

# Η Χρήση Δευτερογενών Υλικών και Καυσίμων κατά την Έψηση του Μίγματος των Πρώτων Υλών στη Βιομηχανία Τσιμέντου

**Κ. Γ. ΚΟΛΟΒΟΣ**

Δρ Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

**Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

**Γ. ΚΑΚΑΛΗ**

Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΜΠ

## Περίληψη

Το τσιμέντο, το κύριο δομικό υλικό της σύγχρονης εποχής, παρόλο που παράγεται από φθηνές και άφθονες πρώτες ύλες είναι προϊόν υψηλής προστιθεμένης αξίας, εξαιτίας της παραγωγικής διαδικασίας που απαιτεί έψηση των πρώτων υλών σε υψηλή θερμοκρασία (1400-1500°C). Η μείωση της ενέργειας, που καταναλώνεται για την έψηση, αποτελεί έναν από τους πρωταρχικούς στόχους της έρευνας και της τεχνολογίας στην παραγωγή τσιμέντου. Η διεθνής τάση, που αναπτύσσεται δυναμικά τα τελευταία χρόνια, είναι η αξιοποίηση δευτερογενών υλικών όπως αποβλήτων, παραπροϊόντων, βιομηχανικών ορυκτών ως δευτερογενή καύσιμα ή εναλλακτικές πρώτες ύλες. Μια τέτοια πιθανή χρήση μπορεί να εκμεταλλευθεί τα πλεονεκτήματα μιας περιβαλλοντικά φιλικής, καθαρής τεχνολογίας, που διατηρεί τα αποθέματα των φυσικών πρώτων υλών, αλλά και μειώνει το κόστος χρήσης πρώτων υλών και καυσίμων κατά τη διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται εν συντομία το υπάρχον πλαίσιο αλλά και τις πρόσφατες ερευνητικές τάσεις στον τομέα της χρήσης μη συμβατικών πρώτων υλών και καυσίμων και την επίδρασή τους στη χημεία σχηματισμού του κλίνκερ, στη διαδικασία παραγωγής, στην ποιότητα του τσιμέντου και στο περιβάλλον.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γενικότερα, η διεργασία έψησης του κλίνκερ προσφέρει μια σειρά από ευκαιρίες για την εκμετάλλευση παραπροϊόντων από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες, εξοικονομώντας έμμεσα φυσικές πρώτες ύλες. Παραπροϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, σε συνδυασμό με τις παραδοσιακές πρώτες ύλες, ως δευτερογενείς πρώτες ύλες ή δευτερογενή καύσιμα, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να πληρούν ταυτόχρονα τις προδιαγραφές για την ποιότητα του κλίνκερ αλλά και την προστασία του περιβάλλοντος (μειωμένες εκπομπές ρύπων, αποφυγή δημιουργίας περαιτέρω αποβλήτων) και τους όρους ασφαλείας για τη λειτουργία της βιομηχανικής μονάδας. Παρόλα αυτά, τα αναγκαία μέτρα που πρέπει να ληφθούν για τη διαφύλαξη της ποιότητας μπορούν να περιορίσουν τα οικονομικά οφέλη μιας τέτοιας χρήσης. Η διεθνής πρακτική υποδεικνύει ότι αναλόγως του είδους αλλά και των αποθεμά-

Υποβλήθηκε: 2.4.2004 Έγινε δεκτή: 1.11.2005

των των εκάστοτε δευτερογενών πρώτων υλών, επιπρόσθετες προϋποθέσεις πρέπει να επιβάλλονται κάθε φορά και για την πιθανή ύπαρξη δευτερευόντων στοιχείων, κυρίως βαρέων μετάλλων, τα οποία παρουσιάζουν και διαφορετική πτητικότητα εντός της καμίνου. Η πιθανότητα χρήσης μπορεί να αυξηθεί αν οι ιδιότητές τους προσαρμοστούν, ώστε να ικανοποιούν τις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας του κλίνκερ.

Οι ενότητες που ακολουθούν πραγματεύονται εν συντομία το υπάρχον πλαίσιο αλλά και τις πρόσφατες ερευνητικές τάσεις στον τομέα της χρήσης μη συμβατικών πρώτων υλών και καυσίμων και την επίδρασή τους στη χημεία σχηματισμού του κλίνκερ, τη διαδικασία παραγωγής, την ποιότητα του τσιμέντου και την επίπτωση της χρήσης τους στο περιβάλλον.

## 2. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Η εξάντληση των φυσικών πηγών πρώτων υλών υψηλής καθαρότητας και η επείγουσα ανάγκη για διατήρησή τους, έκανε επιτακτική την αναζήτηση τρόπων και μέσων για τη χρήση υλικών χαμηλής καθαρότητας, κυρίως ορυκτών, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων αλλά και δευτερογενών καυσίμων. Παραδείγματα τέτοιων υλικών περιλαμβάνουν τη χρήση ιλύων πλούσιων σε άσβεστο και ανθρακικά άλατα, προερχόμενες από τη βιομηχανία χαρτιού, ζάχαρης και λιπασμάτων,  $\text{Ca(OH)}_2$  από μονάδες παραγωγής ακετυλενίου, σκωριών προερχομένων από τη βιομηχανία παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, ερυθράς ιλύος από μονάδες παραγωγής αλουμινίου, ιπτάμενων τεφρών από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βασισμένες στην καύση άνθρακα κ.ά. Παρά τις αρκετές προσπάθειες που έχουν καταβληθεί για την εξεύρεση τεχνολογικών λύσεων στα προβλήματα χρήσης, η πραγματική τους εκμετάλλευση συνεχίζει να είναι περιορισμένη, κυρίως λόγω της υψηλής και μη ελέγξιμης σε ορισμένες περιπτώσεις μεταβλητότητας της σύστασής τους, αλλά και του, πολλές φορές, υψηλού κόστους για τη συλλογή, διαχείριση, απο-

θήκευση, μεταφορά και προετοιμασία τους. Η χρήση τους, κατά κανόνα, οδηγεί όχι άμεσα αλλά έμμεσα σε μείωση της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας κατά την έψηση.

