

# **EMISIILE DATORATE PROCESELOR DE ARDERE A COMBUSTIBILILOR LA FABRICAREA CIMENTULUI**

Cristina SESCOU-GAL, asis.drd ing. UTCB,

**ABSTRACT:** This paper presents way of formation of emissions from combustion processes of conventional fuels in cement plants.

## **1.INTRODUCERE**

Industria cimentului este o industrie energointensivă în care costul pentru energie reprezintă aproximativ 30-40% din costul de producție, ceea ce determină importanța acordată alegerii combustibilului. Factorii care stau la baza alegerii unui anumit tip de combustibil care să asigure realizarea temperaturilor și a căldurii necesare producerii reacțiilor, sunt:

- cheltuieli de procurare;
- disponibilitatea combustibilului în aria geografică a fabricii de ciment;
- volumul și condițiile de depozitare;
- gradul de prelucrare în vederea utilizării.

Posibilitatea unor deșeuri de a fi folosiți ca și combustibili în instalațiile de clincherizare, este determinată de considerente economice, ecologice și tehnologice, referitoare la necesitatea menținerii calității clincherului și implicit a cimentului. Cu toate acestea, folosirea deșeurilor nu poate fi luată în calcul ca un factor determinant care să condiționeze producția sau procesul tehnologic.

## **2. COMBUSTIBILII UTILIZAȚI ÎN INDUSTRIA CIMENTULUI**

În cuptoarele și instalațiile de clincherizare se utilizează combustibili gazoși, lichizi și/sau solizi, iar în România cei mai folosiți sunt cocsul de petrol, praful de cocs, gazul natural, păcura și cărbunii [3].

Combustibilul reprezintă o substanță care reacționează cu oxigenul din aer și produce căldură utilizabilă avantajos din punct de vedere economic. Compoziția combustibililor pune în evidență elementele care iau parte la procesul de ardere și care formează masa combustibilă alături de elemente care nu iau parte la acest proces, cele care formează cenușa.

Din punct de vedere calitativ, combustibilii trebuie să asigure realizarea temperaturilor impuse de procesul de clincherizare și furnizarea căldurii necesare producerii reacțiilor, iar reziduurile de ardere care se înglobează în clincher trebuie să fie chimic compatibile cu amestecul de materii prime împreună cu care participă la formarea constituenților mineralogici. Din aceste considerente rezultă o primă și decisivă limitare a proporției dintr-un anumit combustibil utilizat la o anumită fabrică, precum și restricții privind condițiile fizice de preparare, cu deosebire în privința granulației în cazul combustibililor solizi.

În general, un combustibil solid sau lichid conține substanțe cu elemente combustibile C, H și S, substanțe cu elemente necombustibile, N și O și umiditatea W, cenușa rezultând după arderea combustibilului. Umiditatea, W și conținutul de cenușă A, diminuează performanțele de ardere. În cazul combustibililor gazoși pentru industria cimentului componentul preponderent este metanul, CH<sub>4</sub>.

În tabelul 2.1. sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice și tehnologice ale combustibililor:

