



**ΑΝΟΙΚΤΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΥΠΡΟΥ**

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΜΑΣΤΕΡ

Διερεύνηση της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στις λειτουργικές παραμέτρους κλιβάνου παραγωγής τσιμέντου και στις αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Ελένη Βαρβάκη

Επιβλέπων Καθηγητής
Ασπασία Ευθυμιάδου

Αύγουστος 2015

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διερεύνηση της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στις λειτουργικές παραμέτρους κλιβάνου παραγωγής τσιμέντου και στις αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Ελένη Βαρβάκη

Επιβλέπων Καθηγητής
Ασπασία Ευθυμιάδου

Αύγουστος 2015

Πίνακας Περιεχομένων

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Καταγραφή προβλήματος.....	2
1.2	Σημασία και αναγκαιότητα της μελέτης.....	2
1.3	Σκοποί και στόχοι.....	3
1.4	Προσδιορισμός και διατύπωση των κεντρικών εννοιών.....	3
2	Εισαγωγή στη χημεία και παραγωγή του τσιμέντου.....	6
2.1	Ιστορική αναδρομή.....	6
2.2	Χημεία του τσιμέντου.....	8
2.3	Προετοιμασία πρώτων υλών.....	9
2.4	Διαδικασία παραγωγής κλίνκερ.....	10
2.5	Ανασκόπηση συστήματος λειτουργίας του περιστρεφόμενου κλίβανου.....	15
2.5.1	Περιστρεφόμενος κλίβανος	15
2.5.2	Προθερμαντήρας	16
2.5.3	Σύστημα ασβεστοποίησης – Calciner System	17
2.6	Εκπομπές NOx από την παραγωγή τσιμέντου.....	19
2.6.1	Σχηματισμός NOx	19
2.6.2	Thermal NOx formation	20
2.6.3	Fuel NOx formation	23
2.6.4	Feed NOx formation	24
2.6.5	Prompt NOx formation	25
2.7	Χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην παραγωγή τσιμέντου.....	26
2.7.1	Εισαγωγή	26
2.7.2	Είδη εναλλακτικών καυσίμων	27
2.7.3	Καύσιμα που προέρχονται από ελαστικά οχήματα στο τέλος του χρόνου ζωής τους (Tire Derived Fuels, TDF)	28
2.7.4	Ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS)	31

2.7.5	Τα κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Animal and Bone Meal, MBM)	33
2.7.6	Καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF)	35
2.7.7	Γραμμή τροφοδότησης εναλλακτικών καυσίμων στον περιστρεφόμενοκλίβανο.	38
2.7.8	Νομοθεσία	39
3	Σκοπός και στόχοι της έρευνας	41
3.1	Ερευνητικά ερωτήματα	41
3.2	Μεθοδολογία προσέγγισης της έρευνας.....	42
4	Μεθοδολογία	43
4.1	Στατιστική Ανάλυση	43
4.2	Αποτελέσματα	44
4.2.1	Μέση κατανάλωση ενέργειας	47
4.2.2	Εκπομπές NOx	48
4.2.3	Θερμοκρασία	48
4.2.4	Επίπεδο Οξυγόνου	50
4.2.5	Εναλλακτικά καύσιμα	50
4.2.6	Συσχετίσεις	52
4.2.7	Μοντέλα Γραμμικής Παλινδρόμησης	53
5	Συζήτηση	58
5.1	Περιορισμοί της μελέτης.....	62
5.2	Συμπεράσματα.....	62
5.3	Εισηγήσεις.....	64
	Βιβλιογραφία.....	67

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της επίτευξης των σπουδών μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος» του Ανοικτού Πανεπιστημίου Κύπρου.

Με αφορμή την επιτυχή διεκπεραίωσή της, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Ασπασία Ευθυμιάδου για τη συνεργασία της και την υποστήριξη της προσπάθειάς μου.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την εταιρία μου την Τσιμεντοποιία Βασιλικού, η οποία μου έδωσε την ευκαιρία για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής σε ένα μεγάλης κλίμακας εργοστάσιο, σε πραγματικές συνθήκες και μου επέτρεψε να έχω πρόσβαση σε δεδομένα της βιομηχανίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον προϊστάμενο μου κ. Ι. Σκουρίδη, Διευθυντή Παραγωγής, για τη βοήθεια, την συνεργασία και την συμπαράσταση του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στους συναδέλφους μου κ. Ηρακλή Πίκα και κ. Νατάσα Παού για την βοήθεια και την στήριξη τους στην προσπάθεια μου αυτή.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου και μου συμπαραστάθηκαν για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Περίληψη

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία έχει πλέον καταστεί απαραίτητη, τόσο για την μείωση της χρήσης ορυκτών καυσίμων, όσο και για την μείωση των εκπομπών των αέριων ρύπων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων, όπως για παράδειγμα τεμαχισμένα ελαστικά (tire derived fuels, TDF), καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS) και μίγμα από κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM), σε βιομηχανική κλίμακα, στη Τσιμεντοβιομηχανία Βασιλικού στην Κύπρο.

Ο σκοπός της έρευνας είναι ο προσδιορισμός της συνεργιστικής δράσης των εναλλακτικών καυσίμων στην λειτουργία του κλιβάνου τόσο σε λειτουργικό επίπεδο, όσο και στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον. Με τη χρήση του στατιστικού πακέτου ανάλυσης δεδομένων SPSS v20.0 δημιουργήθηκαν μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης για τη μελέτη των συσχετίσεων μεταξύ των ποσοστών των εναλλακτικών καυσίμων, παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος, της ενεργειακής κατανάλωσης και των εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Στόχος είναι η εξεύρεση τρόπων αύξησης της ενεργειακής αντικατάστασης χωρίς να δημιουργούνται λειτουργικά προβλήματα και η μείωση αέριων εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Τα κυριότερα συμπεράσματα που πρόεκυψαν όσον αφορά τις λειτουργικές παραμέτρους τις διεργασίας είναι ότι αυξάνοντας το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών NO_x, αλλά ταυτοχρόνος αυξάνεται και η συνολική ενεργειακή κατανάλωση των ανεμιστήρων με υψηλή ονομαστική ισχύ, οι οποίοι επιλέχτηκαν για τη μελέτη. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι για το κάθε είδος εναλλακτικού καυσίμου φαίνεται να υπάρχει μια διαφορετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας.

Από την εφαρμογή μοντέλων γραμμικής παλινδρόμησης προκύπτει ότι η χρήση DSS οδηγεί σε μείωση τόσο της ενεργειακής κατανάλωσης όσο και των εκπομπών NO_x. Η χρήση των MBM αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση αλλά μειώνονται οι εκπομπές NO_x. Η χρήση TDF αυξάνει την κατανάλωση ενέργειας των ID fans αλλά μειώνει την κατανάλωση ενέργειας του waste gas cooler exhaust fan, καθώς

και τις εκπομπές NOx. Τέλος, δεν φαίνεται να υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των RDF και της ενεργειακής κατανάλωσης των fans και των εκπομπών NOx.

Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν την δυνατότητα να προβλέψουν θεωρητικά την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές NOx, αλλάζοντας τα ποσοστά των εναλλακτικών καυσίμων (ανεξάρτητες μεταβλητές) στα μοντέλα μας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του περιστρεφόμενου κλίβανου έχοντας την χαμηλότερη δυνατόν ενεργειακή κατανάλωση και μείωση των εκπομπών των NOx.

Summary

The use of alternative fuels in the cement industry has become indispensable, both to reduce fossil fuel use, and to reduce emissions of gaseous pollutants. In this master thesis investigates the impact of the usage of various alternative fuels, such as shredded tires (TDF), refuse derived fuel (RDF), dry sewage sludge (DSS) and mixture of Meat and Bone Meal (MBM) on an industrial scale in Vassiliko Cement plant in Cyprus. More specific it was investigated issues relating to the operation of the rotary kiln and gaseous emissions.

The main goal of the thesis is to determine the synergistic action of alternative fuels in kiln operation both at operational level and the emissions of nitrogen oxides emissions into the environment. Using the SPSS v20.0, a predictive analytics software, regression models were created for the study of correlations between the rates of alternative fuels, basic operational parameters of the system and nitrogen oxide emissions. The main target is to find ways to increase energy replacement without creating operational problems and reducing the gaseous emissions of nitrogen oxides (NO_x).

The main findings concerning the use of the alternative fuels in relation to the operational parameters of the process is that the increase in the proportion of alternative fuels leads to lower NO_x emissions but also increases the overall power consumption of the high energy consumption fans that have been chosen for the study. It also observed that for each type of alternative fuel seems to have a different interaction with power consumption.

The application of linear regression models showed that the use of DSS leads to a reduction in both energy consumption and emissions of NO_x. The use of MBM increases energy consumption but reduce NO_x emissions. The use of TDF increases the energy consumption of ID fans but reduces the energy consumption of the exhauster cooler fan and NO_x emissions. Regarding the use of RDF, there seems to be no linear relationship between RDF and the energy consumption and NO_x emissions.

The models developed enable us to predict theoretically, the value of energy consumption and NO_x emissions, by changing the proportion of alternative fuels (independent variables) on our models. This gives us the potential for better operation of the kiln, having the lowest possible energy consumption and without exceeding the limits of emissions of NO_x.

Διάγραμμα 2.1: Αντιδράσεις στο σύστημα πυρόλυσης περιστρεφόμενου κλιβάνου με σύστημα ασβεστοποίησης σε σειρά (in line calciner, ILC) σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία υλικού (Wolter, 1985).....	13
Διάγραμμα 2.2: Διάγραμμα φάσεων σχηματισμού του κλίνκερ σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγή του όπου C=CaO, A=Al ₂ O ₃ , S=SiO ₂ και F=Fe ₂ O ₃ (FLSmidth & CO, 2002).....	14
Διάγραμμα 2.3: Συγκέντρωση NO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για διάφορα επίπεδα O ₂ .(Zeldovic, 1946).....	22
Διάγραμμα 4.1: Μέση κατανάλωση ενέργειας ανά μήνα σταθμισμένη ως προς την παραγωγή clinker.....	47
Διάγραμμα 4.2: Μέση εκπομπή NOx ανά μήνα	48
Διάγραμμα 4.3: Μέση θερμοκρασία στο Kiln inlet, Kiln hood και Calciner ανά μήνα.....	49
Διάγραμμα 4.4 Μέση θερμοκρασία στο Preheater West/East outlet ανά μήνα.....	49
Διάγραμμα 4.6: Μέσο επί τοις εκατό περιεκτικότητα οξυγόνου ανά μήνα.....	50
Διάγραμμα 4.7: Ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων ανά μήνα	51
Διάγραμμα 4.8: Μέσο συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων ανά μήνα.....	51
Εικόνα 2.1 Διάγραμμα ροής συστήματος τροφοδοσίας εναλλακτικών καυσίμων	39
Πίνακας 2.1 Χημική σύσταση κλίνκερ (Stark and Wicht, 2000).....	9
Πίνακας 2.2 Ενδεικτική σύνθεση (χημική σύσταση επί τοις εκατό %) τριών πρώτων υλών (1, 2 και 3) για την παραγωγή τσιμέντου (Schofield,1980)	10
Πίνακας 2.3 Χρήση εναλλακτικών καυσίμων ανά το παγκόσμιο και για τη Γερμανία για το έτος 2010 (World Business Council for Sustainable Development, 2010).....	28
Πίνακας 2.4: Σύσταση διαφόρων καυσίμων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου. (Kääntee et al., 2004; Lopes et al., 2009).....	29
Πίνακας 2.5 Τυπική χημική σύνθεση των ΑΣΑ και RDF. (Garg et al., 2009)	35
Πίνακας 2.6: Τυπική σύσταση των ΑΣΑ για διάφορα υλικά. (Ruth, 1998)	36
Πίνακας 2.7 Συνδεδόμενα με τις ΒΔΤ επίπεδα εκπομπών NOx από τα απαέρια των διεργασιών τροφοδοσίας του κλιβάνου ή/ και προθέρμανσης/ασβεστοποίησης στην τσιμεντοβιομηχανία (2013/163/EU).....	40
Πίνακας 4.1: Σύνολο μετρήσεων ανά μήνα - N = 239.....	45
Πίνακας 4.2 Μέση κατανάλωση ενέργειας, θερμοκρασιών, οξυγόνου, και εκπομπών NOx. ανά μήνα.....	46
Πίνακας 4.3 Συσχετίσεις κατά Pearson μεταξύ των δεικτών.....	52
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για τη μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων.....	55
Σχήμα 2.1: Κλίβανος ξηρής μεθόδου με 2 σειρές, 5 σταδίων κυκλώνων προθερμαντήρα και ασβεστοποιητή σε σειρά (in-line calciner) (FLSmidth, 2005).....	11
Σχήμα 2.2: Διαφορετικές ζώνες σε ένα In line calciner	18

Κεφάλαιο Πρώτο

1 Εισαγωγή

Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου θεωρείται μια από τις πιο ενεργοβόρες βιομηχανίες στον κόσμο. Ένα σύγχρονο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου καταναλώνει περίπου 3,2-6,3 GJ ενέργεια ανά τόνο παραγωγής τσιμέντου, το οποίο αντιστοιχεί σε 109-205 kg hard coal ανά τόνο κλίνκερ (Van Oss et al., 2002, 2003). Η θερμική ενέργεια που καταναλώνεται υπολογίζεται ότι είναι περίπου 20-25% των ενεργειακών αναγκών της παραγωγής (Singhi et al., 2010), ενώ η ηλεκτρική ενέργεια υπολογίζεται περίπου στα 110-120 kWh ανά τόνο τσιμέντου (Mejeoumon et al., 2007). Κατά τη διαδικασία παραγωγής η θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως κατά την διαδικασία έψησης των πρώτων υλών, ενώ η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία άλεσης του τσιμέντου (Madloul et al., 2011). Σε βιομηχανίες μεγάλης ενεργειακής κατανάλωσης, το συγκεκριμένο τμήμα παραγωγής αντιπροσωπεύει το 50-60% του συνολικού κόστους παραγωγής (Wang et al., 2009). Οι υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια καθιστούν τον τομέα της τσιμεντοποιίας μια από τις πιο ρυπογόνους βιομηχανίες. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να δοθεί μεγάλη σημασία στην μείωση παραγωγής ενέργειας και αέριων ρύπων τόσο σε τοπικό όσο και σε διεθνές επίπεδο (Gielen et al., 2009; Engin et al. 2005; Soares et al., 2000; Worrell et al., 2000; Sheinbaum et al., 1998)

Κατά κύριο λόγο για την παράγωγή της θερμικής ενέργειας χρησιμοποιούνται σαν κυρίως καύσιμο ορυκτά καύσιμα όπως πετρέλαιο, petcoke (ορυκτό κάρβουνο). Τα τελευταία χρόνια όμως υπάρχει η τάση για τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων αντί των συμβατικών (ορυκτών) καυσίμων. Οι κυριότεροι λόγοι που ώθησαν την ανάγκη για εξεύρεση άλλων πηγών ενέργειας οφείλεται στο ότι οι τιμές των ορυκτών καυσίμων αυξάνονται καθώς υπάρχει μείωση των ορυκτών αποθεμάτων και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες μεγαλώνουν αφού οι τσιμεντοβιομηχανία είναι μια από τους μεγαλύτερες ρυπογόνους βιομηχανίες (Azad Rahman et al., 2013). Ως εναλλακτικά καύσιμα ορίζονται όλα τα μη ορυκτά καύσιμα και παραπροϊόντα από άλλες βιομηχανίες συμπεριλαμβανομένου των τεμαχισμένων ελαστικών (tire derived fuels, TDF), των υπολειμμάτων βιομάζας, καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), της ξηρής λυματολάσπης (Dried Sewage Sludge, DSS), καθώς και διαφορετικά εμπορικά απόβλητα (Nielsen et al., 2011)

Ο περιστρεφόμενος κλιβάνος ο οποίος χρησιμοποιείται στην βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου, αφού σε αυτόν γίνεται η έψηση και παραγωγή του κλίνκερ, έχει τη δυνατότητα καύσης μεγάλου φάσματος εναλλακτικών καυσίμων λόγω του μεγάλου χρόνου έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, της εγγενούς ικανότητας του κλίνκερ για να απορροφήσει και δεσμεύσει τις προσμείξεις σε κλίνκερ και λόγω του αλκαλικού περιβάλλοντος του κλιβάνου. Υλικά όπως τα απόβλητα λάδια, πλαστικά, ελαστικά και της βιομάζας χρησιμοποιούνται συνήθως ως πηγή εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου. Επιπλέον, τα κρεατάλευρα και οστεάλευρα, θεωρούνται επίσης εναλλακτικά καύσιμα (Kääntee et al., 2004)

1.1 Καταγραφή προβλήματος

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία έχει πλέον καταστεί απαραίτητη, τόσο για την μείωση της χρήσης ορυκτών καυσίμων, όσο και για την μείωση των εκπομπών των αέριων ρύπων. Στην περίπτωση της Τσιμεντοβιομηχανίας Βασιλικού γίνεται χρήση διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων, όπως για παράδειγμα τεμαχισμένα ελαστικά (Tire Derived fuels, TDF), καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS) και μίγμα από κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM). Κατά τη χρήση των εναλλακτικών καυσίμων για θερμική αντικατάσταση προκύπτουν διάφορα θέματα όσον αφορά τη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου και τις εκπομπές αέριων ρύπων. Σε κάθε περίπτωση λοιπόν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη πως δρουν συνεργιστικά όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σωστή λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου, χωρίς να υπονομεύεται η λειτουργία. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης της χρήσης των εναλλακτικών καυσίμων, ούτως ώστε να υπάρξει μια καλύτερη εικόνα για το πώς επηρεάζει η χρήση τους, με σκοπό την ενεργειακή απόδοση και πιο συγκεκριμένα την μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου.

1.2 Σημασία και αναγκαιότητα της μελέτης

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή, ο τομέας της τσιμεντοβιομηχανίας είναι ένας από τους πιο ενεργοβόρους και ρυπογόνους τομείς της βαριάς βιομηχανίας. Για το λόγο αυτό έχει δοθεί μεγάλη σημασία στην μείωση ενέργειας και των ρύπων, τόσο σε τοπικό, όσο και σε διεθνές επίπεδο. Σαν εναλλακτική πηγή ενέργειας η τσιμεντοβιομηχανία Βασιλικού έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στη χρήση διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων με απώτερο σκοπό την ενεργειακή απόδοση και την μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

Στην Τσιμεντοποιία Βασιλικού χρησιμοποιείται ένας μοναδικός συνδυασμός εναλλακτικών καυσίμων και χρειάζεται έρευνα για προσδιορισμό της συνεργιστικής δράσης όλων των καυσίμων στην λειτουργία του κλιβάνου, με στόχο να βρεθούν τρόποι να αυξηθεί η ενεργειακή αντικατάσταση χωρίς να δημιουργούνται λειτουργικά προβλήματα.

