

CARACTERIZAREA EMISIILOR POLUANTE DIN FABRICILE DE CIMENT.

INFLUENȚELE ACESTORA ASUPRA MEDIULUI ȘI OMULUI

Cristina SESCOU-GAL, ing. drd. UTCB,
Gheorghe Petre ZAFIU, prof. dr. ing. UTCB.

ABSTRACT: This paper presents an analysis of emissions from cement production and their effects on humans and the environment. Through this it confirm the need to reduce harmful emissions and their control through continuous monitoring so that their level does not exceed the threshold limit.

Producerea cimentului implică în mod inerent degajarea unor cantități de emisii care contribuie la poluarea atmosferei. Cercetările efectuate în acest domeniu au avut ca scop stabilirea unor valori limită maxime a concentrațiilor substanțelor poluante în aer, astfel încât să fie protejate sănătatea populației și mediul înconjurător. Conform HG 128/2002, „valorile limită de emisie” reprezintă „masa exprimată în termenii parametrilor specifici, concentrația și/sau nivelul unei emisii, care nu poate fi depășit în cursul unei sau mai multor perioade de timp”.

1. EMISII SPECIFICE TEHNOLOGIEI DE FABRICARE A CIMENTULUI

În procesul tehnologic de fabricare a cimentului se identifică o multitudine de poluanți, care apar pe tot fluxul tehnologic. Emisiile specifice tehnologiei de fabricare a cimentului sunt determinate de tipul echipamentelor tehnologice și a materiilor utilizate, respectiv materii prime și combustibili. În fig. 1 se prezintă principalii factori care influențează nivelul și tipul emisiilor. Emisiile importante privind poluarea dintr-o fabrică de ciment sunt oxizii de azot (NO_x), oxizii de sulf (SO_x), praful, emisiile de oxizi de carbon (CO , CO_2), compușii organici volatili (VOC), dibenzodioxinele policlorinate (PEDDs), dibenzofuranii (PeDFs), metalele grele și nivelul sonor [4].

Emisiile poluante sunt substanțe formate dintr-un singur element sau substanțe compuse din elemente chimice care se formează în urma reacțiilor din procesul tehnologic și arderea combustibililor. În tabelul 1 se prezintă descrierea principalelor substanțe emise în procesul de fabricare a cimentului.

Din punct de vedere ecologic există o deosebire destul de importantă între diferitele categorii de poluanți; astfel se deosebesc [8].

- Noxe care daunează direct organismului uman: SO_2 (bioxid de sulf), NO_2 , CO (monoxid de carbon);
- Noxe care acționează direct asupra vegetatiei: SO_2 , NO_2 ;
- Noxe persistente în soluri care în cazul lanțului trofic plantă – animal – om se acumulează devenind toxice pentru organismul uman: Pb, As, Cd;
- Noxe care stau la baza formării de acizi: SO_2 , SO_3 , NO_2 ;

➤ Noxe care determină factorii de influență ai climei conducând la apariția efectului de seră al pământului, CO₂ și la distrugerea stratului natural de ozon din troposferă, N₂O.