**Tabel 2.1 - Caracteristicile fizico-chimice și tehnologice ale combustibililor**

Caracteristici	Tipul combustibilului										
	Solid-cărbuni				Lichid		Gazos- Gaz				
Compoziție chimică	Val.* aprox	Turba	Cărb. brun	Huila	Antracit			Val.* aprox	Natural	de son-dă	de rafin-ărie
	C %	20	25-75		65-80	C %	85...87	CH <sub>4</sub> %	62-99	78-99	7-93
	O %	33	20	13	2,5	H %	9...15	CO <sub>2</sub> %	0.1-0.4	0.2-3	-
	H %	6	5	4	2,5	O %	0,04.....0,5	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> %	0-0.5	0.1-2.5	0-19
	N %	2	0,8	0,5	0,3-0,7	N %	0,01.....0,4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> %	0.2-14.5	1.1-9.5	4-40
	S %	2-3	7-8	2-3	2-3	S %	0,05.....4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %	0.1-7.6	1.3-7	2-35
	A %	~10	7-42	5-30	14-22	A %	0.....0,3	H %	-		0-9
	W %		15-25		0,5-2	W %	0.....2,0	N %	0.2-30	0.2-30	-
Proprietăți; caracteristici energetice	1. <u>puterea calorifică inferioară**</u> : $Q_i^{daf} = 0.339C^{daf} + 1.029H^{daf} - 0.109 \cdot (O^{daf} - S^{daf})$ ; [MJ/kg] (formula lui Mendeleev)					1. <u>puterea calorifică inferioară</u> $Q_i^d = \sum Q_i \cdot K_i / 100$ ; [MJ/m <sup>3</sup> ] K <sub>i</sub> -val. componentelor comb. %; Q <sub>i</sub> - căldurile de ardere respective					
	2. <u>densitatea</u> : $\rho = \frac{m}{V}$ <b>1300-1900 kg/m<sup>3</sup></b>					2. <u>densitatea</u> : $\rho_t = \rho_{20} - \alpha t$ , $\alpha = 0,0005 - 0,0006 \text{ kg}/(m^3 \cdot K)$					
	3. <u>măcinabilitatea</u> : $\frac{\sigma^2}{E}$ ; $\sigma$ -rezistența mecanică a combustibilului; E-modulul de elasticitate					3. <u>vâscozitatea</u> : $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ; $\eta$ -vâscozitatea din., $\rho$ -densitatea; (aprox. <b>30 - 90 °E</b> )					
	4. <u>criteriu de aprindere</u> : $K_a = \frac{V^r}{C_f^r}$ ; V <sup>r</sup> -mat. volatile; C <sub>f</sub> <sup>r</sup> - cărbune fix					4. <u>punct de congelare</u> -se determină în laborator.					
	5. <u>temp. de aprindere</u> : $t_a = a \lg dp + b$ , °C, a,b-const, a≈0,89; b=500-550; dp-dim. medie a particulei					5. <u>punct de inflamabilitate</u> -temp. minimă la care, la p.atm.normală, vaporii degajați în amestec cu aerul se aprind de la o sursă incandescentă.					
	6. capacitate termică masică la p=const. $c_p^r = c_p^d \frac{100 - W^r}{100} + c_{pH_2O} \frac{W^r}{100}$ , $\frac{kJ}{kg \cdot K}$ ,					6. capacitate termică masică la p=const: t-temp. comb °C $c_p = 1,74 + 0,0025t$ , $\frac{kJ}{kg \cdot K}$ ,					
					6. capacitate termică masică la p=const, la starea reală $c_p^r = (c_p^d + 0,001244dc_{p,H_2O}) \cdot \frac{100}{100 + 0,1244d}$						

\*Valorile cuprinse în tabel sunt orientative, ele fiind specifice fiecărui tip de combustibil funcție de zăcământ;

\*\* S-a definit puterea calorifică inferioară deoarece în aprecierea combustibililor intervine această caracteristică și nu puterea calorifică superioară.

C-carbon; H-hidrogen; O-oxigen; N-azot; S-sulf; A-cenușă; W - umiditate; C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> -hidrocarburi.

### 3. PROCESELE DE ARDERE ALE COMBUSTIBILILOR LA FABRICAREA CIMENTULUI

*Arderea* reprezintă un proces chimic de oxidare a elementelor sau gazelor combustibile, în urma căruia substanțele inițiale participante în reacție, combustibilul și oxidantul, se transformă în produși finali cu proprietăți fizico-chimice diferite. Reacțiile chimice de ardere se desfășoară cu degajare de căldură, deci reprezintă reacții exotermice. Arderea combustibililor este precedată de procese care îi aduc în situația de a se amesteca cu oxidantul la nivel molecular, respectiv la aducerea lor în stare de gaze și de carbon - de regulă sub formă de cocs; ca atare arderea combustibililor lichizi este precedată de vaporizarea și de gazeificarea pirogenetică a lor, iar cea a combustibililor solizi de degajarea substanțelor volatile.

Din punct de vedere chimic, arderea sau combustia este o reacție chimică de oxidare violentă, însoțită de degajare de căldură; în cursul arderii elementele combustibile se transformă în  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ , astfel că în urma arderii rezultă un amestec al acestor gaze, la care se adaugă  $O_2$ , și  $N_2$  provenite din excesul de aer; acest amestec poartă denumirea de *gaze de ardere*. Reacția chimică de ardere a combustibilului se produce cu viteză mare și este însoțită de degajare intensă de căldură, creșterea rapidă a temperaturii și formarea unor produși fierbinți cu grad de luminozitate diferit. Reacțiile de ardere se produc până la consumul total al substanțelor inițiale, însă în instalațiile înalt solicitate termic (cuptorul de clincherizare) în zona de ardere, ca urmare a consumului de căldură se pot desfășura și reacții endotermice.

