorifică inferioară coal + petcoke mixture / amestec cărbune+cocs de petrol sawdust / rumeguș sludge oil / nămol petrolier	kJ/kg kJ/kg kJ/kg	30.623 15.452 9.293
4	Thermoenergetic waste ratio / Proporție termoenergetică deșeuri combustibile sawdust / rumeguș sludge oil / nămol petrolier	% %	7.08 3.76
5	Volatile matter content / Conținut de materii volatile coal + petcoke mixture / cărbune+cocs de petrol sawdust / rumeguș sludge oil / nămol petrolier	% % %	11.57 48.25 24.63
6	Granulometric features coal + petcoke mixture / Caracteristici granulometrice amestec cărbune+cocs de petrol fraction / fracțiunea <4μm D _{50μm}	% % %	3.73* 6.2 30.8
7	Primary air proportion / Proporție aer primar	%	10.18
8	Secondary air (calculation) / Aer secundar (calcul) flow / debit temperature / temperatură	Nm ³ /kg °C	0.911 746
9	O ₂ medium content in the combustion gases / Conținut mediu O ₂ în gazele de ardere stage IV entrance / intrare treaptă a IV-a preheater exit / ieșire schimbător de căldură bag filter exit / ieșire filtru cu saci	% % %	0.28/0.54** 2.17 10.36/11.84**
10	CO medium content in the combustion gases / Conținut mediu CO în gazele de ardere stage IV entrance / intrare treaptă a IV-a preheater exit / ieșire schimbător de căldură bag filter exit / ieșire filtru cu saci	% % %	0.128/0.094** 0.396 0.267/0.085**
11	Sludge oil opening level feeding damper / Poziție clapetă alimentare nămol	%	10.2
12	ID Fans louver opening level / Deschidere jaluzele ventilatoare exaustoare gaze	%	39/42
13	Gases temperature / Temperatură gaze stage IV entrance / intrare treaptă a IV-a preheater exit / ieșire schimbător	°C °C	818 348
14	Gases pressure / Presiuni gaze stage IV entrance / intrare treaptă a IV-a preheater exit / ieșire schimbător	mmCA mmCA	-45 -410 / -427
15	Raw meal characteristic at preheater inlet / Caracteristici făină alimentare schimbător LSF M _{Si} R ₀₀₉	% % %	102 2.3 17.8*
16	Burnability (calculation) / Aptitudine la ardere BF (calcul)	-	119
17	Organic carbon content in / Conținut de carbon organic în preheater inlet raw meal / făină alimentare schimbător conditioning tower dust / praf turn condiționare bag filter dust / praf filtru cu saci	% % %	0.13 0.28 0.22
18	Clinker free lime / CaO _{liber} clincher	%	1.57
19	Specific heat consumption / Consum specific de căldură cuptor calculating / calculat plant reported / raportat fabrică	kJ/kg cl	3.452 3.427

*plant value / determinare fabrică, ** operating without sludge oil / funcționare fără nămol

Table 2

Combustion gases composition. / Compoziția gazelor de ardere.

Measurement point / Punct măsurare	O ₂ , %	CO, ppm	NO _x , ppm	Coefficient of excess air / Coeficientul excesului de aer
Mode I – with oil sludge / Regimul I, cu nămol				
Stage IV preheater entrance / Intrare treaptă IV schimbător de căldură average / medie	0.28	1.288	151	1.01
minimum / minim	0.00	60	11	1.00
maximum / maxim	0.90	4.780	254	1.04

Preheater exit / <i>leșire schimbător de căldură</i> average / <i>medie</i> minimum / <i>minim</i> maximum / <i>maxim</i>	2.17 1.20 2.90	3.963 420 7.860	224 120 575	-
Bag filter exit / <i>leșire filtru cu saci</i> average / <i>medie</i> minimum / <i>minim</i> maximum / <i>maxim</i>	10.36 9.10 12.00	2.673 152 8.808	98 28 257	-
Mode II – without sludge oil / <i>Regimul II, fără nămol</i>				
Stage IV preheater entrance / <i>Intrare treaptă IV schimbător de căldură</i> average / <i>medie</i> minimum / <i>minim</i> maximum / <i>maxim</i>	0.54 0.30 1.10	947 160 3.050	202 63 351	1.02 1.01 1.05
Bag filter exit / <i>leșire filtru cu saci</i> average / <i>medie</i> minimum / <i>minim</i> maximum / <i>maxim</i>	11.84 11.50 12.30	850 218 1.527	128 91 185	-

Table 3

Average values of CO emissions at the stack of the bag filter.