Αξιόλογη πρόοδος έχει αναφερθεί στον σχεδιασμό και την κατασκευή εγκαταστάσεων που χρησιμοποιούν απόβλητα και παραπροϊόντα ως δευτερογενή καύσιμα, όπως για τα παραπροϊόντα από την αποφλοίωση ρυζιού και σιτηρών (rice husk and straw), σκόνη από την επεξεργασία bamboo (bamboo dust), ιλύ από την επεξεργασία αστικών αποβλήτων (sewage sludge), σχιστόλιθους με προσμίξεις πετρελαίου (oil shale), ελαστικά οχημάτων, πλαστικά, όξινη ιλύ (acid sludge),

ιλύ ασφαλικών παραπροϊόντων (asphalt sludge) κ.ά. Επίσης, πολλά υποσχόμενη είναι η περίπτωση αποβλήτων από πετρελαιοειδή όπως βαριά κατάλοιπα διαχωρισμού καυσίμων, ορυκτέλαια, αποπλύματα δεξαμενών πλοίων, νερά ιζημάτων τα οποία περιέχουν υδρογονάνθρακες (σεντινόνερα), πετρελαιοειδή που προέρχονται από πετρελαιοκηλίδες, βαριά και ελαφρά υπολείμματα απόσταξης χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων και λιπαρών οξέων. Στον Πίνακα 1 δίνονται παραδείγματα υλικών που χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές πρώτες ύλες, οι ποσότητες χρήσης τους και η ενδεικτική συγκέντρωση των δευτερογενών στοιχείων σ' αυτές.

Πίνακας 1: Είδη και ποσότητες υλικών ως εναλλακτικές πρώτες ύλες στην παραγωγή κλίνκερ [1].

Υλικό	Προέλευση	Δευτερογενές στοιχείο	Ποσότητα που χρησιμοποιείται (kg/t κλίνκερ)
Ιλύς αστικών λυμάτων	Υλικό καταβύθισης κατά τη διαχείριση αστικών λυμάτων	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0.4%	50
Μεταλλουργικές σκωρίες	Υλικό από το διαχωρισμό των προσμίξεων τηγμένων μετάλλων στη μεταλλουργία σιδήρου και χάλυβα	TiO <sub>2</sub> < 3% MnO < 2%	50
Ιπτάμενες τέφρες	Τέφρα ανακτώμενη από τα απάρια κατά την καύση άνθρακα σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> < 3% TiO <sub>2</sub> < 3.5%	80
Τέφρα άνθρακα	Καθιζάνουσα τέφρα από την καύση άνθρακα σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος	Cu : 511 ppm	2
Αστικά απόβλητα	Υλικά από οικιακές και λοιπές χρήσεις	Cl : 1.1%	0
Τέφρα αστικών αποβλήτων	Τέφρα κατά τη θερμική επεξεργασία αστικών αποβλήτων	Cr : 2000 ppm Cl : 5.0-10.6%	0

Τα χαρακτηριστικά εκείνα που καθιστούν την περιστροφική κάμινω ικανή να αξιοποιήσει θερμικά δευτερογενείς πρώτες ύλες και καύσιμα είναι τα εξής:

- θερμοκρασία έψησης (1400-1500°C),
- χρόνος παραμονής,
- δέσμευση των προϊόντων καύσης,
- συνθήκες καύσης,
- σταθερότητα και έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας,
- μειωμένες εκπομπές.

Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της καμίνου, οι τοξικές οργανικές ενώσεις διασπώνται και τα προκύπτοντα ιχνοστοιχεία καθίστανται ακίνδυνα καθώς ενσωματώνονται στις φάσεις του κλίνκερ, παρέχοντας ένα χαμηλού κόστους καύσιμο αλλά και λύση στην απόθεσή τους στο περιβάλλον, χωρίς να επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του παραγόμενου κλίνκερ και τσιμέντου. Επιπρόσθετα, η χρήση δευτερογενών καυσίμων παρέχει και τη δυνατότητα για μείωση, αν και σε περιορισμένη έκταση, των εκπομπών CO<sub>2</sub> και άλλων αερίων που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, εξοικονομώντας ισοδύναμες ποσότητες συμβατικών καυσίμων [2-6].

### 3. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΥΣΙΜΑ

Στον Πίνακα 2 δίνεται ένας κατάλογος των δευτερογενών καυσίμων που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία τσιμέντου. Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου έχει καθιερωθεί στις περισσότερες από τις ανεπτυγμένες χώρες τα τελευταία 10 χρόνια, με πρωταγωνιστές, κυρίως, τις Ιαπωνία, Ελβετία, Η.Π.Α., Γερμανία, Γαλλία και το Βέλγιο.

Για την ώρα άνω του 10% των καυσίμων, που καταναλώνει η βιομηχανία τσιμέντου στην Ευρώπη, είναι μη συμβατικά. Περίπου το ένα τρίτο των περιστροφικών καμίνων σε λειτουργία (περί τις 150 από τις 450 συνολικά εν ενεργεία) χρησιμοποιούν εναλλακτικά καύσιμα σε ποσότητες που αντιστοιχούν σχεδόν σε 3·10<sup>6</sup> t ισοδύναμου άνθρακα. Ο βαθμός αντικατάστασης στερεών από δευτερογενή καύσιμα βάνει αυξανόμενος, έχοντας ήδη ξεπεράσει σε ορισμένες περιπτώσεις το 50%.

Πίνακας 2: Υλικά που χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικά καύσιμα από τις βιομηχανίες τσιμέντου [6].

<b>Βιομηχανικά απόβλητα</b>	Πετρελαιοειδή, λιπαντικά Ιλύς από την παραγωγή ασφάλτου Απόβλητα χημικής βιομηχανίας Απόβλητα άνθρακα από μονάδες παραγωγής λιπασμάτων Διαλύτες
<b>Συνθετικά υλικά</b>	Επαναχρησιμοποιημένα ελαστικά Πλαστικά Πολυμερή Σκόνη από την παραγωγή γραφίτη Χρησιμοποιημένες μπαταρίες
<b>Γεωργικά απόβλητα</b>	Παραπροϊόντα από την αποφλοιώση ρυζιού, σιτηρών, καρύδας, κακάο Παραπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου και χάρτου Παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων

Η δυναμική της αλλαγής από παραδοσιακά σε μη συμβατικά καύσιμα μπορεί να συμπεριλάβει πρακτικά όλη την καταναλισκόμενη ενέργεια, η οποία ανέρχεται περί τα  $3 \cdot 10^7$  t καυσίμων ετησίως. Ανάλογα με την τιμή του καυσίμου, η συμμετοχή του στη διαμόρφωση του εργοστασιακού κόστους είναι σήμερα της τάξης του 25%. Αν και η σημερινή κατάσταση δεν αναμένεται να αλλάξει ριζικά τα επόμενα χρόνια, εν τούτοις προσδοκείται μια μέση τιμή

αντικατάστασης στερεών από δευτερογενή καύσιμα της τάξης του 20%, που ισοδυναμεί με κατανάλωση  $6 \cdot 10^6$  t οργανικών παραπροϊόντων ετησίως. Εκτός των παραδειγμάτων που δίνονται στους Πίνακες 3 και 4, τσιμεντοβιομηχανίες στην Ευρωπαϊκή Ένωση χρησιμοποιούν κατάλοιπα γεωργικών βιομηχανιών, της βιομηχανίας ελαστικών, ξύλου και χάρτου που συμμορφώνονται με τις προϋποθέσεις που θα τεθούν.

