



# **Problem emisji substancji niebezpiecznych podczas współspalania odpadów w piecach cementowych**

dr hab. inż. Adam Grochowalski

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechniki Krakowskiej*

**dr hab. inż. Adam Grochowalski,**

**Profesor Politechniki Krakowskiej**

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Politechniki Krakowskiej

[www.chemia.pk.edu.pl](http://www.chemia.pk.edu.pl), [www.dioksyny.pl](http://www.dioksyny.pl)

## **Problem emisji substancji niebezpiecznych podczas współspalania odpadów w piecach cementowych**

Wzrastające zapotrzebowanie na energię oraz rosnące ceny paliw podstawowych zmuszają producentów do poszukiwania paliw zastępczych. W myśl Ustawy o Odpadach paliwa takie mogą być współspalane z paliwami podstawowymi. Jeśli paliwem zastępczym (zwanym alternatywnym) są odpady, to przy uzyskiwaniu powyżej 40% energii z paliw zastępczych urządzenie energetyczne będzie traktowane jak spalarnia odpadów, a zatem podlegało znacznie ostrzejszym przepisom emisyjnym niż urządzenia energetyczne. Dlatego też powszechnie w energetyce, metalurgii i przy produkcji klinkieru cementowego spala się obok węgla kamiennego do 40% paliw alternatywnych w odniesieniu do ilości uzyskanej energii.

W wielu badaniach emisji spalin wykazano, że podczas spalania samych paliw energetycznych takich jak węgiel kamienny i brunatny, oleje opałowe i gaz ziemny przy właściwie prowadzonym procesie technologicznym emisja związków organicznych jest znikoma. Dotyczy to również emisji wciąż kontrowersyjnych związków, takich jak np. dioksyny. Dioksyny powstają w warunkach termicznych procesu spalania jako produkt uboczny niekontrolowanych procesów, zachodzących głównie podczas chłodzenia gorących spalin.

Z coraz większym powodzeniem stosuje się w wielu procesach energetycznych współspalanie odpadów z węglem kamiennym. Wiele cementowni zaczyna powszechnie zastępować węgiel odpadami tworzyw sztucznych, gumy, odpadów palnych rozpuszczalników organicznych i innych (z wyjątkiem zawierających aromatyczne, organiczne związki chloru, jak np. PCB). Powodem takiej popularności jest obok zysku ekonomicznego uzyskiwanie akceptowalnych emisji dioksyn. W warunkach panujących w piecu cementowym przy produkcji tzw. metodą suchą, istnieją niekorzystne warunki do powstawania dioksyn. Stąd w spalinach z większości pieców cementowych, w których paliwo podstawowe zastępuje się odpadami przemysłowymi pozwalającymi na uzyskanie odpowiedniej energii, stężenie dioksyn jest nacznie poniżej 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Dane takie uzyskano z szeroko przeprowadzonej inwentaryzacji emisji dioksyn w Unii Europejskiej w ostatnich latach [1,2,3,7,9].

Jako paliwa zastępcze proponuje się użycie materiałów wymienionych w Tabeli 1 i posiadających wymienione w tabeli 2 parametry.

Tabela 1: Przykładowe rodzaje odpadów, z których można wytwarzać paliwo zastępcze

Kod odpadu	Rodzaje odpadów, z których można wytwarzać paliwo zastępcze
20 01 01	Papier i tektura
20 01 10	Odzież
20 01 11	Tekstyliia
20 01 25	Oleje i tłuszcze jadalne
20 01 38	Drewno i inne niż wymienione w 20 01 37
20 01 39	Tworzywa sztuczne
20 01 99	Inne niewymienione frakcje zbierane w sposób selektywny

Tabela 2: Przykładowe parametry paliwa zastępczego z odpadów komunalnych

L.p.	Badany parametr	Wartość dopuszczalna
1.	Wartość opałowa	Ponad 18 000 kJ/kg
2.	Zawartość popiołu	Poniżej 20,0 %
3.	Zawartość siarki całkowitej	Poniżej 2,0 %
4.	Zawartość chloru	Poniżej 0,7 %

W wielu cementowniach w Polsce rozpoczęło się współspalanie rozdrobnionych odpadów przemysłowych, takich jak mieszanina rozdrobnionych odpadów tworzyw sztucznych, tekstyliów, gumy, papieru i drewna, będących w zakresie rodzaju i składu chemicznego podobnymi do sortowanych odpadów komunalnych (innych niż niebezpieczne), wymienionych w Tabeli 1.