Procesul chimic de ardere este puternic afectat de starea fizică a combustibilului, astfel:

i. Arderea combustibilului gazos se desfășoară în două faze. La început are loc formarea amestecului combustibil, apoi încălzirea, aprinderea și arderea propriu-zisă a amestecului.

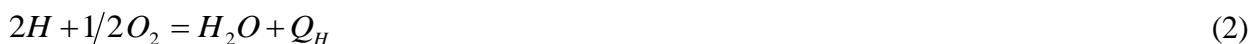
ii. Arderea combustibilului solid și lichid este mai complexă. În prima fază a procesului de ardere a combustibilului lichid, se produce încălzirea și evaporarea combustibilului. În faza a doua, vaporii formați de combustibil se amestecă cu aerul, după care urmează rând pe rând încălzirea, aprinderea și arderea amestecului combustibil. Combustibilul solid, în timpul arderii, trece prin următoarele trei faze principale: încălzirea combustibilului în scopul eliminării substanțelor volatile și formarea cocsului rezidual; formarea amestecului de substanțe volatile combustibile cu aerul, încălzirea, aprinderea și arderea lui; încălzirea, aprinderea și arderea cocsului rezidual.

În funcție de starea de agregare a combustibilului și oxidantului, arderea combustibilului poate fi omogenă sau eterogenă (neomogenă). Dacă combustibilul și oxidantul se găsesc în aceeași stare de agregare și lipsește suprafața de separare a fazelor, amestecul de combustibil format reprezintă un sistem omogen în care arderea va fi omogenă. Dacă combustibilul și oxidantul se găsesc în stări de agregare diferite, amestecul de combustibil format reprezintă un sistem eterogen. Arderea combustibilului solid și lichid se desfășoară în sisteme eterogene.

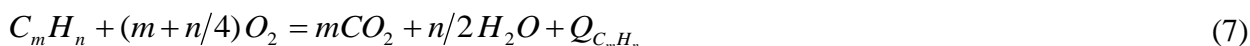
#### 3.1. REACȚII DE ARDERE ALE COMBUSTIBILILOR

De obicei, arderea combustibilului în instalațiile industriale este incompletă. Arderea incompletă a combustibilului poate fi atât din motive mecanice, cât și chimice. În primul caz, o parte din combustibil nu participă la ardere. În reacțiile chimice de ardere, ca oxidant, se folosește prioritar oxigenul preluat din aerul atmosferic. În instalațiile tehnologice se folosește de asemenea aerul îmbogățit cu oxigen sau chiar oxigenul pur.

Componentele inflamabile ale combustibililor solizi și lichizi fiind carbonul C, sulful S și hidrogenul H, reacțiile stoichiometrice ale arderii complete vor fi [9]:



Reacțiile de ardere pentru combustibilii gazoși sunt:



În urma reacțiilor chimice se obțin gazele de ardere, cenușă și căldură. Cea mai toxică substanță din componența gazelor de ardere este benzopirenul, care se formează în urma arderii chimic incomplete din cauza amestecului necorespunzător a combustibilului cu oxidantul și a pereților reci a focarului.

#### 4. EMISIILE GENERATE PRIN ARDEREA COMBUSTIBILILOR

Emisiile cele mai semnificative provenite din arderea combustibililor sunt: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, pulberile (specifci mai ales arderii combustibililor solizi) și gazele de seră. Cel mai important gaz cu efect de seră provenit din arderea combustibililor fosili în instalațiile mari de ardere sunt dioxidul de carbon (CO<sub>2</sub>) și gazul ilariant (N<sub>2</sub>O). Alte substanțe precum metalele grele, acidul fluorhidric, compușii halogenați, hidrocarburile nearse, compușii organici volatili fără metan și dioxinele sunt emise în cantități mici însă pot avea influență semnificativă asupra mediului datorită toxicității lor.

