

DOPRINOS KORIŠTENJA KOMINE U SMANJENJU EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA

CONTRIBUTION TO THE USAGE OF POMACE IN GREENHOUSE GASES REDUCTION

Merica Pletikosić¹

¹ CEMEX Hrvatska d.d., F. Tuđmana 45, HR-21212 Kaštel Sućurac, HRVATSKA, merica.pletikosic@cemex.com

Sažetak: Ugljični dioksid (CO₂) je glavni staklenički plin koji pokreće globalne klimatske promjene te je jedini staklenički plin kojeg industrija cementa emitira u značajnoj količini. Smanjenje se, prema mjerama koje je definirao Kyoto protokol za cementnu industriju, postiže supstitucijom fosilnog goriva (koji je najveći emiter CO₂) sa zamjenskim gorivima proizvedenim iz otpada, koje u sebi sadrži što veći udio biomase. Razlog uvođenja zamjenskih goriva u tvrtki CEMEX Hrvatska d.d. je ispunjavanje zakonskih obveza Kyoto protokola vezano za smanjenje emisije ugljičnog dioksida. Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj korištenja komine kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa kroz emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, u procesu proizvodnje cementa tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo fosilno gorivo (petrol-koks) - 30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala, te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjensko gorivo (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014), utvrđena je statistički značajna razlika u definiranim klasterima. Univarijantna analiza varijance (ANOVA) ukazuje na statistički značajnu razliku između klastera mjerenja kada se koristila komina i kada nije, u emisijama CO₂, dok vrijednosti emisija ostalih promatranih pokazatelja također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija, ali ne i statističku značajnost.

Ključne riječi: cementna industrija, zamjenska goriva, Kyoto protocol, staklenički plinovi

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) is a main greenhouse gas that initiates global climate changes and it is the only greenhouse gas that is emitted by the cement industry in a significant level. The decrease, defined by the measures of the Kyoto protocol for the cement industry, is achieved by the substitution of the fossil fuels (which are the largest CO₂ emitter) with the substitution fuels made from waste, largely consisting of biomass. The reason for the introduction of alternative fuels in the CEMEX Croatia Ltd. company is compliance with the legal obligations of the Kyoto protocol, related to the decrease of the carbon dioxide emission. The aim of this work was to determine the influence of the usage of olive pomace as a substitution fuel in the process of cement production, through the emissions of carbon dioxide, sulphur dioxide, nitrogen oxides, dioxins, furan and heavy metals, as well as the comparison of the calorific value of the observed fuels, in the process of cement production in CEMEX Croatia Ltd. company. A statistically significant difference of the defined clusters was determined by using the sample of entities consisting of 120 daily average measures of carbon dioxide, sulphur dioxide, nitrogen oxides (60 days of measuring during which only fossil fuel (petroleum coke) was used – 30 days in year 2013 and 30 days in year 2014) and occasional measuring of dioxins, furan and heavy metals, as well as 60 days in which a defined amount of pomace was used as a substitution fuel (30 days in year 2013 and 30 days in year 2014). The univariate variance analysis (ANOVA) indicated the statistically significant difference between the clusters of measuring that used pomace and those that had not use it in the CO₂ emissions, while the values of the emissions of the remaining observed indicator also indicated the decreased values of the emissions, but no statistical significance.

Keywords: cement industry, alternative fuels, Kyoto protocol, greenhouse gases

Zaprimljeno / Received: 30.09.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 21.10.2014

Znanstveni rad / Scientific paper

1. UVOD

Prilagodba klimatskim promjenama je kompleksan multigeneracijski izazov jer smanjenje emisije stakleničkih plinova zadire u srž gospodarstva (Cifrić, 2009). Uspjeh modernog ekonomskog rasta nastao je iz energije fosilnih goriva, a ipak fosilna goriva danas su u središtu krize klimatskih promjena kao najveći emiter ugljičnog dioksida koji mijenja planet (Best Available Techniques for the Cement Industry, 2010). Pred gospodrstvom su dva cilja koja se sastoje od ublažavanja i prilagodbe klimatskim promjenama. Ublažavanje podrazumijeva sma-

njenje emisije stakleničkih plinova zbog pokušaja ograničenja porasta prosječne globalne temperature za više od 2 stupnja (Publication of CO₂ price forecast, 2011). Prilagodba uključuje nove pristupe i pripremu za nov način života, više sigurnosti i spremnosti u borbi s posljedicama klimatskih promjena, posebice u područjima gdje se već danas bilježe značajne promjene (CEMBUREAU, 2009).

