

June, 2010

Współspalanie odpadów w suchym piecu cementowym a emisja dwutlenku siarki i chlorowodoru

Robert Oleniacz

WSPÓLSPALANIE ODPADÓW W SUCHYM PIECU CEMENTOWYM A EMISJA DWUTLENKU SIARKI I CHLOROWODORU

Robert OLENIACZ

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska,
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
oleniacz@agh.edu.pl

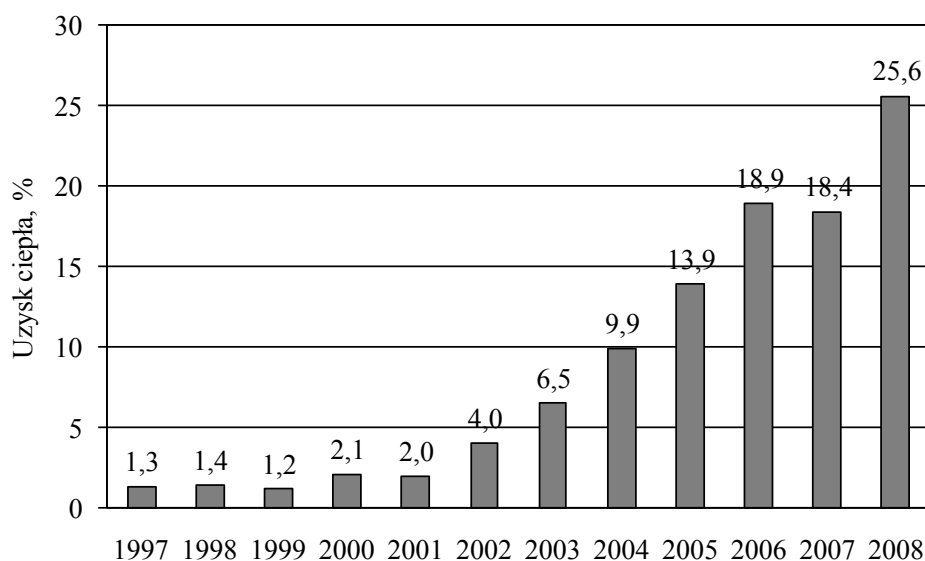
STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono ocenę wpływu współspalania odpadów w piecu cementowym na wielkość emisji do powietrza HCl i SO₂, rejestrowanych w sposób ciągły. Analizami objęto piec cementowy pracujący metodą suchą o wydajności 8500 Mg/dobę, wyposażony w czterostopniowe wymienniki cyklonowe oraz kalcynator stanowiący dodatkową komorę do współspalania odpadów. W rozpatrywanym okresie w piecu tym i kalcynatorze stosowane były paliwa alternatywne (głównie odpady) w różnych ilościach, dochodzących do około 35 kg/Mg klinkieru (przy substytucji ciepła do 20%), wnoszących chlor i siarkę do procesu w ilościach nieprzekraczających odpowiednio 0,21 i 0,24 kg/Mg klinkieru. Wykazano brak istotnego wpływu na wielkość emisji HCl i SO₂ z pieca cementowego ilości współspalanych odpadów oraz ładunków chloru i siarki wprowadzanych do tego procesu wraz z paliwami alternatywnymi oraz łącznie ze wszystkimi paliwami.

1. Wstęp

Koszty energii w przemyśle cementowym stanowią 30-40% kosztów produkcji (bez nakładów inwestycyjnych). Zużycie ciepła do wypalania klinkieru cementowego zależy od rodzaju pieca cementowego i wynosi około 3-4 GJ/Mg klinkieru w przypadku krótkich pieców obrotowych pracujących metodą suchą oraz 5-6,4 GJ/Mg klinkieru, w przypadku długich pieców obrotowych pracujących metodą mokrą [1]. Jedną z dostrzeganych od dawna możliwości znacznego zaoszczędzenia pierwotnych źródeł energii w procesie wypalania klinkieru cementowego stanowi stosowanie w miejsce paliw konwencjonalnych (najczęściej węgla) paliw alternatywnych, w tym odpadów [2-8]. Przykładowo w przemyśle cementowym w Polsce w latach 1997-2008 uzysk ciepła z paliw alternatywnych wzrósł z 1,3 do 25,6% (rys. 1), a ilość odpadów poddanych odzyskowi w roku 2008 wyniosła 617 tys. Mg [9].