Componentele care rezultă din arderea combustibilului sau din transformarea materiei prime în clincher rămân în fază gazoasă numai până când sunt absorbite sau condensate în materia primă care circulă în contracurent.

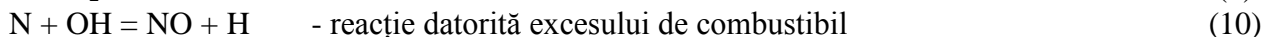
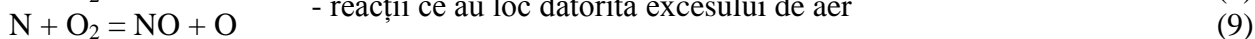
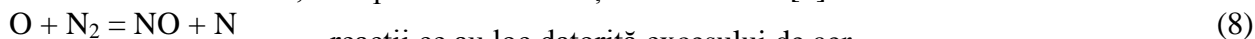
##### 4.1. FORMAREA OXIZILOR DE AZOT - NO<sub>x</sub>

Oxizii de azot, NO<sub>x</sub>, de la instalațiile de fabricare a cimentului au o semnificație majoră în privința poluării aerului. NO și NO<sub>2</sub> sunt principalii oxizi din gazele exhaustate din cuptorul de clincher. Formarea oxizilor de azot în timpul arderii, are loc pe baza azotului din aer și a azotului conținut în combustibil. Mecanismele de formare a oxizilor de azot sunt:

- mecanismul termic de formare a oxidului de azot din azotul conținut în aerul necesar arderii; oxizii de azot termici sunt formați în majoritate din NO.
- mecanismul de formare a oxidului de azot din azotul existent în compoziția combustibilului;
- mecanismul formării oxidului de azot instantaneu (prompt) sau timpuriu.

a) *Formarea NO<sub>x</sub> termic* se face printr-un mecanism lent, la temperaturi de peste 1200°C, începând din zona imediat următoare frontului de flacără sau în arzătoarele de gaz unde temperatura este suficient de ridicată pentru a excita particulele la o energie superioară energiei de legătură. Cantitatea de NO<sub>x</sub> produsă în zona de ardere depinde de temperatura locală și de conținutul de oxigen. Viteza reacției în cazul NO<sub>x</sub> termic crește odată cu temperatura; de aceea, amestecuri greu de ars care necesită zone de ardere mai fierbinți vor tinde să genereze mai mult NO<sub>x</sub> termic decât cuptoarele cu amestecuri mai ușor de ars.

Reacțiile între oxigen și azot care conduc la formarea monoxidului de azot, NO, cunoscute ca *mecanismul Zeldovich*, sunt prezentate în relațiile următoare [6]:



Conform reacțiilor anterioare, azotul din aer este atacat fie de oxigenul atomic care provine din disocierea oxigenului molecular, fie de radicalul OH care provine din disocierea apei.

Condițiile pentru activarea reacțiilor de formare a NO termic sunt îndeplinite în zona de ardere a cuptorului de clincher unde temperaturile ajung până la 2000°C. Formarea în continuare a NO<sub>x</sub> termic în zonele secundare ale instalației de clincherizare (calcinare, încălzitori, conducte ascendente și zona de ardere la mijlocul cuptorului) este nesemnificativă, având în vedere că în aceste zone temperatura de operare este mai mică de 1200 °C.

Rata de formare a  $NO_x$  prin mecanismul termic, conform teoriei lui Zeldovich, este:

$$\frac{d(NO)}{dt} = 2[O] \left\{ \frac{k_1 \left[ N_2 - \frac{k_1 k_2 [NO]^2}{k_3 [O_2]} \right]}{1 + \frac{k_1 [NO]}{k_2 [O_2] + k_3 [OH]}} \right\}, [mol/cm^3 \cdot s] \quad (11)$$

unde:  $k_1, k_2, k_3$  reprezintă fracțiunea constantelor din reacțiile (8), (9), (10).