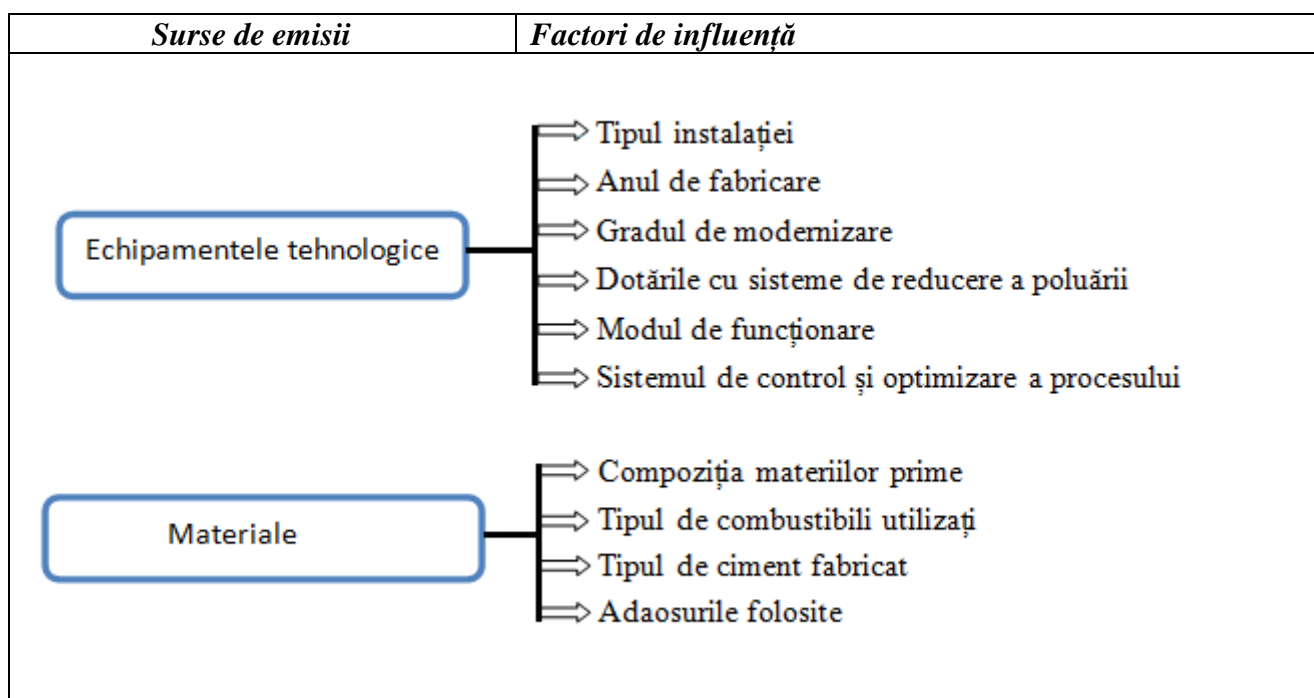


Figura 1 – Sursele de apariție a emisiilor dintr-o fabrică de ciment și factorii de influență a acestora

Tabelul 1 – Descrierea substanțelor poluante

Nr. crt.	Poluant	Descriere
1.	Oxizi de azot - NO _x	Oxizii de azot sunt combinații chimice sub formă gazoasă ale azotului în raporturi diferite cu oxigenul în funcție de gradul de oxidare. Oxizii de azot sunt combinații chimice care nu iau naștere spontan ci numai prin absorbție de energie, cu excepția protoxidului de azot care este folosit ca narcotic, în ceilalți oxizi formează în contact cu apa acizi, liberi în aer sub acțiunea razelor UV eliberează ozon fiind dăunător mediului înconjurător.
2.	Dioxidul de sulf - SO ₂	Dioxidul de sulf SO ₂ este anhidrida acidului sulfuros H ₂ SO ₃ . El este un gaz incolor, iritant al mucoaselor, cu un miros înțepător și gust acrișor. Gazul este toxic, se dizolvă bine în apă, formând acizi sulfuroși. Dioxidul de sulf ia naștere prin arderea materialelor fosile ce conțin cca. 4% sulf. Aceste procese duc la poluarea intensă a mediului fiind cauza ploilor acide.
3.	Pulberi	Pulberile reprezintă un sistem de aerosoli în care faza dispersată este constituită din particule inerte, iar faza de dispersie este aerul atmosferic. Pulberile reprezintă particule mici, solide, prezente în atmosfera locurilor de muncă și care pot fi nocive pentru sănătate, în special când sunt inhalate.
4.	Oxizi de carbon – CO, CO ₂	Monoxidul de carbon reprezintă o combinație între un atom de carbon și un atom de oxigen (formula chimică: CO). Este un gaz asfixiant, toxic, incolor și inodor, care ia naștere printr-o ardere (oxidare) incompletă a substanțelor care conțin carbon. Acest proces are loc în cazul arderii la temperaturi înalte într-un loc