W związku z długim czasem przebywania spalin w bardzo wysokich temperaturach, dużą powierzchnią wymiany ciepła i silnie alkalicznym środowiskiem, piece cementowe stanowią bardzo atrakcyjną alternatywę dla spalarni odpadów, zwłaszcza że gwarantują one bardzo wysoki stopień destrukcji i retencji związków toksycznych [3-4, 10-12]. W przeciwieństwie do spalarni odpadów nie występuje tutaj stała pozostałość, gdyż metale ciężkie i inne składniki stałe prawie w całości wbudowują się w klinkier, który przy zachowaniu pewnych limitów w zakresie ilości stosowanych paliw odpadowych z reguły nie traci na swojej jakości [13-17]. Odzysk energii z odpadów w piecach cementowych jest przeważnie bardziej efektywny niż w przypadku tradycyjnych spalarni odpadów z systemem generacji energii, w większym stopniu możliwe jest też tutaj wykorzystanie ciepła odpadowego – choćby do suszenia odpadów uwodnionych (np. osadów ściekowych) [18-21]. Przede wszystkim jednak produkcja cementu skojarzona z termicznym przekształcaniem odpadów pozwala na ograniczenie całkowitego ładunku zanieczyszczeń emitowanych do powietrza w porównaniu z łącznymi emisjami występującymi podczas niezależnie prowadzonych procesów produkcji cementu i spalania tych samych odpadów w spalarniach.



Rys. 1. Uzysk ciepła z paliw alternatywnych w przemyśle cementowym w Polsce w latach 1997-2008 [9]

Stosowanie paliw alternatywnych w piecach cementowych w miejsce paliw konwencjonalnych obok ewidentnych korzyści ekonomicznych może się jednak wiązać z wieloma problemami i zagrożeniami. Wprowadzanie np. odpadów o zbyt dużej zawartości substancji mineralnej (popiołu) do strefy pieca, w której zestaw surowcowy jest już zgranulowany, może powodować niejednorodność klinkieru, a tym samym obniżać jego jakość [22]. Nadmierna zawartość niektórych metali ciężkich w paliwach alternatywnych może nieco zaburzać przebieg procesu tworzenia się klinkieru i znacznie podwyższyć ich koncentrację w cemencie i pyłe cementowym, zwiększając ryzyko wymywania tych metali w warunkach środowiskowych [23-24]. Wprowadzanie wraz z paliwami alternatywnymi, a zwłaszcza niektórymi odpadami, zbyt dużych ilości chloru, może powodować zateżnienie się chlorków w obiegu zewnętrznym i wewnętrznym pieca obrotowego, co jest szczególnie niekorzystne z uwagi na możliwość tworzenia się ich narostów na chłodniejszych częściach wymurówki i wymiennikach podgrzewających surowiec oraz korozję tych elementów [25-26]. Na skutek spalania paliw o różnej kaloryczności może się też znacznie zmieniać zapotrzebowanie na paliwo podstawowe i powietrze spalania, a także ilość powstających spalin [27].

Najczęściej analizowanym problemem związanym ze spalaniem odpadów i paliw pozyskanych z odpadów w piecach cementowych jest jednak emisja zanieczyszczeń do powietrza, z czym wiąże się też konieczność spełniania dodatkowych wymogów związanych z procesem współspalania odpadów (w tym prowadzenie monitoringu gazów odlotowych i konieczność dotrzymywania zaostrzonych standardów emisyjnych wielu substancji) [28].

Emisja zanieczyszczeń powietrza zachodząca podczas częściowej substytucji paliw konwencjonalnych paliwami alternatywnymi, w tym też paliwami odpadowymi, zwykle nie różni się istotnie od emisji występującej podczas stosowania tylko paliw konwencjonalnych [3, 12, 29-35]. Przykładowo Stowarzyszenie CEMBUREAU podkreśla, że stosowanie paliw alternatywnych w piecach cementowych nie ma wpływu na wzrost wielkości emisji do powietrza takich substancji, jak: SO_2 , HCl , TOC , PCDD/PCDFs , NO_x , pył ogółem i metale ciężkie [7]. Niewielkie różnice w emisji przy stosowaniu paliw alternatywnych obserwowane są jedynie w przypadku HF. W przypadku jednak spalania paliwa alternatywnego typu PASi

w Cementowni Małogoszcz (Lafarge Cement Polska S.A. Group) występował wzrost emisji HCl (i dodatkowo CO) przy niemal niezmiennych emisjach innych substancji (w tym SO₂), w porównaniu ze stosowaniem tylko paliwa konwencjonalnego (pyłu węglowego) [36]. Z kolei jak wynika z badań Conesa i in. [33], emisja SO₂ i HCl z pieca cementowego jest bardzo zmienna i nie zależy od ilości spalanych w tym piecu opon i osadów ściekowych oraz ilości siarki i chloru wprowadzanych wraz z tymi odpadami.