Πίνακας 3: Παραδείγματα χρήσης εναλλακτικών καυσίμων από βιομηχανίες τσιμέντου στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Πηγή: CEMBUREAU, BRITISH CEMENT ASSOCIATION, OFICEMEN].

<b>Παραπροϊόν</b>	<b>Χώρα</b>	<b>Συνολική κατανάλωση (t)</b>
Υγρά καύσιμα (λιπαντικά, διαλύτες, χρώματα)	Αυστρία, Βέλγιο, Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Μεγάλη Βρετανία	600.000
Χρησιμοποιημένα ελαστικά	Αυστρία, Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Σουηδία, Μεγάλη Βρετανία	450.000
Κατάλοιπα βιομηχανίας χαρτιού	Αυστρία, Βέλγιο, Γαλλία	200.000
Κατάλοιπα βιομηχανίας πολυμερών	Αυστρία, Βέλγιο, Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Σουηδία	250.000

Πίνακας 4: Παραδείγματα τσιμεντοβιομηχανιών που χρησιμοποιούν δευτερογενή καύσιμα [7-8].

Μονάδα	Είδος δευτερογενούς καυσίμου	Ποσοστό αντικατάστασης συμβατικού καυσίμου (%)	Κόστος επενδύσεων ( $\cdot 10^6$ EURO)	Εξοικονόμηση ενέργειας (%)
Hisalba-Lorca, Ισπανία	Χρησιμοποιημένα ελαστικά, υγροί διαλύτες και έλαια	30	2.0	30
Marker Zementwerke GmbH, Γερμανία	Χρησιμοποιημένα ελαστικά, υγροί διαλύτες και έλαια	50	3.3	22
Gmunder Zementwerke, Αυστρία	Τεμαχισμένα ελαστικά, πολυμερή	30	1.8	20
Italcementi Group, Βέλγιο	Χρησιμοποιημένα ελαστικά, υγροί διαλύτες και έλαια, πολυμερή, ορυκτό diatomite earth, ιλύς βιομηχανίας χάρτου	50	2.0	20
CCB Italcementi group, Βέλγιο	Τεμαχισμένα ελαστικά	15	1.7	9
Lemona, Ισπανία	Τεμαχισμένα ελαστικά	10	1.3	10
Origny Rochefort, Γαλλία	Υγροί διαλύτες και έλαια, χρώματα, πολυμερή, ελαστικά, ιλύς βιομηχανίας χάρτου, υλικά συσκευασιών	43	20.0	30
MBM GmbH, Ahlen, Γερμανία	Αστικά απορρίμματα (RDF)	έως και 70	-	30
Blue Circle Cement, Atlanta, Η.Π.Α.	Ελαστικά	30	1.1	25
Calaveras Cement, California, ΗΠΑ	Ελαστικά	25	-	10
Arizona Portland Cement, Arizona, Η.Π.Α.	Ελαστικά	10	-	-
Blue Circle Cement, Staffordshire, Ηνωμένο Βασίλειο	Τεμαχισμένα ελαστικά	28	3.3	10

Η παραγωγική δυναμικότητα των εγκατεστημένων στην Ελλάδα βιομηχανιών τσιμέντου είναι περίπου 15 εκατομ-

μύρια t τσιμέντου ετησίως και η συνολική κατανάλωση καυσίμου υπερβαίνει το 1.5 εκατομμύρια τόνους άνθρακα.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5, με βάση στοιχεία του έτους 2000, η κατανάλωση άνθρακα ανέρχεται σε 1.5 εκατομμύρια τόνους, για δυναμικότητα μονάδων 13 εκατομμύρια τόνους τσιμέντου [9]. Με μέση θερμογόνο δύναμη των δευτερογενών καυσίμων τα 3.000 Kcal/kg, ένας t άνθρακα ισοδυναμεί με δύο t δευτερογενούς καυσίμου. Αυτό σημαίνει ότι η τσιμεντοβιομηχανία μπορεί να χρησιμοποιήσει 1-2 εκατομμύρια τόνους εναλλακτικού καυσίμου αν αντικαταστήσει το 50-70% του παραδοσιακού με εναλλακτικό καύσιμο, μια ποσότητα αρκετά μεγάλη που θα έδινε λύση σε πολλά προβλήματα σχε-

τικά με τη διάθεση παραπροϊόντων στην Ελλάδα.

Μείζονος σημασίας στη βιομηχανική πρακτική είναι η περίπτωση της χρήσης ελαστικών ως δευτερογενών καυσίμων στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου Portland. Σύμφωνα με στοιχεία του 1996 της European Tyre Recycling Association (ETRA), στην Ευρώπη παράγονται  $2.5 \cdot 10^6$  t ελαστικών ετησίως με μέση σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 6, απ' όπου  $55-60 \cdot 10^3$  t στην Ελλάδα (Πίνακας 7), αριθμός που ισοδυναμεί με το 5% των θερμικών καταναλώσεων των τσιμεντοβιομηχανιών.

Πίνακας 5: Ελληνικές μονάδες παραγωγής τσιμέντου και κατανάλωση καυσίμων [9].

Εταιρεία	Τοποθεσία	Κάμινοι	Καύσιμα (t/έτος)
ΑΓΕΤ Ηρακλής	Βόλος	3	600.000
	Μηλάκι	1	
Τσιμέντα ΤΙΤΑΝ	Θεσσαλονίκη	2	550.000
	Ελευσίνα	2	
	Πάτρα	2	
ΧΑΛΥΨ	Ασπρόπυργος	1	80.000
Τσιμέντα Χαλκίδος	Χαλκίδα	2	250.000
<b>Σύνολο</b>		<b>13</b>	<b>1.480.000</b>

Πίνακας 6: % w/w σύσταση των χρησιμοποιημένων ελαστικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση [7].