		<p>sărac în oxigen, formându-se monoxidul în locul bioxidului de carbon. Monoxidul de carbon nu întreține arderea. Monoxidul este un gaz inflamabil care arde cu o flacără albastră.</p> <p>Dioxidul de carbon, format dintr-un atom de carbon și doi atomi de oxigen este o anhidridă labilă a acidului carbonic ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{H}_2\text{CO}_3$), un compus chimic rezultat din oxidarea carbonului, în majoritate, de origine organică. Prezent în atmosferă în concentrația de circa 0,04% este strict necesar pentru păstrarea echilibrului biosferei. Dioxidul de carbon este un gaz incolor.</p>
5.	Compuși organici volatili - VOC	<p>Compușii organici volatili VOC sunt compuși chimici care au o presiune a vaporilor crescută, de unde rezultă volatilitatea ridicată a acestora. Sunt reprezentați de orice compus organic care are un punct de fierbere inițial mai mic sau egal cu 250°C, măsurat la o presiune standard de 101,3 kPa. Există aproximativ 150 compuși cu această proprietate, predominând hidrocarburile cu 4-12 atomi de carbon (parafine, oleine, aromatice).</p>
6.	Dibenzodioxinele policlorinate (PEDDs), și dibenzofuranii (PeDFs),	<p>Dioxină este denumirea uzuală pentru un grup de câteva sute de substanțe cu structură chimică și proprietăți biologice asemănătoare (dibenzo-p-dioxine policlorurate PCDD). Aceste substanțe au potențial toxic și cancerigen. Cea mai toxică și cea mai studiată este 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxin (TCDD). Conținutul de dioxine este suma policlorodibenzo-paradioxinelor (PCDD) și a policlorodibenzofuranilor (PCDF), exprimată în echivalente toxice ale Organizației Mondiale a Sănătății (OMS) pentru aplicarea TEF-OMS (factori de echivalență toxică, 1997). Conținutul se exprimă în conținut superior, cu alte cuvinte conținuturile se calculează presupunând că toate valorile elementelor înrudite diferite mai mici decât pragul de detecție sunt egale cu pragul de detecție</p>
7.	Metalele grele	<p>Metale grele este un termen folosit pentru metalele care au o densitate mai mare decât $5\text{kg}/\text{dm}^3$, și sunt în general toxice, rezidurile lor producând poluarea mediului înconjurător. Compușii metalelor pot fi împărțiți în trei categorii pe baza volatilității metalelor și a sărurilor lor:</p> <ul style="list-style-type: none"> - metalele care sunt sau au compuși care sunt refractari sau non-volatili: Ba, Be, Cr, As, Ni, V, Al, Ti, Ca, - Fe, Mn, Cu și Ag; - metalele care sunt sau au compuși care sunt semi-volatili: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K și Na; - metalele care sunt sau au compuși care sunt volatili: Hg și Tl

Agenții poluanți se pot caracteriza prin [6]:

a) Limita de concentrație - pentru care o substanță poate prezenta un efect poluant. Se mai numește și concentrație maxim admisă. Limitele de concentrații sunt diferite, în funcție de natura poluantului, de natura producătorului și de țara de emisie.