Przez analogię do tradycyjnego procesu spalania paliw teoretycznie możliwa jest pewna zmiana (wzrost lub redukcja) wielkości emisji SO₂ lub HCl, gdy skład paliw alternatywnych spalanych w dużych ilościach znacznie różni się pod względem zawartości chloru lub siarki, w stosunku do paliw konwencjonalnych stosowanych w danym piecu cementowym. W niniejszej pracy przedstawiono analizę wpływu procesu współspalania odpadów w piecu cementowym na wielkość emisji do powietrza SO₂ i HCl. Badania przeprowadzono w oparciu o dane pochodzące z systemu ciągłego monitoringu emisji jednej z polskich cementowni, w której rutynowo są stosowane paliwa alternatywne, w tym jest prowadzony proces unieszkodliwiania i odzysku odpadów niebezpiecznych i innych niż niebezpieczne. Badane odpady cechowały się większą średnią zawartością chloru i mniejszą średnią zawartością siarki w stosunku do paliwa podstawowego (węgla).

2. Obiekt i metodyka badań

Badaniami objęto piec cementowy pracujący metodą suchą o wydajności 8500 Mg/dobę, współpracujący z układem dwóch czterostopniowych wymienników cyklonowych (niskociśnieniowych) oraz kalcynatorem (w postaci pionowego zbiornika dwustrefowego).

W czterostopniowym układzie cyklonów mąka surowcowa podgrzewana jest do temperatury 800-900°C. Cyklony, stanowiące poszczególne stopnie podgrzewania, zapewniają ścisły kontakt pomiędzy gazem a materiałem stałym oraz separację pomiędzy gorącym gazem a materiałem wsadowym. Gazy odlotowe opuszczające układ wstępnego podgrzewania mają temperaturę 300-360°C i są wykorzystywane jako czynnik suszący w młynach surowca.

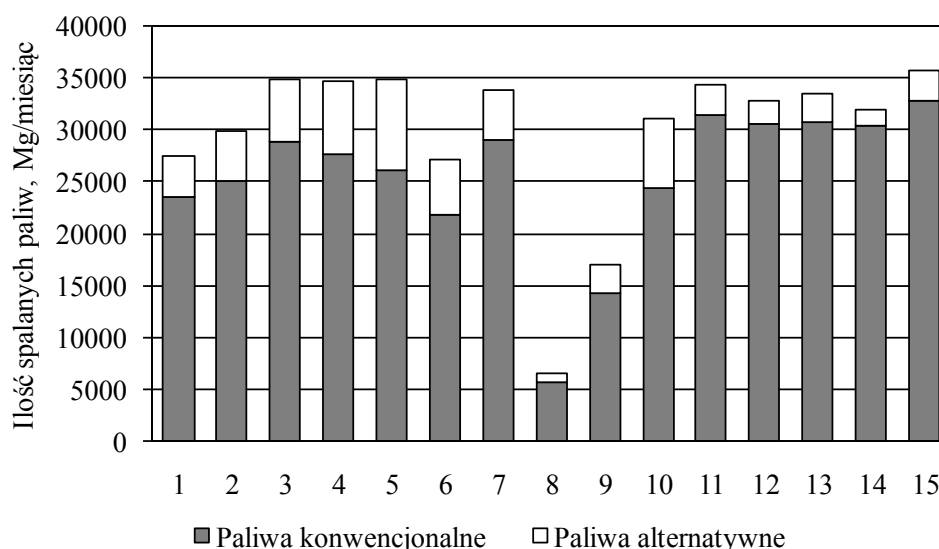
Kalcynator stanowi dodatkową komorę spalania, opalaną pyłem węglowym, zainstalowaną przed walczakiem pieca a za wymiennikiem cyklonowym. Spalanie przebiega tu w mieszaninie paliwa z wypalaniem materiałem, a temperatura spalania wynosi 1000-1100°C (maksymalnie 1200°C). Do dolnej strefy redukcyjnej podawane są spaliny z pieca oraz paliwo, co powoduje powstanie warunków niezupełnego spalania. Do strefy tej trafia 20% mączki surowcowej, pozostała część przechodzi do strefy górnej, do której podawane jest jednocześnie gorące powietrze z chłodnika klinkieru. Pozwala to na osiągnięcie 90-95% stopnia kalcynacji materiału surowcowego podawanego do pieca obrotowego.

Końcowe suszenie materiału wsadowego i końcowa kalcynacja, a następnie spiekanie materiału wsadowego do klinkieru zachodzi w piecu obrotowym o wymiarach 5,75 × 99 m, wyposażonym w wielopierścieniowy palnik węglowy, w temperaturach 900-1450°C (przy temperaturze spalin dochodzącej do 1800°C). Chłodzenie klinkieru odbywa się w chłodniku rusztowym, posiadającym trzy wyloty powietrza. Ogrzane powietrze wykorzystywane jest jako powietrze drugie do procesu spalania w piecu cementowym.