Wyselekcjonowane frakcje odpadów komunalnych podczas ich współspalania z węglem nie spowodują w procesach zachodzących w piecu cementowym, żadnego pogorszenia się jakości spalin w odniesieniu do ich obecnego składu mierzonego podczas współspalania odpadów przemysłowych.

Dotychczasowe badania emisji dioksyn w spalinach z pieców cementowych w polskich cementowniach wykazywały znacznie niższą ich zawartość, niż określają wymagania w zakresie współspalania odpadów, czyli 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. W żadnym z przypadków w pomiarach wykonywanych w latach 2001 - 2005 wartość ta nie była przekroczona.

Również na początku roku 2006 uzyskano podobne wyniki badań.

Tabela 3: Wyniki oznaczania dioksyn w polskich cementowniach (2001 – 2005) \*\*\*

Kraj	Współspalanie odpadów	Zawartość dioksyn w spalinach dla 10% O <sub>2</sub> ng I-TEQ/m <sup>3</sup>	Liczba niezależnych pomiarów
POLSKA	+	0.002 – 0.092	86

\*\*\* Dane autora

Proces wytwarzania klinkieru cementowego jest bardzo wrażliwy na obecność składników chemicznych mogących go zakłócić lub pozwolić na otrzymanie produktu niezgodnego z normami. Dlatego też żadna cementownia nie może być uważana za spalarnię odpadów komunalnych lub przemysłowych. Paliwo zastępcze kierowane do pieca cementowego wraz z węglem kamiennym jest starannie selekcjonowane i badane w laboratorium na obecność m.in. chloru. Dla przykładu, w wyselekcjonowanych odpadach komunalnych o składzie wymienionym w Tabeli 1 zawartość chloru nie przekracza zwykle 0,5 % wagowo, a trzeba brać pod uwagę, że stosowany jako paliwo podstawowe węgiel kamienny może zawierać podobną zawartość chloru w postaci występującej w nim soli.

Właścicielowi cementowni nie zależy na utylizacji odpadów jako całości, a tylko na zastąpieniu części paliwa podstawowego wysegregowanymi odpadami innymi niż niebezpieczne, które nie zakłócą procesu wypalania klinkieru.

To wymaganie powoduje, że poza papierem, drewnem, tworzywami sztucznymi (poza PCW, które zawiera zbyt dużo chloru, aby mogło trafić do pieca cementowego), tekstyliami, gumami, olejami itp. nie można kierować do pieca innych grup odpadów.

W świetle dostępnych informacji naukowych oraz licznie wykonywanych pomiarów emisji dioksyn w wielu cementowniach europejskich [1-3] i światowych [4-7], gdzie spalane są podobne grupy odpadów wynika, że proces wypalania klinkieru cementowego, w którym zastąpiono do 40% masy paliwa podstawowego paliwem alternatywnym o składzie wymienionym w Tabeli 1 nie powoduje żadnego, mierzalnego wzrostu emisji dioksyn do atmosfery. Co więcej, w badaniach tych wykazano, że nawet nastąpiło zmniejszenie się emisji dioksyn. Średnia wartość stężenia dioksyn w spalinach z pieca cementowego pracującego w odpowiednich dla polskich cementowni warunkach nie przekracza praktycznie wartości 0,02 ng-TEQ/m<sup>3</sup> (obliczana dla warunków standardowych w procesie wypalania klinkieru cementowego). W praktycznie każdym z ponad sześciuset raportowanych pomiarów wykonanych w cementowniach na całym świecie, stężenie dioksyn w emitowanych spalinach było praktycznie (poza kilkoma przypadkami) poniżej 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a więc poniżej wartości dopuszczalnej (Tabela 4).