Unii poluanți pot prezenta toxicitate pentru organisme, deci producerea de efecte acute, manifestate la timp scurt după contactul organism-agent poluant, sau de efecte cronice, manifestate pe o durată mare de timp, de la expunere. În afară de concentrația maxim admisă, acești poluanți se caracterizează prin: doză letală, concentrație letală și timp letal.

b) Gradul de persistentă în mediu - diferă de la poluant la poluant și poate fi influențat de condițiile meteo (de exemplu starea de calm și ceața împiedică dispersarea). Timpul de staționare (sau de persistentă) în mediu poate fi scurt (NH_3 persistă 2 zile, SO_2 : 4 zile, NO_x : 5 zile) sau lung, de câțiva ani. De exemplu: CO persistă 2- 3 ani în atmosferă, CO_2 : 4 ani, hidrocarburile RH: 16 ani, freonii:

100 ani, fierul aproximativ 100 ani, Al aproximativ 500 ani, masele plastice 250 ani, sticla 4-5000 ani etc. În acest timp, poluanții se concentrează, se amestecă, interacționează între ei și cu mediul, atrăgând efecte deosebite asupra biocenozelor.

c) Influențele reciproce dintre poluanți - pot fi multiple și analiza lor se efectuează la lansarea de noi produse, la amplasarea de noi unități economice, la stabilirea măsurilor de protecție a mediului. Se pot observa următoarele efecte, în cazul prezenței mai multor poluanți într-o zonă:

- efecte sinergetice, deci o amplificare a efectelor poluante, mai mare decât simpla însumare a efectelor individuale ale poluanților (de exemplu, ploile acide, provenite din emisii de SO_x sau NO_x și apă, produc la plante, viețuitoare, om și construcții, efecte nocive mai puternice decât gazele uscate, sau apa, luate separat);
- efecte antagonice, respectiv anihilarea reciprocă a efectelor poluante între agenții poluanți
- anergism, respectiv lipsa unor influențe reciproce între acțiunile poluanților (în mediu există aruncate mase plastice, lemn, metale, care nu se influențează);
- eutrofizare - intensificarea poluării secundare; în ape cu circuit ridicat de azot și fosfor și sub influența căldurii proliferază vegetația, producând scăderea conținutului de O₂ din apă, reducerea faunei. Iarna, plantele putrezesc, elimină gaze (H₂S, CH₄, CO₂ etc.).

2. NIVELURILE DE EMISII SPECIFICE ECHIPAMENTELOR TEHNOLOGICE DIN FABRICILE DE CIMENT

Fiecare fază din procesul tehnologic de fabricare a cimentului constituie un punct de emisie a poluanților. Nivelurile limită ale emisiilor sunt stabilite de către Agenția Teritorială de Mediu care emite autorizația de funcționare și sunt specifice fiecărei instalații/echipament în parte. Valorile limită impuse pentru echipamentele tehnologice/instalații sunt în concordanță cu gradul lor de tehnologizare, astfel că pentru instalațiile noi, numite instalații de tip III, aceste niveluri sunt mai mici decât pentru instalațiile existente, numite de tip I și II.

Echipamentele pentru măcinare utilizate frecvent în fabricile de ciment sunt:

- mori tubulare cu bile în instalațiile de măcinare-uscare, pentru materiale cu umiditate inițială < 6%;
- mori autogene,
- mori cu ciocane pentru măcinare preliminară a materialelor cu duritate < 3,5 pe scara Mohs.

Principalul poluant rezultat în aceste instalații este emisia de pulberi, pentru care valorile limită impuse sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2 – Valori limită ale emisiilor de pulberi în instalațiile de măcinare

Echipament	Tip emisie	VLE conform BAT/BREF mg/Nm ³	Instalații existente-tip I și II			Instalație nouă-tip III
			VLE* Lafarge	VLE* Holcim	VLE* Heidelberg	
Moară de faină Moara de ciment	Pulberi totale	30	50	50	50	30
	Pulberi totale	30	50/30	50	50/25	30
Moară combustibili	Pulberi totale	30	30	50	5	30

**valorile sunt specifice unor anumite instalații; ele diferă funcție de materiile prime utilizate, de combustibili folosiți precum și condițiile geografice*

Se poate observa că pentru instalațiile noi VLE stabilite sunt identice cu cele conform BAT/BREF care sunt stabilite pentru cele mai bune tehnologii pentru industria cimentului.