Oba postavljena cilja, ublažavanje i prilagodba, zahtijevaju nove tehnološke pristupe u prijelazu na energetski sustav s niskim udjelom ugljika. Dekarbonizacijom i sektorskim pristupom se od gospodarstva traži oštro smanjenje emisije ugljičnog dioksida, kako bi se osigurao

razvoj, a istovremeno ostalo unutar 2 stupnja ograničenja porasta prosječne globalne temperature (Battelle et al., 2002).

Prema mjerama Europske Unije koje su definirane Kyoto protokolom (Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime, NN - Međunarodni ugovori 05/07), ublažavanje i prilagodba klimatskim promjenama za cementnu industriju se postiže supstitucijom fosilnog goriva sa zamjenskim gorivima proizvedenim iz otpada, koje u sebi sadrži što veći udio biomase.

1.1. Cilj rada, istraživačko pitanje i istraživačke hipoteze

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj korištenja komine kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa kao dio sustava energetske uporabe otpadne biomase kroz emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, u procesu proizvodnje cementa tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. usporedbom definiranih emisija za fosilna goriva s emisijama pri korištenju komine kao zamjenskog goriva (Pletikosić, 2008; Pletikosić, 2014).

Komina se smatra korisnim ostatkom nakon prerade ulja i može se upotrijebiti u različite svrhe: kao dodatak životinjskoj hrani (ishrana domaćih i divljih životinja); kao prirodno organsko gnojivo (komina ima povoljan utjecaj na propusnost i stabilnost tla); kao pogonsko gorivo u tehnološkim procesima (Anatolski, 2008; Ministry of Environment Spain, 2000). Mediteranske zemlje, kao veliki proizvođači maslinovog ulja potvrđuju ekonomsku vrijednost komine, korištenje komine kao goriva *waste to energy* zbog karakteristika i kalorijske vrijednost komine (UNEP, 2001; UNEP, 1995).

Pitanje na koje se želi dati odgovor je: da li se djelomičnom supstitucijom komine kao biomase u odnosu na osnovno fosilno gorivo (petrol-koks) postiže značajnija promjena emisija ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala u procesu proizvodnje cementa na primjeru tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. (Refuse Derived Fuel, 2000).

Temeljem postavljenog cilja istraživanja i istraživačkog pitanja definirane su četiri hipoteze:

1. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **dolazi do značajnijeg smanjenja emisije stakleničkog plina CO₂**.
2. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji SO₂**.
3. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji NO₂**.
4. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji dioksina, furana i teških metala**.

2. MATERIJAL I METODE

2.1. Uzorak entiteta

Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo fosilno gorivo (petrol-koks) - 30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjensko gorivo (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014). Dnevna količina komine je iznosila 5 tona, što je 1,7% supstitucije fosilnog goriva i 0,8% prosječne energetske supstitucije. Prosječna dnevna potrošnja fosilnog goriva iznosi 296 tona.

2.2. Uzorak varijabli

Uzorak varijabli predstavljaju prosječne dnevne vrijednosti emisija ugljičnog dioksida (CO₂) prema metodologiji Europske komisije za izračun emisija sukladno Kyoto protokolu (Uredba o načinu trgovanja emisijama jedinicama stakleničkih plinova, NN 69/12; Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova, politike i mjera za njihovo smanjenje u Republici Hrvatskoj, NN 87/12; Pravilnik o načinu besplatne dodjele emisijskih jedinica postrojenjima, NN 43/12); sumporovog dioksida (SO₂) i dušični spojevi izraženi kao NO₂ prema vrijednostima kontinuiranog monitoringa u skladu s Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 117/12, 90/14); povremena mjerenja dioksina, furana i teških metala (Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, NN 117/12, 90/14) te grupirajuća kriterijska varijabla *komina/bezkomine*.