1.3 Σκοποί και στόχοι

Ο σκοπός της έρευνας είναι ο προσδιορισμός της συνεργιστικής δράσης των εναλλακτικών καυσίμων στην λειτουργία του κλιβάνου τόσο σε λειτουργικό επίπεδο, όσο και στις εκπομπές εκπομπών οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον. Λόγω, της μη ομοιογενούς σύστασης των εναλλακτικών καυσίμων, των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, υπάρχει μεταβολή στις παραμέτρους λειτουργίας του περιστρεφόμενου κλιβάνου και κατά συνέπεια και των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου. Με τη χρήση στατιστικών μοντέλων θα δημιουργηθούν μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης για τη μελέτη των συσχετίσεων μεταξύ των ποσοστών των εναλλακτικών καυσίμων, των παραμέτρων του συστήματος και των εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

Στόχος είναι να βρεθούν τρόποι αύξησης της ενεργειακής αντικατάστασης χωρίς να δημιουργούνται λειτουργικά και μείωση αέριων εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

1.4 Προσδιορισμός και διατύπωση των κεντρικών εννοιών

Η βασική ορολογία του τσιμέντου για την κατανόηση ορισμένων εννοιών της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής:

Τσιμέντο είναι μία λεπτόκοκκη σκόνη με υδραυλικές ιδιότητες. Αποτελείται από οξείδια του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου, που είναι ενωμένα μεταξύ τους και αποτελούν το 90% του βάρους του. Το υπόλοιπο μέρος είναι γύψος και μικρές ποσότητες αλάτων μαγνησίου, καλίου, νατρίου και άλλων στοιχείων. Όταν αναμιγνύεται με νερό έχει την ιδιότητα να πήζει και να σκληραίνει, είτε στον αέρα, είτε κάτω από το νερό.

Τσιμέντο Portland είναι το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος, που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά, και στη συνέχεια συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος (κλίνκερ) με την κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Κύρια συστατικά (main constituents) είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα υλικά, που προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής διαδικασίας στο τσιμέντο, σε αναλογία που ξεπερνά το 5% κατά βάρος της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα κύρια συστατικά του τσιμέντου είναι το κλίνκερ τσιμέντου Portland (αποτελείται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου, σιδήρου), η σκωρία υψικαμίνων, τα ποζολανικά υλικά, οι ιπτάμενες τέφρες, το burnt shale, ο ασβεστόλιθος και το silica fume.

Πρόσθετα (additives) νοούνται συστατικά που προστίθενται σε μικρά ποσοστά (συνήθως μικρότερα από 1%) και τα οποία έχουν σκοπό να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις ιδιότητες του τσιμέντου.

Κλινκεροποίηση: περιλαμβάνει το σύνολο των αντιδράσεων που συμβαίνουν στις περιστροφικές καμίνους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1150° τόσο στην υγρή φάση, όσο και κατά την οριακή πυροσυσσωμάτωση των κόκκων που οδηγούν τελικά στην παραγωγή του κλίνκερ.

Κλίνκερ: Ενδιάμεσο προϊόν κατά την παραγωγή τσιμέντου και η κύρια ουσία του τσιμέντου. Το κλίνκερ είναι το αποτέλεσμα της ασβεστοποίησης του ασβεστόλιθου μέσα στον περιστρεφόμενο κλίβανο και των επακόλουθων αντιδράσεων που προκαλούνται από την καύση .

Εναλλακτικά καύσιμα: Υλικά ή παραγόμενα προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται σαν καύσιμη ύλη για την παραγωγή θερμικής ενέργειας και δεν ταξινομούνται ως συμβατικά καύσιμα. Στη βιομηχανία τσιμέντου χρησιμοποιούνται απόβλητα όπως τα πλαστικά, διαλύτες, χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια, ελαστικά στο τέλος του κύκλου ζωής τους, κρεατάλευρα, αποξηραμένη λάσπη βιολογικών σταθμών και διάφορα είδη μίγματος από βιομάζα.

Βιομάζα: Η οργανική ύλη που αποτελείται ή προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς με εξαίρεση την τύρφη και περιλαμβάνει προϊόντα, παραπροϊόντα και απόβλητα που προέρχονται από το εν λόγω υλικό. Χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο.

Αέρια του θερμοκηπίου (Green gas emissions – GHG): Τα αέρια του θερμοκηπίου που απαριθμούνται στο παράρτημα του πρωτοκόλλου του Κιότο περιλαμβάνουν: διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το οξείδιο του αζώτου (N₂O), υπερφθοράνθρακες (PFC), υδροφθορανθράκων (HFC) και το εξαφθοριούχο θείο (SF₆).

Kiln: Είναι ένας περιστρεφόμενος κλίβανος ο οποίος χρησιμοποιείται για την παραγωγή κλίνκερ. Η αντίδραση της ασβεστοποίησης (calcination) μπορεί να λάβει χώρα στον ίδιο τον περιστρεφόμενο κλίβανο ή όπου υπάρχει η εγκατάσταση, μερικώς ή εξολοκλήρου στον προθερμαντήρα ή και στον ασβεστοποιητή.

Συμβατικό καύσιμο: Κάρβουνο, το πετρέλαιο (συμπεριλαμβανομένου ψηλού ιξώδες καύσιμου) και του φυσικού αερίου.

Tire Derived Fuels (TDF) Καύσιμα που προέρχονται από ελαστικά οχήματα στο τέλος του χρόνου ζωής τους.

Ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS) είναι η επεξεργασμένη λυματολάσπη η οποία προέρχεται από την επεξεργασία οικιστικών, εμπορικών και βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Κρεατάλευρα και Οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM) είναι ένα παραπροϊόν το οποίο παράγεται σε μονάδες επεξεργασίας εντόσθιων και οστών των ζώων τα οποία συνθλίβονται και επεξεργάζονται.

Κεφάλαιο Δεύτερο

2 Εισαγωγή στη χημεία και παραγωγή του τσιμέντου

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η έννοια του τσιμέντου ως συνδετικό υλικό χρονολογείται αιώνες πριν. Αρχαιολογικά δεδομένα αποκαλύπτουν ότι διάφορες μορφές τσιμέντου έχουν χρησιμοποιηθεί σε ευρήματα στη Σερβία από το 5,600 π.Χ. και στην Κίνα από το 3,000 π.Χ., ενώ τύποι τσιμέντων ήταν γνωστοί στην αρχαία Αίγυπτο καθώς και στη Ρώμη και την αρχαία Ελλάδα. Από τότε που ο άνθρωπος αποφάσισε να αφήσει τα φυσικά σημεία διαβίωσής του είχε το βασικό μέλημα να βρει και να χρησιμοποιήσει κατά το δυνατόν ανθεκτικότερα υλικά, προκειμένου να κατασκευάσει τις κατοικίες που θα έμενε αυτός και η οικογένειά του. Από την αρχή εντόπισε τις προσπάθειές του στο να ανακαλύψει τα κατάλληλα συνδετικά υλικά που θα συνέδεαν τα δομικά στοιχεία, κυρίως λίθους, που χρησιμοποιούσε για την κατοικία του. Ο όρος τσιμέντο (cement) φαίνεται ότι πρωτοχρησιμοποιήθηκε κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους και τις αρχές του Μεσαίωνα. Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονταν υλικά με συνδετικές ιδιότητες και κυρίως κονιάματα ή μίγματα άσβεστου, ποζολάνης, νερού κλπ, που χρησιμοποιούσαν οι τότε κατασκευαστές για να συνδέσουν τους λίθους στις κατασκευές τους. Η κονία που αποκτούσε συνδετικές ιδιότητες κάτω από την επίδραση του νερού ονομαζόταν υδραυλικό τσιμέντο (hydraulic cement). Μερικές φορές στο παρελθόν, χρησιμοποιούνταν οι όροι pozzolana cement ή Santorin cement σε ένδειξη της φύσης του δείγματος. Το πρώτο, δηλαδή, αναφερόταν σε μίγμα ποζολάνης και άσβεστου και το δεύτερο ειδικότερα σε ποζολάνη από τη Σαντορίνη (θηραϊκή γη) και άσβεστο.

Στο δεύτερο ήμισυ του 18^{ου} αιώνα υπήρχε έντονη δραστηριότητα στην Ευρώπη για την ανακάλυψη ενός ανόργανου συνδετικού υλικού που θα μπορούσε να πήξει και να σκληρυνθεί με το νερό. Οι πρώτες ανακαλύψεις αφορούσαν κυρίως την άσβεστο. Παρατηρήθηκε ότι κατά το ψήσιμο (ασβεστοποίηση) του καθαρού ασβεστόλιθου προέκυπτε τελικά ένα υλικό, που με την προσθήκη νερού μετασηματιζόταν σε μια παχύρρευστη μάζα που είχε συνδετικές ιδιότητες. Η άσβεστος αυτή ήταν γνωστή ως "παχιά άσβεστος". Όταν αυξάνονταν οι ποσότητες των προσμίξεων, που ήταν κυρίως

αργλικές ή πυριτικές, τότε το προϊόν της ασβεστοποίησης δεν ενυδατωνόταν εύκολα και η εκλυόμενη θερμότητα ήταν πολύ μικρή. Το 1758 ο Smeaton διαπίστωσε ότι οι άσβεστοι που περιείχαν μεγάλες ποσότητες (20-25%) αργλικών υλικών, είχαν την ιδιότητα να σκληρύνονται κάτω από το νερό, χαρακτηριστικό που δεν είχε παρατηρηθεί με τις καθαρότερες άσβεστους. Παρατηρήθηκε, μάλιστα, ότι το φαινόμενο αυτό ήταν πιο έντονο όταν χρησιμοποιούταν μια ποζολάνη από μια περιοχή (Pozzoli) κοντά στη Ρώμη. Οι καθαρές άσβεστοι παρατηρήθηκε ότι σκληραίνονταν στον αέρα, με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα, για να ξανασηματίσουν ανθρακικό ασβέστιο. Οι άσβεστοι που δεν ήταν καθαρές αντιδρούσαν μέσα στο νερό με τις πυριτικές και αργλικές ενώσεις που περιείχαν ως προσμίξεις, για να σχηματίσουν ένυδρες ασβεσταργλικές και ασβεστοπυριτικές ενώσεις, που είχαν ισχυρές συνδετικές ικανότητες και δεν χρειάζονταν διοξείδιο του άνθρακα για να σκληρυνθούν. Έτσι, η μεν καθαρή άσβεστος δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως τσιμέντο, ενώ η μη καθαρή μπορούσε.

Για να διαφοροποιήσει ο Smeaton την καθαρή από τη μη καθαρή άσβεστο, χαρακτήρισε την καθαρή ως μη υδραυλική, ενώ τη μη καθαρή ως υδραυλική. Κατά την έψηση των υδραυλικών άσβεστων, μερικά τεμάχια του ορυκτού που χρησιμοποιούνταν ως πρώτη ύλη δέχονταν πολύ υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να συντήκονται. Τα τεμάχια αυτά θεωρούνταν άχρηστα και απορρίπτονταν. Παρατηρήθηκε, όμως, ότι το προϊόν της άλεσης αυτών των τεμαχίων ήταν ένα πολύ καλό συνδετικό υλικό που οι Γάλλοι χρησιμοποίησαν με το όνομα "Grappier cement". Αποτέλεσμα των ερευνών του Smeaton ήταν να γίνει γνωστό, ότι εάν προστεθούν στον ασβεστόλιθο, πριν την έψηση, επιπρόσθετες ποσότητες αργλικών υλικών, οι υδραυλικές ιδιότητες βελτιώνονται. Έτσι επιτεύχθηκε η παρασκευή των "Ceminently hydraulic limes".

Το 1800 ο Parker ανακάλυψε το "Roman cement", με θέρμανση σε θερμοκρασία υαλοποίησης αργίλων που περιείχαν μικρούς κρυστάλλους ασβεστολιθικής ύλης. Το 1822 κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το "British cement", ενώ το 1824 ο Άγγλος J. Aspdin ανακάλυψε ότι ήταν δυνατό να παρασκευασθεί το τσιμέντο με πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις υδραυλικές άσβεστους, εάν το μίγμα άσβεστου και αργίλου θερμαινόταν μέχρι πυροσυσσωμάτωσης. Το προϊόν της πυροσυσσωμάτωσης κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας με το όνομα Portland cement, για διαφοροποίηση από τις διάφορες άσβεστους. Το 1845 ο Jonson υπέδειξε ακριβέστερες αναλογίες και καταλληλότερες θερμοκρασίες για τις πρώτες ύλες και την έψηση, αντίστοιχα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο Jonson εργάστηκε στην τσιμεντοβιομηχανία από το 1827 σε ηλικία 16 ετών. Πέθανε σε ηλικία 100 ετών το 1911 και θεωρείται ο πρώτος παρασκευαστής στην ιστορία του τσιμέντου.

Το 1850 ιδρύεται στη Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο τσιμέντου, το 1855 στη Γερμανία, το 1875 στην Αμερική και το 1902 στην Ελλάδα. Το 1859 μετρήθηκαν οι πρώτες αντοχές του τσιμέντου από τον Grant, ενώ το 1887 ο Le Chatelier ανέπτυξε τις πρώτες θεωρίες για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Το 1895 ο Michaelis εισήγαγε τη δοκιμή της σταθερότητας όγκου, το 1904 έγιναν οι πρώτες προδιαγραφές για το τσιμέντο από την Αμερικανική Ένωση Πολιτικών Μηχανικών και το 1924 ο Bogue προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου.

Η παραγωγή τσιμέντου έχει υποστεί μια τεράστια ανάπτυξη από το ξεκίνημα της εδώ και 200 χρόνια, ενώ η χρήση του τσιμέντου στο σκυρόδεμα έχει μια πολύ μακρά ιστορία, εντούτοις η βιομηχανική παραγωγή τσιμέντου ξεκίνησε μόλις στο μέσον του 19ου αιώνα, με τους κατακόρυφους κλιβάνους (shaft kilns) οι οποίοι αργότερα αντικαταστάθηκαν από περιστρεφόμενους των οποίων η χρήση θεωρείται πλέον ως επικρατούσα σε όλο τον κόσμο. Η τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου Portland εφευρέθηκε το 1824 (Hewlett, 2004). Το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην Ευρώπη ιδρύθηκε στη Γαλλία το 1850 ενώ ο πρώτος περιστρεφόμενος κλίβανος ξεκίνησε να λειτουργεί το 1820 στις Η.Π.Α., ενώ βασική ώθηση στη μαζική παραγωγή του τσιμέντου αποτέλεσε η εισαγωγή του περιστρεφόμενου φούρνου το 1877.

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου για το 2013 σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή ένωση τσιμέντου ανέρχεται 4 δισεκατομμύρια τόνους. Παράλληλα, η βιομηχανία τσιμέντου αντιμετωπίζει προκλήσεις, ως προς την επάρκεια -ποιοτική και ποσοτική - σε πρώτες ύλες, την πιεστική αύξηση του κόστους της απαιτούμενης ενέργειας, αλλά ταυτόχρονα και την έντονη πλέον απαίτηση για μείωση των εκπομπών CO₂.

2.2 Χημεία του τσιμέντου

Το συνηθισμένο τσιμέντο Portland, είναι ένα υδραυλικό συνδετικό υλικό που παράγεται από λεπτοαλεσμένα κλίνκερ το οποίο αποτελείται κυρίως από πυριτικά άλατα του ασβεστίου, και συνήθως περιέχουν γύψο ως πρόσθετο άλεσης (Bhatty, 2011). Το κλίνκερ αποτελείται από ασβεστοπυριτικές, ασβεσταργλικές και ασβεστοσιδεροαργλικές ενώσεις. Το κύριο στοιχείο που συμβάλλει στην αντοχή του τσιμέντου είναι το στοιχείο αλίτης. Μια τυπική σύνθεση του κλίνκερ παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Χημική σύσταση κλίνκερ (Stark and Wicht, 2000)

Χημικός τύπος	Σύντμηση	Ονομασία ορυκτού	Ποσοστό
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	Αλίτης	40-80%
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	Βελίτης	2-30%
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Αργλική φάση	3-15%
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Φάση του φερρίτη	4-15%
CaO	C	Ελευθέρα άσβεστος	~1%
MgO	-	Περίκλαστο	2-3%

2.3 Προετοιμασία πρώτων υλών

Κατά την προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών περιλαμβάνονται διαδικασίες όπως η θραύση και η προομογενοποίηση, η άλεση και ομογενοποίηση του μίγματος των πρώτων υλών, με απώτερο σκοπό την καλύτερη προετοιμασία του μίγματος για την έψηση, τόσο από πλευράς ποιότητας καθώς και για την ελάττωση του μεγέθους αλλά και της ομοιογένειας. (Τσίμας και Τσιβιλής, 2004; Γκαλμπένης, 2008)

Η προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών έχει ως αντικείμενο να προσδώσει στο μίγμα τόσο την κατάλληλη λεπτότητα, που είναι απαραίτητη για να ψηθεί με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας χωρίς να υποβαθμιστεί η ποιότητά του, όσο και την απαραίτητη ομοιογένεια που χρειάζεται για τη σταθερότητα στην ποιότητα, αλλά και την αποφυγή προβλημάτων στον περιστρεφόμενο κλίβανο.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, είναι ο ασβεστόλιθος (φορέας CaO), διάφορα αργλικά πετρώματα και γαίες (φορείς SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , όπως άμμος, σιδηροπυρίτης, ψαμμίτης). Αυτά τα υλικά πρέπει να αναμειχθούν σε ποσότητες που εξαρτώνται από τη χημική τους σύσταση ώστε να επιτύχουμε την επιθυμητή σύνθεση του μίγματος.

Πίνακας 2.2 Ενδεικτική σύνθεση (χημική σύσταση επί τοις εκατό %) τριών πρώτων υλών (1, 2 και 3) για την παραγωγή τσιμέντου (Schofield,1980)

Χημική ένωση	Στόχος, % κ.β. σύνθεση ξηρών πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ	Πρώτες Ύλες (ξηρό υλικό), %			Κατά βάρος % περιεκτικότητα του παραγόμενου κλίνκερ (χωρίς ενσωμάτωση της τέφρας του καύσιμου)
		1. Ασβεστόλιθος	2. Αργιλοπυριτικό υλικό	3. Χαλαζιακή άμμος	
SiO ₂	14,35	4,83	65	91,58	21,8*
Al ₂ O ₃	4,04	1,85	24	2,83	6,1*
Fe ₂ O ₃	0,92	0,64	2,5	2,53	1,4*
CaO	43,55	50,5	4	0,92	62,5*
Ελεύθερη άσβεστος (CaO)	-	-	-	-	1,0*
Ποσοστιαία (κατά βάρος) % συμμετοχή πρώτων υλών		85,02	13,61	1,37	*Τιμές για χρήση στις εξισώσεις Bogue

Αναγωγή % στο υπόλοιπο 65.78% του υλικού μετά την κλινκεροποίηση (34.22% CO₂ αντιστοιχεί σε 43.55% CaO)

Επειδή οι α' ύλες πρέπει να αντιδράσουν πλήρως μεταξύ τους και σε θερμοκρασία κάτω της θερμοκρασίας τήξεως (αντιδράσεις επιφανειακής πυροσυσσωμάτωσης) κατά την διάρκεια του σταδίου της έψησης, πρέπει όλες οι α' ύλες να συναλεστούν σε μεγάλο βαθμό και το λεπτόκοκκο υλικό να ομογενοποιηθεί (φαρίνα), ώστε οι αντιδράσεις να είναι ολοκληρωμένες και μέσα σε ανεκτά χρονικά και θερμικά πλαίσια. Είναι προφανές λοιπόν ότι όσο λεπτότερη είναι η μορφή των διαφόρων υλικών, τόσο πληρέστερες θα είναι οι αντιδράσεις επιφανειακής πυροσυσσωμάτωση κατά την διάρκεια της έψησης. Σε περιπτώσεις όπου από τη φύση υπάρχει η επιθυμητή αναλογία στις α' ύλες, έχουμε και την καλύτερη συμπεριφορά κατά την έψηση.