Echipamentele și instalațiile de clincherizare utilizate cu precădere sunt cele cu cuptor cu schimbător de căldură în suspensie de gaze și precalcinator. Această instalație constă în amenajarea ultimei trepte a schimbătorului de căldură în suspensie cu o treaptă de echicurent sau a ultimei zone a schimbătorului în contracurent, pentru arderea în acest spațiu a unei părți din combustibilul necesar clincherizării. Procesul de clincherizare este cea mai importantă fază din punct de vedere al emisiilor. Acestea sunt rezultate din procesul de formare a clincherului precum și din arderea combustibililor pentru realizarea temperaturilor ridicate necesare. Principalele tipuri de emisii sunt: pulberi, NO_x, SO_x, CO, HCl, HF, TOC, metale, PCDD/PCDF etc, iar valorile limită stabilite sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3 – Valori limită ale emisiilor de pulberi în instalațiile de clincherizare

Echipament	Tip emisie	VLE conform BAT/BREF mg/Nm ³	Instalații existente-tip I și II			Instalație nouă-tip III
			VLE* Lafarge	VLE* Holcim	VLE* Heidelberg	
Cuptoare de clincher	Pulberi	5-200	50	50	30	30
	NO _x	200-3000	800	1200	800	500
	SO ₂	10-3500	450	1450	400	400
	CO	5-2000	-	500	2000	1500
	TOC	5-500	50	20	100	100
	Cd+Ti	0,01-0,3	0,05	0,05	0,05	0,05
	Hg	0,01-0,3	0,05	0,05	0,5	
	Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,05-0,3	0,5	0,5	0,5	0,05
	HCl	0,4-5	10	10	10	1,0
	HF	0,4-5	1,0	1,0	1,0	1,0
	Dioxine și benzofurani PCDD/PCDF	0,1-0,5 ng/Nm ³	0,1 ng/Nm ³	0,1 ng/Nm ³	0,1 ng/Nm ³	0,1 ng/Nm ³

**valorile sunt specifice unor anumite instalații; ele diferă funcție de materiile prime utilizate, de combustibili folosiți precum și condițiile geografice*

Răcitoarele de clincher folosite sunt răcitoarele de tip tambur, răcitoarele planetare și răcitoare grătar. Principalul poluator al acestei faze tehnologice este emisia de pulberi.

Emisii difuze de praf apar și la depozitarea și manipularea materiilor prime, a combustibililor și clincherului și de la traficul de vehicule în incinta fabricilor.

Pentru toate aceste instalații valorile limită impuse sunt de 50 mg/Nm³, mai mari față de cele conform BAT/BREF de 30 mg/Nm³.

3. INFLUENȚELE EMISIILOR ASUPRA MEDIULUI ȘI OMULUI

Influența directă a poluării aerului asupra sănătății populației constă în modificările ce apar în organismul persoanelor expuse, ca urmare a contactului lor cu diferiți poluanți atmosferici. De cele mai multe ori, acțiunea directă a poluării aerului este rezultanta interacțiunii mai multor poluanți prezenți concomitent în atmosferă și numai arareori acțiunea unui singur poluant. Specialiștii în medicină și ecologie au stabilit o legătură directă între degradarea mediului și creșterea numărului

de persoane care suferă de alergii, astm, cancer și alte boli. Poluanții principali care acționează negativ asupra organismului uman sunt: oxizii de azot, dioxidul de sulf, ozonul troposferic, monoxidul de carbon, aldehida formică, fenolii, pulberile în suspensie [5].

Efectele asupra sănătății populației pot fi:

- directe (poluanții influențând nemijlocit starea de sănătate);
- indirecte, prin intermediul condițiilor de mediu afectate de poluanți.