Υλικό	Ελαστικά επιβατικών οχημάτων	Ελαστικά βαρέων οχημάτων
Ελαστομερές	48	43
Carbon black	22	21
Μέταλλα	15	27
Πλέγμα	5	-
Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	1	2
Θείο (S)	1	1
Πρόσθετα	8	6

Πίνακας 7: % κατανομή χρησιμοποιημένων ελαστικών στην Ελλάδα ετησίως (δεδομένα έτους 2001).

Αττική	54	Πελοπόννησος	5
Θεσσαλονίκη	12	Νησιά Αιγαίου	5
Μακεδονία και Θράκη	9	Κρήτη	5
Θεσσαλία	5	Ήπειρος	3

Σύμφωνα με οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης μέχρι το 2005 το 65% κατ' ελάχιστο θα πρέπει είτε να ανακυκλώνεται είτε να αξιοποιείται ενεργειακά, ενώ το 25% να αναγομώνεται. Στις Η.Π.Α., 9 από τις 200 περίπου βιομηχανικές μονάδες παραγωγής τσιμέντου χρησιμοποιούν χρησιμοποιημένα ελαστικά ως δευτερογενή καύσιμα [8] και ο αριθμός αυτός αναμένεται να αυξηθεί. Αν εξαιρέσουμε την περίπτωση της ελεγχόμενης πυρόλυσης, η οποία παρουσιάζει μεγάλα τεχνολογικά προβλήματα σχετικά με την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων που δεν είναι ικανά να επαναχρησιμοποιηθούν (carbon black), η κύρια λύση διαχείρισης των χρησιμοποιημένων ελαστικών είναι η καύση στις τσιμεντοβιομηχανίες.

Χρησιμοποιημένα ελαστικά διατίθενται σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές μιας χώρας. Βασικό μειονέκτημα, είναι το κόστος μεταφοράς, το οποίο είναι πολύ υψηλό, καθώς και το φαινόμενο βάρους τους κυμαίνεται μεταξύ 100 έως 150 kg/m<sup>3</sup>. Γι' αυτό και στις χώρες όπου λόγω γεωγραφίας απαιτούνται μεγάλες αποστάσεις μεταφοράς, τα ελαστικά τεμαχίζονται σε κομμάτια με διαστάσεις μικρότερες των 50 mm, οπότε και το φαινόμενο βάρους τους πενταπλασιάζεται.

Η πρακτική που εφαρμόζεται σήμερα διεθνώς ακολουθεί δύο δρόμους, αυτόν της καύσης ολόκληρων των ελαστικών και εκείνον της καύσης τεμαχισμένων. Για την καύση ολόκληρων ελαστικών απαιτούνται υψηλά κόστη μεταφοράς και πολύ υψηλές επενδύσεις σε εξοπλισμό, προκειμένου να γίνεται ασφαλής και σταθερή τροφοδοσία των καμίνων, αν και αποφεύγεται το κόστος κοπής και τεμαχισμού. Η χρήση τεμαχισμένων ελαστικών πλεονεκτεί στη λειτουργία των μονάδων και την περιβαλλοντική απόδοση αφού, εκτός των παραπάνω λόγων, υλικά παρόμοια με τα ελαστικά (π.χ. πολυμερή) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τον ίδιο εξοπλισμό.

Σε ελληνικό επίπεδο έχει αναφερθεί προσπάθεια χρήσης εναλλακτικού καυσίμου από την περισυλλογή και τυποποίηση οργανικών αποβλήτων στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος ΕΠΕΤ II με συμμετοχή της Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ [10]. Τα ποσοστά αντικατάστασης συμβατικού καυσίμου που επιλέχθηκαν ήταν 10, 20 και 30% w/w. Παρατηρήθηκε δέσμευση του Cr, Be και Cd στο κλίνκερ που προέκυψε, με 10% w/w αντικατάσταση, των οποίων η εκπλυσιμότητα ήταν μηδαμινή. Στην τέφρα της καμινάδας οι συγκεντρώσεις του Cr και Cd ήταν κάτω των επιτρεπόμενων

ορίων. Στο κλίνκερ που προέκυψε, με 20% w/w αντικατάσταση, παρατηρήθηκε αύξηση του Zn και Pb κατά 83 και 51% αντίστοιχα, όπως αύξηση παρατηρήθηκε για τις εκπομπές των στοιχείων αυτών στην τέφρα της καμινάδας, που παρέμειναν όμως πολύ χαμηλότερα από τις επιτρεπόμενες τιμές. Παρόμοια αύξηση παρατηρήθηκε στις τιμές του Cd και Tl στο κλίνκερ που προέκυψε με 30% αντικατάσταση. Ελέγχθηκε η πιθανή αλλαγή των ιδιοτήτων του κλίνκερ αλλά και του παραγόμενου τσιμέντου από την εισαγωγή των βαρέων μετάλλων στις φάσεις του και δεν προέκυψαν μετρήσιμες διαφορές σε σχέση με τη λειτουργία της μονάδας χωρίς καύση οργανικών αποβλήτων. Ο ρυθμός ανάπτυξης του Ca(OH)<sub>2</sub>, ο ρυθμός ενυδάτωσης και οι αντοχές του τσιμέντου ομοίως δεν επηρεάστηκαν.

#### 4. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ

Η χρήση υλικών ως δευτερογενών πρώτων υλών και καυσίμων υπόκειται σε συμμόρφωση με διάφορους περιορισμούς, οι οποίοι προκύπτουν κυρίως από :

- την υπάρχουσα εθνική ή διεθνή νομοθεσία,
- τη σταθερότητα στην ποιότητα του τελικού προϊόντος,
- τη διαδικασία παραγωγής,
- επιπρόσθετη περιβαλλοντική επιβάρυνση,
- υγιεινή και ασφάλεια στους χώρους εργασίας,
- αποδοχή από τις αρχές, την τοπική κοινωνία αλλά και τους ίδιους τους εργαζομένους,
- επίδραση στις λειτουργικές δαπάνες και κόστος επενδύσεων.

Οι σημαντικότεροι περιορισμοί για την εκτίμηση της γενικότερης χρησιμότητας υλικών δευτερογενών πρώτων υλών και καυσίμων δίνονται στον Πίνακα 8. Παρόμοιοι περιορισμοί εφαρμόζονται επίσης και στην περίπτωση των δευτερογενών καυσίμων, όπως επίσης είναι προφανές ότι οι ίδιοι περιορισμοί ισχύουν και για τις συμβατικές πρώτες ύλες και καύσιμα.