2.4 Διαδικασία παραγωγής κλίνκερ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του κλίνκερ είναι αλεσμένο μίγμα φαρίνας, το οποίο αποτελείται από ασβεστόλιθο, άργιλο και περιέχει διάφορα μεταλλεύματα όπως CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, MgO, Na₂O και K₂O που απαιτούνται για το σχηματισμό του κλίνκερ (Bhatty, 2011).

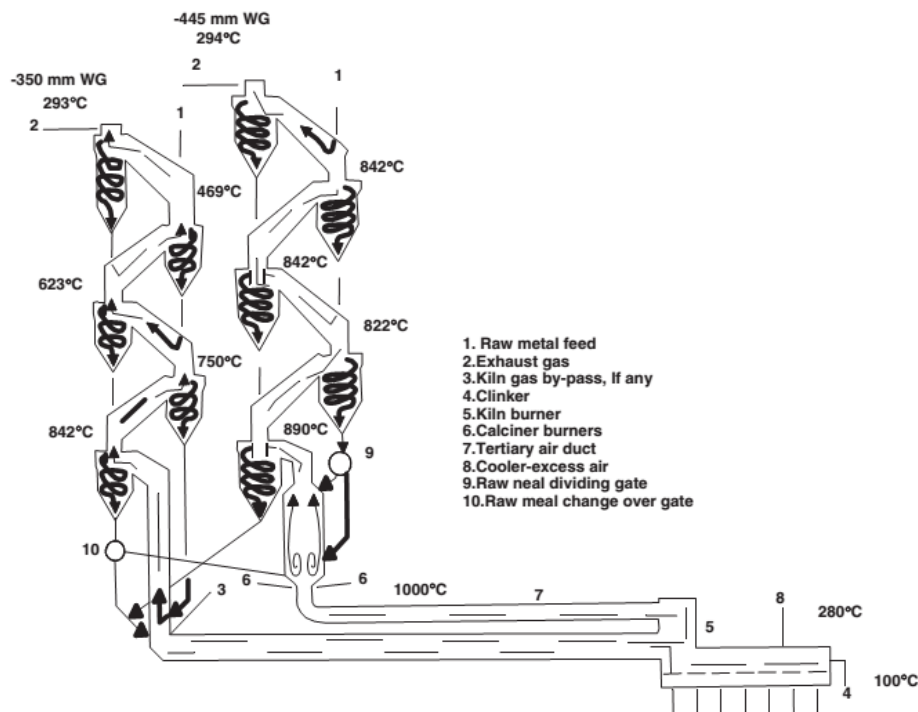
Το μίγμα φαρίνας αφού αλεστεί στο μύλο φαρίνας, με την επιθυμητή σύσταση και κοκομετρία, εισάγεται στον προθερμαντή (preheater) στο πρώτο στάδιο της πυρόλυσης, όπου η φαρίνα προθερμαίνεται με τα αέρια αντιρροής από τον ασβεστοποιητή (calciner). Κατά την προθέρμανση η θερμοκρασία φτάνει μέχρι τους 500°C όπου το ανθρακικό ασβέστιο και το ανθρακικό μαγνήσιο μετατρέπονται σε CaO, MgO και CO₂. Οι αντιδράσεις των οποίων συνεχίζονται στον ασβεστοποιητή μέχρι τελικά να ολοκληρωθούν στους 960°C στον περιστρεφόμενο κλίβανο (Mintus et al., 2006).

Το μίγμα φαρίνας εισάγεται στον προθερμαντή, ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση αποτελείται από 2 σειρές (strings), από 5 στάδια κυκλώνων η κάθε σειρά (Σχήμα 2.1) , όπου προθερμαίνεται από την απευθείας επαφή με αντιστροφή των αερίων από τον ασβεστοποιητή. Σύμφωνα με το World Business Council for Sustainable Development Cement Sustainability Initiative, για το έτος 2010 το 70% της διεθνούς παραγωγής κλίνκερ παράχθηκε με την ξηρή μέθοδο πυρόλυσης συμπεριλαμβανομένων και των μονάδων με σύστημα προθερμαντήρων και ασβεστοποιητών. Η μέση διεθνής κατανάλωση σε ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με στοιχεία του 2010 ανέρχεται στα 3.6MJ/kgclinker.

Στον προθερμαντήρα η υγρασία και οι οργανικές ενώσεις απελευθερώνονται ή μετατρέπονται πριν από την εισαγωγή της φαρίνας στον ασβεστοποιητή με θερμοκρασία γύρω στους 800°C. Στον ασβεστοποιητή, το κύριο μέρος του ασβεστόλιθου διασπάται σε οξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα όπως φαίνεται στην εξίσωση με μια ενδόθερμη αντίδραση.



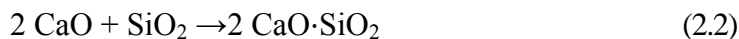
Η αντίδραση αυτή αποτελεί την πιο έντονα ενδόθερμη αντίδραση στη σύγχρονη παραγωγή τσιμέντου με κατανάλωση του 58% της θερμικής ενέργειας στο συστήματος πυρόλυσης.



Σχήμα 2.1: Κλίβανος ξηρής μεθόδου με 2 σειρές, 5 σταδίων κυκλώνων προθερμαντήρα και ασβεστοποιητή σε σειρά (in-line calciner) (FLSmidth, 2005).

Η θερμοκρασία εξισορρόπησης της αντίδρασης αυτής είναι περίπου 700-900 °C, (εξαρτώμενη όμως από την μερική πίεση CO₂), με αποτέλεσμα την αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου CaCO₃ σε μονοξείδιο του ασβεστίου CaO σε αυτό εύρος θερμοκρασιών ή μεγαλύτερο. Η αντίδραση ασβεστοποίησης είναι μια πολύ ενδόθερμη αντίδραση με το ρυθμό αντίδρασης της να είναι μεγαλύτερος από τον βαθμό απελευθέρωσης της θερμότητας από την καύση και αυτό οφείλεται στα μικρά σωματίδια του υλικού. Η αντίδραση της ασβεστοποίησης μπορεί εν γένει να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε διάφορα σημεία του περιστρεφόμενου κλιβάνου. Το εν μέρει ασβεστοποιημένο ακατέργαστο μίγμα φαρίνας με χαρακτηριστικό βαθμό 90-95% ασβεστοποίησης, στη συνέχεια εισάγεται στον περιστρεφόμενο κλίβανο για περαιτέρω ψήσιμο.

Αναλυτικότερα οι αντιδράσεις κλινκεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ περίπου 700°C και 1450 °C σχηματίζοντας έτσι το τελικό προϊόν κλίνκερ (Διάγραμμα 2.1). Στους 700 °C περίπου, ο σχηματισμός του βελίτη από το οξείδιο του ασβεστίου CaO και το οξείδιο του πυριτίου SiO₂ γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση 3.2. Ενώ, αντίστοιχα, ο πυριτικός χαλαζίας παρατηρείται να καταναλώνεται από την εξίσωση 3.1.



Στους 900°C, οι στερεές ενώσεις αλουμινίου (σε συντομογραφία C₃A) και του φερρίτη (σε συντομογραφία C₄AF) σχηματίζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σε θερμοκρασίες πάνω από 1300 °C ,ο άργιλος και ο φερρίτης σχηματίζουν μια φάση τήξης η οποία λειτουργεί ως μέσο για την αύξηση της διάχυσης, και κατά συνέπεια αυξάνει τη δραστηριότητα του σχηματισμού των κρυστάλλων του αλίτη από ασβέστη και βελίτη σύμφωνα με την αντίδραση 3.5 :

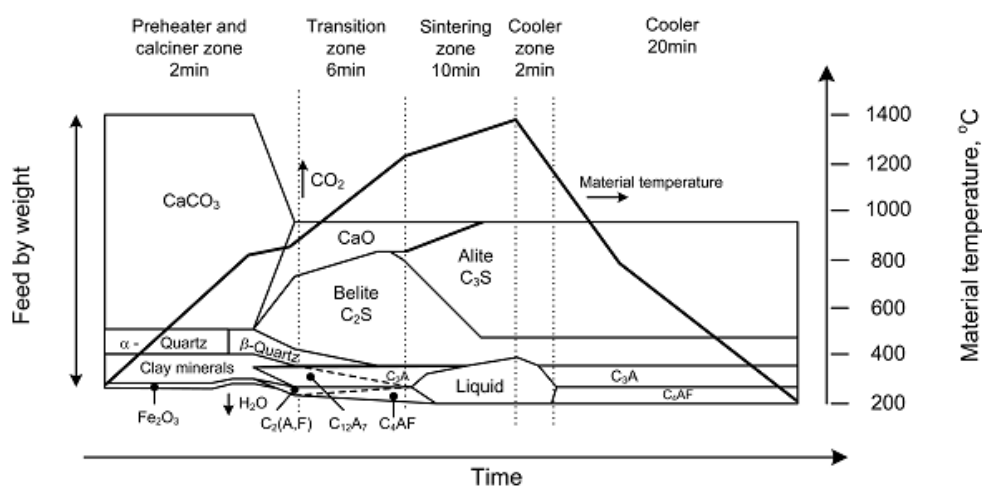


Η ποσότητα του τήγματος και του ιξώδους έχουν σημαντική επίδραση στο σχηματισμό του αλίτη και μπορεί να επηρεαστεί και από την αλλαγή της χημικής σύνθεσης της τροφοδοσίας. Η μείωση του

ιξώδους μπορεί να επιταχύνει τον ρυθμό διάσπασης του βελίτη και του ασβέστη καθώς επίσης και να αυξήσει το ρυθμό διάχυσης της υγρής φάσης, μειώνοντας έτσι την δραστηριότητα στο σχηματισμό του αλίτη (Hewlett, 2004).

Μεταξύ 900°C και 1200°C διαμορφώνεται το C₂S το οποίο αποτελεί ένα από τα συστατικά του κλίνκερ, (Engin και Ari, 2005), ενώ στους 1330°C δημιουργείται η υγρή φάση η οποία αποτελείται από C₃S, C₃A και C₄AF (Bhatt et al., 2011). Η υγρή φάση επιταχύνει τις αντιδράσεις κλινκεροποίησης, δημιουργώντας αλίτη από το βελίτη και ελεύθερα άσβεστο. Είναι επιθυμητό να λαμβάνεται υψηλός βαθμός της αντίδρασης μεταξύ του βελίτη και ελευθέρως άσβεστου όσο το δυνατό γίνεται..

Ο κατάλογος των φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου παρουσιάζονται διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1: Αντιδράσεις στο σύστημα πυρόλυσης περιστρεφόμενου κλιβάνου με σύστημα ασβεστοποίησης σε σειρά (in line calciner, ILC) σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία υλικού (Wolter, 1985).

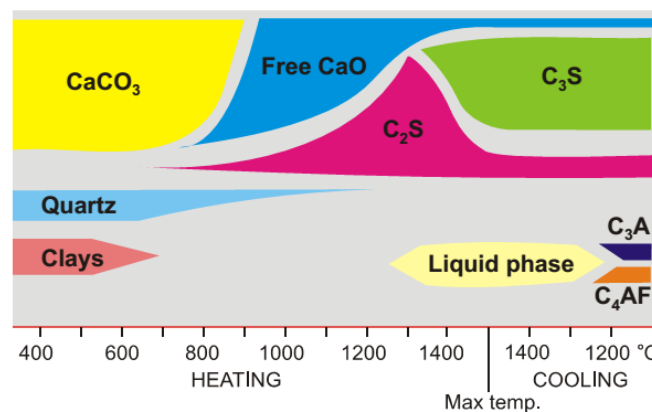
Καθώς, το μίγμα περνά μέσα από τον κλίβανο ρευστοποιείται διαμορφώνοντας τα συσσωματώματα των κονδύλων κλίνκερ. Οι αντιδράσεις κλινκεροποίησης μπορούν να είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες, συνολικά όμως είναι εξώθερμες (Strassen, 1941, 1957).

Η θερμική ενέργεια στον περιστρεφόμενο κλίβανο παρέχεται από έναν καυστήρα οποίος είναι τοποθετημένος στην έξοδο του υλικού από τον κλίβανο, το οποίο αντιστοιχεί στο 40% της θερμικής ενέργειας του συστήματος. Λόγω του προθερμασμένου δευτεροβάθμιου αέρα, ο οποίος είναι γύρω

στους 1000 °C αποτελεί το 90% του αέρα καύσης στον περιστρεφόμενο κλίβανο, η θερμοκρασία της φλόγας τοπικά μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 2000 °C. Η θερμοκρασία των αερίων καύσης στο τέλος του περιστρεφόμενου κλιβάνου είναι μεταξύ 900-1200°C.

Τέλος, σε θερμοκρασία υψηλότερη από 1280°C, το στερεό κλίνκερ λιώνει για να παραγάγει ένα καλά μικτό και κονδυλώδες κλίνκερ (Mintus et al., 2006). Το κλίνκερ φθάνει σε μια μέγιστη θερμοκρασία περίπου 1450-1500°C πριν εισέλθει στο ψυγείο (cooler) όπου ψύχεται ακαριαία το κλίνκερ με αέρα μέχρι να φθάσει περίπου στους 100°C. Με την ταχεία ψύξη παράγεται το τελικό προϊόν, κλίνκερ. Ωστόσο, εάν ο ρυθμός ψύξης δεν είναι επαρκής ο αλίτης μπορεί να διαλυθεί μέσα στην υγρή φάση σαν δευτερογενής βελίτης και ελευθέρα άσβεστος. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ανεπιθύμητο αφού ο βελίτης δεν έχει της ίδιες αντοχές όπως ο αλίτης (Hewlett, 2004; Bye, 1999).

Ο αέρας από το ψυγείο ψύξης χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την καύση ως δευτεροβάθμιος αέρας μέσα στον περιστρεφόμενο κλίβανο και ο τριτογενής αέρας στον ασβεστοποιητή, βελτιώνοντας έτσι την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Και τα δύο αυτά τα ρεύματα αέρα λειτουργούν σαν μέρος του απαιτούμενου αέρα που χρειάζεται για στη διαδικασία της καύσης και σαν θερμική ενέργεια για την αποσύνθεση του ασβεστόλιθων και των ανθρακικού μαγνησίου (Khurana et al., 2002).



Διάγραμμα 2.2: Διάγραμμα φάσεων σχηματισμού του κλίνκερ σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγή του όπου C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂ και F=Fe₂O₃ (FLSmith & CO, 2002).

Η διαδικασία έψησης στο προθερμαντή, στο ασβεστοποιητή, στον περιστρεφόμενο κλίβανο και στο ψυγείο ψύξης φθάνει μέχρι και το 90% της συνολικής ενέργειας για την παραγωγή τσιμέντου και αποτελεί τον βασικό του πυρήνα (Holderbank Inc., 1993).

2.5 Ανασκόπηση συστήματος λειτουργίας του περιστρεφόμενου κλίβανου

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται εν συντομία η λειτουργία ενός τυπικού εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου με σύστημα προθερμαντήρα. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις θερμοκρασίες, τα επίπεδα οξυγόνου, καθώς και τους χρόνους παραμονής του υλικού στα διάφορα σημεία του κλίβανου για την καλύτερη κατανόηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

2.5.1 Περιστρεφόμενος κλίβανος

Ο κύριος στόχος στον περιστρεφόμενο κλίβανο (rotary kiln) είναι η δημιουργία περιβάλλοντος για την ανάπτυξη των αντιδράσεων κλινκεροποίησης και συσσωμάτωσης. Ο ρόλος του καυστήρα στον περιστρεφόμενο κλίβανο είναι να παρέχει θερμότητα για τις αντιδράσεις κλινκεροποίησης, να εξασφαλίζει επαρκή καύση του καυσίμου ούτως ώστε να μειώνεται η επίδραση του στην ποιότητα του κλίνκερ, καθώς και να μειώνονται οι εκπομπές των αέριων ρύπων. Η φλόγα του καυστήρα στον περιστρεφόμενο κλίβανο πρέπει να είναι κοντή και δυνατή-έντονη κοντά στην άκρη του καυστήρα, προκειμένου να επιτευχθεί η ταχεία θέρμανση και ψύξη του υλικού για την αύξηση του σχηματισμού δραστηκότητας του αλίτη και για να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός του δευτεροβάθμιου βελίτη (Retallack et al., 2003; Ohlsen, 2006; Vaccaro et al., 2006).

Η θερμοκρασία του υλικού στον περιστρεφόμενο κλίβανο φτάνει μέχρι τους 1450°C περίπου, προκειμένου να εξασφαλιστεί ο επαρκής σχηματισμός αλίτη. Κατά συνέπεια, η θερμοκρασία των αερίων μέσα στον περιστρεφόμενο κλίβανο πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερη, προκειμένου να παραχθεί μια κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ της φλόγας και του φορτίου του υλικού.

Τυπικά, η θερμοκρασία των αερίων στον περιστρεφόμενο κλίβανο κυμαίνεται από θερμοκρασία εισόδου των αερίων 850-1100 °C μέχρι 1700-2000 °C (FLSmith and co, 1981; Bye, 1999) στο σημείο της φλόγας με την υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ στη συνέχεια μειώνεται έως 900-1100°C στην έξοδο των αερίων του περιστρεφόμενου κλίβανου. Το προφίλ της θερμοκρασίας μεταβάλλεται κατά την αξονική κατεύθυνση και ακτινική κατεύθυνση του καυστήρα, και κυρίως εξαρτάται από τις ιδιότητες του καυσίμου, όπως καθώς και από τον τύπο του καυστήρα και την προσαρμογή του. Στην ακτινική κατεύθυνση, έχουμε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, ως συνέπεια της διάχυσης της φλόγας.

Μετά την ψύξη του κλίνκερ, ο ήδη προθερμασμένος αέρας έχει μία συγκέντρωση οξυγόνου περίπου 21v%, ο οποίος ισούται με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Καθώς ο καύση προχωρεί στον περιστρεφόμενο κλίβανο, τα επίπεδα του οξυγόνου μειώνονται σε περίπου 3-5 vol. % μέχρι την έξοδο των αερίων. Η αζονική και ακτινική συγκέντρωση του οξυγόνου στη φλόγα εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες του καυσίμου και τη δυναμική του ρευστού.

Οι προθερμασμένες πρώτες ύλες εισάγονται στην εισαγωγή του περιστρεφόμενου κλιβάνου και ο χρόνος παραμονής τους μέχρι την έξοδο του διαρκεί περίπου 10-30 λεπτά (FLSmith, 2002; Strauss et al., 1987). Ο χρόνος αυτός επηρεάζεται από την κλίση του κλιβάνου, το μήκος και την ταχύτητα περιστροφής του (Niessen, 2002). Ο μέσος όρος παραμονής των αερίων στον περιστρεφόμενο κλίβανο τυπικά κυμαίνεται μεταξύ 5-10 δευτερόλεπτα και κυρίως εξαρτάται από το μέγεθος του κλιβάνου, το βαθμό πλήρωσης του, καθώς και κατανομή της θερμοκρασίας, λόγω του ότι η πυκνότητα του αερίου και η ταχύτητα του εξαρτώνται από την θερμοκρασία διαμέσου του κλιβάνου .

2.5.2 Προθερμαντήρας

Στις σύγχρονες μονάδες παραγωγής τσιμέντου, η προθέρμανση των πρώτων υλών πραγματοποιείται σε άμεση επαφή κατά αντιστροφή με τα αέρια των απαερίων. Στην προκειμένη περίπτωση το σύστημα μας αποτελείται από ένα σύστημα προθερμαντήρα (preheater) δυο σειρών (strings), 5 σταδίων. Το μίγμα των πρώτων υλών δηλ. της αλεσμένης φαρίνας τροφοδοτείται στο σύστημα μεταξύ του 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου των κυκλώνων, όπου λαμβάνει χώρα εναλλαγή θερμότητας με τα αέρια, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί ένας διαχωρισμός των αερίων από τα στερεά στο πρώτο στάδιο των κυκλώνων. Τα αέρια τα οποία διαφεύγουν από το 1^ο στάδιο των κυκλώνων καταλήγουν μέσω του φαρινόμυλου και του σακκουλοφίλτρου στην κεντρικό φουγάρο.