Instalacja ta jest przystosowana do współspalania wysokokalorycznych rozdrobnionych odpadów i innych paliw alternatywnych zarówno w piecu obrotowym do wypalania klinkieru, jak i w samym kalcynatorze. Do pieca obrotowego paliwa alternatywne, po zmieszaniu z węglem, są podawane za pomocą palnika głównego, a do kalcynatora są one dozowane poprzez otwór usytuowany poniżej osi palników. Poprzez palnik główny pieca cementowego mogą być też podawane odpady ciekłe. W obydwu komorach spalania występują

odpowiednie warunki termiczne do prowadzenia procesu współspalania odpadów, a panująca tam silnie alkaliczna atmosfera powoduje neutralizację i wiązanie gazów kwaśnych (SO_2 , HCl czy HF). Z uwagi jednak na bardzo wysokie temperatury i długi czas retencji spalin, do spalania odpadów niebezpiecznych, zawierających trudno rozkładalne związki organiczne, lepiej nadaje się piec cementowy.

Wielkość produkcji klinkieru cementowego w rozpatrywanym okresie (15 miesięcy) wynosiła przeważnie 220-250 tys. Mg/miesiąc, z wyjątkiem kilku miesięcy, w których wielkość produkcji spadła do poziomu 50-200 tys. Mg/miesiąc, z uwagi na 1-3 tygodniowe przerwy w pracy pieca cementowego. Miesięczną zmienność w analizowanym okresie ilości spalanych paliw konwencjonalnych i alternatywnych przedstawiono na rys. 2. W okresie tym jako paliwo podstawowe stosowany był głównie węgiel kamienny (miał węglowy), którego średni udział wagowy w stosunku do wszystkich spalanych paliw konwencjonalnych i alternatywnych wynosił prawie 85%. Wśród paliw konwencjonalnych sporadycznie spalane były także koks ponaftowy i koksik (łączny udział około 1% mas.). Udział wagowy paliw alternatywnych w poszczególnych miesiącach wahał się od 5 do 25% i wynosił średnio 14,2%. Z kolei stopień substytucji energii wynikający ze stosowania paliw alternatywnych zmieniał się w zakresie od 4,5 do 20% i wynosił średnio 11,4%.



Rys. 2. Porównanie ilości paliw konwencjonalnych i alternatywnych spalanych w piecu cementowym w analizowanym okresie

W charakterze paliw alternatywnych wykorzystywane były głównie odpady z mechanicznej obróbki odpadów (np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania) o kodach:

- 19 12 10 – odpady palne (paliwo alternatywne), stanowiące średnio około 9,8% mas. wszystkich spalanych paliw (około 69,2% mas. paliw alternatywnych);
- 19 12 11 – inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne, stanowiące średnio około 2,8% mas. wszystkich spalanych paliw (około 20,0% mas. paliw alternatywnych).

Pozostałe paliwa alternatywne stosowane w analizowanym okresie to:

- miął gumowy (około 0,8/5,5% mas. spalanych paliw ogółem/alternatywnych),
- trociny, wióry, ścinki itp. odpady z przetwórstwa drewna, zaliczane do biomasy (około 0,6/4,3% mas. spalanych paliw ogółem/alternatywnych),

- tworzywa sztuczne i guma, opakowania z tworzyw sztucznych, stałe odpady palne zawierające substancje niebezpieczne pochodzące z fizykochemicznej przeróbki odpadów, oleje przepracowane, ustabilizowane komunalne osady ściekowe oraz odpady tytoniowe, których łączny udział wagowy wynosił około 0,2% w stosunku do wszystkich spalanych paliw i około 1% w stosunku do samych paliw alternatywnych.

W badaniach wykorzystano wyniki rutynowych oznaczeń zawartości w spalanych paliwach chloru i siarki, a także wyniki pomiarów pochodzące z systemu ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń do powietrza, opartego m.in. na analizatorze wielogazowym typu Codel G-CEM 4000, mierzącego m.in. zawartość SO₂ i HCl w spalinach, oraz przepływomierzu optycznym spalin typu Codel V-CEM 5000.

3. Wyniki badań

Miesięczną zmienność ładunków siarki i chloru wprowadzanych wraz z paliwami konwencjonalnymi i alternatywnymi w rozpatrywanym okresie przedstawiono w tabeli 1. Wynika z niej, że siarka do tego procesu jest w znacznie mniejszym stopniu wprowadzana wraz z paliwami alternatywnymi niż konwencjonalnymi. W przypadku chloru jest odwrotnie – rola paliw alternatywnych jest tutaj zdecydowanie większa niż paliw konwencjonalnych (pomimo stosunkowo małego udziału spalanych paliw alternatywnych). Należy dodać, że istotnym źródłem siarki i chloru w tym procesie jest także mączka surowcowa.