Tabela 4: Wyniki oznaczania dioksyn w cementowniach (2001 – 2005) wg Karstensen'a 2004 [4,6].

Kraj	Współspalanie odpadów	Zawartość dioksyn w spalinach dla 10% O <sub>2</sub> ng I-TEQ/m <sup>3</sup>	Liczba niezależnych pomiarów
Australia	+	0.001–0.07	55
Belgia	+	< 0.1	23
Kanada	+	0.0054–0.057	30
Chile	+	0.0030–0.0194	5
Kolumbia	+	0.00023–0.0031	3
Dania	+	0.0006–0.0027	?
Egipt	+	<0.001	3
Niemcy 1989–1996	+	0.02<	150
Niemcy 2001	+	< 0.065	106
Japonia	+	0–0.126	164
Meksyk	+	0.0005–0.024	3
Norwegia	+	0.02–0.13	20
Filipiny	+	0.0059–0.013	5
Portugalia	-	0.0006–0.0009	4
Siam Cement Co.	+	0.0006–0.022	4
Południowa Afryka	+	0.00053–0.001	2
Hiszpania	+	0.00695	20
Tajlandia	+	0.0001–0.018	12
UK	+	0.012–0.423	14
Wenezuela	+	0.0001–0.007	5
Wietnam	-	0.0095–0.014	3

Zgodnie z wymaganiami prawa ochrony środowiska odpady muszą być przetworzone przed ich docelowym składowaniem.

Jednym ze sposobów jest ich przetworzenie termiczne – powszechnie zwane spalaniem.

Zastosowanie wymogu utrzymywania temperatury 1100<sup>0</sup>C dla odpadów o zawartości chloru > 1% wagowo i 850<sup>0</sup>C dla odpadów o zawartości chloru <1% wagowo określono w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 22 grudnia 2003 (Dz. U. Nr 1, poz. 2.).

Warunki określające możliwość współspalania określają również wytyczne UNEP [4,5,7] w ramach Konwencji Sztokholmskiej [8]:

Draft guidelines on best available techniques and guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Section V.B. "Guidance by source category: Annex C, Part II Source Categories: Cement kilns firing hazardous waste". Dokument dostępny jest na stronie:

<http://www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf>

Spalanie we właściwie do tego zaprojektowanych i wykonanych instalacjach jest powszechnie przyjętą metodą utylizacji odpadów w praktycznie wszystkich krajach o wysokiej kulturze przemysłowej.

Odpady mogą stanowić również paliwo zastępcze wprowadzane do urządzeń energetycznych celem zastąpienia kosztownego paliwa podstawowego, głównie węgla kamiennego. Tylko od specyfiki procesu termicznego zachodzącego w instalacji, biorąc pod uwagę zarówno wstępne procesy termiczne (np. kalcynator) jak i właściwy proces wypalania klinkieru cementowego zależy ewentualny wzrost emisji substancji szkodliwych w tym dioksyn.

W szeroko prowadzonych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej badaniach nad wpływem stężenia chloru w spalonym materiale na stężenie dioksyn w spalinach nie wykazano żadnych korelacji [1,2,9]. Podobne dane opublikowała E. Wilström w Szwecji w 1999r [10]. Wynika z tego, że nie można jednoznacznie stwierdzić (a taka panuje powszechna opinia), że im większa zawartość chloru w spalanych odpadach, to większe będzie stężenie dioksyn w spalinach. Proces wypalania klinkieru cementowego jest na tyle złożony w zakresie termodynamicznym dla reakcji wysokotemperaturowych, że biorąc pod uwagę zachodzące w fazie gazowej równoległe reakcje katalityczne oraz inhibitowane nie można rozważać powstawania tych zanieczyszczeń w sposób prostej stechiometrii.