Τα στερεά σωματίδια μεταφέρονται στον αγωγό των αερίων μεταξύ 3^{ου} και 2^{ου} σταδίου των κυκλώνων όπου υπόκεινται την ίδια ανταλλαγή θερμότητας που ακολουθείται από διαχωρισμό του αερίου και στερεών. Λόγω της αιώρησης των σωματιδίων αντίθετα στην ροή των αερίων μεταξύ των δύο κυκλώνων επιτυγχάνεται αποδοτική θέρμανση της φαρίνας δηλαδή επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας.

Στον προθερμαντήρα, η συγκέντρωση του οξυγόνου παραμένει σχεδόν σταθερή. Επηρεάζεται ελαφρώς από την ίδια την κατανάλωση όπως για παράδειγμα οι αντιδράσεις μεταξύ σιδηροπυρίτη (FeS₂) στις

πρώτες ύλες και οξυγόνου, η μετατροπή CaCO_3 σε CaO , η κατανάλωση του οργανικού άνθρακα στις πρώτες ύλες ή από μικρές ποσότητες ατμοσφαιρικού αέρα που διαπερνούν μέσα στον προθερμαντήρα .

Σύμφωνα με τους Strauss et al. ο χρόνος παραμονής των στερεών σε ένα μόνο στάδιο προθερμαντήρα υπολογίστηκε περίπου στα 10 δευτερόλεπτα, ενώ ο χρόνος παραμονής του αερίου είναι περίπου 1-2 δευτερόλεπτα .

2.5.3 Σύστημα ασβεστοποίησης – Calciner System

Οι βασικοί ρόλοι του ασβεστοποιητή είναι:

1. Η μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου από CaCO_3 σε μονοξείδιο του ασβεστίου CaO (ασβεστοποίηση-calcination).
2. Η επάρκεια καύσης του καυσίμου.
3. Η μείωση των εκπομπών των αέριων ρύπων.

Για το σκοπό αυτό υπάρχουν οι ακόλουθες κατηγορίες των σύγχρονων συστημάτων ασβεστοποιητών (calciners):

1. Ασβεστοποιητής σε σειρά, in-line calciner (ILC)
2. Ξεχωριστή γραμμή ασβεστοποιητή, separate-line calciner (SLC)

Στην προκειμένη μεταπτυχιακή διατριβή η μελέτη έγινε για σύστημα με ασβεστοποιητή σε σειρά, in-line calciner (ILC).

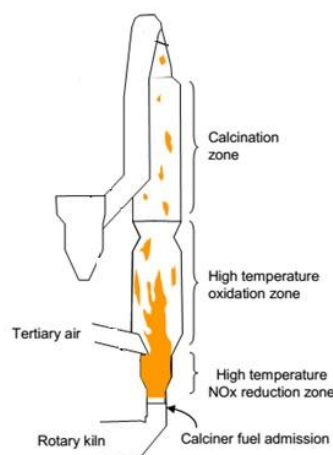
2.5.3.1 Ασβεστοποιητής σε σειρά, In-line calciner (ILC)

Το σχήμα 2.1 παρέχει μία επισκόπηση ενός τυπικού σύγχρονου συστήματος ασβεστοποιητή σε σειρά (ILC), τη θέση του σε σχέση με τους κυκλώνες του προθερμαντήρα, τον περιστρεφόμενο κλίβανο και το ψυγείο ψύξης του τελικού προϊόντος . Το ILC σύστημα χαρακτηρίζεται κυρίως από το γεγονός ότι τα αέρια που προέρχονται από τον περιστρεφόμενο κλίβανο οδηγούνται κατευθείαν διαμέσου του ασβεστοποιητή. Στο ILC σύστημα, ένα μέρος του προθερμασμένου αέρα που παράγεται κατά τη διάρκεια ψύξης του κλίνκερ, παρακάμπτεται από τον περιστρεφόμενο κλίβανο και οδηγείται απ'ευθείας στον ασβεστοποιητή, μειώνοντας, έτσι την ποσότητα ροής αερίου διαμέσου του περιστρεφόμενου

κλιβάνου και ως εκ τούτου μειώνεται το μέγεθος του περιστρεφόμενου κλιβάνου. Επιπλέον, επιτυγχάνεται η δημιουργία καλών συνθηκών για τη μείωση της παραγωγής μονοξειδίων του αζώτου NOx που παράγονται στον περιστρεφόμενο κλιβάνο, εκτενέστερη περιγραφή γίνεται πιο κάτω σε αυτό το κεφαλαίο.

Στα σύγχρονα συστήματα ασβεστοποιητή οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από ένα χαμηλότερο εύρος τιμών μεταξύ 800-900 °C μέχρι ένα ψηλότερο εύρος τιμών μεταξύ 1150-1200 °C . Η χαμηλότερη τιμή αντικατοπτρίζει την θερμοκρασία ισορροπίας διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου CaCO₃ ενώ η υψηλότερη τιμή της θερμοκρασίας καθορίζει την έναρξη του σχηματισμού τήγματος των πρώτων υλών, φαρίνας, το οποίο μπορεί να προκαλέσει αποφράξεις στον ασβεστοποιητή.

Στο κάτω μέρος του ασβεστοποιητή, η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι χαμηλή λόγω της εισαγωγής του καύσιμου. Ο τριτογενής αέρας εισάγεται στον ασβεστοποιητή σε πιο πάνω σημείο, ενώ η συγκέντρωση οξυγόνου στον ασβεστοποιητή στο σημείο αυτό και πιο πάνω, μειώνεται από 21 vol.% στο 3 vol.% στο κατώτερο σημείο του κυκλώνα. Η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το οξυγόνο που καταναλώνεται κατά τη καύση και τα αέρια διοξειδίου του άνθρακα CO₂ που παράγονται από την ασβεστοποίηση παράγουν υψηλότερη ροή αερίων και συνεπώς αραίωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Η κατανομή του οξυγόνου στον ασβεστοποιητή καθορίζεται κυρίως από τις ιδιότητες του καυσίμου και δυναμική των ρευστών.



Σχήμα 2.2: Διαφορετικές ζώνες σε ένα In line calciner

Στα σύγχρονα συστήματα ILC, ο μέσος χρόνος παραμονής του αερίου είναι της τάξης των 3-4 s. Ωστόσο, τα αιωρούμενα σωματίδια της φαρίνας μεγέθους περίπου 5-13μm αποδείχθηκε ότι έχουν

τετραπλάσιο χρόνο παραμονής απ' ότι του αερίου, παρά το γεγονός ότι αυτά τα μικρά σωματίδια έχουν ταχύτητα της τάξης των mm /s, η οποία είναι σημαντικά χαμηλότερη από την μέση ταχύτητα ανόδου του αερίου (~8m/s). Ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής των στερεών συμβάλει στην υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων, προκαλώντας έτσι το σχηματισμό συσσωματωμάτων με σημαντικά υψηλότερη ταχύτητα καθίζησης απ' ότι του αερίου, με αποτέλεσμα την πτώση τους από τον ασβεστοποιητή για αρκετό μήκος.

Τελικά, τα συσσωματώματα χωρίζονται σε μεμονωμένα σωματίδια που μεταφέρονται προς τα πάνω, ενώ σχηματίζουν νέα συσσωματώματα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Κατά συνέπεια, τα σωματίδια που δεσμεύονται από τα συσσωματώματα πρέπει να διανύσουν την ίδια απόσταση με αυτή που εισήρθαν στον ασβεστοποιητή περισσότερο από φορά, με τη διαδρομή τους δια μέσου του ασβεστοποιητή να παρεμποδίζεται (Hundebøl et al., 1987). Οι Giddings et al. (2000) προσομοίωσαν με υπολογιστική ρευστομηχανική το ILC συστήματος και διαπίστωσαν ότι η συγκέντρωση των σωματιδίων ήταν υψηλότερη κατά μήκος του εξωτερικού τοιχώματος του ασβεστοποιητή σε σχέση με το κέντρο. Ωστόσο, δεν συμπεριέλαβαν τις πολύ μικρές ροές, π.χ. την τάση των μικρών σωματιδίων για το σχηματισμό συσσωματωμάτων

2.6 Εκπομπές NO_x από την παραγωγή τσιμέντου

2.6.1 Σχηματισμός NO_x

Κατά την παραγωγή τσιμέντου, οι συνθήκες για το σχηματισμό των οξειδίων του αζώτου (NO_x), είναι ευνοϊκές λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά την παραγωγική διαδικασία. Όλες οι εκπομπές αέριων ρύπων στη τσιμεντοβιομηχανία, όπως για παράδειγμα τα NO_x, παράγονται κατά κύριο λόγο κατά τη διαδικασία έψησης και παραγωγής κλίνκερ στον περιστρεφόμενο κλίβανο. Το 90% ή και περισσότερο ακόμα ποσοστό εκπομπών NO_x είναι μονοξείδια του αζώτου NO, το υπόλοιπο ποσοστό είναι NO₂, ενώ η περιεκτικότητα του σε υποξείδιο του αζώτου N₂O είναι σχεδόν μηδαμινή (Haspel, 2002; Lanier and Hanson, 2000; Smart et al., 1998; Young and von Seebach, 1998).

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν και άλλες λειτουργίες κατά την παραγωγική διαδικασία οι οποίες απαιτούν θερμότητα, όπως για παράδειγμα κατά την ξήρανση και άλεση των πρώτων υλών ή καυσίμων,, στις οποίες χρησιμοποιείται η παραγόμενη θερμότητα από τα καυσαέρια του κλίβανου, η συμβολή τους στην παράγωγή NO_x θεωρείται αμελητέα.

Τα NO_x παράγονται κατά την διάρκεια όλων των ειδών καύσης και χωρίζονται σε 4 κατηγορίες σχηματισμού: το θερμικό σχηματισμό NO_x (thermal NO_x formation), το σχηματισμό NO_x κατά την καύση (fuel NO_x formation), τον άμεσο σχηματισμό NO_x (prompt NO_x formation) και τον σχηματισμό NO_x από τις πρώτες ύλες (feed NO_x formation). Τα thermal NO_x παράγονται από την οξείδωση του μοριακού αζώτου στον αέρα καύσης, ενώ τα fuel NO_x παράγονται από την οξείδωση των ενώσεων του αζώτου που υπάρχουν στο καύσιμο. Τα feed NO_x σχηματίζονται με παρόμοιο μηχανισμό όπως ο σχηματισμός fuel NO_x.

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εμπλέκονται στο στάδιο καύσης και στο σχηματισμό του κλίνκερ, ο σχηματισμός thermal NO_x καθίσταται ο κυρίαρχος μηχανισμός για την παραγωγή NO_x στη τσιμεντοβιομηχανία. Τα thermal NO_x αποτελούν 70% ή και περισσότερο της συνολικής παραγωγής NO_x του περιστρεφόμενου κλιβάνου.

Ο όρος NO_x συμπεριλαμβάνει τόσο το μονοξείδιο του αζώτου NO, όσο και το διοξείδιο του αζώτου NO₂, αν και το NO₂ κανονικά αντιστοιχεί σε λιγότερο από το 10% των εκπομπών NO_x στο κεντρικό φουγάρο των αερίων του κλιβάνου (kiln exhaust stack) (Nielsen, and Jepsen, 1990). Η συγκέντρωση και οι εκπομπές NO_x συνήθως είναι εκφρασμένες σε ισοδύναμη NO₂ μορφή.

Ο όρος NO_x συνήθως περιλαμβάνει το οξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), αλλά θα μπορούσε επίσης να περιλαμβάνει διάφορα άλλα οξείδια του αζώτου, όπως το οξείδιο του διαζώτου (N₂O), τετροξείδιο του διαζώτου (N₂O₄) και πεντοξείδιο του διαζώτου (N₂O₅). Κατά την καύση το NO υπερτερεί κατά πολύ, ενώ ακολουθεί το NO₂, και σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια αυτά είναι αμελητέας ποσότητας.

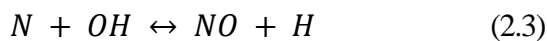
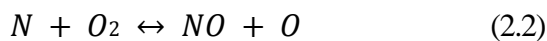
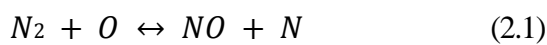
2.6.2 Thermal NO_x formation

Ο θερμικός σχηματισμός NO_x (thermal NO_x formation) περιγράφει τη διαδικασία κατά την οποία το άζωτο N₂, αντιδρά με το οξυγόνο O₂, στον αέρα καύσης και παράγει NO_x σε μια ομογενή αντίδραση οξυγόνου και αζώτου στην αέρια φάση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο σχηματισμός NO_x απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες και εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία. Επειδή η διαδικασία είναι μη γραμμική, τα λεγόμενα hot spots, δηλ. τοπικές περιοχές με υψηλότερη

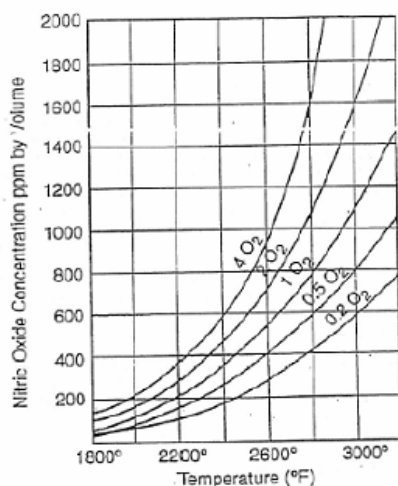
θερμοκρασία από τη μέση θερμοκρασία, έχουν μεγάλη επίδραση στην παραγόμενη ποσότητα NOx. Συνεπώς, αυτό καθιστά την μέγιστη θερμοκρασία πολύ σημαντική στη δημιουργία των NOx, όπως επίσης σημαντικός παράγοντας είναι και ο χρόνος παραμονής, ο οποίος περιγράφει το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το αέριο καύσης, έχει την πιο υψηλή θερμοκρασία. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία των NOx είναι η αναταραχή (turbulence) και η ποσότητα της περίσσειας οξυγόνου.

Η διαδικασία δημιουργίας NOx διέπεται κυρίως από τις ακόλουθες τρεις εξισώσεις, οι οποίες ονομάζονται μηχανισμός Zeldovich. Οι εξισώσεις παρατίθενται πιο κάτω (Zeldovich, 1946):



Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των NOx και NO₂ που σχηματίζονται εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία της αέριας φάσης, καθώς και η συγκέντρωση του O₂ και N₂ στην αέρια φάση.

Η περίσσεια αέρα που χρησιμοποιείται κατά την καύση των καυσίμων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το σχηματισμό του NO, λόγω του ότι καθορίζει την ποσότητα του οξυγόνου που είναι διαθέσιμο για την αντίδραση τους. Οι ζώνες καύσης του περιστρεφόμενου κλιβάνου έχουν συνήθως 5-10% περίσσεια αέρα, αν και υψηλότερα επίπεδα περίσσειας αέρα δεν είναι ασυνήθιστα. Υψηλότερα επίπεδα περίσσειας αέρα έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των NOx. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.3, μικρή αύξηση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασίες άνω των 1430 °C έχει σαν αποτέλεσμα μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης NO. Ο ισχυρός τριπλός δεσμός στο μόριο N₂ απαιτεί υψηλή θερμοκρασία για να σπάσει και συνεπώς η εξίσωση 2.1 καθορίζει το ρυθμό του θερμικού σχηματισμού NOx. Αυτού του είδους δημιουργία των NOx συνήθως κυριαρχεί σε θερμοκρασίες πάνω από 1100°C. Η μέγιστη θερμοκρασία δημιουργίας θερμικών NOx φτάνει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1630°C (Marcel Dekker, 2003; Kee et al., 2003)



Διάγραμμα 2.3: Συγκέντρωση NO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για διάφορα επίπεδα O₂.(Zeldovic, 1946)

Η καύση του καυσίμου στη ζώνη καύσης (combustion zone) του περιστρεφόμενου κλιβάνου είναι η κύρια πηγή των thermal NO_x, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που φτάνουν πολύ πιο πάνω από τους 1400°C. Σε σύγκριση, η θερμοκρασία καύσης στο calciner ή στον περιστρεφόμενο κλιβάνο είναι πολύ πιο κάτω από 1200 °C, καταστέλλοντας έτσι την παραγωγή thermal NO_x. Κυρίως fuel και feed NO_x δημιουργούνται στο preheater και στο calciner.

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την δημιουργία thermal NO_x είναι η θερμοκρασία καύσης, ο χρόνος παραμονής της αέριας φάσης και διαθέσιμη συγκέντρωση οξυγόνου στη ζώνη καύσης υψηλής θερμοκρασίας του κλιβάνου. Μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγαλύτερες ποσότητες οξυγόνου στη ζώνη καύσης αυξάνουν τα NO_x. Όταν σχηματιστούν τα NO_x, η αποσύνθεσή τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αν και ευνοείται θερμοδυναμικά είναι κινητικά περιορισμένη (U.S. Environmental Protection Agency, 2000).

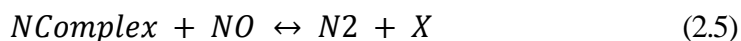
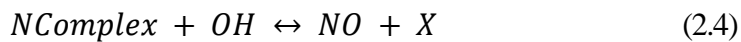
Το άζωτο στον αέρα καύσης οξειδώνεται σε thermal NO_x σε μία θερμοκρασία φλόγας 1870°C στον περιστρεφόμενο κλιβάνο, η οποία θερμαίνει τη φαρίνα στους 1480°C. Σε αντίθεση, η θερμοκρασία καύσης του καυσίμου στο calciner ή στο kiln riser duct είναι αρκετά πιο κάτω 1200°C, καταστέλλοντας το σχηματισμό των thermal NO_x. (Shreve and Brink, 1977). Έτσι, τα thermal NO_x επικρατούν στη δημιουργία NO_x στην ζώνη καύσης του περιστρεφόμενου κλιβάνου και λιγότερο στη δημιουργία NO_x στο calciner ή σε άλλο σημείο της διεργασίας. Ενώ, τα fuel και feed NO_x σχηματίζονται κυρίως στη δευτερογενή ζώνη έψησης του preheater και calciner του κλιβάνου.

Κάθε κλίβανος έχει ένα διαφορετικό προφίλ της θερμοκρασίας, λόγω της μοναδικότητας της χημικής σύνθεση των πρώτων υλών και συγκεκριμένων επιθυμητών ιδιοτήτων του κλίνκερ. Οι διαφορετικές πρώτες ύλες απαιτούν και διαφορετικές θερμοκρασίες φλόγας. Για παράδειγμα, εάν οι πρώτες ύλες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια απ' ότι θέλουμε στο τελικό προϊόν, χρειάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες φλόγας για την απομάκρυνση περίσσεια των αλκαλίων. Η απαίτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την κατανάλωση καυσίμου ανά τόνο προϊόντος καθώς επίσης και τη δημιουργία NOx.

2.6.3 Fuel NOx formation

Κατά την καύση του καυσίμου, το χημικά δεσμευμένο άζωτο το οποίο αποτελεί τμήμα του μορίου καυσίμου ελευθερώνεται και αντιδρά με οξυγόνο του αέρα καύσης και σχηματίζει NOx (Webster and Drennen, 2006).

