УДК 504.064.4:658.567.1

АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА У ВИРОБНИЦТВІ ЦЕМЕНТУ: ПЕРЕВАГИ ТА ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ

О. Мазурак, аспірант

ORCID ID: 0000-0001-8369-6258

Н. Качмар, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0000-0003-4471-5895

Р. Мазурак, аспірант

ORCID ID: 0000-0001-8369-6258

Львівський національний аграрний університет

<https://doi.org/10.31734/architecture2019.20.059>

Мазурак О., Качмар Н., Мазурак Р. Альтернативні палива у виробництві цементу: переваги та екологічні проблеми

Розглянуто потенційні можливості виробництва цементу в Україні, а також особливості та екологічні проблеми використання горючих відходів як альтернативних палив у виробництві портландцементу. Обґрунтовано необхідність дослідження технологічних умов термічної утилізації горючих відходів у цементних печах, складу альтернативного палива, особливостей утворення та емісії викидів токсичних діоксинів за використання альтернативних палив у цементній промисловості.

Тверде альтернативне паливо може бути одно- або багатокомпонентним. Для цементного виробництва використовують паливо на основі горючих промислових і/або комунальних відходів з постійним кількісним та якісним складом. Обов'язково нормуються показники калорійності, вологості, зольності, хімічного складу, розмірів, вмісту токсичних важких металів, хлору тощо. Паливо з відходів придатне для енергетичного використання в обортових печах як заміна частини викопного палива у процесі випалу цементного клінкеру.

Технологія спільного спалювання відходів передбачає високу температуру в обортовій печі, тривалий час перебування палива й сировинних матеріалів у випалювальній печі при інтегруванні золи у складі клінкерних мінералів – такі особливості виробництва клінкеру цементного.

Для зниження кількості діоксинів необхідно повністю виключити з промислових процесів використання хлору та його сполук, а також технологій, що спричинюють емісію діоксинів у біосферу, навіть у кількостях десятків грамів на рік. Важливими чинниками утворення токсичних діоксинів є їх високі концентрації у сировині та паливі (контроль матеріалу, який завантажують в піч), умови горіння, нижчі за оптимальні, і підтримка стабільної роботи печі.

Ключові слова: діоксини, цементне виробництво, емісія, відходи, альтернативні палива.

Mazurak O., Kachmar N., Mazurak R. Alternative fuels in cement production: benefits and environmental problems

The article considers potential opportunities of cement production in Ukraine, as well as peculiarities and environmental problems of the use of combustible waste as alternative fuels in Portland cement production. The necessity to study the technological conditions for thermal treatment of combustible waste in cement kilns, composition of alternative fuel, peculiarities of formation and emission of toxic dioxin emissions for the use of alternative fuels in the cement industry is substantiated in the work.

Solid alternative fuels can be of a single- or multi-component structure. For cement production, they use the fuel, produced on the base of combustible industrial and / or household waste with a constant quantitative and qualitative composition. Indicators of calorific value, humidity, ash content, chemical composition, measurements, content of toxic heavy metals, chlorine, etc. are mandatory. The waste fuel is suitable for energy use in rotary kilns to substitute a share of fossil fuels during the firing of cement clinker.

The technology of co-incinerating waste involves high temperature in a rotary kiln, long-term occupancy of fuel and raw materials in the kiln while integrating ash in the composition of clinker minerals. Those are the features of clinker cement production.

In order to reduce the amount of dioxins, it is necessary to exclude chlorine and its compounds of the industrial processes, as well as technologies that cause emissions of dioxins to the biosphere, even in the quantities of dozens of grams per year. Important factors in formation of toxic dioxins include high concentrations of them in raw materials and fuel (the material control that is loaded into the kiln), the burning conditions, which are lower than optimal ones, and maintenance of steady operation of the kiln.

Key words: dioxins, cement production, emission, waste, alternative fuels.