Valori medii ale emisiilor de CO la coșul filtrului cu saci.

CO emission at 10% O ₂ , mg/Nm ³ / <i>Emisie CO la 10% O₂, mg/Nm³</i>			
Mode I – with sludge oil / <i>Regimul I, cu nămol</i>		Mode II – without sludge oil / <i>Regimul II, fără nămol</i>	
	measured / <i>măsurat</i>		measured / <i>măsurat</i>
average / <i>medie</i>	3.422	average / <i>medie</i>	1,272
minimum / <i>minim</i>	232	minimum / <i>minim</i>	341
maximum / <i>maxim</i>	10.962	maximum / <i>maxim</i>	2,307

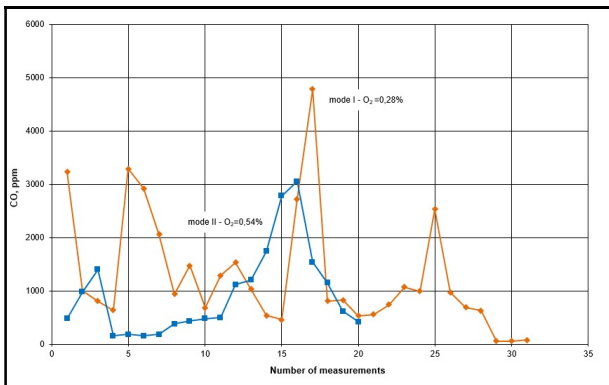


Fig. 2 - CO content variation in combustion gases at stage IV preheater entrance. / *Variația conținutului de CO în gazele de ardere la intrare în treapta a IV-a a schimbătorului de căldură.*

A significant decrease of CO emissions is observed in the case in which at combustion no sludge was used at the cold head of the kiln (mode II).

In Figures 2 and 3, the variation of CO content in combustion gases at stage IV preheater entrance and at the stack of the bag filter are presented for both operating modes of the clinker kiln.

The increase in CO emissions at the stack of the bag filter in mode I when oil sludge was used it may be due to incomplete combustion of primary fuels and the uneven feeding of waste fuel.

4. Conclusions

Carbon monoxide (CO) emissions resulted at the clinker kiln are influenced by several factors that are related to combustion and material. The case study presented in the article has highlighted the fact that a significant contribution to the level of CO emissions has the nature and ratio of fuel

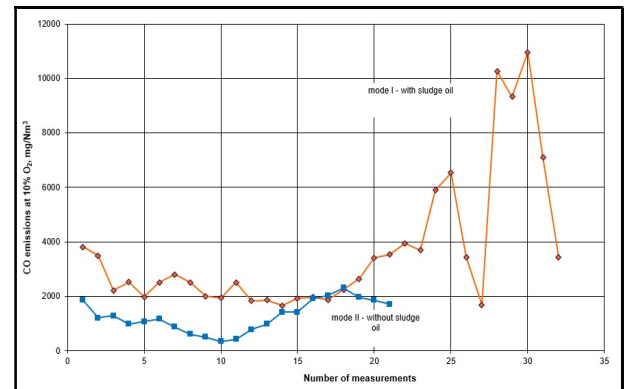


Fig. 3 - CO content variation at the bag filter stack. / *Variația conținutului de CO la coșul filtrului cu saci.*

used, operating conditions of the clinkering installation and the presence of organic carbon in raw materials.

In order to control CO emissions under the conditions of oil sludge combustion it is recommended to maintain an O₂ content at the clinker kiln backend of up to 2% and to constantly monitor the low heat value of solid fuels and wastes used in combustion.

REFERENCES

1. D. Radu, A. David, Z. Ghizdaveț, The influence of some thermo-technical parameters on the flow and chemical composition of the hot gases exhausted from the clinkering plants, *Revista Română de Materiale - Romanian Journal of Materials*, 2010, **40** (3), 183.
2. C.Y. Chang, J.L. Shie, J.P. Lin, C.H. Wu, D.J. Lee, C.F. Chang, Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge, *Energy Fuels*, 2000, **14** (6), 1176.
3. P. Pathak, S. Gupta, G.S. Dangayach, Sustainable waste management: A case from indian cement industry, *Brazilian Journal of Operations & Production Management*, 2015, **12** (2), 270.