Ο μηχανισμός για τη διαδικασία σχηματισμού NOx καυσίμου δεν είναι πλήρως κατανοητός, αλλά μοντελοποιείται από τις ακόλουθες δύο εξισώσεις:



όπου το X συμβολίζει άλλα προϊόντα, όπου ο μηχανισμός ο οποίος δεν είναι πλήρως κατανοητός (Marcel Dekker, 2003; Kee et al., 2003). Η ποσότητα του σχηματισμού fuel NOx είναι δύσκολο να προσδιοριστεί χωριστά από των thermal NOx λόγω του ότι οι μετρήσεις δείχνουν το συνολικό σχηματισμό των NOx. Γενικά, υποθέεται ότι τα thermal NOx είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός (Hilovsky, 1977)

Τα αέρια καύσιμα έχουν σχετικά χαμηλή ποσότητα του δεσμευμένου αζώτου και επομένως παράγουν χαμηλές ποσότητες NOx κατά τη καύση τους. Το κάρβουνο, το οποίο χρησιμοποιείται ως κύριο καύσιμο, καθώς και το πετρέλαιο, έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άζωτο, έτσι ώστε ο σχηματισμός NOx κατά την καύση τους να είναι μεγαλύτερος σε σύγκριση με αέρια καύσιμα. Τα RDF τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενέστερα τα τελευταία χρόνια στη τσιμεντοβιομηχανία έχουν σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άζωτο.

Τα fuel NO_x αναπτύσσονται στο calciner, στην περιοχή καύσης με χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και στην περιοχή καύσης στον περιστρεφόμενο κλίβανο (Florida Department of Environmental Resources, 2007). Περίπου το 60% του αζώτου του καυσίμου μετατρέπεται σε NO_x και εξαρτάται από την διαθεσιμότητα του οξυγόνου στη φλόγα και το προφίλ της (Natural Resources of Central Florida, 2005).

Στον περιστρεφόμενο κλίβανο με σύστημα calciner, η καύση σε ποσοστό 50-60% του συνολικού καυσίμου γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γύρω στους 1200°C. Αυτό οδηγεί σε σημαντικά χαμηλότερη παραγωγή thermal NO_x, σε τέτοιου τύπου περιστρεφόμενο κλίβανο από σε άλλους τύπους κλιβάνου (Tokheim, 1999). Ενώ, περίπου 15-30% των fuel NO_x μετατρέπεται σε NO_x στο calciner σε απουσία του τριτογενούς αέρα, ενώ σε συστήματα με τριτογενή αέρα έχουμε μετατροπή 30-75%. (U.S. Environmental Protection Agency, 2007)

2.6.4 Feed NO_x formation

Παρόμοια με το κάρβουνο, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου μπορεί να περιέχουν μια σημαντική ποσότητα αζώτου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο ασβεστόλιθος αποτελεί και την κυρίως πρώτη ύλη, μαζί με το υπόλοιπο ακατέργαστο μίγμα που αποτελείται από άργιλο, σχιστόλιθο, ψαμμίτη, άμμο και μεταλλεύματα σιδήρου. Η ιπτάμενη τέφρα από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας από καύση του κάρβουνου, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη και μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες αζωτούχες ενώσεις, δεδομένου ότι συνήθως προέρχεται από κάρβουνο. Οι περισσότερες από αυτές τις πρώτες ύλες είναι ιζηματογενή μέταλλα και μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες χημικά δεσμευμένου αζώτου, πιθανών βιολογικής προέλευσης. Οι πρώτες ύλες μπορεί να περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε άζωτο, που κυμαίνονται από περίπου 20 ppm έως 1000 ppm N (Gartner, et al.,1983).

Οι πιο ψηλές τιμές, άνω των 100 ppm συνδέονται εν γένει με μεταλλικά στοιχεία τα οποία είναι αισθητά σε περιεκτικότητα κηροζίνης. Τα 100 ppm N των πρώτων υλών αντιστοιχούν σε 1lb NO_x/tclinker, αν όλα έχουν μετατραπεί. Οι εκπομπές NO_x λόγω των πρώτων υλών μπορεί να αποτελεί μείζονα πηγή NO_x στον περιστρεφόμενο κλίβανο. Παρ' όλα αυτά, είναι λιγότερο σημαντική από ότι η παραγωγή thermal NO_x και fuel NO_x.

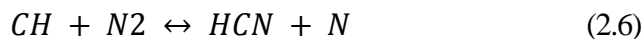
Στην ίδια μελέτη των Gartner, et al. (1983) βρέθηκε ότι η μετατροπή του αζώτου τροφοδοσίας σε NO_x παρουσιάζεται κυρίως σε θερμοκρασίες 300-800°C και εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης της τροφοδοσίας τους. Ταχείς ρυθμοί θέρμανσης (~ 1000 °C flash heating) των μινεμάτων αυτών, βρέθηκε ότι έχουν ένα πολύ χαμηλές αποδόσεις μετατροπής, ενώ πιο αργά ποσοστά θέρμανσης, περίπου 60 °C/min, δίνουν αρκετά υψηλή μετατροπή 50% περίπου του δεσμευμένου αζώτου στα NO_x. Τα αυτά αποτελέσματα εξηγούνται με την παραδοχή ότι το οργανικό άζωτο πρέπει να εξατμίζονται από το δείγμα πριν από την οξειδωση, εάν επιτυγχάνεται η υψηλή απόδοση μετατροπής NO_x. Εάν τα ποσοστά θέρμανσης είναι ταχεία, η πυρόλυση αυτών των πτητικών ενώσεων μπορεί να συμβεί επί τόπου in situ, και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μετατροπή του δεσμευμένου αζώτου άμεσα με N₂ πριν να έρθει σε επαφή με το αέριο οξυγόνο, έτσι η μείωση του κλάσματος μετατρέπεται σε NO_x. Μια τέτοια υπόθεση είναι σύμφωνη και με την παρατήρηση ότι την καύση του κάρβουνου, το μη πτητικό (involatile) ή "char" άζωτο μετατρέπεται λιγότερο αποδοτικά σε NO_x από ότι το πτητικό άζωτο (Payne et al., 1981).

2.6.5 Prompt NO_x formation

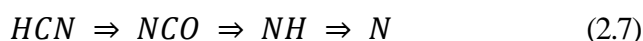
Ο σχηματισμός prompt NO_x είναι η διαδικασία κατά την οποία οι ελεύθερες ρίζες από το καύσιμο αντιδρούν με το διαθέσιμο N₂ στον αέρα καύσης.

Οι ρίζες υδρογονανθράκων (radical hydrocarbon), οι οποίες παράγονται από την περίσσεια καυσίμου, αντιδρούν ταχέως με το άζωτο, σχηματίζοντας μεταβατικές ουσίες (transition substances). Στη συνέχεια οι μεταβατικές ουσίες αντιδρούν με το οξυγόνο στον αέρα καύσης και οξειδώνονται σε NO_x.

Η εξίσωση που ακολουθεί είναι η πιο σημαντική και το πρώτο βήμα κατά το σχηματισμό Prompt NO_x είναι



όπου το υδροκυάνιο HCN, είναι η μεταβατική ουσία (transition substance) που μετατρέπεται σε άτομο του αζώτου μέσω μιας αλληλουχίας σταδίων.



Σε υψηλότερη θερμοκρασία, έχουμε την αντίδραση:



η οποία συμβάλλει επίσης στο σπάσιμο του δεσμού N_2 . Τα άτομα αζώτου από αυτές τις αντιδράσεις οξειδώνονται σε NO. Η διαδικασία συνήθως παρατηρείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες στην αρχή της διαδικασίας καύσης και παίζουν σημαντικό ρόλο μόνο όταν η καύση είναι πολύ πλούσια σε καύσιμο. (Marcel Dekker, 2003; Kee et al., 2003)

2.7 Χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην παραγωγή τσιμέντου

2.7.1 Εισαγωγή

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στη τσιμεντοβιομηχανία έχει πλέον καταστεί απαραίτητη, τόσο για την μείωση της χρήσης ορυκτών καυσίμων, όσο και για την μείωση των εκπομπών των αέριων ρύπων. Η θερμική ενέργεια που καταναλώνεται υπολογίζεται ότι είναι περίπου 20-25% των ενεργειακών αναγκών της παραγωγής (Singhi et al., 2010). Κατά τη διαδικασία παραγωγής η θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως κατά την διαδικασία ένησης των πρώτων υλών, ενώ η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως κατά τη διαδικασία άλεσης του τσιμέντου (Madlool et al., 2011).

Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία έχει χρόνο ζωής περισσότερο από 30 χρόνια και με την ενεργειακή αντικατάσταση στον ασβεστοποιητή να έχει επιτευχθεί μέχρι 100% σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (Schneider et al., 2011). Η τροφοδοσία των εναλλακτικών καυσίμων στον κυρίως καυστήρα του περιστρεφόμενου κλιβάνου όμως είναι ακόμα σε εξέλιξη, αν και υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες έχει επιτευχθεί έως και 100% αντικατάσταση (Cemex News, 2011). Κάθε περίπτωση χρήσης εναλλακτικών καυσίμων όμως απαιτεί προσαρμογή από την τσιμεντοβιομηχανία, αφού τίθενται διάφορα ζητήματα όσον αφορά το περιβάλλον, την κοινωνία και την ποιότητα του προϊόντος.

Γενικότερα, οι βιομηχανίες τσιμέντου επιλέγουν κατά κύριο λόγο τα εναλλακτικά καύσιμα βάση της τιμής τους και της διαθεσιμότητας τους, χωρίς όμως τα κριτήρια αυτά να είναι επαρκή για την επιλογή τους. Βασικά κριτήρια για την επιλογή των εναλλακτικών καυσίμων θα πρέπει να είναι η ενεργειακή απόδοση, η περιεκτικότητά τους σε υγρασία και η χημική τους σύσταση σε πτητικές ουσίες. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο κατά την επιλογή τους θα πρέπει να είναι και η μορφή των εναλλακτικών καυσίμων

δηλαδή εάν είναι υγρά, στερεά, ημί-στερεά, σε μορφή σκόνης ή μεγάλα κομμάτια. Τα διαφορετικά είδη εναλλακτικών καυσίμων προϋποθέτουν ευέλικτη τροφοδοσία, στην οποία τα καύσιμα θα μπορούν να τροφοδοτηθούν είτε απευθείας στην ζώνη έψησης του περιστρεφόμενου κλιβάνου, είτε στον προθερμαντήρα (Kääntee et al., 2004).

2.7.2 Είδη εναλλακτικών καυσίμων

Τα εναλλακτικά καύσιμα καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα των καυσίμων που μπορούν να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα, τα οποία χρησιμοποιούνται σαν καύσιμη υλη στη βιομηχανία τσιμέντου. Συνήθως τα εναλλακτικά καύσιμα διαφοροποιούνται ανάλογα με την προέλευση, για παράδειγμα, τα εναλλακτικά καύσιμα που προέρχονται από βιομάζα ή καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuels).

Ένας ορισμός που δόθηκε από τους Nielsen et al. (2011) είναι ότι ως εναλλακτικά καύσιμα ορίζονται όλα τα μη ορυκτά καύσιμα και παραπροϊόντα από άλλες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένου των καυσίμων που προέρχονται από ελαστικά οχημάτων στο τέλος του χρόνου ζωής τους (Tire Derived Fuels, TDF), των υπολειμμάτων βιομάζας, καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS), καθώς και άλλα διαφορετικά εμπορικά απόβλητα.

Παγκοσμίως η χρήση εναλλακτικών καυσίμων για την παραγωγή τσιμέντου το 2010 ανήλθε περίπου στο 12,5% της θερμικής ενέργειας, εκ των οποίων το 77% προήρθε από καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF) και 23% από υπολείμματα βιομάζας. Στον πίνακα 2.3 παρατίθενται οι πιο κοινοί τύποι εναλλακτικών καυσίμων παγκοσμίως. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, το υψηλότερο ποσοστό αντικατάστασης ορυκτών καυσίμων με εναλλακτικά καύσιμα έχει η Γερμανία, σε ποσοστό 61,6% για το 2010 (World Business Council for Sustainable Development, 2010). Σήμερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 32% της κατανάλωσης σε ενέργεια στη τσιμεντοβιομηχανία προέρχεται από εναλλακτικά καύσιμα, εκ των οποίων το 8.7% έχει σαν βάση τη βιομάζα όπως για παράδειγμα μίγμα κρεαταλεύρων/οστεάλευρων, ξύλο, ξηρή λυματολάσπη και το 25.6% προέρχεται από άλλα είδη αποβλήτων όπως λάστιχα, λάδια και διαλυτές. Στόχος είναι μέχρι το 2050 η ενεργειακή αντικατάσταση στη τσιμεντοβιομηχανία με εναλλακτικά καύσιμα να φτάσει μέχρι το 60%, με στόχο τη μείωση 27% των εκπομπών CO₂ (CEMBUREAU, 2011)

Πίνακας 2.3 Χρήση εναλλακτικών καυσίμων ανά το παγκόσμιο και για τη Γερμανία για το έτος 2010 (World Business Council for Sustainable Development, 2010)

Είδος καύσιμου	Ποσοστό επί τοις εκατό % της παγκόσμιας κατανάλωσης εναλλακτικών καυσίμων	
	Ανά το παγκόσμιο	Γερμανία
Χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια και άλλα ορυκτά απόβλητα	18.7	7.22
Ελαστικά	17.8	13.4
Πλαστικά	15.5	28.2
Μικτά βιομηχανικά απόβλητα	14.9	36.0
Γεωργικά απόβλητα και άλλα είδη βιομάζας	11.7	0.03
Διαλύτες	7.15	4.60
Κρέας των ζώων και οστεάλευρα	5.95	6.62
Ξύλο και μη εμποτισμένα πριονίδια	3.02	0.20
Εμποτισμένα πριονίδια	2.85	0.81
Αποξηραμένα λυματολάσπη	2.05	1.79
Χαρτί, χαρτόνι	0.32	0.97

Υπάρχουν μεγάλες περιφερειακές και διαχρονικές διακυμάνσεις οι οποίες καθορίζονται ανάλογα με τη διαθεσιμότητα, την υποδομή και ανάπτυξη των εναλλακτικών καυσίμων καθώς και τη νομοθεσία κάθε περιοχής όσον αφορά την υγειονομική ταφή και αποτέφρωση των αποβλήτων.

2.7.3 Καύσιμα που προέρχονται από ελαστικά οχήματα στο τέλος του χρόνου ζωής τους (Tire Derived Fuels, TDF)

Τα άχρηστα ελαστικά οχήματα χρησιμοποιούνται σαν συμπληρωματική πηγή ενέργειας στην Ιαπωνία, Ευρώπη και ΗΠΑ από το 1970 (Gray, 1996) και συνεχίζουν με ταχεία ανάπτυξη στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες, όπου τα άχρηστα ελαστικά θεωρούνται περιβαλλοντική μόλυνση. Περίπου 290 εκατομμύρια ελαστικά απορρίφθηκαν στις ΗΠΑ το 2003, εκ των οποίων σχεδόν το 45% χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα προερχόμενα από ελαστικά οχημάτων στο τέλος του χρόνου ζωής τους (Tire Derived Fuels, TDF). Περίπου 58% των TDF χρησιμοποιήθηκε στην τσιμεντοβιομηχανία (Rubber Manufacturers Association, 2003). Στην Ευρωπαϊκή Ένωση πάνω από 2,5 εκατομμύρια τόνοι ελαστικών που θα παράγονται ετησίως και εκ των οποίων σχεδόν το 40% απορρίπτονται ανεπεξέργαστα (Diez et al., 2004).

Τα καύσιμα που προέρχονται από τα ελαστικά των οχημάτων είναι μια από τις πιο υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις στα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σαν καύσιμη ύλη στη βιομηχανία

τσιμέντου. Οι υψηλές θερμοκρασίες κατά την παραγωγή τσιμέντου εξασφαλίζουν την πλήρη καύση τους. Επιπλέον, τα ελαστικά είναι ένα από τα πιο ισχυρά εναλλακτικά καύσιμα λόγω της υψηλής τους θερμιδικής αξίας 35.6 MJ/kg (Kääntee et al., 2002), του χαμηλού βαθμού διαφοροποίησης του υλικού, και λόγω των χαμηλών επιπέδων υγρασίας, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.4.

Ωστόσο, η χρήση των καυσίμων που προέρχονται από ελαστικά αυτοκινήτων έχει κάποιους περιορισμούς όταν η τροφοδοσία τους γίνεται απευθείας στον περιστρεφόμενο κλίβανο, λόγω της μεγάλης ποσότητας τους σε ψευδάργυρο, ο οποίος παραμένει στην τέφρα, με αποτέλεσμα να τροποποιείται δραματικά η σύνθεση του τσιμέντου. Προς αποφυγή αυτού, το ποσοστό αντικατάστασης πρέπει να είναι κάτω από 30% της συνολικής κατανάλωσης σε καύσιμο, αφού σε υψηλότερες περιεκτικότητες είναι δυνατόν να μεταβάλλουν αρνητικά τη χημεία της διαδικασίας σκλήρυνσης του τσιμέντου, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων ψευδαργύρου που περιέχονται (California Integrated Waste Management Board Publications, 1996).

Πίνακας 2.4: Σύσταση διαφόρων καυσίμων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου. (Kääntee et al., 2004; Lopes et al., 2009)

Dry, in wt% (unless otherwise indicated)	Bitumi-nous coal	Petcoke	Meat and Bone Meal MBM	Sewage sludge SS	Car tyre scrap (average)	Car tyre rubber	Agriculture biomass (average)
LHV (MJ/kg)	27.4	33.7	16.2	15.8	35.5	35.6	17.97
HHV (MJ/kg)	28.4					37.3	
C-fix	53.0	89.5	7.20	5.00	30.6	31.1	16.3
Ash	11.1	0.50	28.3	17.9	6.35	2.20	4.2
Volatiles	35.9	10.0	64.5	85.0	69.4	66.6	79.47
H ₂ O	3.0	1.50	8.09	5.20	0.66	0.73	7.6
C	70.6	89.5	42.1	40.5	79.6	87.0	48.73
H	4.3	3.08	5.83	7.0	7.0	7.82	5.9
N	1.2	1.71	7.52	0.84	0.43	0.33	0.6
S	1.3	4.00	0.38	0.12	1.54	0.80	0.08
O	11.8	1.11	15.3	25.2	5.0	1.81	
Cl	0.07		0.20	1.0	0.063		0.2
Ash analysis							
P ₂ O ₅	0.016		41.2		0.015		5.09
Na ₂ O	0.05		1.47		0.04	0.9	1.21
K ₂ O	0.12		0.28		0.038	1.1	38.55
CaO	0.18		18.4	1.83	0.53	8.7	19.74
Fe ₂ O ₃	0.31		0.14		0.36	1.7	1.27
Al ₂ O ₃	1.07		0.02		0.11	16.6	1.59
SiO ₂	2.0		0.45		0.94	27.8	26.81
Heavy metal							
MgO	0.08			0.32		1.2	5.76
NiO		0.0432			0.018	0.0065	
Hg (mg/kg)		0.05			< 0.1		
PbO		0.00053			0.004	0.0373	
ZnO		0.00103			1.48	56.6	
MnO						0.021	
V ₂ O ₅		0.0906				0.0043	
As (mg/kg)		0.7					
Cr ₂ O ₃				0.0013	0.034	0.0008	
Cd (mg/kg)		0.46			8		
CoO		0.0001				0.495	

Σε μια άλλη μελέτη των Carrasco et al. (2002) σε ένα καναδικό εργοστάσιο τσιμέντου το οποίο χρησιμοποιεί κυρίως κάρβουνο (coal), καθώς και συνδυασμό του κάρβουνου και TDF, διαπίστωσαν μείωση των εκπομπών NO_x, αλλά αύξηση του SO₂ και των αιωρούμενων σωματιδίων. Ωστόσο, στην μελέτη δεν αναφέρεται το ποσοστό των TDF που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα και ως αιτία αύξησης των εκπομπών αναφέρεται ότι ευθύνεται ο βαθμός απόδοσης της καύσης. Οι Schrama et al. (1995) και Lemarch σε μελέτη τους αναφέρουν ότι οι εκπομπές NO_x μειώνονται όταν γίνεται χρήση ολόκληρων των ελαστικών σαν καύσιμα. Αναφορά της εταιρείας Lafarge (2003) περιείχε μια μελέτη περίπτωσης για τη χρήση TDF σε ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην Ατλάντα, όπου χρησιμοποιείται 20% TDF και με αποτέλεσμα μείωσης των εκπομπών NO_x κατά 4,6%. Τέλος, δύο εκθέσεις του Portland Cement Association (2008, 2009) αναφέρουν ότι οι εκπομπές NO_x, SO₂ καθώς και οι εκπομπές σωματιδίων ήταν λιγότερες κατά τη χρήση TDF.