Πίνακας 8: Όροι και απαιτήσεις κατά τη χρήση δευτερογενών πρώτων υλών [2-4].

Όροι και απαιτήσεις κατά τη χρήση δευτερογενών πρώτων υλών
<ul style="list-style-type: none"> <li>• ανεπηρέαστες μηχανικές ιδιότητες και δομική συμπεριφορά του παραγόμενου τσιμέντου</li> <li>• περιβαλλοντική συμβατότητα του παραγόμενου τσιμέντου και σκυροδέματος</li> <li>• περιβαλλοντική συμβατότητα της παραγωγικής διαδικασίας</li> <li>• σταθερή και ομοιόμορφη παραγωγική διαδικασία</li> <li>• μείωση του κόστους ανά μονάδα παραγόμενου προϊόντος</li> </ul>

Ο σημαντικότερος όρος, που πρέπει να πληρείται, είναι η απαίτηση ότι κατά τη χρήση οποιασδήποτε δευτερογενούς πρώτης ύλης ή καυσίμου, οι φυσικομηχανικές ιδιότητες του προκύπτοντος τσιμέντου και η συμπεριφορά του ως δομικό υλικό πρέπει να παραμένουν ανεπηρέαστες. Παράλληλα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα αναγκαία μέτρα σχετικά με την περιβαλλοντική συμβατότητα του τσιμέντου που παράχθηκε με χρήση δευτερογενών πρώτων υλών ή καυσίμων, αλλά και οι πιθανές τροποποιήσεις της παραγωγικής διαδικασίας.

Εκτός των παραπάνω, οι δευτερογενείς πρώτες ύλες θα πρέπει να βρίσκονται σε επάρκεια τέτοια που να εξασφαλίζει την αξιοποίησή τους σε βιομηχανική κλίμακα, να χαρακτηρίζονται από μια σταθερότητα στη σύσταση, ενώ να βρίσκονται ήδη σε μια μορφή που να εξασφαλίζει έναν υψηλό βαθμό ομοιογένειας. Ως λύση που συνήθως ακολουθείται στη βιομηχανική πρακτική είναι η συλλογή μεταβλητών ποσοτήτων υλικού από διάφορες περιοχές και η ανάμιξή τους μετά από ενδιάμεση αποθήκευση, οπότε έτσι προκύπτει ικανό απόθεμα σταθερής σύστασης. Πάντως, και αυτό αποτελεί κανόνα, κάθε περίπτωση πρέπει να εξετάζεται μεμονωμένα στο πλαίσιο μιας κατά περίπτωση μελέτης (case study).

Προσοχή επίσης πρέπει να δίδεται και στο βαθμό που επηρεάζεται το συνολικό κόστος από τη χρήση αλλά και τα επιμέρους μερικά κόστη από ποιοτικούς, περιβαλλοντικούς περιορισμούς, κόστος επενδύσεων και λειτουργίας που συχνά συνοδεύουν τέτοιες κινήσεις. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να προηγείται δοκιμαστική λειτουργία της μονάδας, ώστε να

αποδεικνύεται ότι η χρήση δευτερογενών πρώτων υλών δε δημιουργεί επιπρόσθετα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Ένα κριτήριο που ορισμένες φορές θέτει φραγμούς για τη χρήση δευτερογενών πρώτων υλών και καυσίμων και συχνά είναι αξεπέραστο, είναι η αποδοχή ενός τέτοιου σχεδίου και του τρόπου λειτουργίας του από τις τοπικές αρχές διοίκησης, τους κατοίκους των γειτνιαζόντων περιοχών και ορισμένες φορές και των ίδιων των εργαζομένων στη βιομηχανική μονάδα. Η εμπειρία σε τέτοια θέματα, που στις μέρες μας όλο και πιο συχνά συνοδεύονται από ισχυρές αντιδράσεις, έχει δείξει ότι με συνεχή και εμπειροστατωμένη ενημέρωση, πληροφόρηση και διαφάνεια, είναι δυνατόν να επιτευχθεί η σύγκλιση όλων των εμπλεκόμενων πλευρών.

Ως επί το πλείστον, η νομοθεσία είναι αυτή που κυρίως θέτει τους περισσότερους από τους περιορισμούς για τη χρήση δευτερογενών πρώτων υλών και καυσίμων, σύμφωνα με το είδος, τον τύπο και την ποσότητα, από όπου προκύπτει συνήθως και μια ταξινόμηση-προτυποποίηση. Στην Ελλάδα το πεδίο εφαρμογής καθορίζεται από τις νομοθετικές διατάξεις ΚΥΑ 2487/455/199, ΦΕΚ 196/Β/1999 και την οδηγία ΕΕ 94/67 της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τη συναποτέφρωση αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία. Στον Πίνακα 9 δίνονται οι οριακές τιμές εκπομπής για εγκαταστάσεις τσιμεντοβιομηχανίας, που χρησιμοποιεί δευτερογενείς πρώτες ύλες και καύσιμα.

Πίνακας 9: Οριακές τιμές εκπομπής για εγκαταστάσεις τσιμεντοβιομηχανίας που χρησιμοποιεί δευτερογενείς πρώτες ύλες και καύσιμα [ΕΕ 94/67, ΚΥΑ 2487/455/199, ΦΕΚ 196/Β/1999].

Μετρούμενη παράμετρος	Μέσες ημερήσιες τιμές (mg/m <sup>3</sup> )	Μέσες τιμές ημίσφαιρας (mg/m <sup>3</sup> )
Μονοξειδίο του άνθρακα (CO)	50	-
Ολική σκόνη	10	30
Οργανικές ουσίες υπό τη μορφή αερίων και ατμών (TOC)	10	20
Υδροχλωρίο (HCl)	10	60
Υδροφθόριο (HF)	1	4
Διοξείδιο του Θείου (SO <sub>2</sub> )	50	200
	<b>Μέσες τιμές ημίσφαιρας έως το πολύ 8 ωρών (mg/m<sup>3</sup>)</b>	
	Για νέες μονάδες	Για υφιστάμενες μονάδες
Κάδμιο (Cd) και ενώσεις του	0.05	0.1
Θάλλιο (Tl) και ενώσεις του	0.05	0.1
Υδράργυρος (Hg) και ενώσεις του	0.05	0.1
Αντιμόνιο (Sb) και ενώσεις του	0.5	1.0
Αρσενικό (As) και ενώσεις του	0.5	1.0
Μόλυβδος (Pb) και ενώσεις του	0.5	1.0
Χρώμιο (Cr) και ενώσεις του	0.5	1.0
Κοβάλτιο (Co) και ενώσεις του	0.5	1.0
Χαλκός (Cu) και ενώσεις του	0.5	1.0
Μαγγάνιο (Mn) και ενώσεις του	0.5	1.0
Νικέλιο (Ni) και ενώσεις του	0.5	1.0
Βανάδιο (V) και ενώσεις του	0.5	1.0
Κασσίτερος (Sn) και ενώσεις του	0.5	1.0