Tabela. 1. Miesięczne ładunki siarki i chloru wprowadzane wraz z paliwami konwencjonalnymi i alternatywnymi do pieca cementowego w analizowanym okresie

Lp.	Paliwa konwencjonalne				Paliwa alternatywne			
	Mg/miesiąc		kg/Mg klinkieru		Mg/miesiąc		kg/Mg klinkieru	
	S	Cl	S	Cl	S	Cl	S	Cl
1	419,27	0,24	2,076	0,0012	23,21	32,65	0,1149	0,1616
2	320,73	0,25	1,479	0,0012	20,45	21,49	0,0943	0,0991
3	369,22	0,58	1,450	0,0023	29,86	23,11	0,1173	0,0908
4	312,70	0,55	1,253	0,0022	38,25	38,43	0,1532	0,1540
5	295,93	0,26	1,206	0,0011	58,94	39,30	0,2403	0,1602
6	260,80	0,65	1,424	0,0036	42,38	27,70	0,2314	0,1513
7	272,44	10,43	1,333	0,0510	35,44	24,09	0,1733	0,1178
8	61,70	2,00	1,344	0,0435	7,00	1,22	0,1524	0,0266
9	133,44	6,53	1,148	0,0562	13,51	7,93	0,1162	0,0682
10	277,81	3,66	1,272	0,0167	36,90	45,92	0,1690	0,2103
11	333,97	8,19	1,345	0,0330	8,20	22,24	0,0330	0,0896
12	302,67	9,17	1,289	0,0391	5,14	18,01	0,0219	0,0767
13	301,85	12,32	1,294	0,0528	11,42	20,50	0,0489	0,0879
14	309,86	6,08	1,357	0,0266	6,82	9,92	0,0299	0,0434
15	322,07	3,29	1,256	0,0128	17,54	10,44	0,0684	0,0407

Miesięczne emisje SO₂ i HCl dla rozpatrywanego okresu oraz średnie wskaźniki emisji, odniesione do 1 Mg produkowanego klinkieru, zestawiono w tabeli 2. Z uwagi na fakt, że paliwa alternatywne w badanej instalacji spalane są cały czas, nie było możliwe wydzielenie okresów emisji, podczas których byłyby spalane tylko paliwa konwencjonalne. W związku z powyższym w tabeli 3 przedstawiono współczynniki korelacji liniowej Pearsona, określone

dla poszczególnych miesięcznych emisji SO₂ i HCl oraz wybranych parametrów odniesionych do tego samego okresu: wielkości produkcji klinkieru, ilości spalanych paliw oraz ilości chloru i siarki wprowadzanych wraz z tymi paliwami do procesu.

Tabela. 2. Emisja SO₂ i HCl do powietrza z pieca cementowego w analizowanym okresie

Lp.	Emisja SO ₂		Emisja HCl	
	Mg/miesiąc	kg/Mg klinkieru	Mg/miesiąc	kg/Mg klinkieru
1	52,85	0,2616	2,74	0,01356
2	4,09	0,0189	2,23	0,01028
3	6,70	0,0263	2,08	0,00817
4	1,66	0,0066	2,16	0,00865
5	7,29	0,0297	2,23	0,00909
6	52,27	0,2854	2,52	0,01376
7	42,56	0,2082	3,35	0,01639
8	13,62	0,2966	1,04	0,02264
9	11,89	0,1023	2,22	0,01910
10	17,78	0,0814	2,46	0,01126
11	30,24	0,1218	2,30	0,00927
12	9,75	0,0415	2,53	0,01078
13	18,22	0,0781	2,30	0,00986
14	5,13	0,0225	2,16	0,00946
15	5,65	0,0220	1,71	0,00667

Tabela. 3. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy miesięcznymi emisjami do powietrza SO₂ i HCl a wybranymi parametrami odniesionymi do okresu miesiąca

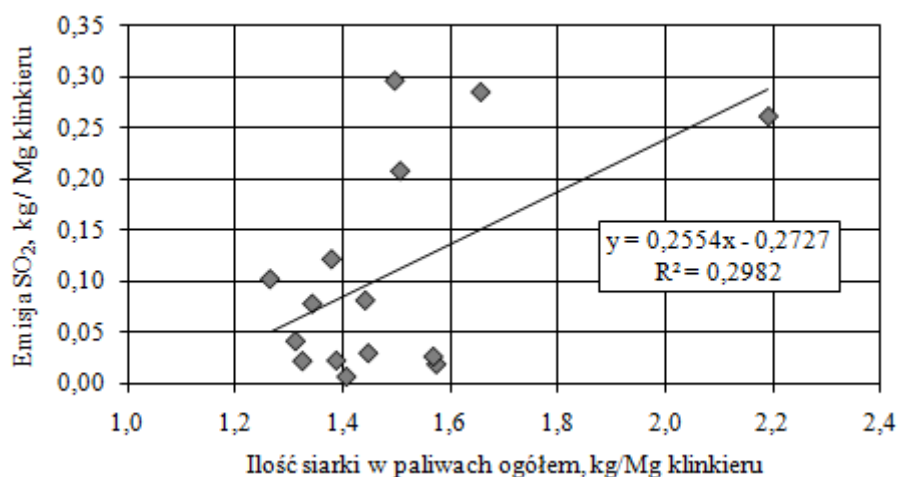
	Emisja SO ₂	Emisja HCl
Produkcja klinkieru	-0,156	0,393
Ilość spalanych paliw konwencjonalnych	-0,085	0,451
Ilość spalanych paliw alternatywnych	0,002	0,332
Ilość spalanych paliw ogółem	-0,076	0,502
Ładunek siarki lub chloru w paliwach konwencjonalnych*	0,145	0,338
Ładunek siarki lub chloru w paliwach alternatywnych*	0,168	0,499
Ładunek siarki lub chloru w paliwach ogółem*	0,168	0,642