Όσον αφορά τις εκπομπές σε διοξίνες, μέταλλα και φουράνια, μελέτη των Conesa et al. (2008) έδειξε ότι σε μακροχρόνιες δοκιμές που διεξήχθησαν σε ένα πραγματικό εργοστάσιο, οι εκπομπές διοξινών και φουρανίων αυξάνονται. Αντίθετα, η μελέτη Carrasco et al. (2002), στην οποία έγινε ήδη αναφορά, διαπιστώθηκε ότι η χρήση TDF μείωσε το ποσό εκπομπών των διοξινών και των φουρανίων. Επιπλέον, στη μελέτη τους οι Carrasco et al. (2002) διαπίστωσαν ότι, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, κατά την καύση των μεταχειρισμένων ελαστικών σε κλιβάνους τσιμέντου αυξήθηκαν οι εκπομπές HCl. Παρόμοια ευρήματα έδειξε και η μελέτη των Prisciandaro et al. (2003), ότι οι εκπομπές διοξινών και φουρανίων ήταν παρόμοια (και πολύ κάτω από το όριο) κατά την τροφοδοσία με 100% petcoke και με μίγμα 80% petcoke και 20% TDF.

Υπάρχει ευρεία αποδοχή στη διαθέσιμη βιβλιογραφία ότι η χρήση TDF σαν καύσιμη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου, μειώνει την ανάγκη για πρόσθετες νέες πρώτες ύλες, για παράδειγμα τα ελαστικά περιέχουν σίδηρο ο οποίος μπορεί να ανακτηθεί και να μειώσει την ανάγκη εξόρυξης σιδήρου ή άλλων πηγών σιδήρου (UK Environment Agency, 2008; International Energy Agency, 2009; Portland Cement Association, 2008; U.S. Environmental Protection Agency, 2008).

Η ίδια ευρεία αποδοχή υπάρχει και σε σχέση με τη μείωση των εκπομπών στον αέρα σε σύγκριση με την καύση ορυκτών καυσίμων (UK Environment Agency, 2008; Portland Cement Association, 2008; Portland Cement Association, 2009; Lafarge, 2003; Lafarge, 2008).

Η χρήση των άχρηστων ελαστικών σε κλιβάνους τσιμέντου είναι μια περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η αντιαισθητική και ανεξέλεγκτη καύση (Portland Cement Association, 2008) και μειώνεται η ζήτηση για υγειονομική ταφή των ελαστικών (Portland Cement Association, 2009; Heidelberg, 2007b; Lafarge, 2008; Lafarge, 2003; U.S. Environmental Protection Agency, 2008) και υπάρχει μείωση στην παρουσία κουνουπιών η οποία αποτελεί εστία ασθενειών και μόλυνσης (Lafarge, 2008),

Από οικονομικής άποψης, λόγω του ότι τα TDF έχουν υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το κάρβουνο (UK Environment Agency, 2005c; International Energy Agency, 2008; Portland Cement Association, 2008; Portland Cement Alternative Energy Sources in Cement Manufacturing Association, 2009; U.S. Environmental Protection Agency, 2008), η χρήση τους ως καύσιμη υλη τα καθιστά πιο ανταγωνιστικά λόγω της μείωσης του κόστους στη χρήση κάρβουνου στον περιστρεφόμενο κλίβανο (Lafarge, 2003). Το κόστος των καυσίμων που προέρχονται από τα ελαστικά αυτοκινήτων στο τέλος του χρόνου ζωής τους είναι σημαντικά χαμηλότερο από το κόστος του φυσικού αερίου και ακόμη μικρότερο από το κόστος του κάρβουνου.

2.7.4 Ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS)

Κατά την επεξεργασία λυμάτων παράγεται μεγάλη ποσότητα ξηρής λυματολάσπης, η οποία προέρχεται από οικιστικές, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Werther and Ogada, 1997). Οι πιο κοινοί τρόποι διάθεσης της ξηρής λυματολάσπης είναι η υγειονομική ταφή και η γεωργική χρήση ως οργανικό λίπασμα και εδαφοβελτιωτικό, οι οποίες μέθοδοι δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον (Chinyama, 2011). Το αυξανόμενο όμως κόστος της γης για υγειονομική ταφή σε συνδυασμό με την αύξηση των αυστηρών περιβαλλοντικών προτύπων καθιστούν την υγειονομική ταφή λιγότερο ελκυστική επιλογή. Ενώ, η χρησιμοποίηση της ξηρής λυματολάσπης στη γεωργία παρόλο που μπορεί να βελτιώσει τις συνθήκες του εδάφους λόγω του ότι είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά (European Environmental Agency, 1997; U.S. Environmental Protection Agency, 1999a) και η άμεση εναπόθεση της σαν λίπασμα απαγορεύεται ή είναι περιορισμένη. Επιπλέον, η ανεξέλεγκτη προσθήκη της στη γεωργική γη μπορεί να αυξήσει η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε γεωργικές εκτάσεις.

Οι παράγοντες αυτοί κάνουν τη θερμική αξιοποίηση της ξηρής λυματολάσπης το ελκυστικό μέσο διαχείρισης της. Η καύση της ξηρής λυματολάσπης σε κλιβάνους τσιμέντου ή σε αποτεφρωτήρες για ανάκτηση ενέργειας βοηθά στη μείωση της ζήτησης για ορυκτά καύσιμα λόγω της ενεργειακής της αξίας (European Environmental Agency, 1997). Η ξηρή λυματολάσπη λόγω της υψηλής θερμογόνου

δύναμης και των ανόργανων χημικών ουσιών που περιέχει την καθιστούν ένα υψηλής ποιότητας εναλλακτικό καύσιμο (Zabaniotou et al., 2008 ; Valderrama et al., 2013).

Οι Houillon και Jolliet (2005) σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η αποτέφρωση της ξηρής λυματολάσπης και η χρήση της σαν μη κομποστοποιημένο λίπασμα έχουν το μικρότερο ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας μη-ανανεώσιμων πηγών. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι, όσον αφορά το φαινόμενο υπερθέρμανσης του πλανήτη, η υγειονομική ταφή αναδεικνύεται ως η χειρότερη μέθοδος διάθεσης, ενώ η ανάκτηση ενέργειας στη τσιμεντοβιομηχανία θεωρείται η καλύτερη.

Ένα σοβαρό θέμα που τίθεται για τη διαχείριση της ξηρής λυματολάσπης είναι η περιεκτικότητα της σε βαρέα μέταλλα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να απελευθερώνονται τόσο κατά τη χρήση τους στη γεωργία, εάν η ξηρή λυματολάσπη δεν κομποστοποιηθεί, όσο και κατά την καύση τους για ανάκτηση ενέργειας σε κλιβάνους τσιμέντου άλλα και κατά την αποτέφρωση (Fytilli and Zabaniotou, 2008). Σε ορισμένες περιπτώσεις και κυρίως κατά την καύση τους για ανάκτηση ενέργειας (European Environmental Agency, 1997) και κατά την αποτέφρωση (U.S. Environmental Protection Agency, 1999a), τα βαρέα μέταλλα μπορεί να δεσμευτούν στο κλίνκερ ή στην τέφρα.

Στην αεριοποίηση της ξηρής λυματολάσπης (Fytilli and Zabaniotou, 2008), τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στο τελικό υπόλειμμα, δημιουργώντας δυσκολία στην διάθεση του. Ενώ, τα κατάλοιπα από την καύση της ξηρής λυματολάσπης στον κλιβάνου τσιμέντου δεσμεύονται στο κλίνκερ και συνεπώς δεν δημιουργείται κανένα ζήτημα διάθεσης (Murray et al., 2008).

Μια μελέτη από την U.S. Environmental Agency το 2008 έδειξε ότι οι εκπομπές NO_x μειώνονται κατά τη χρήση της ξηρής λυματολάσπης σαν καύσιμη υλη στη τσιμεντοβιομηχανία σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, ενώ Cartmell et al. 2006 ανέφεραν ότι υπήρξε μια αύξηση στις εκπομπές SO₂.

Η περιεκτικότητα της ξηρής λυματολάσπης σε υδραργύρου (Hg) είναι υψηλή και προέρχεται από τη διαδικασία καθαρισμού του εργοστασίου επεξεργασίας λυμάτων και από την πηγή (Ariyaratne, 2009), για το λόγο όταν πρόκειται για χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία η προτεινόμενη μέγιστη περιεκτικότητα σε υδράργυρο είναι 0,5 mg / kg (Zabaniotou et al., 2008). Οι Conesa et al. (2005) επιβεβαίωσαν ότι δεν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ του βαθμού χρήσης της ξηρής λυματολάσπης και των εκπομπών σε βαρέα μέταλλα. Οι Cartmell et al. (2008) ανέφεραν νωρίτερα ότι η ξηρή λυματολάσπη προκαλεί αύξηση των εκπομπών βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Για την διαπίστωση της αξιοπιστίας των ευρημάτων αυτών χρειάζεται περισσότερη έρευνα.

2.7.5 Τα κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Animal and Bone Meal, MBM)

Τα κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM) είναι ένα παραπροϊόν το οποίο παράγεται σε μονάδες επεξεργασίας εντόσθιων και οστών των ζώων τα οποία συνθλίβονται και επεξεργάζονται. Το λίπος εξάγεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας και το υπολειπόμενο υλικό στη συνέχεια ξηραίνεται και συνθλίβονται. Η χρησιμοποίηση του σαν ζωοτροφή σε βοοειδή, πρόβατα ή άλλα ζώα απαγορεύτηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση το 1994, ενώ η διάθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής απαγορεύεται, για το λόγο ότι κατά την επεξεργασία τους δεν καταστρέφονται οι παθογόνοι οργανισμοί της σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας των βοοειδών (Gulyurtlu et al., 2005). Η αλλαγή αυτή στη νομοθεσία αύξησε το ενδιαφέρον για τη χρήση των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων σαν καύσιμη ύλη, εξασφαλίζοντας έτσι ότι οποιεσδήποτε μικροοργανισμός καταστρέφεται ολοσχερώς, ενώ η παραγόμενη ενέργεια από την καύση του αξιοποιείται.

Η αποτέφρωση των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων στην βιομηχανία τσιμέντου θεωρείται η πλέον κοινή μέθοδος καταστροφής τους (Deydier et al., 2005; Conesa et al., 2005). Σε σύγκριση με το κάρβουνο, τα κρεατάλευρα/οστεάλευρα έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα και χλώριο σε μορφή κοινού αλατιού (NaCl) (Conesa et al., 2005).

Η περιεκτικότητα τους σε θείο είναι ελαφρώς μικρότερη από ότι του κάρβουνου. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη τη θερμογόνο δύναμη, η περιεκτικότητα σε θείο των κρεαταλεύρων/οστεαλεύρων είναι περίπου ίδια με του κάρβουνου. Τα κρεατάλευρα/οστεάλευρα έχουν θερμογόνο δύναμη περίπου 14-17 (MJ/kg), η οποία αντιστοιχεί στη μισή θερμογόνο δύναμη του κάρβουνου (Deydier et al., 2005; Gulyurtlu et al., 2005). Η υψηλή περιεκτικότητα τους σε ασβέστιο θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν πλεονέκτημα αφού μπορεί να ενεργήσει για να διατηρήσει το μεγαλύτερο μέρος της διοξειδίου του θείου κατά τη διάρκεια της καύσης του, μειώνοντας περαιτέρω την πιθανότητα αύξησης των εκπομπών του.

Με τη χρήση λοιπόν των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων σαν καύσιμη ύλη συνεπάγεται η μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων σε κλιβάνους τσιμέντου (Heidelberg, 2007c; Lafarge, 2003; Chaala and Roy, 2003). Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα CO₂ από την καύση τους είναι χαμηλότερες από τις εκπομπές διοξινών και φουρανίων. Για το θέμα αυτό όμως χρειάζεται περισσότερη μελέτη αφού η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη.

Η καύση των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων σε κλιβάνους τσιμέντου είναι ένας ασφαλής και φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος για να καταστραφούν τα μολυσμένα ζώα (World Business Council for Sustainable Development, 2005; European Cement Association, 2009; Lafarge, 2008). Μελέτη από την εταιρία Heidelberg το 2008, αναφέρει ότι η καύση των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων σε κλιβάνους τσιμέντου δεν έχει καταστροφικές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία. Αντιθέτως, στη πραγματικότητα η σύνθεση τους επιτρέπει στο καύσιμο να καταναλώνεται εντελώς στον περιστρεφόμενο κλίβανο.

Όσον αφορά την επίδραση των κρεαταλεύρων και οστεαλεύρων στην ποιότητα του τσιμέντου δεν παρατηρήθηκε να έχει καμία επίπτωση (Chaala και Roy, 2003), έστω και αν τα οστεάλευρα περιέχουν φώσφορο ο οποίος σε μεγάλες ποσότητες, μπορεί να είναι επιζήμιος για το κλίνκερ.

Ωστόσο, το όριο του τροφοδοσίας κρεαταλεύρων/οστεαλεύρων καθορίζεται από την επίδραση των χλωρίων που περιέχουν. Τα χλώρια εξατμίζονται εύκολα στην ζώνη καύσης του κλιβάνου και συμπυκνώνονται κατά την εναλλαγή θερμότητας και σε συνδυασμό με τα αλκάλια και τα θειικά άλατα σχηματίζοντας μίγματα με χαμηλό σημείο τήξης. Αυτό οδηγεί σε συσσώρευση και μπλοκαρίσματα στον προθερμαντήρα. Μια τέτοια επίδραση στη λειτουργία του κλιβάνου με κυκλώνες και προθερμαντήρα είναι τόσο σοβαρή που είναι συνήθης πρακτική ο περιορισμός του συνολικού ποσού του χλωρίου κατά τη λειτουργία του κλιβάνου σε ένα μέγιστο ποσοστό χλωρίου 0.015% στη τροφοδοσία (Hewlett, 2004).

Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε άζωτο των κρεαταλεύρων/οστεαλεύρων είναι περίπου 7-8 φορές υψηλότερη από εκείνη του κάρβουνου, θα αναμενόταν ότι θα αυξηθούν οι εκπομπές NOx με την αύξηση της ποσότητας καύσης τους. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι η μετατροπή του αζώτου σε NOx και N₂O μειώνεται με την αύξηση του μίγματος κάρβουνο/ κρεαταλεύρων/ οστεαλεύρων (Gulyurtlu et al, 2005).

Μελέτη των Wenli et al. (1990), έδειξε ότι μίγμα 20% (wt.) κρεαταλεύρων/ οστεαλεύρων στο καύσιμο οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης NOx περίπου 25% σε σύγκριση με την καύση μόνο κάρβουνο, ακόμα και αν εισαγωγή σε N ήταν σχεδόν διπλάσια. Σε αυτό συμβάλει ένα σημαντικό μέρος του αζώτου N του καυσίμου το οποίο απελευθερώνεται σαν NH₃ κατά τη διάρκεια αποπτητικοποίησης (devolatilisation) κατά την οποία μειώνεται η συγκέντρωση των NOx σε N₂ μέσω του μηχανισμού DeNOx mechanism (Wenli et al., 1990). Η ελαχιστοποίηση των εκπομπών των νιτρικών ενώσεων στην καύση κρεαταλεύρων/οστεαλεύρων παρατηρήθηκε από τους Goeran et al., (2002).

2.7.6 Καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF)

Τα καύσιμα που προέρχονται από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF) είναι ένα ομοιογενές μίγμα των αστικών στερεών αποβλήτων ή αλλιώς ΑΣΑ (Municipal solid waste, MSW) με υψηλή θερμογόνο δύναμη και χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία.

Τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) αποτελούνται από ένα σύνθετο και πολύ μεταβλητό καύσιμο λόγω της ετερογενούς σύνθεσης τους (Kara et al., 2010). Οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες δεν μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια (Carrasco et al., 2006). Η τυπική χημική σύνθεση των ΑΣΑ και RDF παρουσιάζεται στον πίνακα 2.5. Τα ΑΣΑ, κυρίως προέρχονται από εμπορικά απόβλητα καθώς και από απόβλητα από οικοδομές και κατεδαφίσεις. Τα πιο συνηθισμένα υλικά που προέρχονται από αυτές τις δραστηριότητες είναι χαρτί, πλαστικό, ξύλο και ύφασμα. Στον πίνακα 2.6 παρατίθεται μια τυπική σύσταση των ΑΣΑ όσον αφορά την σύσταση τους ανά ποσοστό βάρους και όγκου. Επίσης, υπάρχει και ένα άλλο είδος αποβλήτων το οποίο είναι κλάσμα από χαρτί, πλαστικό και λάστιχο το οποίο προέρχεται από τα φίλτρα λαδιών και περιέχει μια υψηλή θερμιδική αξία. Κατά την χρήση όμως των ΑΣΑ σαν εναλλακτικό καύσιμο προκύπτουν άλλα θέματα όπως, η διαφορετική θερμιδική αξία των διαφορετικών μιγμάτων αποβλήτων. Τα ΑΣΑ έχουν μια τυπική θερμιδική αξία 8-11MJ/kg, ενώ η θερμιδική αξία τους μετά από την επεξεργασία τους για την παραγωγή RDF κυμαίνεται από 15 έως 20 MJ/kg (Ariyaratne 2009). Βάση αυτής της εξάρτησης η ενεργειακή αντικατάσταση φθάνει μέχρι 30% του καυσίμου (Kara et al., 2010, Lockwood et al., 1993).