Ecuatia simplificată a relației (11) este:

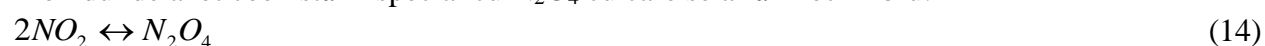
$$\frac{d(NO)}{dt} = 2k_1 [O] [N_2], [g \cdot mol/cm^3 \cdot s] \quad (12)$$

b) Formarea  $NO_x$  din combustibil - este generat de arderea azotului prezent în combustibil. Azotul din combustibil fie se combină cu alții atomi de azot pentru a forma gazul  $N_2$ , fie reacționează cu oxigenul pentru a forma  $NO_x$  din combustibil. Într-un precalcinator, temperatura predominantă este între  $850 - 950^\circ C$ , care nu este destul de ridicată pentru a forma  $NO_x$  termic în cantități semnificative, dar  $NO_x$  combustibil va apărea. În mod asemănător, alte tipuri de ardere secundară a combustibilului la capul cuptorului, cum ar fi conducta ascendentă a cuptorului cu schimbător în suspensie sau camera de ardere a unui schimbător tip grătar, pot genera  $NO_x$  din combustibil. În timpul arderii, azotul legat de atomii de carbon sau de hidrogen începe să se degaje sub formă de molecule azotate cu masă molară redusă ( $NH_3$ ) sau de radicali liberi ( $NH_2, NH, HNC, CN$ ), care joacă rol de precursor în formarea monoxidului de azot. Pentru combustibili gazoși, atunci când azotul este sub formă de  $N_2$ , nu se poate face distincție între formarea de oxizi de azot termici și cei de tip combustibil, deoarece gazul azot introdus cu combustibilul nu diferă de cel introdus cu aerul care participă la ardere.

Mecanismului de ardere a combustibililor este unul complex și intens studiat, dar care prezintă multe necunoscute; datorită acestui aspect se presupune că NO-carburant se formează din HCN și / sau  $NH_3$ . Când azotul din combustibil este legat într-un ciclu aromatic, se formează HCN.  $NH_3$  se formează din amine. Printr-o serie de reacții se obține [5]:



Dioxidul de azot coexistă în special cu  $N_2O_4$  cu care se află în echilibru:



Mecanismul de formare a protoxidului de azot ( $N_2O$ ) nu a fost clarificat complet. Există un posibil mecanism de formare bazat pe produsele intermediare (HCN,  $NH_3$ ), acesta fiind comparabil cu formarea de NO. S-a observat că temperaturile mai joase de ardere, de exemplu sub  $1000^\circ C$ , cauzează emisii mai mari de  $N_2O$ . La temperaturi mai mici, molecula de  $N_2O$  este relativ stabilă, iar la temperaturi mai mari,  $N_2O$  format se reduce la  $N_2$ . Alți oxizi de azot, ca trioxidul de diazot ( $N_2O_3$ ), dioxidul de diazot ( $N_2O_2$ ) și pentaoxidul de diazot ( $N_2O_5$ ) sunt emiși în cantități infime în urma reacțiilor de ardere.

c) Formarea  $NO_x$  instantaneu - aceștia se formează în zona flăcării prin atacarea azotului molecular din aer de către radicalii hidrocarbonați pentru a forma acidul cianhidric (HCN) și HN. De menționat că, prin acest mecanism se formează numai NO, nu și alți oxizi ai azotului. Contribuția NO *instantaneu* la totalul oxizilor de azot este de 5...10%. Mecanismul de formare are loc datorită următoarelor reacții [2]:



unde  $CH_x$  reprezintă radicali de hidrocarburi din flăcără ( $CH, CH_2, CH_3, C_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C, C_2$ ), care pot reacționa cu azotul molecular.

Acidul cianhidric HCN este, probabil, precursorul a 90% din NO-instantaneu format. În regimuri bogate în combustibil, HCN se formează din radicali de hidrocarburi, prin următoarele reacții:



Factorii de influență în formarea  $NO_x$ , prezentați schematic și în figura 4.1., sunt:

- *Parametrii de ardere*: temperatura, concentrația oxigenului în zona de ardere și timpul de staționare;
- *Proprietățile combustibilului*: puterea calorică, conținutul de azot, conținutul în materii volatile și reactivitatea.