* w przypadku emisji SO₂ podano współczynnik korelacji w stosunku do ładunku siarki, a w przypadku emisji HCl – współczynnik korelacji w stosunku do ładunku chloru

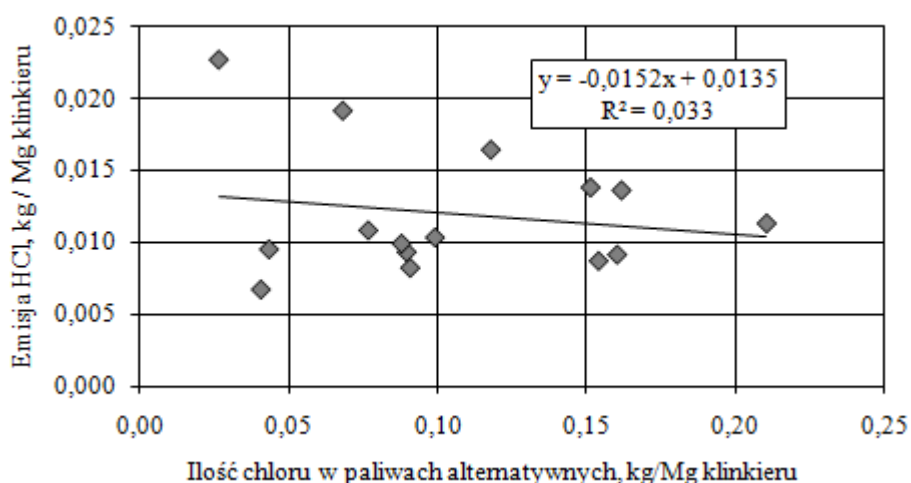
Jak wynika z przedstawionych danych, duża zmienność emisji SO₂ zaobserwowana w poszczególnych miesiącach nie wynika ze zmienności wielkości produkcji klinkieru cementowego, a także ilości spalanych paliw konwencjonalnych i alternatywnych oraz ilości siarki wprowadzanej wraz z tymi paliwami, w tym też w odpadach. W przypadku HCl można natomiast zaobserwować zaledwie słabą (współczynnik $0,2 \div 0,4$) lub umiarkowaną (współczynnik $0,4 \div 0,7$) dodatnią zależność liniową pomiędzy jego miesięczną emisją a miesięcznymi ilościami produkowanego klinkieru, zużywanych paliw czy chloru wprowadzanego wraz z tymi paliwami.

W celu wyeliminowania pośredniego efektu wpływu wielkości produkcji i czasu pracy pieca cementowego na wielkość emisji rozpatrywanych substancji w poszczególnych

miesiącach, współczynniki korelacji liniowej Pearsona zostały także określone pomiędzy parametrami odniesionymi do 1 Mg produkowanego klinkieru. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy wskaźnikami emisji SO₂ i ilościami siarki wprowadzanymi w paliwach konwencjonalnych, alternatywnych i ogółem, w przeliczeniu na 1 Mg klinkieru, wyniosły odpowiednio: 0,445; 0,377 i 0,546. Analogiczne współczynniki korelacji dla wskaźników emisji HCl i ilościami chloru wprowadzanymi w poszczególnych paliwach wyniosły odpowiednio: 0,527; -0,182 i 0,036. A zatem, w odniesieniu do 1 Mg produkowanego klinkieru, zaznaczyła się słaba lub umiarkowana dodatnia zależność liniowa pomiędzy wskaźnikiem emisji SO₂ i ilością siarki wprowadzaną w poszczególnych paliwach, w tym też w paliwach ogółem (rys. 3), natomiast w przypadku wskaźnika emisji HCl wystąpił brak związku liniowego pomiędzy tym wskaźnikiem a ilością chloru wprowadzanego w paliwach alternatywnych (rys. 4) i paliwach ogółem.