4. C. Trozzi, O.K. Nielsen, M. Wenborn, P. Coleman, M. Woodfield, O. Rentz, D. Oertel, Industrial waste incineration including hazardous waste and sewage sludge, EMEP/EEA emission inventory guidebook, 2016, edited by Publications Office of the European Union, Luxembourg.
5. J.S. Salmento, R.E. Shenk, Accurately predicting cement plant emissions, ZKG International, 2004, 57 (11), 52.
6. D. Lechtenberg, Dr. H. Diller, Alternative fuels and raw materials handbook for the cement and lime industry, vol. 1, 2012, edited by MVW Lechtenberg Projektentwicklungs und Beteiligungsgesellschaft mbH, Dusseldorf, Germany.
7. R. Greco, Combustion of unusual fuels, World Cement, 2006, 37 (2), 33.
8. E. Radulescu, CEPROCI SA Contract, Study on CO emissions causes at clinkering installation, Bucharest, 2015

RECENZIE



Lucrarea **“Materiale pentru construcții”**, autor **Cristian Oliviu Burada**, a apărut la Editura Aius din Craiova, la sfârșitul anului 2016

La alcătuirea lucrării, au fost utilizate informații de dată recentă, atât din punct de vedere al legislației specifice în ceea ce privește procedurile de încercări în laboratoare pentru materialele de construcții, evaluarea și autorizarea laboratoarelor de încercări în construcții, dar și privitor la modalitățile de obținere și utilizare a unora dintre cele mai uzuale materiale pentru construcții.

Materialele pentru construcții sunt analizate ca reprezentând suma produselor naturale sau artificiale care pot să fie utilizate la alcătuirea construcțiilor, atât la edificarea structurilor de rezistență ale acestora, dar și la executarea diverselor finisaje.

Lucrarea este structurată în cinci capitole, astfel:

Capitolul I - Managementul și sistemul calității în construcții-; modalități de introducere pe piață a materialelor, evaluarea și autorizarea

laboratoarelor de încercări în construcții. Aici sunt prezentate câteva concepte actuale, legate de sistemul calității în construcții, reglementările tehnice în construcții, sistemele de atestare a conformității produselor, precum și informații utile, legate de supravegherea pieței materialelor și produselor pentru construcții.

Este expusă maniera europeană de implementare a sistemului calității în construcții, dar și modalitățile de introducere pe piață a materialelor pentru construcții, procedurile privind evaluarea și autorizarea laboratoarelor de încercări asupra acestor materiale.

Totodată, sunt definite noțiunile legate de sistemul calității, dat și principiile, sistemele de atestare care stau la baza evaluării produselor, obligațiile producătorilor de materiale de construcții, abordate prin prisma celor mai recente norme europene și legi naționale.

Capitolul II - Proprietăți fizico-mecanice ale materialelor pentru construcții -; unde sunt reliefate principalele proprietăți ale materialelor de construcții utilizate în mod curent, conform legislației românești din domeniu, racordată la normele specifice europene.

Capitolul III - Tipuri de lianți utilizați la alcătuirea materialelor pentru construcții-; capitol în care sunt prezentați și analizați principalii lianți folosiți la alcătuirea materialelor pentru construcții.

Capitolul IV - Materiale compozite, alcătuire, caracteristici, utilizare-; unde se prezintă câteva din tendințele actuale, moderne, privind materialele de tip compozit, alcătuirea lor, precum și utilizarea acestora ca noi componente menite să îmbunătățească rezistențele unor elemente structurale ale construcțiilor de orice tip. Tot în acest capitol sunt prezentate rezultate ale unor experimente de laborator efectuate pe materiale compozite, rod al activității de cercetare efectuate de autor și echipa sa de cercetători în domeniu.

Capitolul V - Determinări de laborator pe agregate-; unde sunt prezentate câteva determinări specifice efectuate în laboratoare specializate, dar și diverse modalități de lucru în laboratoarele de încercări, conform normelor și procedurilor în vigoare, aparatură de ultimă oră în domeniu, descrierea operațiilor legate de încercările de laborator, maniera de calcul a diverselor caracteristici determinate în laborator, modalitățile de exprimare a rezultatelor determinărilor, întocmirea rapoartelor de încercări conform ultimelor prescripții din domeniu, inclusiv înregistrarea datelor rezultate din determinările de laborator.

Studierea caracteristicilor principalelor materiale de construcții care intră în componența construcțiilor este obligatorie pentru viitorii ingineri constructori, indiferent de specializarea lor.

Lucrarea apărută într-o excelentă prezentare grafică, se adresează prin conținutul său, în egală măsură studenților de la secțiile de construcții ale universităților din România și specialiștilor care își desfășoară activitatea în domeniul construcțiilor (execuție, proiectare, cercetare).