2.3. Metoda obrade podataka

Metode obrade podataka uključile su izračunavanje deskriptivnih statističkih parametara: aritmetičkih sredina (Mean) i standardnih devijacija (Std. Dev) za svaki definirani klaster i za skupna dnevna mjerenja, kao i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala.

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) korištenja je u utvrđivanju značajnosti emisija CO₂, NO₂ i SO₂ u razlikovanju definiranih subuzoraka, pri čemu je izračunata vrijednost F-testa i nivo signifikantnosti p.

Za utvrđivanje razlika između dnevnih prosječnih mjerenja kada je korištena komina kao zamjensko gorivo i dana kada je samo fosilno gorivo korišteno u proizvodnom procesu, primijenjena je kanonička diskriminativna analiza pri čemu je izračunato: struktura diskriminativne funkcije (DF), centroidi grupa, koeficijent kanoničke diskriminacije (CanR) i razina značajnosti p.

Cjelokupna kvantitativna obrada i analiza izvršena je statističkim paketom STATISTICA Ver.10.00. (Petz, 1997).

3. REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 1. prikazani su rezultati deskriptivne statistike varijabli CO₂, NO₂ i SO₂ za definirane subuzorke kao i za skupna dnevna mjerenja (120 dana).

U danima *kad je korištena komina* kao zamjensko gorivo, aritmetička sredina za CO₂ kvantitativno je određena s prosječnom dnevnom vrijednošću emisija od 850,13 kg/t klinkera, SO₂ ima vrijednost emisija od 13,37 mg/m³, a prosječno izmjerene dnevne emisije NO₂ iznose 651,34 mg/m³. U danima *kad je korišteno samo fosilno gorivo (petrol-koks)* u proizvodnom procesu aritmetička sredina za CO₂ kvantitativno je određena s prosječnom dnevnom vrijednošću emisija od 905,04 kg/t klinkera, SO₂ ima vrijednost emisija od 13,42 mg/m³, a prosječno izmjerene dnevne emisije NO₂ iznose 682,41 mg/m³. Analiza distribucijskih parametara pokazuje da varijable SO₂ i NO₂ nemaju značajnih odstupanja od normalne raspodjele, osim varijable CO₂, što je i očekivano, ali ima normalnu distribuciju unutar definiranih subuzoraka, što znači da su sve varijable pogodne za daljnju multivarijatnu statističku obradu. Testiranje normaliteta distribucije izvršeno je Kolmogorov-Smirnovim testom čija kritična vrijednost iznosi 0,12 (Petz, 1997).

Usporedbom dobivenih prosječnih vrijednosti s deskriptivnim parametrima već objavljenim rezultatima pilot istraživanja (Pletikosić, 2012; Pletikosić, 2014) u emisijama CO₂, SO₂ i NO₂ na slučajnom uzorku od 30 mjerenja u 2010 i 2011 godini (15 dana korištenja isključivo petrol-koksa u proizvodnom procesu i 15 dana u kojima je bila zastupljena komina kao zamjensko gorivo) i na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo petrol-koks - 30 dana iz 2011 i 30 dana iz 2012 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala, te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjenskog goriva (30 dana iz 2011 i 30 dana iz 2012) dobivene su nešto manje vrijednosti CO₂, SO₂ i NO₂ u danima kad je korištena komina kao zamjensko gorivo, dok je u danima kad je korišteno isključivo fosilno gorivo (petrol-koks), vrijednosti CO₂ i SO₂ približno iste, a vrijednost NO₂ je zamjetno manja.

Povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala na glavnom ispustu rotacione peći ne bilježe značajnije promjene i kreću se od 0,000396 - 0,0025 ng/Nm³ za dioksine i furane te od 0,01667 - 0,0357 mg/Nm³ ukupno za teške metale.