Постановка проблеми. Актуальним завданням досліджень науковців є оцінювання можливостей, екологічних проблем та перспектив використання відходів як альтернативних палив у виробництві будівельних матеріалів. Враховуючи попит в Україні на будівельні матеріали, особливо портландцемент, перспективи подальшого зростання його виробництва, а також показники абсолютного споживання енергії, має тенденцію до зростання емісія токсичних забруднювальних речовин у цій галузі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Щорічно у країнах Євросоюзу спільно із природним паливом спалюють близько 7 млн т альтернативного палива з горючих відходів, що рівноцінно заміщенню 17,5% теплової енергії (за даними Європейської цементної асоціації «CEMBUREAU») [1; 2]. Відомий позитивний досвід країн ЄС, зокрема Польщі, де існує практика спільного спалювання альтернативного (зношені автомобільні шини, осади стічних вод) та традиційного палив у цементній промисловості, де заміщують близько 43 % вугілля в енергетичному еквіваленті. У процесі випалювання цементного клінкеру в Польщі застосовують переважно готове альтернативне паливо з відходів (78 %), зношені автомобільні шини (9 %), відходи деревообробної промисловості (2 %), пластикові відходи (2 %), відходи флотаційного збагачення вугілля (2 %), осади стічних вод (0,3 %) та інші (7 %) [3; 4].

Постановка завдання. Наше завдання – дослідити екологічність використання альтернативних палив у виробництві цементу та оцінити середньорічну потенційну емісію в повітря токсичних стійких органічних забруднювачів – поліхлорованих діоксинів і фуранів (надалі – діоксинів) під час виробництва цементного клінкеру в Україні.

Виклад основного матеріалу. Відповідно до технологічних умов процесу випалу цементного клінкеру тверде альтернативне паливо (одно- або багатокомпонентне) на основі горючих промислових і/або комунальних відходів має відносно постійний кількісний та якісний склад і відповідає таким вимогам: калорійність $\geq 15\text{--}19$ МДж/кг, зольність < 20 мас.%, вологість < 20 мас.%

У Польщі на основі осадів стічних вод (ОСВ) створюють гранульоване тверде альтернативне паливо на основі ОСВ і вугільних шламів для цементної промисловості і енергетики. Зневоднення осадів, що вимагає енергетичних затрат,

можна проводити на території цементного заводу, де для висушування ОСВ можна використати тепло від охолодження клінкеру або газу, що виходять з обертової печі.

Викиди від спільного спалювання природних і альтернативних палив (зношених автомобільних шин, ОСВ) з підвищеною концентрацією важких металів у їх складі можуть негативно впливати на якість повітряного середовища, водних об'єктів та ґрунтів поблизу підприємства. Знівелювати цей вплив можна спільним спалюванням традиційного і твердого альтернативних палив строго контрольованого складу в обертових печах цементного виробництва з урахуванням європейських технічних вимог щодо якості альтернативних палив [5-7]. Дослідженнями [8] встановлено зміну хімічного та мінералогічного складу портландцементного клінкеру та його модульних характеристик за спільного спалювання вугілля та альтернативних палив. Зола від спільного спалювання відходів інтегрується у складі клінкерних мінералів, що призводить до економії первинної сировини для випалювання цементного клінкеру. Так, заміна природного газу вугіллям і зношеними автомобільними шинами спричиняє деяке зниження вмісту SiO_2 , CaO й підвищення вмісту оксидів Al_2O_3 та Fe_2O_3 у складі клінкеру, що зумовлене особливостями хімічного складу золи спалювання.

Одним із недоліків спалювання органічних горючих відходів є викиди стійких органічних забруднювачів канцерогенного типу А, об'єднаних спільною назвою – діоксини (поліхлоровані дибензо-*p*-діоксини (ПХДД), поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліхлоровані дибензотіофени (ПХДТ)).

Згідно з технологією виробництва цементного клінкеру в обертовій цементній печі температурний діапазон становить $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$ у зоні спікання. Це температурний діапазон повного руйнування ПХДД і ПХДФ, за терміну перебування газів у зоні спікання клінкеру – 2-5 с.