Πίνακας 2.5 Τυπική χημική σύνθεση των ΑΣΑ και RDF. (Garg et al., 2009)

Component	MSW dry solids %	RDF dry solids %
Carbon	34.88	47.1
Hydrogen	4.65	7.1
Nitrogen	1.02	0.7
Sulphur	0.15	0.24
Chlorine	1.02	0.6
Oxygen	23.11	29.4
Moisture	31.2	15
VM	64.83	82.06
Ash	35.17	10.9
Heating value	15.4 MJ/kg	21.2 MJ/kg

Πίνακας 2.6: Τυπική σύσταση των ΑΣΑ για διάφορα υλικά. (Ruth, 1998)

Υλικό	Ποσοστό ανά βάρος	Ποσοστό ανά όγκο
Χαρτοπολτός και χαρτόνι	37.5	37.0
Γυαλί	6.7	2.3
Σιδηρούχα μέταλλα	6.3	8.8
Αλουμίνιο	1.4	3.1
Πλαστικά	8.3	18.3
Καουτσούκ και δέρμα	2.4	5.8
Υφαντουργία	2.8	5.4
Ξύλο	6.3	5.9
Απόβλητα απο τροφες	6.7	2.7
Απόβλητα απο την αυλή	17.9	9.2
Άλλα	3.7	1.5

Παρόλα αυτά, λόγω της διαθεσιμότητας των ΑΣΑ καθίστανται ένα από τα πιο επιθυμητά εναλλακτικά καύσιμα στην παραγωγή τσιμέντου. Με την πάροδο του χρόνου ο πληθυσμός της γης αυξάνεται συνεχώς και με γρήγορους ρυθμούς και επιπλέον αυξάνεται και το ποσό των παραγόμενων ΑΣΑ. Σαν συνέπεια αυτού, οι περιβαλλοντικές ανησυχίες αυξάνονται και οι τσιμεντοβιομηχανίες άδραξαν την ευκαιρία για να αντικαταστήσουν το κάρβουνο με το εναλλακτικό καύσιμο RDF.

Σε μελέτη του ο Haley (1990) παρουσίασε μια ανάλυση κόστους-οφέλους της καύσης RDF σε ένα κλίβανο τσιμέντου, στην οποία ενθαρρύνει την παραγωγή τσιμέντου ακόμη περισσότερο για να διαλέξει το RDF ως εναλλακτικό καύσιμο.

Η καύση των ΑΣΑ στον περιστρεφόμενο κλίβανο σαν εναλλακτικό καύσιμο είναι πιθανόν η καλύτερη επιλογή από την αποτέφρωση τους σε μονάδα παραγωγής ενέργειας και την συνδυασμένη καύση σε καυστήρα βιομάζας (co-combustion in a biomass combustor) (Garg et al., 2009). Κατά την αποτέφρωση των ΑΣΑ απελευθερώνονται τοξίνες και βαρέα μέταλλα τα οποία μπορούν να περάσουν στην παροχή νερού και στο έδαφος. Με την ανάκτηση ενέργειας κατά την παραγωγή τσιμέντου, οι ουσίες αυτές μεταφέρονται μερικώς στο τελικό προϊόν κλίνκερ (Genon et al., 2007), προστατεύοντας έτσι την εισροή βλαβερών ουσιών στο έδαφος.

Η χρήση των RDF σαν εναλλακτικά καύσιμα συνεπάγεται στη μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων στους κλιβάνους τσιμέντου (Heidelberg, 2007b; Heidelberg, 2007d; Hashimoto et al., 2010). Ως εκ τούτου, πολλές μελέτες επιβεβαιώνουν ότι έχουμε μείωση των εκπομπών CO₂ σε σύγκριση με την καύση ορυκτών καυσίμων (UK Environment Agency, 2008; Heidelberg, 2007b; Heidelberg,

2007d; Hashimoto et al., 2010; Heidelberg, 2007a; U.S. Environmental Protection Agency, 2008; Genon and Brizio, 2008) . Σε μελέτη της U.S. Environmental Protection Agency, 2008 διαπιστώθηκε ότι η χρήση των RDF σε κλιβάνους τσιμέντου μειώνει τις εκπομπές μεθανίου, με το σκεπτικό είναι ότι με τη χρήση των ΑΣΑ ως εναλλακτικό καύσιμο αποφεύγεται η υγειονομική ταφή των αποβλήτων, η οποία αποτελεί πηγή εκπομπών μεθανίου, το οποίο είναι περίπου 20 φορές πιο δραστικό στην δέσμευση θερμότητας στην ατμόσφαιρα από ότι το διοξείδιο του άνθρακα.

Γενικά, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι όπως οι εκπομπές NO_x και SO₂ μειώνονται όταν τα ΑΣΑ χρησιμοποιούνται ως καύσιμο σε κλιβάνους τσιμέντου, αντί των ορυκτών καυσίμων. Σε μελέτη τους οι Genon and Brizio, 2008, αναφέρουν ότι οι εκπομπές εξαρτώνται εν μέρει από τη σύνθεση του καυσίμου. Στη μελέτη αυτή ανέλυσαν τη σύνθεση του RDF, ιδιαίτερα του αζώτου, του θείου, και της περιεκτικότητας τους σε χλώριο, και επιβεβαίωσαν ότι ο σχηματισμός οξειδίων του αζώτου και των NO_x, συνδέονται με τη θερμοκρασία του κλιβάνου, το χρόνο παραμονής, τον τύπο των καυστήρων, και η ποσότητα του αζώτου στο καύσιμο. Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε άζωτο συνδέεται με τον σχηματισμό των NO_x και η μελέτη έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε άζωτο στα RDF είναι χαμηλότερη από ό,τι τα ορυκτά καύσιμα (0,3-0,5 % N για τα RDF έναντι 1,5-2 % N ορυκτών καυσίμων). Κατά συνέπεια, οι εκπομπές NO_x από RDF είναι χαμηλότερες από ό,τι για τα ορυκτά καύσιμα, νοουμένου τα υπόλοιπα είναι σταθερά.

Στην ίδια μελέτη βρέθηκε ότι παρόμοια ισχύει και ότι αφορά την περιεκτικότητα σε θείο (0,1-0,2% για το RDF έναντι 3-5% για τα ορυκτά καύσιμα), με αποτέλεσμα οι εκπομπές SO₂ να είναι λιγότερες απ ότι όταν έχουμε ορυκτά καύσιμα. Το αντίθετο, ωστόσο, βρέθηκε για το χλώριο (0,3-0,5 % για το RDF έναντι 0,1 % καρβούνου), πράγμα που σημαίνει ότι η χρήση του RDF μπορεί να δημιουργεί προβλήματα, όπως η εξαέρωση των χλωριούχων ενώσεων.

Ως εκ τούτου, η σύνθεση του καυσίμου επηρεάζει τις εκπομπές αερίων ρύπων. Σε δυο άλλες μελέτες των Mokrzycki et al. (2003) και Cheung et al., (2006) περιγράφονται η μείωση των εκπομπών CO, ενώ μια έκθεση του UK Environment Agency (2008) αναφέρει ότι έχουμε μείωση των εκπομπών σωματιδίων.

Σε έκθεση της UK Environment Agency report (2008) διαπίστωσαν ότι όταν τα ΑΣΑ είναι πλούσια σε χλωριούχες ενώσεις δημιουργούν πρόβλημα στη διάθεση της σκόνης, η οποία επηρεάζει την ποιότητα του κλίνκερ, ακόμη και αν μεγάλο ποσοστό της τέφρας ενσωματώνεται στο κλίνκερ (Heidelberg,

2007d). Στην ίδια έκθεση διαπιστώνεται ότι, γενικά η συνολική επίπτωση των εκπομπών στον ατμοσφαιρικό αέρα μειώνεται σε σχέση με την καύση ορυκτών καυσίμων.

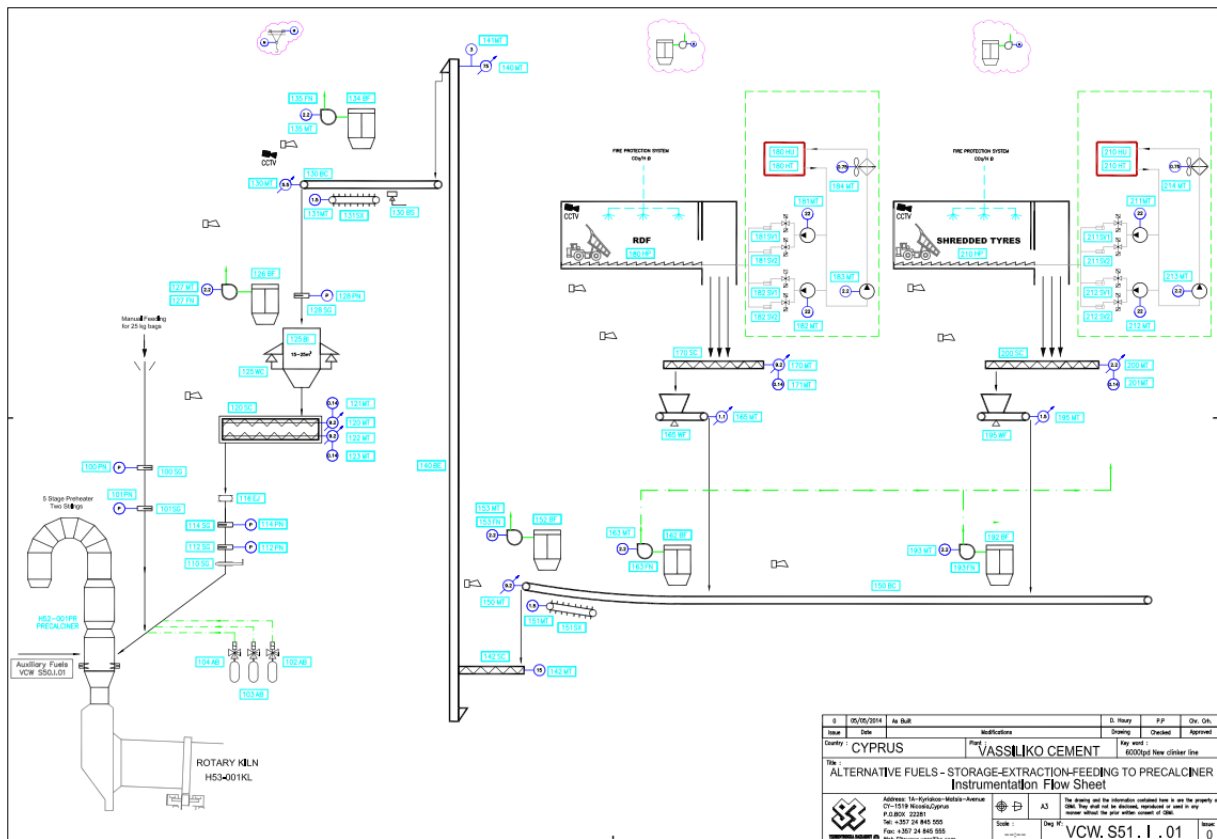
Το κόστος των ΑΣΑ ανά μονάδα βάρους είναι χαμηλότερο από ότι τα ορυκτά καύσιμα (UK Environment Agency, 2008; Genon and Brizio, 2008). Ωστόσο, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε ενέργεια των ΑΣΑ, το κόστος ανά μονάδα θερμότητας μπορεί να είναι υψηλότερο από ότι στα ορυκτά καύσιμα, όπως το RDF σε σύγκριση με το κάρβουνο (Genon και Brizio, 2008). Θα πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση των ΑΣΑ συνεπάγεται επίσης μείωση του κόστους ενέργειας για την άλεση του κάρβουνο (UK Environment Agency, 2008; Heidelberg, 2007d). Αυτό ισχύει για όλα τα καύσιμα τα οποία θεωρούνται εναλλακτικά.

Επιπλέον, στη μελέτη Genon και Brizio 2008 σημειώνεται επίσης ότι το πλεονέκτημα της εδαφικής κατανομής των ΑΣΑ μπορεί να αυξήσει τη διαθεσιμότητα των καυσίμων

2.7.7 Γραμμή τροφοδότησης εναλλακτικών καυσίμων στον περιστρεφόμενο κλίβανο.

Στη βιομηχανία τσιμέντου υπάρχουν δυο συνήθεις τρόποι εισαγωγής και καύσης των εναλλακτικών καυσίμων είτε στον ασβεστοποιητή είτε στον κυρίως καυστήρα του περιστρεφόμενου κλίβανου. Στην προκειμένη περίπτωση η εισαγωγή των εναλλακτικών καυσίμων γίνεται στην περιοχή του ασβεστοποιητή σε δυο σημεία. Το ένα σημείο είναι σε 4 καυστήρες, τροφοδοτείται αλεσμένο μίγμα από ξηρή λυματολάσπη, κρεατάλευρα/οστεάλευρα και κάρβουνο το οποίο προέρχεται από τον μύλο καρβούνου.

Το δεύτερο σημείο είναι ένα ξεχωριστό σύστημα τροφοδότησης εναλλακτικών καυσίμων τα οποία δεν αλέθονται αλλά τροφοδοτούνται θρυμματισμένα ή κομμένα σε μικρά κομμάτια για πιο εύκολη καύση. Το σύστημα τροφοδοσίας εναλλακτικών καυσίμων αποτελείται από 2 σημεία τροφοδοσίας τα οποία αποτελούνται από κινούμενα πατώματα για την τροφοδοσία των εναλλακτικών καυσίμων, ένα σύστημα μεταφοράς το οποίο αποτελείται από ζυγοταινίες, μάντες μεταφοράς, ένα αναβατόριο και κοιλίες με τελικό προορισμό την τροφοδοσία τους στον προθερμαντή. Τα συνήθη εναλλακτικά καύσιμα που τροφοδοτούνται είναι τεμαχισμένα λάστιχα και καύσιμα, προερχόμενα από απορρίμματα (Εικόνα 2.1)



Εικόνα 2.1 Διάγραμμα ροής συστήματος τροφοδοσίας εναλλακτικών καυσίμων

2.7.8 Νομοθεσία

Για τον έλεγχο των βιομηχανικών εκπομπών η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναπτύξει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο που έχει σαν βάση την ολοκληρωμένη αδειοδότηση. Βάση της καινούργιας νομοθεσίας με αριθμό 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης, Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC), οι άδειες πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τις συνολικές περιβαλλοντικές επιδόσεις μιας μονάδας προκειμένου να προλαμβάνεται η μετατόπιση της ρύπανσης από ένα στοιχείο, όπως η ατμόσφαιρα, τα ύδατα και το έδαφος, σε άλλο. Προτεραιότητα πρέπει να δίνεται στην πρόληψη της ρύπανσης με παρέμβαση στην πηγή και με την εξασφάλιση της συνετής χρήσης και διαχείρισης των φυσικών πόρων.

Η οδηγία, που αποτελεί αναδιατύπωση επτά παλαιότερων νομοθετικών πράξεων για τις βιομηχανικές εκπομπές, θεσπίζει κανόνες για την πρόληψη και τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, της μόλυνσης των υδάτων και των εδαφών και την αποφυγή δημιουργίας αποβλήτων από μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Η νέα αυτή περιβαλλοντική οδηγία αποβλέπει στην επίτευξη υψηλού επιπέδου προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του, μέσω των μέτρων «που αποσκοπούν στην πρόληψη ή όταν αυτό δεν είναι εφικτό, στη μείωση των εκπομπών στον αέρα, το νερό και έδαφος. Η οδηγία IPPC καλύπτει τις διαδικασίες για τη χορήγηση αδειών λειτουργίας. Οι οποίες άδειες πρέπει να περιλαμβάνουν οριακές τιμές εκπομπών για τη σκόνη, SOx, NOx, τα βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις. Τα όρια αυτά καθορίζονται από τις εθνικές αρχές και βασίζονται σε «Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές, ΒΔΤ» (Best Available Techniques, BAT).

Η χρήση των επικίνδυνων αποβλήτων ως εναλλακτικό καύσιμο σε περιστρεφόμενο κλίβανο τσιμέντου ρυθμίζεται σε επίπεδο Ευρωπαϊκό επίπεδο από την οδηγία 2000/76/EK. Η οδηγία θεσπίζει κανονισμούς για την καύση των επικίνδυνων αποβλήτων σε ειδικές εγκαταστάσεις για αποτέφρωση των αποβλήτων, αναγνωρίζει επίσης και προβλέπει τη διαδικασία των co-combustion ή συναποτέφρωσης, που είναι η καύση των αποβλήτων σε βιομηχανικούς κλιβάνους (όπως κλιβάνους τσιμέντου) και που δεν έχει σχεδιαστεί αποκλειστικά για τους σκοπούς αυτούς. Στην οδηγία αναγνωρίζεται η ανάγκη να ληφθούν υπόψη οι εκπομπές από πρώτες ύλες και τα καύσιμα, εκτός των επικίνδυνων καυσίμων για την εκπομπή ρύθμιση των αέριων εκπομπών από τον περιστρεφόμενο κλίβανο.

Σε εθνικό επίπεδο ο νόμος που εναρμονίζεται με την ευρωπαϊκή οδηγία 2000/76/EK είναι ο νόμος περί Βιομηχανικών Εκπομπών (Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχος της Ρύπανσης) του 2013.

Όσον αφορά τα όρια εκπομπών οξειδίων του αζώτου τα οποία μελετούνται στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή παρατίθενται στον πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7 Συνδεδόμενα με τις ΒΔΤ επίπεδα εκπομπών NOx από τα απαέρια των διεργασιών τροφοδοσίας του κλιβάνου ή/ και προθέρμανσης/ασβεστοποίησης στην τσιμεντοβιομηχανία (2013/163/EU)

Τύπος καμίνου	Μονάδα	Συνδεδόμενα με τις ΒΔΤ επίπεδα εκπομπών (ημερήσια μέση τιμή)
Κλιβανοί με προθερμαντή	mg/Nm ³	< 200 - 450 (1) (2)
Κλιβανοί Lepol και μακροί περιστροφικοί κλιβανοί	mg/Nm ³	400 - 800 (3)

(1) Η ανώτερη τιμή του εύρους των συνδεδόμενων με τις ΒΔΤ επιπέδων εκπομπών είναι 500 mg/Nm³, εάν το αρχικό επίπεδο NOx μετά την εφαρμογή των πρωτοβάθμιων τεχνικών είναι >1 000 mg/Nm³.

(2) Ο σχεδιασμός του υφιστάμενου συστήματος κλιβάνου, οι ιδιότητες του μείγματος καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων, καθώς και η εηγησιμότητα των πρώτων υλών (π.χ. κλίνκερ ειδικού τσιμέντου ή λευκού τσιμέντου) ενδέχεται να επηρεάσουν την ικανότητα επίτευξης τιμών εντός του εύρους. Επίπεδα κατώτερα των 350 mg/Nm³ επιτυγχάνονται σε κλιβάνους με ευνοϊκές συνθήκες όταν χρησιμοποιείται SNCR. Το 2008, αναφέρθηκε η κατώτερη τιμή των 200 mg/Nm³ ως μηνιαία μέση τιμή για τρεις μονάδες (όπου χρησιμοποιούνταν εύκαυστο μείγμα καυσίμου) με τη χρήση SNCR.

(3) Ανάλογα με τα αρχικά επίπεδα και τη διαφυγή NH₃ (NH₃ slip)

Κεφάλαιο Τρίτο

3 Σκοπός και στόχοι της έρευνας

Στην Τσιμεντοβιομηχανία Βασιλικού γίνεται χρήση διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων, όπως τεμαχισμένα ελαστικά (TDF), καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), ξηρή λυματολάσπη (Dried Sewage Sludge, DSS) και μίγμα από κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM). Λόγω της διαφορετικής χημικής και φυσικής τους σύστασης τα εναλλακτικά καύσιμα επιδρούν διαφορετικά τόσο στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου όσο και στις αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Ο σκοπός της μεταπτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη της συνεργιστικής δράσης των διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου και στις αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Στόχος είναι να βρεθούν τρόποι αύξησης της ενεργειακής αντικατάστασης λαμβάνοντας υπόψη τις λειτουργικές παραμέτρους του κλιβάνου και μείωση αέριων εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

3.1 Ερευνητικά ερωτήματα

Τα βασικά ερευνητικά ερωτήματα που προκύπτουν και αναμένεται να απαντηθούν μέσα από τη μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων τόσο στη λειτουργία, όσο και στις εκπομπές αέριων ρύπων στο περιβάλλον είναι:

1. Πώς επιδρούν οι διάφοροι συνδυασμοί των εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου και πως επηρεάζουν τις κύριες λειτουργικές του παραμέτρους.
2. Ποία είναι η επίδραση των συνδυασμών των εναλλακτικών καυσίμων στις αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου.
3. Ποιος συνδυασμός αποφέρει την μεγαλύτερη ενεργειακή αντικατάσταση και τη μεγαλύτερη μείωση αέριων εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

3.2 Μεθοδολογία προσέγγισης της έρευνας

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή για την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου έγινε επιλογή των κυριοτέρων παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν τη λειτουργία του κλιβάνου. Οι επιλογή των παραμέτρων αυτών έγινε βάση του βαθμού σημαντικότητας στη διεργασία, καθώς και για την μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση τους στη συνολική κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας. Για τις συγκεκριμένες παραμέτρους πάρθηκαν μετρήσεις για όλο το 2014 επί 24ωρης βάσεως.