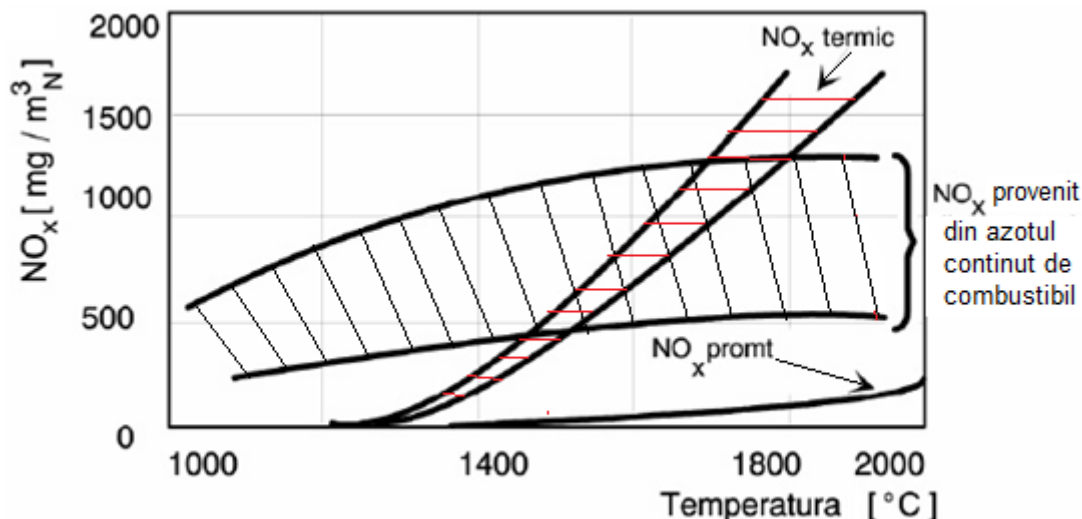


Fig. 4.1.- Caracterul dependenței dintre temperatura din flacără și formarea de  $NO_x$  conform celor trei mecanisme  
Sursa: [[http://mmut.mec.upt.ro/ioana/master/curs\\_6.pdf](http://mmut.mec.upt.ro/ioana/master/curs_6.pdf)]

## 4.2. FORMAREA OXIZILOR DE SULF $SO_x$

Sulful există în mod natural în combustibili. În carbune se găsește sub formă de pirită,  $FeS_2$ , sulfuri minerali, sulfură elementară, compuși organici și mercaptanți.

Emisiile de  $SO_2$  din instalațiile de ciment sunt determinate în principal de conținutul de sulf volatil din materiile prime. Cuptoarele care folosesc materii prime cu conținut scăzut sau fără sulf volatil au mici probleme cu emisiile de  $SO_2$ . Atunci când sunt folosite materiile prime ce conțin sulf organic sau pirită ( $FeS$ ) emisiile de  $SO_2$  pot fi ridicate deoarece sulfurile se descompun la temperaturi cuprinse între 400-600 $^{\circ}C$ , formând  $SO_2$ . Cea mai mare parte a sulfurii existent în substanțele combustibile (peste 95%) se transformă în  $SO_2$ , restul, aproximativ 5% se transformă în  $SO_3$ . Aproximativ 70% din  $SO_2$  reacționează imediat cu  $CaCO_3$ , care în final, la temperaturi mai mari se transformă în  $CaSO_4$ . Restul de 30% din  $SO_2$  este absorbit de către fluxul de gaze care merge la coș, în special în moara de făină și turnul de răcire. Totuși, o anumită fracție din  $SO_2$  este emisă la coș, aceasta depinzând de funcționalitatea sistemului cuptor-moară de făină.

Sulful din combustibilii care alimentează cuptoarele cu preîncălzire nu va conduce la emisii semnificative de  $SO_2$ , datorită naturii alcaline puternice din zona de sinterizare, de calcinare și la treapta inferioară a schimbătorului.

Reacțiile de oxidare a sulfurii sunt [4]:



Transformarea  $SO_2$  din gazele de ardere în  $SO_3$  se realizează atât în sistemul de ardere cât și în atmosferă după evacuarea gazelor de ardere:



Evacuat în atmosferă, dioxidul de sulf ( $SO_2$ ) reacționează cu oxigenul sub acțiunea radiațiilor ultraviolete solare (ruv), dând naștere anhidridei sulfuroase ( $SO_3$ ) conform reacției (23); transformarea se realizează în proporție de aproximativ 1÷2% .