Згідно з попередніми дослідженнями [5-7], значення показника ефективності руйнування і вилучення органічних речовин для обертових випалювальних печей становить 99,999-99,9999%, хоча результати більш ретельних досліджень свідчать про неоднозначність моделі механізмів перетворення діоксинів. Так, за версією науковців [8; 9], зростання емісії діоксинових речовин під час термічних способів утилізації горючих відходів в обертових печах, пов'язане зі зниженням температури продуктів розкладання до $250\text{--}500^\circ\text{C}$, що ініціює зворотну реакцію – генерацію діоксинів.

Викиди забруднювальних речовин, що утворюються за згоряння відходів, безпосередньо залежать від хімічного складу відходів, температури і подачі повітря, умов горіння [4-5]. Згідно з проведеними дослідженнями, висунуто припущення щодо основних чинників утворення діоксинів за використання альтернативних палив у виробництві цементу: зміна температури в системі очищення газів поблизу пиловловлювача, високий рівень органічного матеріалу в сировині, а також мокрий спосіб виробництва.

Вміст діоксинів у газоповітряних викидах цементної печі згідно з технологіями ВАТ/ВЕР (найкращими доступними методами та практичними рішеннями) повинен бути нижчим за 0,1 нг ТЕ/м³ (ТЕ – токсичний еквівалент, розрахований відносно найтоксичнішого ТХДД, коефіцієнт токсичності якого прийнято за одиницю) за нормальних умов, та 10 % О₂. З цієї метою строго рекомендоване швидке охолодження викидних газів до температури, нижчої за 200 °С.

Сучасні методики виявлення ультрамікродомішок діоксинів вимагають високоефективної очистки зразків від багатьох фонових речовин, екстракційного вилучення діоксинів із проби, високоефективного хроматографічного розділення та мас-спектрометричного детектування на хромато-мас-спектрометрі, що дає змогу визначати їх у повітрі, воді, ґрунті, рослинах, продуктах і промислових товарах, тканинах людини на рівні від 10⁻¹² до 10⁻¹⁵ г та менше [5; 6].

Оновлена версія «Керівництва ЮНЕП» з розрахунку емісії діоксинів у довідку містить фактори емісії для відкритого спалювання відходів, визначені у результаті численних наукових досліджень [3; 4; 7] і є усередненим коефіцієнтом для визначення емісії за використання продуктивності виробництва (таблиця).

У дослідженнях використано розрахункову методику «Standardized toolkit» [7] за рівнянням (1):

$$E = E_F \times A_R,$$

де E – річна емісія діоксинів [г ТЕ/рік]; E_F – фактор емісії (од. завантаженої для переробки сировини або виробленого продукту, мкг ТЕ/т); A_R – продуктивність (інтенсивність) джерела викидів (т/1 рік).

Розрахунок емісії у повітря діоксинів і фуранів залежить від якісного складу одиниці продукції та продуктивності виробництва, відповідно, концентрації діоксинів і фуранів у димових газах та від кількості газів, що утворюються на одиницю продукції. Слід також врахувати залишок (пил золи обертових цементних печей, що становить близько 30 кг ПЦП на тонну клінкеру, тобто 0,3 % від виробництва клінкеру), що підлягає видаленню і вловлюваний системами контролю забруднення виробництва.

Сьогодні на ринку цементного виробництва України – десять цементних заводів: Криворізький і Кам'янський завод («Heidelberg Cement»); ПАТ «Подільський цемент», ПАТ «Миколаївцемент» та ТОВ «Цемент» («Cement Roadstone Holdings»); найбільшої потужності ПАТ «Євроцемент-Україна» (російський промисловий холдинг «Євроцемент груп»); ПАТ «Волинь-Цемент» і ПАТ «Південь-Цемент» (німецький «Dyckerhoff» італійського конгломерату «Buzzi Unicem»); ПАТ «Івано-Франківськцемент» («CemIn West SA»); українська компанія ПП «Київ-Ресурс».

Для проведення первинної оцінки емісії в повітря від виробництв цементного клінкеру в Україні за 2013-2018 рр. здійснено розрахунки за методикою «Standardized toolkit» (рис.) з урахуванням виробничої продуктивності, фактора емісії E_F для зазначеного джерела токсикантів (0,15 мкг ТЕ/т) та залишку золи (0,003 г ТЕ/рік). Представлені розрахунки здійснено на основі статистичних даних продуктивності джерел викидів.