Proces spalania odpadów stanowi złożony mechanizm reakcji chemicznych zachodzących w warunkach płomienia. Na powstawanie dioksyn w tych warunkach mogą mieć wpływ katalitycznie działające obecne w pyłach tlenki metali (głównie miedzi i glinu), stężenie tlenu, turbulencja, czyli wymieszanie strumieni gazów reakcyjnych w płomieniu, rodzaj stosowanego paliwa, obecność innych substancji chemicznych katalizujących lub inhibitujących proces syntezy, ale także warunki prowadzenia procesu. Jest to istotne w przypadku np. spalarni odpadów, gdzie sposób prowadzenia procesu i rodzaj pieca: rusztowy, obrotowy, fluidalny [10-13] uzyskuje się zupełnie inny skład spalin z tych samych odpadów. Wykazano [4,6,9,10,11], że synteza dioksyn następuje na drodze reakcji chloru z cząsteczkami sadzy w obecności tlenu i pary wodnej. Jeżeli w procesie obecny jest SO<sub>2</sub> proces ten zachodzi z dużo mniejszą wydajnością. Stąd w procesie spalania zasiarczonego węgla kamiennego (zawierającego chlor w postaci NaCl w ilości ok. 0,1 % wagowo, a nawet więcej) stężenie dioksyn w jedynie odpylonych spalinach jest znikome – poniżej 0,01 ng-TEQ/m<sup>3</sup>. Dioksyny należą do ultraśladowych zanieczyszczeń, powstających w reakcjach przy znacznym nadmiarze substratu. W tym ostatnim przypadku nadmiar chloru w stosunku do stechiometrii wynosiłby 100000. O stężeniu dioksyn w spalinach decyduje w tym przypadku nie stężenie chloru w spalonym materiale, ale warunki prowadzenia tego procesu jak i skuteczność ich usunięcia w procesie oczyszczania spalin. Warunki powstawania dioksyn w procesach spalania odpadów oraz rolę,

jaką odgrywa obecność chloru i tlenków metali na wydajność tego procesu zostały szeroko opisane w literaturze m.in. przez Wilström [10] oraz Addink'a [11].

Proces powstawania dioksyn jest z powodu wielofunkcyjnego wpływu różnych czynników zarówno trudny do przewidzenia jak też trudny do kontrolowania. Jednym z czynników mających duży wpływ na powstawanie dioksyn w procesie termicznym jest zbyt niska temperatura procesu - poniżej  $850^{\circ}\text{C}$ , zbyt krótki czas (poniżej 2s) przebywania spalin w temperaturze nawet powyżej  $850^{\circ}\text{C}$ , zbyt niska zawartość tlenu w stosunku do wymagań określonych do prowadzenia procesu – charakterystyczna dla określonego paliwa oraz niewystarczająca turbulencja spalin [12-14].

W typowych piecach cementowych, gdzie spalanie odbywa się przy dużym nadmiarze powietrza temperatura gazów spalinowych w strefie wypału osiąga nawet  $2000^{\circ}\text{C}$ , czas przebywania spalin w temperaturach powyżej  $850^{\circ}\text{C}$  wynosi więcej niż 10 sekund, a turbulencja jest wytaczająca, to w tych warunkach istnieją niekorzystne warunki do powstawania dioksyn.

Charakterystyka procesu technologicznego produkcji klinkieru w odniesieniu do możliwości powstawania dioksyn.

Polskie piece cementowe są w większości opalane węglem kamiennym, jako paliwem podstawowym. Spaliny o temperaturze bliskiej  $2000^{\circ}\text{C}$  spiekają nadawę surowcową w procesie wypalania klinkieru cementowego. W stosowanym dla przykładu w Cementowni Góraździe procesie kalcynacji  $\text{CaCO}_3$  zachodzącym w temperaturze  $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$  gazy spalinowe osiągają temperaturę ponad  $1200^{\circ}\text{C}$ . Proces ten realizowany jest urządzeniu zwanym kalcynatorem, dodatkowo zainstalowanym w ciągu technologicznego procesu produkcji klinkieru, poza walczykiem pieca cementowego. W innych, starszych rozwiązaniach proces kalcynacji prowadzony jest w walczaku pieca.