Τα βαρέα μέταλλα, που εισάγονται στο σύστημα της καμίνου από τα χρησιμοποιούμενα υλικά, εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ή ενσωματώνονται στις φάσεις του κλίνκερ και κατά κανόνα δεν επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του τσιμέντου, όταν η συγκέντρωσή τους δεν υπερβαίνει τα 300-400 mg/kg (ppm) [3]. Με εξαίρεση τα μέταλλα που εμφανίζουν μεγάλη πτητικότητα, όπως ο υδράργυρος Hg και το θάλλιο Tl, η κατακράτηση από το κλίνκερ για το αρσενικό (As), αντιμόνιο (Sb), βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), μόλυβδο (Pb), νικέλιο (Ni), βανάδιο (V) και ψευδάργυρο (Zn) πλησιάζει το 100% [8, 11], διασφαλίζοντας ότι οι εκπομπές μετάλλων στην ατμόσφαιρα ικανοποιούν ακόμη και τους πιο αυστηρούς περιορισμούς. Οι Sprung et al. διαπίστωσαν ότι περίπου το 97% του νικελίου και το 93% του χρωμίου εισάγονται στο κλίνκερ, αν και τα δύο αυτά μέταλλα είναι λιγότερο πτητικά από το μόλυβδο (72-96%) και το κάδμιο (51%) [2]. Το 75 με 90% του χρωμίου και νικελίου στην παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου εισάγεται από τις πρώτες ύλες.

Η εκπλυσιμότητα (toxicity characteristic leaching procedure TCLP) των βαρέων μετάλλων As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn υπόκειται σε πολύ αυστηρά όρια σύμφωνα με τα κατά τόπους ισχύοντα πρότυπα και είναι μια από τις βασικές δοκιμές, η οποία πραγματοποιείται [12]. Έτσι στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός εργασιών σχετικός με το θέμα. Εδώ αναφέρονται ορισμένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα που έχουν μελετηθεί για την περίπτωση τσιμέντων από κλίνκερ με δευτερογενείς πρώτες ύλες. Ο Van der Sloot αναφέρει ότι σε τσιμέντο το οποίο προέκυψε από κλίνκερ με δευτερογενείς πρώτες ύλες, στο οποίο προστέθηκαν 10-80% αποβλήτων για χημική σταθεροποίηση [13], σύμφωνα με το Ολλανδικό πρότυπο NEN 7341, 7343 και 7345, η μέγιστη εκπλυσιμότητα των ειδών  $Ba^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $AsO_4^{3-}$  και  $SO_4^{2-}$  εμφανίζεται για ουδέτερα έως ελαφρώς αλκαλικά pH, παραμένοντας όμως εντός αποδεκτών ορίων. Παρόμοια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τον Sanchez et al. στην περίπτωση των μετάλλων As, Cd και Pb [14] και την Moudilou et al. [15] για τα μέταλλα Cr, Cu, Ni, Pb, V και Zn. Χαμηλά επίπεδα εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων Cr (ολικό Cr και  $Cr^{6+}$ ), Pb, Cd, Zn, Mn, Co, V, Ti, Ni και Cu αναφέρονται και στην περίπτωση κονιαμάτων με ιπτάμενη τέφρα (fly ash cement mortars), ενώ η εξάρτηση από το pH ήταν σχεδόν η ίδια [16].

Η εκπλυσιμότητα των βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί επίσης στην περίπτωση κλίνκερ, τσιμέντου και σκόνης της καμίνου σε 97 μονάδες παραγωγής τσιμέντου στις Η.Π.Α. που έκαναν χρήση δευτερογενών καυσίμων, ορισμένα από τα οποία ήταν επικίνδυνα τοξικά απόβλητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εκπλυσιμότητα παραμένει ιδιαίτερα χαμηλή, συνήθως μικρότερη των ορίων ανίχνευσης των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό και πολύ χαμηλότερη των προδιαγραφών που ισχύουν για πόσιμο νερό [8]. Ιδιαίτερα δε, η εκπλυσιμότητα των

μετάλλων As, Be, Cd, Cr, Pb, Ba, Hg, Ag, Sb, Tl, Ni, Se, V, Zn προσδιορίστηκε με ένα πολύ μεγάλο αριθμό μετρήσεων στην περίπτωση χρήσης τοξικών αποβλήτων ως δευτερογενή καύσιμα, όπου και βρέθηκε να είναι κάτω των ορίων ανίχνευσης για κάθε στοιχείο [17].

Οι εκπομπές  $SO_2$ , CO και πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOC) οφείλονται κυρίως στον οργανικό άνθρακα και το θειούχο σίδηρο FeS των πρώτων υλών, με την Ελλάδα να έχει ελάχιστες ή μηδαμινές ποσότητες FeS στις πρώτες ύλες της. Οι τιμές εκπομπών για διοξίνες είναι μικρότερες των 0.05 ng/t. Τα ισοζύγια για τον υδράργυρο Hg και το μόλυβδο Pb δίνουν ποσοστά δέσμευσης περίπου 99.5% και εκπομπές τους στην ατμόσφαιρα χαμηλότερες του 0.05 mg/m<sup>3</sup>.

Στην περίπτωση που το παραπροϊόν περιέχει χλώριο ή θείο, η καύση οδηγεί σε σχηματισμό όξινων αερίων όπως HCl και οξειδία του θείου. Τα αέρια αυτά εξουδετερώνονται κατά την κατακράτησή τους από το αλκαλικό περιεχόμενο της καμίνου σχηματίζοντας χλωριούχα και θειικά άλατα του ασβεστίου, καλίου και νατρίου. Το ποσοστό του χλωρίου στο τσιμέντο πρέπει να μην υπερβαίνει το 0.1% w/w, γεγονός με το οποίο πρέπει να συμμορφώνεται η πιθανή χρήση εναλλακτικών καυσίμων. Επίσης, οι παραγωγοί τσιμέντου αποφεύγουν να χρησιμοποιήσουν ραδιενεργά ή οργανικά κατάλοιπα από εγκαταστάσεις νοσοκομείων, αν και τεχνολογικοί περιορισμοί για τέτοιου είδους υλικά δεν υπάρχουν.