Oxizii de sulf se combină cu vaporii de apă (conținuți în combustibil), atât în generatorul de abur cât și în atmosferă rezultând acidul sulfuros și acidul sulfuric. În condiții de ceață și în zilele foarte umede, în atmosferă se poate ajunge la un grad de transformare de până la 15,7%.



Prin oxidare în atmosferă acidul sulfuros se transformă în acid sulfuric:



### 4.3. FORMAREA OXIZILOR DE CARBON: CO ȘI $CO_2$

Emisiile de dioxid de carbon -  $CO_2$  din industria prelucrătoare de ciment (considerate a fi de aproximativ 3% din totalul emisiilor de  $CO_2$  în atmosferă), vin direct de la arderea combustibililor și de la calcinarea calcarului în amestecul brut. Aproximativ 40% din  $CO_2$  emis provine din carburant și 60% provine din conversia materiei prime [10]. Emisiile de  $CO_2$  rezultate din arderea combustibilului sunt direct proporționale cu consumul specific de căldură, cu conținutul de carbon și puterea calorică a combustibilului, combustibilii gazoși având emisii de  $CO_2$  mult mai mici decât cei fosili.

Emisia de monoxid de carbon - CO, corespunzătoare arderii combustibililor, poate să rezulte dintr-o ardere necorespunzătoare, atunci când controlul alimentării cu combustibil solid nu este optim. Formarea de CO poate fi cauzată și de condițiile de funcționare instabile ale sistemului de ardere.

### 4.4. FORMAREA EMISIILOR DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI - VOC, PULBERI, METALE GRELE, POPs, PAHs, PCDD ȘI PCDF

#### *Emisiile de VOC*

În general, în procesele de ardere apariția compușilor organici este adesea asociată cu o ardere incompletă și depinde de eficiența combustiei. În cazul cuptoarelor de ciment, emisia va fi mai mică în condiții stabile și normale de funcționare, datorită timpului lung de staționare a gazelor în cuptor, a temperaturii ridicate și a mediului oxidant din cuptor. Concentrațiile pot crește în timpul pornirilor sau al funcționărilor necorespunzătoare.

Emisiilor de VOC sunt minime la temperaturi de ardere ridicate și a unui amestec neomogen al combustibilului cu aerul de ardere. Urme de VOC în combustibili (de exemplu, formaldehidă și benzen) pot contribui la creșterea procentului de emisii VOC, dacă acestea nu sunt complet arse în arzător.

#### *Emisiile de pulberi (praful)*

Pulberile (praful) emise în timpul arderii combustibililor solizi și lichizi apar aproape complet din compoziția lor minerală. La arderea combustibililor lichizi, condițiile sărace de ardere conduc la formarea funinginii. Arderea gazului natural nu reprezintă o sursă semnificativă de emisii de pulberi. Pulberi în procesul de ardere a gazelor naturale sunt de obicei hidrocarburi cu masă moleculară mai mare, care nu sunt complet arse.

#### *Emisii de metale grele*

Emisia de metale grele cunoscute rezultă din prezența lor ca și componentă naturală a combustibililor solizi. Conținutul de metale grele în combustibilii solizi este în mod normal mult mai mare decât în cei lichizi sau gazoși. În timpul combustiei combustibililor solizi, particulele sunt supuse schimbărilor complexe ce duc la vaporizarea elementelor volatile. Rata de volatilizare a compusilor de metale grele depinde de caracteristicile combustibilului (de ex. concentrațiile în carbune, fracțiile compușilor anorganici precum calciu) și de caracteristicile tehnologiei aplicate.

Elementele mai puțin volatile tind să condenseze pe suprafața particulelor mici din aburul de evacuare a fluxului de gaz.

Cele mai multe metale grele (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, V) sunt de obicei evacuate ca și compuși (de ex. oxizi, cloride) în pulberi. Doar Hg și Se sunt prezenți cel puțin parțial în faza de vapori. În special Hg este cunoscut ca fiind din gama mare a poluanților transfrontalieri ce pot cauza probleme de poluare în zone foarte îndepărtate de sursele de emisie.

