

# 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 φθινές 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 αποθεμάτων 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-



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.



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>







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 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.