La rândul lor, efectele directe pot apărea imediat, sau după un timp mai îndelungat de contact cu agentul poluant.

Amestecul de oxizi de azot, dintre care în cea mai mare concentrație este dioxidul de azot, reprezintă gaze cu potențial toxic ridicat, caracterul iritant fiind predominant. Prezența lui în atmosferă atacă mucoasele, căile respiratorii, transformă oxihomoglobina în metahomoglobină conducând la paralizie. Acțiunea cronică și repetată a anumitor doze toxice, poate determina însă leziuni deosebit de grave ale căilor respiratorii profunde.

Prin caracterul toxic și agresiv specific, oxizi de azot sunt extreme de periculoși pentru organismul uman. Expunerea îndelungată la oxizi de azot chiar la o concentrație de 0,05 ppm slăbește foarte mult rezistența organismului uman, conducând la o sensibilizare față de infecțiile bacteriene.

De asemenea, oxizii de azot contribuie la formarea ploilor acide și favorizează acumularea nitraților la nivelul solului care pot provoca alterarea echilibrului ecologic ambiental.

Prezența dioxidului de sulf este remarcată prin miros și acțiunea iritantă asupra mucoaselor, efectele fiind legate în principal de alterarea funcției respiratorii .

Expunerea repetată la concentrații mari pe termen scurt, combinată cu expunerea pe termen lung la concentrații mai mici crește riscul apariției bronșitelor cronice, în special la fumători, iar expunerea pe termen lung la concentrații mici este resimțită în general de astmatici, oameni în vârstă și copii.

Efectul asupra plantelor este dependent de concentrația dioxidului de sulf, de specia plantei și de vârsta părților plantei. Coniferele sunt cel mai mult afectate în perioada de activitate maximă a plantei, primăvara și începutul verii, prin leziuni de culoare roșcată și decolorarea parțială sau totală. În timpul iernii, se produce schimbarea culorii verde închis în verde deschis. Efectul este căderea frunzelor aciculare, în funcție de sensibilitatea fiecărei specii, cea mai sensibilă fiind larița, urmată de anumite soiuri de pin și brad.

Toxicitatea dioxidului de carbon se manifestă la concentrații ridicate ale acestuia în aer (peste 5000 ppm). La creșterea accentuată a concentrației de dioxid de carbon, peste concentrația normală în aer, apar primele semne ale intoxicației, cunoscută și sub denumirea de beție carbonică.

Cel mai însemnat neajuns legat de emisia de dioxid de carbon este influența pe care o manifestă asupra climei prin efectul de seră.

Monoxidul de carbon este un gaz toxic, în concentrații mari fiind letal (la concentrații de aproximativ 100 mg/m³) prin reducerea capacității de transport a oxigenului în sânge, cu consecințe asupra sistemului respirator și a sistemului cardiovascular. La concentrații relativ scăzute acesta se poate manifesta prin [5]:

- afectarea sistemului nervos central;
- slăbește pulsul inimii, micșorând astfel volumul de sânge distribuit în organism;
- reducerea acuității vizuale și a capacității fizice;
- expunerea pe o perioadă scurtă poate cauza oboseală acută;
- poate cauza dificultăți respiratorii și dureri în piept persoanelor cu boli cardiovasculare;

- determină iritabilitate, migrene, respirație rapidă, lipsa de coordonare, greață, amețea, confuzie, reduce capacitatea de concentrare.

Intoxicația cu monoxid de carbon se produce datorită acumulării gazului în aerul de respirat și inhalării sale, fără a fi simțită prezența sa, datorită faptului că este un gaz incolor, inodor și neiritant. În tabelul 4 sunt prezentate efectele principalilor poluanți asupra organismului uman la diferite concentrații.