## 5. ΟΦΕΛΗ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα κυριότερα οφέλη, τα οποία προκύπτουν από τη χρήση δευτερογενών πρώτων υλών και καυσίμων, αφορούν στη μείωση του κόστους και την αποτελεσματικότερη λειτουργία της μονάδας ως αποτέλεσμα της μείωσης του κόστους προμήθειας των πρώτων υλών και καυσίμων, αλλά και της πιθανής θετικής επίδρασης στην εψησιμότητα του μίγματος των πρώτων υλών και της θερμικής τους αξιοποίησης. Η μείωση της χρήσης φυσικών πρώτων υλών είναι σημαντική αφενός μεν για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων, ιδιαίτερα αν παρατείνει περισσότερο τα αποθέματά τους για μελλοντική χρήση για αυτές τις εφαρμογές, αφετέρου δε για το γενικότερο δημόσιο συμφέρον: οι κίνδυνοι από την απόθεση (κατάλληλη ή μη) υλικών (πιθανώς μη φιλικών, επικίνδυνων προς το περιβάλλον ή και τοξικών) ελαχιστοποιούνται εφαρμόζοντας μια ασφαλή αλλά και καθαρή τεχνική. Η συνεχώς αυξανόμενη περιβαλλοντική συνείδηση σε συνδυασμό με την επιθυμία για άθικτο και βιώσιμο περιβάλλον προκαλεί τεράστια προβλήματα στην αναζήτηση και μια μόνιμη άρνηση στην εξεύρεση νέων περιοχών υγειονομικής ταφής για απόθεση αποβλήτων και παραπροϊόντων αλλά και τη λειτουργία νέων μονάδων ελεγχόμενης καύσης. Έτσι, η εναλλακτική αξιοποίηση των βιομηχανικών μονάδων παρα-



γωγής τσιμέντου προς την κατεύθυνση αυτή αποτελεί μια εκλογικευμένη και πιο φιλική προς το περιβάλλον αντιμετώπιση του προβλήματος.

Η μείωση στις εκπεμπόμενες τιμές οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) από τη χρήση δευτερογενών καυσίμων (κυρίως παλαιών ελαστικών) οφείλεται στο συνδυασμό αλλαγής των χαρακτηριστικών της φλόγας, μετατόπιση του θερμικού φορτίου σε μεσαίες θερμοκρασιακές περιοχές της καμίνου και στην αναγωγική αντίδραση των  $\text{NO}_x$  και των υδρογονανθράκων προς  $\text{N}_2$ . Δεδομένα της εταιρίας Blue Circle Industries (BCI) για μονάδα στην Ατλάντα των Η.Π.Α., που χρησιμοποιεί υγρά δευτερογενή καύσιμα, αναφέρουν μείωση στις εκπεμπόμενες τιμές των  $\text{NO}_x$  κατά 50%, με προβλεπόμενη μέση τιμή μείωσης των  $\text{NO}_x$  το 20% για οποιαδήποτε τέτοια εγκατάσταση [18].

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνολικά, η χρήση δευτερογενών υλικών ως εναλλακτικών πρώτων υλών και καυσίμων μπορεί να εκμεταλλευθεί τα πλεονεκτήματα μιας περιβαλλοντικά φιλικής, καθαρής τεχνολογίας που διατηρεί τα αποθέματα των φυσικών πρώτων υλών αλλά και μειώνει το κόστος χρήσης πρώτων υλών και καυσίμων κατά τη διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου. Επειδή, όμως, οι διαδικασίες της έψησης και ενυδάτωσης είναι σύνθετες και επειδή η ταυτόχρονη δράση πολλών δευτερευόντων στοιχείων, παρόντων στο τροποποιημένο με δευτερογενή υλικά μίγμα των πρώτων υλών, δεν μπορεί να θεωρηθεί αθροιστική, η χρήση συγκεκριμένων υλικών θα πρέπει πάντα να αντιμετωπίζεται στα πλαίσια μιας κατά περίπτωση μελέτης (case study) που θα καλύπτει, εκτός των οικονομοτεχνικών στόχων, τόσο το στάδιο της έψησης όσο και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. T. Shirasaka, S. Hanehara, H. Uchikawa, Influence of six minor and trace elements in raw material on the composition and structure of clinker, *World Cement Research and Development* **49** (3) (1996) 102-115.
2. S. Sprung, Reducing environmental pollution by using secondary raw materials, *Zement-Kalk-Gips* **45** (5) (1992) 215-221.

3. S. Sprung, M. Delort, Effect of energy conservation and environmental control measures on clinker properties, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India (1992), Vol. 1, pp. 155-174.
4. P. Liebl, W. Gerger, Benefits and limitations when using secondary materials, *Zement-Kalk-Gips* **46** (10) (1993) 632-638.
5. H. Hünlich, H. Bogdanski, Thoughts on the use of modern cement kilns for waste disposal, *Zement-Kalk-Gips* **49** (10) (1996) 562-574.
6. S. C. Ahluwalia, C. H. Page, Effect of low-grade fuels, combustible wastes and non-traditional raw materials, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India (1992), Vol. 1, pp. 83-121.
7. European Commission, The use of Industrial Waste as Alternative Fuels in the Cement Industry, ENERGIE, DIS-1289-97ES.
8. M. A. Barlaz, W. E. Eleazer, D. J. Whittle, Potential to use waste tires as supplemental fuel in pulp and paper mill boilers, cement kilns and in road pavement, *Waste Management & Research* **11** (1993) 463-480.
9. Κ. Γκίτσας, Ο ρόλος της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας στη διάθεση των παλαιών ελαστικών αυτοκινήτων, *Πρακτικά Ημερίδας ΤΕΕ "Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών και επικίνδυνων αποβλήτων"*, Αθήνα (Οκτώβριος 2000).
10. Κ. Συμεωνίδης, Καθαρή καύση οργανικών αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία, *Πρακτικά Ημερίδας ΤΕΕ "Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών και επικίνδυνων αποβλήτων"*, Αθήνα (Οκτώβριος 2000).
11. Q. Guo, J. O. Eckert Jr, Heavy metal outputs from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels, *Journal of Hazardous Materials* **51** (1-3) (1996) 47-65.
12. B. Laenen, K. Vrancken, V. Dutré, R. Dreesen, The assesment of the leaching properties of secondary building materials by petrographical and chemical methods, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Athens, Greece (2001), pp. 587-594.
13. H. A. van der Sloot, Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment, *Waste Management* **22** (2002) 181-186.
14. F. Sanchez, C. Gervais, A. C. Garrabrants, R. Barna, D. S. Kosson, Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting, *Waste Management* **22** (2002) 249-260.
15. E. Moudilou, M. Bellotto, C. Defosse, I. Serclerat, P. Baillif, J. C. Touray, A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders, *Waste Management* **22** (2002) 153-157.
16. S. Nagataki, Q. Yu, M. Hisada, Effect of leaching conditions and curing time on the leaching of heavy metals in fly ash cement mortars, *Advances in Cement Research* **14** (2) (2002) 71-83.
17. D. Gossman, Typical metal concentrations in RCRA Waste burned in cement kilns, *Proceedings of the 1993 Incineration Conference*, Knoxville, U.S.A. (1993).
18. T. Lowes, BCI Experiences and best practice in the use of alternative fuels, *Πρακτικά Ημερίδας ΤΕΕ "Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών και επικίνδυνων αποβλήτων"*, Αθήνα (Οκτώβριος 2000).