Ze względu na duży pobór ciepła w procesie kalcynacji oraz wstępnego nagrzewania materiału do kalcynacji w całym bilansie energetycznym należy w kalcynatorach dostarczyć dodatkowego ciepła. Jest to realizowane w postaci wprowadzenia dodatkowego strumienia paliwa i wstępnie nagrzanego powietrza, np. z procesu chłodzenia klinkieru.

Zarówno w procesie wytwarzania ciepła do procesu wypalania klinkieru, jak i w procesie kalcynacji można paliwo podstawowe zastąpić częściowo paliwem alternatywnym w postaci różnorodnych odpadów, głównie przemysłowych pozwalających na dostarczenie odpowiedniej ilości energii cieplnej w całym procesie. W tym przypadku można stosować wyselekcjonowane odpady komunalne, które również nadają się jako paliwo alternatywne, uzupełniające paliwo podstawowe.

Paliwo alternatywne wraz z paliwem podstawowym podawane jest zwykle do palnika głównego w głowicy pieca obrotowego (od strony odbioru klinkieru tzw. gorąca strefa pieca). Temperatura bliska  $2000^{\circ}\text{C}$  powoduje całkowite rozłożenie nawet najbardziej trwałych termodynamicznie związków organicznych (w tym również dioksyn, PCB itd.).

Dodatkowo biorąc pod uwagę silne własności sorpcyjne materiału wsadowego do pieca, w schłodzonych spalinach niewielka masa powstałych dioksyn jest adsorbowana na cząstkach stałych odpylanych na filtrach tkaninowych. Pył z tych filtrów jest zawracany do procesu kalcynacji. Zaadsorbowane dioksyny ulegają procesowi desorpcji a następnie rozkładowi [13,14]. Powstające w procesie chodzenia spalin nowe cząsteczki dioksyn (ale w panujących stabilnych warunkach termodynamicznych ich masa będzie miała stałą wartość), są ponownie wylapywane przez wprowadzany do procesu materiał trafiający do procesu kalcynacji, a pyły wylapywane na wysokosprawnych filtrach. Dlatego stężenie dioksyn w spalinach zależy jedynie od następujących czynników: właściwych temperatur procesu (powyżej  $850^{\circ}\text{C}$ ) i czasu reakcji powyżej 2s, co jest realizowane zarówno w piecu cementowym i komorze wzniosu, a

także zależy od bardzo sprawnego odpylenia spalin, co obecnie ma już miejsce w większości polskich cementowni.

Należy w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że spaliny z pieca cementowego, w którym są współspalane odpady jako paliwo alternatywne nie muszą być oczyszczane tak skutecznie jak spaliny ze spalarni odpadów, gdyż warunki termodynamiczne panujące zarówno w piecu obrotowym jak i ewentualnie w kalcynatorach nie powodują powstawania dużych stężeń dioksyn, wymagających w spalarniach złożonych systemów ich usuwania [11,13,15,16].

Gdyby nawet wyselekcjonowane odpady przemysłowe i/lub komunalne wykorzystywane w cementowniach jako paliwa zastępujące do 40% węgiel kamienny w odniesieniu do uzyskiwanej energii zawierały ponad 1,0 % chloru, to w warunkach panujących w piecu cementowym w mojej opinii mogłyby być współspalane bez mierzalnego wzrostu emisji dioksyn!