Tabelul 4 - Efectele principalilor poluanți asupra organismului uman

Nr. crt.	Poluant	Concentrație	Efect
1.	SO ₃	10 000 sau 1%	Paralizie respiratorie progresivă - Iritarea părților umede ale pielii ce apare după câteva minute, concentrație mortală
		150÷650	Atacă aparatul respirator - ½÷1 oră de expunere poate pune viața în pericol funcție de rezistența fiecărui subiect
		10÷100	Iritarea accentuată a nasului – suportarea de către organism scade proporțional cu creșterea concentrației
		1,0÷10	Iritarea nasului și ochilor - Posibilități de suportare în scădere până la o oră cu creșterea concentrației spre 10 ppm
		0,3÷1,0	Se simte prin miros- concentrații tolerabile
2.	SO ₂	200	Suportabil 1 oră
		5÷15	Suportabil 8 ore
		2÷5	Prag perceptibil după miros
		0,1÷0,2	Concentrație maximă pentru ședere permanentă
3.	H ₂ SO ₄	1500	Moarte rapidă
		150	Tulburări după 2÷3 ORE
		20	Tulburări după 8 ore
		2	Concentrație suportabilă pentru ședere permanentă
4.	CO	2000	Simptome grave după 1 oră
		100	Tulburări după 8 ore
		20	Concentrație suportabilă pentru ședere permanentă
5.	CO ₂	5000	Tulburări după 8 ore
6.	NH ₃	4000	Mortal după ½ ore
		100	Tulburări după 8 ore
		26	Sesizabil olfactiv
7.	Hidrocarburi	500	Tulburări după 8 ore

Sursa: [<http://webbut.unitbv.ro/teze/rezulate/2011/rom/BancilaCiprianMarius.pdf>]

4. CONCLUZII

Se poate observa ca limitele emisiilor la care acestea devin nocive prin efectele asupra omului si/sau mediului sunt cele care au condus la stabilirea VLE impuse prin lege sau prin documentele normative.

Cu toate progresele tehnologice realizate, industria cimentului rămâne în continuare un factor poluant de luat în seamă.

Sunt necesare noi cercetări în vederea identificării de noi metode și mijloace pentru monitorizarea și diminuarea emisiilor poluante ale fabricilor de ciment.

BIBLIOGRAFIE

- [1] SESCOU-GAL C. Monitorizarea emisiilor de la fabricile de ciment, Lucrare de disertație, Februarie, 2012;
- [2] Rezumat teză doctorat – [[http:// webbut.unitbv.ro/teze/rezumate/ 2011/rom/ BancilaCiprianMarius.pdf](http://webbut.unitbv.ro/teze/rezumate/2011/rom/BancilaCiprianMarius.pdf)], accesat noiembrie 2012;
- [3] 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], accesat noiembrie 2013;
- [4] 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.](http://www.scribd.com/BAT-Industria-de-Prelucrare-a-Cimentului-Si-Varului)], accesat noiembrie, 2012;
- [5] Impactul poluării aerului asupra sănătății populației și mediului înconjurător, [<http://www.meteo.md/mold/influenta.htm>], accesat noiembrie, 2013;
- [6] Poluanți și poluare, [<http://ecologii.wikispaces.com/file/view/POLUANTI+SI+POLUARE.pdf>], accesat noiembrie, 2013;
- [7] Poluarea mediului și sănătatea umană [[http://www.lefo.ro/.../POLUAREA%20MEDIULUI%20SI%20 SANATATEA%... /](http://www.lefo.ro/.../POLUAREA%20MEDIULUI%20SI%20SANATATEA%.../)], accesat noiembrie, 2013;
- [8] Substanțele poluante emise de instalațiile energetice; efectele nocive ale poluației, [<http://biblioteca.regielive.ro/cursuri/energetica/energie-si-mediu-ecologie-274116.html>], accesat noiembrie 2013;
- [9] ***[<http://apmag.anpm.ro/upload/>], accesat noiembrie 2013;
- [10] ***[<http://ro.wikipedia.org/wiki/>], accesat noiembrie 2013.