### Κωνσταντίνος Γ. Κολοβός

Δρ Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., Μεταδιδακτορικός Υπότροφος Ι.Κ.Υ., Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773, Αθήνα.

### Σωτήριος Τσιβιλής

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773, Αθήνα.

### Γλυκερία Κακάλη

Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773, Αθήνα.

Extended summary

## The Use of Secondary Raw Materials and Fuels in the Cement Industry

**K. G. KOLOVOS**

Dr Chemical Engineer NTUA

**S. TSIVILIS**

Associated Professor NTUA

**G. KAKALI**

Assistant Professor NTUA

### Abstract

*In principle, the clinker burning process offers a series of opportunities for using residual materials from other production processes, and hence for protecting natural resources. Secondary raw materials which contain  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{CaO}$  as their main constituents and other minor elements can be combined with natural raw materials in such a way that if they are distributed homogeneously it is possible to fulfil the requirements, not only for the clinker quality, but also for environmental precautions and operational safety. However, measures that are indispensable for ensuring quality can restrict the cost-effectiveness. Investigations also indicate that, depending on the type of deposit, other preconditions may apply to the use of secondary raw materials. In individual cases their use can be precluded by minor constituents such as carbon, chlorine, and alkalis in the secondary raw materials, as well as by the greater input of slightly volatile or volatile heavy metals into the kiln system, compared with natural raw materials. A general evaluation of the opportunities for using secondary raw materials shows that the usable quantities are rather on the low side when compared with the total quantities available. The usability of secondary raw materials can be increased if their properties are adapted to suit the requirements of the clinker burning process.*

Depletion in the resources of good grade raw materials, and the urgent need to conserve them, has made it imperative to find ways and means of utilising low-grade raw materials, industrial and agricultural wastes and waste fuels. Researches have established the feasibility of using a large number of low-grade materials and industrial waste, such as lime bearing carbonate sludges from paper, sugar and fertilizer industries,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  from acetylene plants, slags from iron, steel and other allied industries, fly ash from coal based thermal power stations, red mud from the aluminum industry, as alternate and substitute raw materials with specific technical advantages in some cases. Despite considerable efforts being made to find technical and technological solutions to the problems of utilisation, their actual use has remained limited,

Submitted: Apr. 2. 2004 Accepted: Nov. 1. 2005

primarily as a result of problems related to collection, handling, storage, transportation and the cost involved.

Recycling of hazardous and non-hazardous waste fuels in cement manufacture has been a very promising development in the past two decades. Considerable progress has been reported in the design, engineering and construction of waste-derived fuel facilities for the use of fuels such as rice husk and straw, bamboo dust, bagasse, sewage sludge, oil shale, residues from mineral oil refineries, rubber waste, scrap motor tyres, plastic waste, acid sludge, asphalt sludge, organic solvents and solvent mixtures, wastes from paints and varnishes etc., as a partial substitute for the conventional fuels in cement manufacture. Due to the unique characteristics of the cement kiln, hazardous organic compounds are destroyed and trace elements present are incorporated in clinker minerals and rendered harmless, in addition to providing a cost-saving fuel and solving problems of disposal and environmental pollution without affecting the quality of clinker and cement.

As a precondition, and on the basis of the present experience, secondary materials must fulfil a number of requirements for their utilisation in the cement industry. They shall not

- cause a deterioration in the structural properties of cement,
- infringe the environmental compatibility of cement and concrete and legal licensing regulations,
- increase the environmental burden from the production process,
- impair the uniformity, stability or operational health and safety of the production process,
- provoke unacceptability with authorities, neighbours and clients.

Furthermore, economical incentives should stimulate their use.

The use of secondary materials results in a reduction of emissions as a whole, in particular a reduction of the total emission of  $\text{CO}_2$ . The reduction in nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), such as normally occurs when using old tyres in the secondary firing system due to the  $\text{CO}$  concentrations produced lo-

cally, should be regarded as a benefit in the sense of a lessening of emission. Continuous emission measurements, technical safety process monitoring and specialised checking of the deliveries, as well as the capability of the personnel, can create an important basis for trust, which ultimately benefits not only the environment but also the company's image.

Experience has shown that there are principally a number of possibilities for the use of secondary raw materials and fuels in the clinker burning process. As a rule, the specific energy consumption is not or is only indirectly reduced. Nevertheless, natural resources can be preserved, the cost of fuel reduced and the emissions of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> diminished. Although the potential for energy conservation

is rather limited since, for technical reasons, for reasons of clinker quality, environmental protection, and nowadays also the compatibility of the product, the requirements for the use of secondary materials are high and will probably increase even further in the future. However, because of the complexity of the sintering and hydration processes and the fact that the simultaneous action of a great number of minor elements, present in the modified raw materials, cannot be considered as cumulative, the use of specific substances as secondary materials in the cement industry must be dealt with on a case by case basis, taking into account not only cost-effectiveness but also the sintering stage and the properties of the final product.

---

**Konstantinos G. Kolovos**

Dr Chemical Engineer NTUA, Postdoctoral Researcher, Labs of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou St., 15773 Athens, Greece.

**Sotirios Tsvilis**

Associated Professor NTUA, Labs of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou St., 15773 Athens, Greece.

**Glykeria Kakali**

Assistant Professor NTUA, Labs of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou St., 15773 Athens, Greece.