Tablica 1. Deskriptivni pokazatelji varijabli CO₂, NO₂ i SO₂ u prostoru korištenja petrol-koksa u CEMEX Hrvatska d.d

Klasteri	N	CO ₂ Means	CO ₂ Std.Dev.	SO ₂ Means	SO ₂ Std.Dev.	NO ₂ Means	NO ₂ Std.Dev.
Komina 2013/2011	30	816,68	115,35	7,45	4,31	704,31	35,89
Komina 2014/2012	30	900,83	48,24	15,79	0,54	654,93	22,55
Bez komine 2013/2011	30	919,66	43,55	11,28	9,54	748,91	74,33
Bez komine 2014/2012	30	905,55	61,02	16,73	0,97	669,85	16,73
Ukupno:							
Komina 2011/14.	60	858,76	76,79	11,62	2,43	679,62	29,22
Bez komine 2011/14.	60	912,11	52,28	14,00	5,25	709,38	45,53

Legenda:

N- broj mjerenja;

Mean-aritmetička sredina;

Std.Dev.-standardana devijacija.

Univarijantnom analizom varijance (ANOVA) utvrđena je statistički značajna razlika između grupa mjerenja koja su koristila kominu i onih koji nisu koristili kominu za emisiju CO₂ uz kvantitativnu vrijednost F-testa, F=23,64 i razinu signifikantnosti od p=0,00. Vrijednosti emisija SO₂ i NO₂ također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija ali ne i statističku značajnost (Tablica 2.).

Tablica 2. Rezultati univarijantne analize varijance

	F	p
CO ₂	23,64	0,00
SO ₂	1,22	0,42
NO ₂	2,45	0,21

Legenda:

F - test- test značajnosti;

P - nivo signifikantnosti.

U ranije objavljenom pilot istraživanju (Petz, 1997; Pletikosić, 2012) također je utvrđena postojanost statističke značajnosti u emisijama CO₂, dok su NO₂ i SO₂ imale podjednako smanje vrijednosti ali ne i statističku značajnost. Kanoničkom diskriminativnom analizom utvrđena je statistički značajna razlika između prosječnih dnevnih mjerenja emisija CO₂, SO₂ i NO₂ tijekom korištenja i nekorištenja komine kao zamjenskog goriva uz koeficijent kanoničke diskriminacije od 0,51 i razinom signifikantnosti od p=0,00 (Tablica 3.). Diskriminativna funkcija i centriodi grupa jasno pokazuju kolika je diskriminativna snaga prosječnih dnevnih vrijednosti emisija CO₂, SO₂ i NO₂ u danima kada nije korištena komina. Varijabla CO₂ ima visoku 0,97 korelaciju s značajnom diskriminativnom funkcijom i najviše sudjeluje u njenom objašnjenju. Veće kvantitativne vrijednosti prisutne su kod ostale dvije varijable u mjerenjima kada je korišten samo petrol-koks.

Tablica 3. Rezultati diskriminacijske analize emisija CO₂, SO₂, NO₂ i kriterijske varijable komina/bez komine

Chi-Square Tests with Successive Roots Removed (m. Pletikosić hugo 2014 matrica)	
Varijable	DF
CO ₂	-0,97
SO ₂	-0,08
NO ₂	-0,39
Centroid_grupe_bez komine	-0,63
Centroid_grupe_komina	0,63
CanR	0,51
Wilks' - Lambda	0,73
Chi-Sqr.	19,95
df	3,00
p-value	0,00

Legenda:

DF – diskriminativna funkcija;

CanR – koeficijent kanoničke diskriminacije;

p - value-nivo signifikantnosti.

Temeljem gore navedenih rezultata postavljene hipoteze ovog istraživanja se u potpunosti potvrđuju i prihvaćaju:

1. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **dolazi do značajnijeg smanjenja emisije stakleničkog plina CO₂**.
2. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji SO₂**.
3. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji NO₂**.
4. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji dioksina, furana i teških metala**.

4. ZAKLJUČAK

Cij ovoga istraživanja bio je da se znanstveno, putem statističkih parametara dokaže smanjenje emisija CO₂, korištenjem zamjenskih goriva porijeklom od biomase, u ovom slučaju komine, u procesu proizvodnje cementa u tvrtki CEMEX Hrvatska d.d. Slična ili istovjetna znanstvena ni stručna istraživanja o korištenju komine u smanjenju emisije stakleničkih plinova u cementnoj industriji nisu pronađena, izuzev istraživanja istog autora ove studije. Stoga rezultati ovog istraživanja predstavljaju značajan korak za buduće studije i praćenje mogućeg doprinosa upotrebe komine u cementnoj industriji u procesu prilagodbe klimatskim promjenama.

Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisija CO₂, SO₂, NO₂ (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo petrol-koks (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao djelomično zamjenskog

goriva ili supstitucija za petrol-koks (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014), utvrđena je statistički značajna razlika u definiranim klasterima. Naime, univarijantnom analizom varijance (ANOVA) utvrđena je statistički značajna razlika između grupa mjerenja kada se koristila komina i kada nije u emisijama CO₂ uz kvantitativnu vrijednost F-testa, F=23,64 i razinu signifikantnosti od p=0,00. Vrijednosti emisija SO₂ i NO₂ također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija, ali ne i statističku značajnost.

Kanoničkom diskriminativnom analizom uz koeficijent kanoničke diskriminacije (CanR) od 0,51 i razinom signifikantnosti od p=0,00 utvrđena je statistički značajna razlika između prosječnih dnevnih mjerenja emisija CO₂, SO₂ i NO₂ u prostoru korištenja i nekorištenja komine kao zamjenskog goriva.

Slijedom navedenog postavljene istraživačke hipoteze se u potpunosti potvrđuju i prihvaćaju.

Nedostatak istraživanja je mala količina komine, kao i mali broj uzoraka povremenih mjerenja, međutim izneseni podaci predstavljaju osnov za daljnje praćenje. Kao preporuka za buduća istraživanja potrebno je uz praćenje emisija CO₂, SO₂ i NO₂ obraditi više uzoraka u dužem vremenskom periodu povremenih mjerenja emisije dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, imajući u vidu činjenicu da sezona obrade maslina, a tim i dostupnost svježije komine, traje oko dva mjeseca u godini.

5. LITERATURA

Anatolski S.A., Market of olive residues for energy, REACM, Intelligent Energy Europe, 2008.

Battelle et al., Toward a Sustainable Cement Industry, An independent study and its Substudies, A Report Report commissioned by the World Business Council on Sustainable Development, Geneva: WBCSD, 2002.

Best Available Techniques for the Cement Industry, CEMBUREAU, 2010.

CEMBUREAU - Co - processing of alternative fuels and raw materials in the European Cement Industry, 2009.

Cifrić I., Pojmovnik kulture i okoliša, Zaprešić, VŠPU B.A. Krčelić, Zagreb, 2009.

Petz B., Osnovne statističke metode za nematematičare, Naklada Slap, Jastrebarsko, 1997.

Pletikosić M. Korištenje goriva porijeklom od biomase kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa u CEMEX Hrvatska d.d. Knjiga sažetaka. Hrvatski biološki kongres. 2012. Str.208

Pletikosić M., Specifics of the environmental impact of biomass use in the cement industry, Zbornik radova prva regionalna konferencija o procjeni utjecaja na okoliš / proceedings first regional conference on environmental impact assessment, Hrvatska udruga stručnjaka zaštite prirode i okoliša, Zagreb, Hrvatska, 2014. Str.217-224

Pollution prevention in olive oil production, Regional Activity Centre for Cleaner Production.Mediterranean Action Plan, Ministry of Environment Spain, 2000.

Publication of CO₂ price forecast, Climate Economics Chair from Blue Next and ICE ECX Futures, 2011.

Refuse Derived Fuel, Current Practice And Perspectives (B43040/2000/306517 /MAR/E3).

UNEP (United Nations Environment Programme), Cleaner Production Section, Cleaner Production – Key Elements: The definition of Cleaner Production adopted by UNEP, Cleaner Production – Related Concepts, 2001.

UNEP, Guidelines for Integrated Coastal Area Management with a particular reference to Mediterranean Basin, UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 161, Nairobi: UNEP/MAP-PAP/RAC, 1995.

Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime (NN - Međunarodni ugovori 05/07)

Uredba o načinu trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova (NN 69/12)

Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova, politike i mjera za njihovo smanjenje u Republici Hrvatskoj (NN 87/12)

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 117/12, 90/14)

Pravilnik o načinu besplatne dodjele emisijskih jedinica postrojenjima (NN 43/12)