Rys. 3. Zależność pomiędzy emisją SO₂ i całkowitą ilością siarki wprowadzanej w paliwach



Rys. 4. Zależność pomiędzy emisją HCl i ilością chloru wprowadzaną w paliwach alternatywnych

Uzyskana duża zmienność emisji SO₂ i HCl z pieca cementowego podczas współspalania odpadów i innych paliw oraz brak istotnych korelacji w stosunku do ilości

spalanych paliw alternatywnych są zgodne z wynikami badań uzyskanych m.in. przez Conesa i in. [33] oraz prezentowanych przez CEMBUREAU [7]. Fakt ten odnosi się w szczególności do emisji HCl, której teoretycznie istotnym źródłem powinny być paliwa alternatywne. Wzrost udziału spalanych paliw alternatywnych do 25% mas. i ilości chloru, wprowadzanej wraz z tymi paliwami w rozpatrywanym zakresie zmienności, do 0,25 kgCl/Mg klinkieru, nie powoduje jednak zwiększenia wskaźnika emisji HCl, odniesionego do 1 Mg klinkieru. Wzrost miesięcznej emisji HCl, jeśli już występuje, jest bardziej efektem większej produkcji klinkieru i zużycia wszystkich surowców, niż ilości spalanych paliw alternatywnych.

4. Wnioski

Współspalanie odpadów w piecu cementowym jest korzystne z punktu widzenia czynnika ekonomicznego (oszczędność znacznych ilości paliw kopalnych) i nie powoduje zwykle istotnych różnic w ilościach emitowanych zanieczyszczeń powietrza, w tym SO₂ i HCl. Jak wynika z analiz przeprowadzonych dla pieca cementowego, pracującego metodą suchą, zastąpienie 10-20% węgla, spalane w palniku głównym i palnikach kalcynatora, paliwami alternatywnymi, wnoszącymi chlor lub siarkę w ilościach do 0,25 kg/Mg klinkieru, nie powoduje zauważalnego wzrostu emisji SO₂ i HCl do powietrza.

Szczególnie istotny jest brak zależności pomiędzy ilością chloru, wprowadzanego do procesu produkcyjnego wraz z odpadami i paliwami pozyskanymi z odpadów, a emisją HCl, gdyż tego typu paliwa alternatywne mogą wprowadzać znaczne ilości chloru w porównaniu z paliwem konwencjonalnym. Kluczowym czynnikiem ograniczającym ilość wprowadzanego chloru powinny być zatem względy technologiczne, a nie problem emisji do powietrza. Wynika to z możliwości łatwego dotrzymania standardów emisyjnych HCl określonych dla instalacji współspalania odpadów w piecu cementowym, w związku ze znacznym stopniem zatrzymywania chloru, wnoszonego przez poszczególne paliwa, w występującej w tym piecu silnie alkalicznej fazie stałej – mączce surowcowej, a docelowo w klinkierze cementowym lub pyle zatrzymywanym w urządzeniu odpylającym spaliny.

Równie wydajnie zachodzi absorpcja SO₂ w środowisku pieca cementowego, co skutkuje tym, że stosunkowo mała część siarki wprowadzanej do pieca cementowego przechodzi do fazy gazowej i jest emitowana w postaci SO₂. Z drugiej strony potwierdzony został fakt, że na emisję SO₂ decydujący wpływ ma zawartość lotnej siarki w surowcach, a nie w paliwach, przynajmniej w sytuacji przetwarzania surowców o podwyższonej zawartości siarki pirytowej. Prawdopodobnie duża zmienność ilości siarki wprowadzanej w surowcach jest też przyczyną braku korelacji pomiędzy emisją SO₂ a wielkością produkcji klinkieru w danym miesiącu.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008. Autor pragnie złożyć także podziękowania Pani Monice Mazur za jej wkład w powstanie tej pracy.

Literatura

1. European Commission, IPPC Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries, March 2000.
2. Campbell R.L.: What you should know about sourcing waste fuels. Rock Products 1993, vol. 96, nr 4, 28-32.
3. Benoit M.R.: Wykorzystanie odpadów jako paliwa w piecach cementowych, Materiały posympozjalne pt. „Zintegrowane systemy ochrony środowiska. Termiczna utylizacja odpadów”, Wyd. OPW „Ekochem”, Szczecin 1996.