*Emisiile de compuși organici persistenti (POPs), hidrocarburi policiclice aromate (PAHs), dioxinele și furanele (bref)*

Printre compușii organici persistenti posibili a fi emisi în timpul arderii combustibililor fosili, este necesar a fi menționate hidrocarburile policiclice aromatice (PAHs), policlorodibenzo-dioxinele (PCDDs) și polichlorodibenzo-furanele (PCDFs). Moleculele PCDD și PCDF nu sunt foarte volatile iar când sunt adsorbite de particulele produse de ardere, au o stabilitate mare termică și chimică în mediu înconjurător. Ele pot fi distruse doar prin temperaturi de peste 1000 °C. În acest context, ar trebui menționat ca PCDD/PCDF nu se găsesc doar în gazele din coș ci și în reziduurile solide din orice proces de ardere, precum cenușa din focar, zgura și cenușa zburătoare.

## 5. CONCLUZII

Industria producătoare de ciment contribuie la poluarea atmosferei cu emisii provenite din două surse:

- procesul specific de formare a clincherului
- arderea combustibililor în instalațiile de clincherizare, unde sunt necesare temperaturi ridicate specifice procesului tehnologic.

Așa cum se prezintă în lucrare, arderea combustibililor conduce la formarea unor emisii difersificate, care se datorează naturii combustibilului utilizat, tehnologia aplicată în procesul de ardere, utilajelor și echipamentelor existente în fiecare fabrică de ciment.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] I. CERNICA, Combustibili. Teoria arderii - Curs de prelegeri, [<http://valahorum.blogspot.ro/2010/12/combustibili-teoria-ardarii.html>], accesat noiembrie, 2013;
- [2] Yona SCHWEITZER, ș.a., - Aspecte ale formării NO<sub>x</sub> în procesul de ardere al cărbunelui [[http://www.et.upt.ro/cee/ro/psc/PSC2005/index\\_files/Papers/L80.pdf](http://www.et.upt.ro/cee/ro/psc/PSC2005/index_files/Papers/L80.pdf)], accesat noiembrie, 2013;
- [3] C. SESCU-GAL - Monitorizarea emisiilor de la fabricile de ciment, Lucrare de disertație, Februarie, 2012
- [4] V. TUDOR - Modelarea proceselor termo-gazo-dinamice din cazanele de abur de mare putere cu combustibili solizi inferiori, Rezumat teză doctorat, [[http://cis01.central.ucv.ro/upload/lucrari\\_dr/197\\_rez-ro.pdf](http://cis01.central.ucv.ro/upload/lucrari_dr/197_rez-ro.pdf)], accesat noiembrie 2013;
- [5] Eliminarea compușilor cu azot – [<http://www.scribd.com/doc/46976329/COMPUSII-CU-AZOT>], accesat noiembrie 2013;
- [6] Emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and PMs from Cement Plant in Vicinity of Khoms City in Northwestern Libya, Journal of Environmental Science and Engineering A 1 (2012) p.620-628, [<http://www.davidpublishing.com/davidpublishing/Upfile/6/12/2012/2012061200820010.pdf>], accesat octombrie 2013;
- [7] Formarea oxizilor de azot în timpul arderii, [[http://mmut.mec.upt.ro/ioana/master/curs\\_6.pdf](http://mmut.mec.upt.ro/ioana/master/curs_6.pdf)], accesat octombrie 2013;
- [8] Nitrogen oxides formation in combustion processes, [[http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/combustion\\_en/NOx/NOx\\_formation.pdf](http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/combustion_en/NOx/NOx_formation.pdf)], accesat noiembrie 2013;
- [9] Teoria arderii și instalații de cazane, [<http://biblioteca.regielive.ro/cursuri/energetica/teoria-ardarii-si-instalatii-de-cazane-254429.html>], accesat noiembrie, 2013;
- [10] \*\*\* Comisia Europeană BAT (2000) - Prevenirea și Controlul Integrat Al Poluării (IPPC)– Documentul de referință privind cele mai bune tehnici disponibile in industria de fabricarea cimentului si varului –[<http://www.scribd.com/BAT-Industria-de-Prelucrare-a-Cimentului-Si-Varului>], accesat noiembrie, 2012;
- [11] \*\*\* Agenția Națională de Protecție a Mediului (2005) – Prevenirea și Controlul Integrat al Poluării (IPPC), Document de Referință asupra Celor Mai Bune Tehnici Disponibile pentru Instalațiile Mari de Ardere –[<http://www.anpm.ro.../bref/BREF>], accesat ianuarie 2012.