Таблиця

Фактори емісії для виробництва цементу

Класифікація технологічних умов виробництва цементу	Фактори емісії, мкг ТЕ/т цементу	
	Повітря	Залишки
1. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, $t > 300^\circ\text{C}$.	5,0	1,0
2. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, тканинні фільтри, $t = 200-300^\circ\text{C}$.	0,6	0,1
3. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, $t < 200^\circ\text{C}$. Випалювальні печі, що працюють за сухим процесом, з контролем забруднення повітря (всі типи установок)	0,15	0,003

Рис. Продуктивність виробництва клінкеру цементного в Україні та відповідні показники емісії діоксинів у повітря за 2013-2018 роки

За шість років загальний показник емісії діоксинів тільки від виробництва цементного клінкеру десятьма заводами України дорівнює 5,68 г ТЕ/рік. Враховуючи здатність цих канцерогенних речовин до накопичення без розкладу, а також мізерні значення ГДК діоксинів ($\approx 10^{-12}$ г/м³) та допустимий вміст діоксинових сполук у викидах (0,1 нг ТЕ/м³), слід зазначити, що зони поблизу цементних заводів з високими показниками продуктивності виробництва становлять суттєву небезпеку для навколишнього середовища. Для цементних печей, у сировині яких містяться надзвичайно високі концентрації органічної речовини, а також пило-газових установок високих температур ($T > 300$ °C), потрібно у розрахунках емісії діоксинів враховувати вищі значення факторів емісії.

Висновки. Враховуючи економічну та екологічну доцільність використання альтернативних палив, цементні заводи на сьогодні можуть бути альтернативою сміттєспалювальним заводам. Зниження концентрації діоксинів можливе за чіткого контролювання якості палив на вміст канцерогенних токсикантів, а також хлорорганічних сполук, які можуть стати джерелами їх утворення. Використання горючих відходів як альтернативних палив передбачає обов'язкове їх реєстрування (вид і властивості відходів, умови подачі їх у піч і необхідний контроль за операцією, особливо за порушень режиму горіння).

Бібліографічний список

1. Co-processing: the cement industry's contribution to the resource efficiency agenda / Eurobrief September 2012. URL: [http:// www. cembureau.eu/](http://www.cembureau.eu/)

newsroom/articleco-processing-cement-industry-/ efficiency-agenda. Last access : 2018. Title from the screen.

2. Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production. Brussels: CEMBUREAU. The European Cement Association. 1999. 25 p.

3. Хруник С. Я., Саницький М. А., Мазурак О. Т. Оцінка впливу на довкілля спільного спалювання вугілля і альтернативного палива в цементній промисловості. *Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики: матеріали Міжнародної конф., 12 червня 2012 р. Львів*, 2012. С. 30-35.

4. Siadeczek F. Wymaganie najlepszych dostepnych technik (BAT) dla wysypisalania odpadyw w przemyśle cementowym / *Prace Instytutu Ceramiki i Materiaływ Budowlanych*. Warszawa-Opole, 2012. nr. 11. S. 125-135.

5. Revised Draft 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. Geneva : Switzerland, 2006. 431 p.

6. International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry. URL: http://eaei.lbl.gov/sites/all/files/co-processing_2.pdf. – Last access : 2013. Title from the screen.

7. UNEP. 2001. Standardized toolkit for identification of dioxin and furan releases. UNEP Chemicals, Geneva. 210 p.

8. Хруник С. Я. та ін. Енергетичне використання горючих відходів як спосіб зниження негативного впливу на довкілля. *Вісник національного університету «Львівська політехніка»: теорія і практика будівництва*. 2012. № 737. С. 201-208.

9. Мельников Б. І. та ін. Екологічні аспекти діоксинового забруднення біосфери: методи ідентифікації та зниження викидів. *Екологія та ноосфера*. 2008. Т. 19, № 3-4. С. 88-103.

Стаття надійшла 12.04.2019.