4. Oleniacz R.: Spalanie odpadów niebezpiecznych w piecach cementowych, Część 1 i 2. *Ekoinżynieria* 1998, nr 8 (33), 24-30 i nr 9 (34), 21-28.
5. Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: Alternative fuels for the cement industry. *Applied Energy* 2003, vol. 74, 95-100.
6. European Commission - Directorate General Environment: Refuse Derived Fuels, current practice and perspectives, Final report, July 2003 (<http://ec.europa.eu>).
7. CEMBUREAU, Sustainable cement production: Co-processing of Alternative Fuels and Raw Materials in the Cement Industry, January 2009.
8. Garg A., Smith R., Hill D., Longhurst P.J., Pollard S.J.T., Simms N.J.: An integrated appraisal of energy recovery options in the United Kingdom using solid recovered fuel derived from municipal solid waste. *Waste Management*, 2009, vol. 29, 2289-2297.
9. Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna w Polsce: Przemysł cementowy w roku 2008 (<http://www.polskicement.pl>).
10. Ueno H., Iwasaki Y., Tatsuichi S., Soufuku M.: Destruction of chlorofluorocarbons in a cement kiln. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 1997, vol. 47, nr 11, 1220-1223
11. Ottoboni A.P., Souza I., Menon G.J., Silva R.J.: Efficiency of destruction of waste used in the co-incineration in the rotary kilns. *Energy Conversion and Management*, 1998, vol. 39, nr 16-18, 1899-1909
12. Karstensen K.H.: Formation, release and control of dioxins in cement kilns. *Chemosphere*, 2008, vol. 70, 543-560.
13. Seebach M., Tompkins J.B.: Metal emissions are predictable. *Rock Products*, 1991, vol. 94, nr 4, 31-35.
14. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Słupek S.: Pesticide waste incineration in the wet process cement kiln, Proceedings of the 28th International Symposium on Combustion, University of Edinburgh, Scotland, July 30 – August 4, 2000, The Combustion Institute, Pittsburgh 2000.
15. Pipilikaki P., Katsioti M., Papageorgiou D., Fragoulis D., Chaniotakis E.: Use of tire derived fuel in clinker burning. *Cement & Concrete Composites*, 2005, vol. 27, 843-847.
16. Shih P.H., Chang J.E., Lu H.C., Chiang L.C.: Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, 2110-2115.
17. Trezza M.A., Scian A.N.: Waste fuels: their effect on Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, 438-444.
18. Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E.M.: Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, 115-127.
19. Dornburg V., Faaij A.P.C., Meuleman B.: Optimising waste treatment systems. Part A: Methodology and technological data for optimising energy production and economic performance. *Resources, Conservation and Recycling*, 2006, vol. 49, 68-88.
20. Stasta P., Boran J., Bebar L., Stehlik P., Oral J.: Thermal processing of sewage sludge. *Applied Thermal Engineering*, 2006, vol. 26, 1420-1426.
21. Stehlík P.: Contribution to advances in waste-to-energy technologies. *Journal of Cleaner Production*, 2009, vol. 17, 919-931.
22. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Słupek S.: Odpady pestycydowe jako paliwo zastępcze w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego. W: *Paliwa z odpadów Tom III* (red. J.W. Wandrasz i J. Nadziakiewicz), str. 41-52. Wyd. HELION sp. z o.o., Gliwice 2001.

23. Griffin D.J., Brown J.H.: Burning wastes' effect on refractories. *Rock Products Cement Edition* 1995, nr 3, 29-41.
24. Nowak E. i inni: *Zasady eksploatacji pieców obrotowych w procesie wypalania klinkieru cementowego*. Praca IMMB, Opole 1998.
25. Kääntee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling. *Fuel Processing Technology*, 2004, vol. 85, 293-301.
26. Eckert J.O. Jr., Guo Q.: Heavy metals in cement and cement kiln dust from kilns co-fired with hazardous waste-derived fuel: application of EPA leaching and acid-digestion procedures. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, vol. 59, 55-93.
27. Serclérat I., Moszkowicz P., Pollet B.: Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in Portland cement clinkers. *Waste Management*, 2000, vol. 20, 259-264.
28. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/76/EC z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów, OJ L 332, 28.12.2000, s. 91
29. Oleniacz R.: Spalanie odpadów w procesie skojarzonym z produkcją klinkieru cementowego – problem emisji zanieczyszczeń. *Inżynieria Środowiska – Rocznik AGH*, 1998, tom 3, 107-132.
30. Prisciandaro M., Mazziotti G., Veglió F.: Effect of burning supplementary waste fuels on the pollutant emissions by cement plants: a statistical analysis of process data. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, vol. 39, 161-184.
31. CEMBUREAU: "Best Available Techniques" for the Cement Industry, December 1999 (<http://www.cembureau.be>).
32. The World Business Council for Sustainable Development: Formation and Release of POPs in the Cement Industry, January 2006 (<http://www.wbcsd.org>).
33. Conesa J.A., Gálvez A., Mateos F., Martín-Gullón I., Font R.: Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials* 2008, vol. 158, 585-592.
34. Zabaniotou A., Theofilou C.: Green energy at cement kiln in Cyprus—Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, vol. 12, 531-541.
35. Oleniacz R.: Assessment of the impact of using alternative fuels in a cement kiln on the emissions of selected substances into the air. In: *Waste to Energy and Environment* (ed. J.W. Wandrasz, K. Pikoń i Z. Czekalska), pp. 37-49. Department of Technologies and Installations for Waste Management Silesian University of Technology, 2010.
36. Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Sarna M.: Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy*, 2003, vol. 74, 101-111.