## Wnioski

Współspalanie paliw alternatywnych jako wyselekcjonowanych frakcji odpadów przemysłowych i komunalnych w odniesieniu do utrzymywanych, standardowych parametrów technologicznych realizowanych w piecu cementowym nie powinno spowodować żadnego wzrostu emisji dioksyn do atmosfery ponad limit wynoszący 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Mając powyższe na uwadze należy także stwierdzić, że wyposażone w wysokosprawne urządzenia odpylające instalacje pieców obrotowych dla współspalania w nich paliw alternatywnych nie wymagają budowy dodatkowych urządzeń redukujących emisję dioksyn.

## Literatura:

1. Grochowalski et al. The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, Final Report December 2000, European Commission Directorate General for Environment (DG ENV) con. No: 96/771/3040/DEB/E1, Landesumweltamt NRW, ISSN 0947-5206, Essen, 2001, str. B29-B41).
2. C. Lassen, E. Hansen, A.A. Jensen, K. Olendrzyński, W. Kołsut, J. Żurek, I. Kargulewicz, B. Dębski, J. Skośkiewicz, M. Holzer, A. Grochowalski, E. Brandte, H. Poltimae, T. Kallaste, J. Kapturauskas Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region – Extended Summary. *Environ Sci & Pollut Res* 10 (1) 49-56 (2003).
3. Pulles, T, H. Kok, U. Quass, C. Juery and J. Matejovicova. 2004. *Dioxin emission in Candidate Countries*. TNO, IUTA, IOW and SHMU for the European Commission. <http://w3.shmu.sk/sms/dioxin-BA/documents.html>
4. Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, December 2004, UNEP/POPS/EGB.3/3, paragraph 58 [www.pops.int](http://www.pops.int), [www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf](http://www.dioksyny.pl/files/Draft-BAT-BEP-Dec-2004.pdf)
5. UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. [www.pops.int/documents/guidance/Toolkit\\_2003.pdf](http://www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf).
6. Karstensen K. H. 2004. *Formation and Release of POPs in the Cement Industry*. Draft Report, 31 March 2004. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF.
7. UNEP Guidance for a Global Monitoring Programme for the Persistent Organic Pollutants [www.chem.unep.ch/gmn/GuidanceGPM.pdf](http://www.chem.unep.ch/gmn/GuidanceGPM.pdf)
8. Stockholm Convention text [www.pops.int/documents/meetings/bat\\_bep/2nd\\_session/egb2\\_followup/draftguide/default.htm](http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/egb2_followup/draftguide/default.htm)
9. Raport Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa: Opportunities for reduction of dioxin emissions from the metallurgical sector in Poland. Danish Environmental Protection Agency, Ministry of the Environment, Institute of Environmental Protection, Warsaw, 2005
10. Wikström E., The role of Chlorine during Waste Combustion. Umeå, ISBN 91-7191-714-4, 1999.
11. Addink R, Altwicker E. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na<sup>37</sup>Cl *Chemosphere* 44 (6), September, 2001, pp. 1361-1367
12. Stieglitz L., Jay K., Hell K., Wilhelm J., Polzer J. and Buekens A. 2003. Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/Furans and of Other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes. Scientific Report FZKA 6867. Forschungszentrum Karlsruhe.
13. Kåre Helge Karstensen „Formation and release of POP's in the Cement Industry” *Organohalogen Compounds*, vol 66, 1301-1305 (2004)
14. Sutou K., Harada H. and Ueno N. 2001. Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and Recycling of Waste. Technical Conference on Cement Process Engineering, 21st Plenary Session of the VDZ Process Engineering Committee, Düsseldorf, Germany, 22 February 2001.
15. WISE (Waste Indicator System for the Environment). 2002. *Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused*. Indicators: Environmental Issue 1, Waste Generation. [www.pepps.fsu.edu/WISE/](http://www.pepps.fsu.edu/WISE/).
16. Wulf-Schnabel J. and Lohse J. 1999. *Economic Evaluation of Dust Abatement in the European Cement Industry*. Report prepared for the European Commission DG XI, Contract No. B4-3040/98/000725/MAR/E1. [www.oekopol.de/en/Archiv/archiv.htm](http://www.oekopol.de/en/Archiv/archiv.htm).