Όσον αφορά την επίδραση των εναλλακτικών καυσίμων στις αέριες εκπομπές ρύπων επιλέχθηκε η μελέτη της επίδρασης τους στις εκπομπές αερίων ρύπων οξειδίων του αζώτου. Για τα οξείδια του αζώτου έγιναν μετρήσεις στο κεντρικό φουγάρο του περιστρεφόμενου κλιβάνου στο οποίο καταλήγουν τα αέρια της διεργασίας. Στο κεντρικό φουγάρο, υπάρχει εγκατεστημένος αναλυτής υπέρυθρης φασματοσκοπίας ABB ACF-NT για τη συνεχή μέτρηση των αερίων ρύπων CO, NO_x, SO₂, HCl, HF, NH₃, TOC, O₂, H₂O. Οι τιμές καταγράφονται όλο το 24ωρο, κανονικοποιούνται και αποθηκεύονται από το Σύστημα Συνεχούς Παρακολούθησης Ρύπων (CEM).

Για τις επιλεγμένες παραμέτρους με τη χρήση του στατιστικού πακέτου ανάλυσης δεδομένων SPSS v20.0, έγινε στατιστική ανάλυση των δεδομένων και ανάπτυξη μοντέλων για την διερεύνηση της επίδρασης των διαφόρων εναλλακτικών σε αυτές.

Έγινε χρήση μοντέλων γραμμικής παλινδρόμησης με απώτερο σκοπό τη μέτρηση της κεντρικής τάσης (μέσος όρος), τη μέτρηση της διασποράς (διακύμανση, τυπική απόκλιση, εύρος) και των συσχετίσεων μεταξύ των ποσοστών των εναλλακτικών καυσίμων και των παραμέτρων του συστήματος που επιλέχθηκαν. Οι προϋποθέσεις της γραμμικής παλινδρόμησης ελέγχθηκαν και επιβεβαιώθηκαν γραφικά όσο αφορά τη ετεροσκεδαστικότητα (heteroscedasticity) και με το κριτήριο Kolmogorov Smirnov και επιβεβαιώθηκε η κανονικότητα των σφαλμάτων (Normality of residuals).

Κεφάλαιο Τέταρτο

4 Μεθοδολογία

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων τόσο στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου καθώς και των αέριων εκπομπών, NO_x, είναι η στατιστική ανάλυση με γραμμική παλινδρόμηση (απλή και πολλαπλή) με τη χρήση του στατιστικού πακέτου ανάλυσης δεδομένων SPSS v20.0. Σκοπός της ανάλυσης των δεδομένων είναι η εξαγωγή κάποιων κύριων χαρακτηριστικών των εξισώσεων και συσχετίσεων.

4.1 Στατιστική Ανάλυση

Στην στατιστική ανάλυση μελετήθηκαν οι συσχετίσεις μεταξύ των ποσοστών των εναλλακτικών καυσίμων και των παραμέτρων του συστήματος με το συντελεστή γραμμικής συσχέτισης Pearson.

Για τη μελέτη κατανάλωσης ενέργειας, επιλέχθηκαν 3 κύρια σημεία της παραγωγικής διαδικασίας στα οποία έχουμε πολύ υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Τα σημεία αυτά είναι: το main system fan, τα Induced Draft fans (ID), και το waste gas cooler exhaust fan.

Για τα σημεία αυτά παρουσιάζεται η μέση τιμή ανά μήνα και η τυπική απόκλιση για τους 12 μήνες του 2014, ενώ η πορεία της μέσης κατανάλωσης παρουσιάζεται σε διαγράμματα.

Για την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου επιλέχθηκαν 8 βασικές παράμετροι, καθώς η διαδικασία παραγωγής είναι μια πολύπλοκη λειτουργία και είναι δύσκολο να μελετηθούν όλες οι συνισταμένες της.. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για τη μελέτη είναι, τα επίπεδα οξυγόνου στο kiln inlet και preheater και οι θερμοκρασίες στο kiln inlet, hood, preheater east/west outlet. Η μελέτη του επιπέδου του οξυγόνου στο kiln inlet καθώς και στο preheater outlet, είναι μεγάλης σημασίας για την καλή καύση του καυσίμου (Philip et al., 2007; Peray, 1986), ενώ παράλληλα αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου σημαίνει και μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση σε καύσιμο και κατανάλωση ρεύματος από τα ID fans, τα οποία ρυθμίζουν το οξυγόνο καύσης. Η ατελής καύση και η μη καλή μεταφορά θερμότητας προκαλεί αστάθεια στη

λειτουργία ασβεστοποιητή είναι προβλήματα που συνδέονται με τη μετάβαση από τα συμβατικά καύσιμα με εναλλακτικά καύσιμα (Roy, 2002).

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες στο kiln inlet, hood και preheater outlet, είναι άμεσα συνδεδεμένες και αυτές με το πόσο καλή είναι η καύση, σε ποιο σημείο καίγεται το καύσιμο καθώς και με το θερμικό φορτίο του κλιβάνου. Πολύ ψηλές θερμοκρασίες στο kiln inlet και kiln hood μπορεί να οδηγήσουν σε ζημιές όπως για παράδειγμα στα θερμοδομικά του κλιβάνου ή του clinker cooler ή ακόμη και σε κολλήματα στον ασβεστοποιητή κτλ.

Παρομοίως, μελετήθηκαν οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου, NO_x, για το έτος 2014.

Η μελέτη επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στην κατανάλωση ενέργειας, στις θερμοκρασίες και εκπομπές NO_x, έγινε με την μέθοδο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.

Οι προϋποθέσεις της γραμμικής παλινδρόμησης ελέγχθηκαν και επιβεβαιώθηκαν γραφικά όσο αφορά την ετεροσκεδαστικότητα (heteroscedasticity) και με το κριτήριο Kolmogorov Smirnov επιβεβαιώθηκε η κανονικότητα των σφαλμάτων (Normality of residuals).

4.2 Αποτελέσματα

Συνολικά καταγράφηκαν 239 μετρήσεις στο σύνολο των 12 μηνών για το 2014 (Πίνακας 4.1). Πιο συγκεκριμένα καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση του main system fan (kW/tclinker), των Induced Draft fans (ID) (kW/tclinker), και το waste gas cooler exhaust fan. (kW/tclinker), το επίπεδο οξυγόνου στο kiln inlet και preheater (% O₂), τις θερμοκρασίες στο kiln inlet, hood, preheater east/west outlet (°C), εκπομπές NO_x (mg/Nm³).

Οι μετρήσεις όπου η παραγωγή του περιστρεφόμενου κλιβάνου ήταν μικρότερη των 5500 tclinker/day, απορρίφθηκαν, καθώς υπήρξε σταμάτημα του περιστρεφόμενου κλιβάνου λόγω βλάβης και οι τιμές δεν ήταν αντιπροσωπευτικές της συνολικής λειτουργίας. Επίσης απορρίφθηκαν και οι μετρήσεις όπου οι εκπομπές NO_x ήταν μικρότερες από το διπλάσιο της μέσης τυπικής τους απόκλισης για αποφυγή περιπτώσεων όπου ο αναλυτής είχε σφάλμα.

Πίνακας 4.1: Σύνολο μετρήσεων ανά μήνα - N = 239

	Frequency	Percent
January	21	9%
February	10	4%
March	20	8%
April	14	6%
May	23	10%
June	20	8%
July	18	8%
August	18	8%
September	20	8%
October	27	11%
November	24	10%
December	24	10%
Total	239	100

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζεται ανά μήνα η κατανάλωση ενέργειας (kW/tclinker), η θερμοκρασία (°C), τα επίπεδα οξυγόνου (%O₂), οι εκπομπές NO_x (mg/Nm³) και το συνολικό (μέσο) ποσοστό (%) όλων των εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν. Κατά τον μήνα Μάρτιο δεν έγινε καθόλου χρήση εναλλακτικών καυσίμων.

Πίνακας 4.2 Μέση κατανάλωση ενέργειας, θερμοκρασιών, οξυγόνου, και εκπομπών NOx. ανά μήνα

MONTH	STATISTIC	Nitrogen Oxides (mg/Nm ³)	Kiln inlet pyr. T (°C)	Kiln hood T (°C)	Calciner Temp (°C)	Preh. Toutlet east T(°C)	Preh. Toutlet west T (°C)	Kiln Inlet % O ₂	Preheater %O ₂	Total energy consumption for ID (kW/tcilnker)	Total energy consumption for main system fan (kW/tcilnker)	Total energy consumption for cooler exh. fans (kW/tcilnker)	Total Alternative Fuel (%)	DSS (%)	MBM (%)	TDF (%)	RDF (%)
January	Mean	1047	1063	927	895	301	300	4,2	4,4	6,4	1,9	0,5	7,8	7,8	0	0	0
	SD	154	16	29	5	5	5	0,2	0,4	0,5	0,2	0,1	0,8	0,8	0	0	0
February	Mean	1088	1093	918	901	300	302	4,1	4,4	6,0	2,0	0,7	3,6	3,6	0	0	0
	SD	598	15	28	7	8	8	0,2	0,6	0,5	0,4	0,3	3,1	3,1	0	0	0
March	Mean	1174	1160	919	894	283	283	4,2	3,2	5,5	2,6	1,4	0,0	0	0	0	0
	SD	72	57	24	5	13	13	0,4	0,7	0,7	0,3	0,3	0,0	0	0	0	0
April	Mean	742	1113	910	898	301	303	4,2	3,5	6,3	2,5	1,1	8,4	5,6	2,8	0	0
	SD	148	23	22	9	6	6	0,3	0,4	0,5	0,2	0,2	3,4	2,2	1,2	0	0
May	Mean	1021	1089	950	883	286	287	4,4	3,1	5,6	2,4	1,3	0,4	0,3	0,2	0	0
	SD	69	25	31	5	9	9	0,2	0,7	0,7	0,2	0,3	1,5	1,0	0,5	0	0
June	Mean	875	1080	975	876	280	282	4,7	2,4	5,0	2,7	1,6	8,1	6,8	1,2	0	0
	SD	69	27	18	8	7	8	0,4	0,5	0,3	0,2	0,2	2,5	3,1	0,9	0	0
July	Mean	941	1061	955	892	280	281	2,7	2,1	4,6	2,6	1,7	9,9	0	0	8,5	1,4
	SD	98	16	22	3	8	9	2,8	0,5	0,3	0,2	0,3	8,5	0	0	7,3	1,2
August	Mean	951	1052	992	885	281	283	4,8	2,1	5,5	2,9	1,6	22,5	0	0	18,9	3,6
	SD	70	19	15	7	5	6	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	5,7	0	0	4,9	1,0
September	Mean	833	1159	1007	891	280	285	5,1	2,0	5,4	3,0	1,7	19,0	0	0	12,9	6,1
	SD	42	42	18	4	6	7	0,4	0,8	0,4	0,2	0,2	3,7	0	0	2,3	2,5
October	Mean	1022	1111	1017	887	285	291	4,9	2,4	5,9	2,9	1,5	15,8	0	0	11,7	4,2
	SD	73	36	31	6	7	9	0,3	0,5	0,5	0,3	0,2	3,7	0	0	3,0	1,3
November	Mean	992	1109	1026	891	284	290	4,4	2,8	6,1	2,9	1,7	14,4	0	0	11,1	3,2
	SD	44	28	35	3	12	13	0,9	0,9	0,7	0,2	0,3	3,9	0	0	3,0	0,9
December	Mean	942	1118	1017	883	289	289	3,3	2,9	6,9	2,9	1,5	13,4	0,6	0	9,3	3,5
	SD	111	24	34	5	8	9	0,3	0,5	0,7	0,2	0,3	4,5	0,7	0	3,9	2,1
TOTAL	Mean	973	1102	974	889	287	289	4,3	2,9	5,8	2,6	1,4	10,7	1,8	0,3	6,5	2,0
	SD	178	45	49	8	11	11	1,1	0,9	0,8	0,4	0,4	7,8	3,2	0,8	7,1	2,4

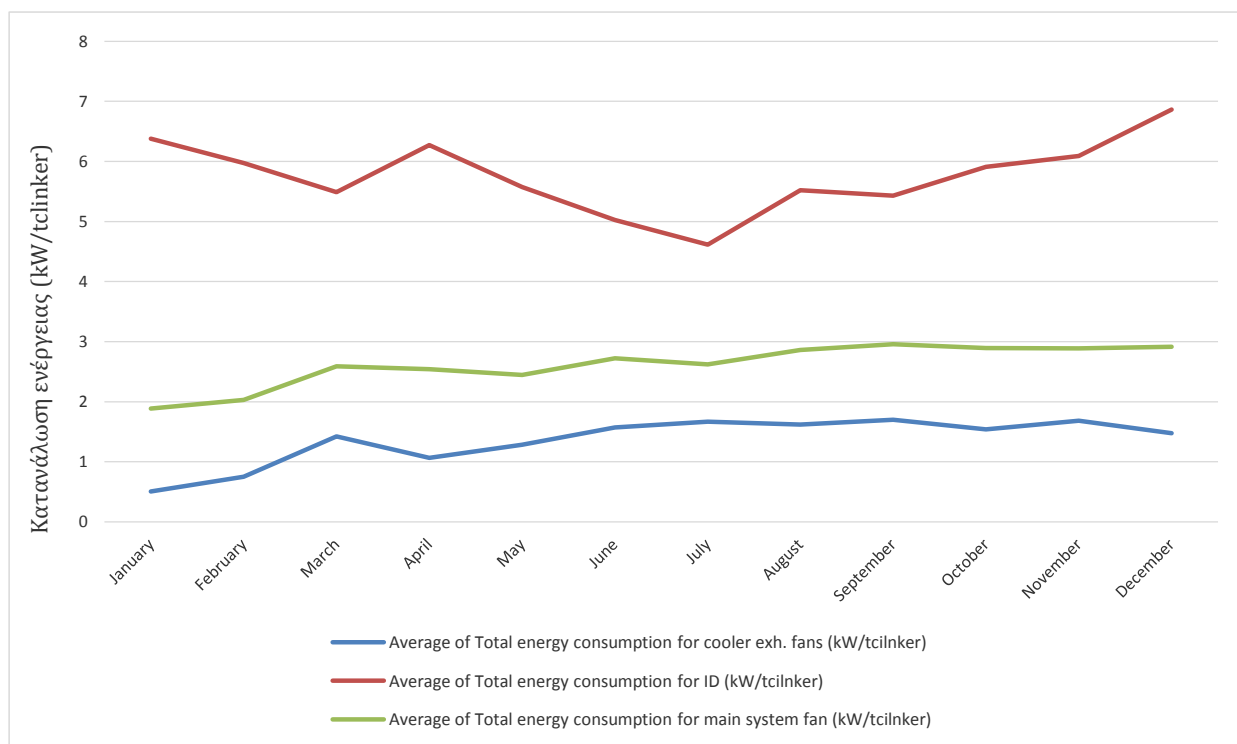
SD: Standard Deviation (Τυπική Απόκλιση)

4.2.1 Μέση κατανάλωση ενέργειας

Η κατανάλωση ενέργειας σταθμίστηκε ως προς την παραγωγή clinker (kW/tclinker). Η μέση κατανάλωση ενέργειας (kW/tclinker) για το main system fan κυμαινόταν από 2 έως 3 kW/tclinker ακολουθώντας μια ανοδική πορεία κατά τη διάρκεια του χρόνου (Γράφημα 4.1).

Παρομοίως, η μέση κατανάλωση ενέργειας για το waste gas cooler exhaust fan, κυμαινόταν μεταξύ 1 και 2 kW/tclinker. Παρατηρείται ότι τους μήνες Ιανουάριο και Φεβρουάριο η μέση κατανάλωση για το waste gas cooler exhaust fan ήταν μικρότερη από 1 kW/tclinker.

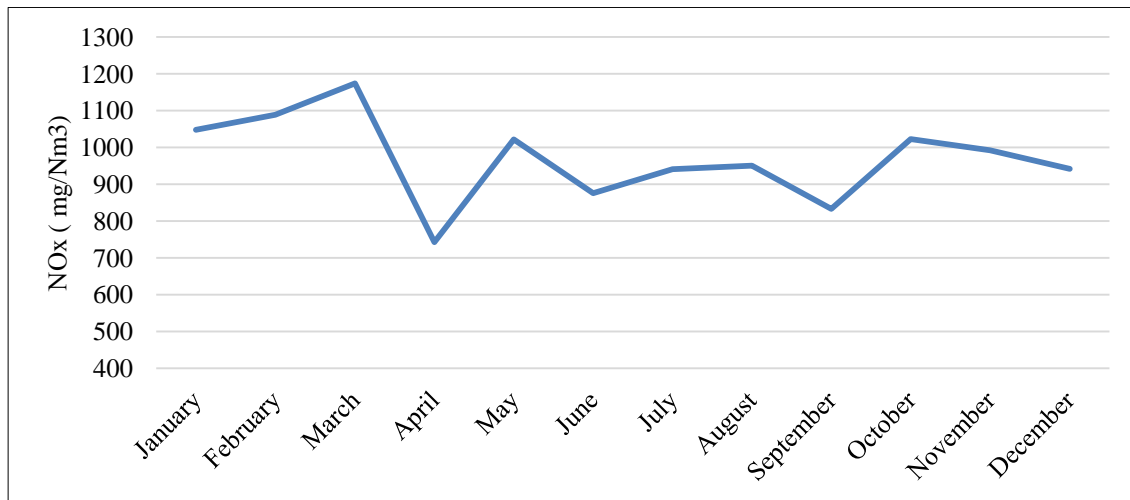
Η μέση κατανάλωση για τα ID fans κυμαινόταν από 4 έως 7 kW/tclinker ακολουθώντας μια ανοδική πορεία κατά τη διάρκεια του χρόνου, με τους χειμερινούς μήνες Ιανουάριο, Νοέμβριο, Δεκέμβριο, να καταγράφει την πιο ψηλή κατανάλωση 6-6,9 kW/tclinker με εξαίρεση τον μήνα Απρίλιο όπου η μέση κατανάλωση ήταν 6,3 kW/tclinker.



Διάγραμμα 4.1: Μέση κατανάλωση ενέργειας ανά μήνα σταθμισμένη ως προς την παραγωγή clinker.

4.2.2 Εκπομπές NOx

Κατά τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο, Μάρτιο και Μάιο παρατηρείται ότι οι εκπομπές NOx κυμαίνονταν μεταξύ 1000 και 1200 mg/Nm³. Ενώ, από τον Απρίλη καταγράφηκε η μικρότερη συγκέντρωση NOx στα 742 mg/Nm³.

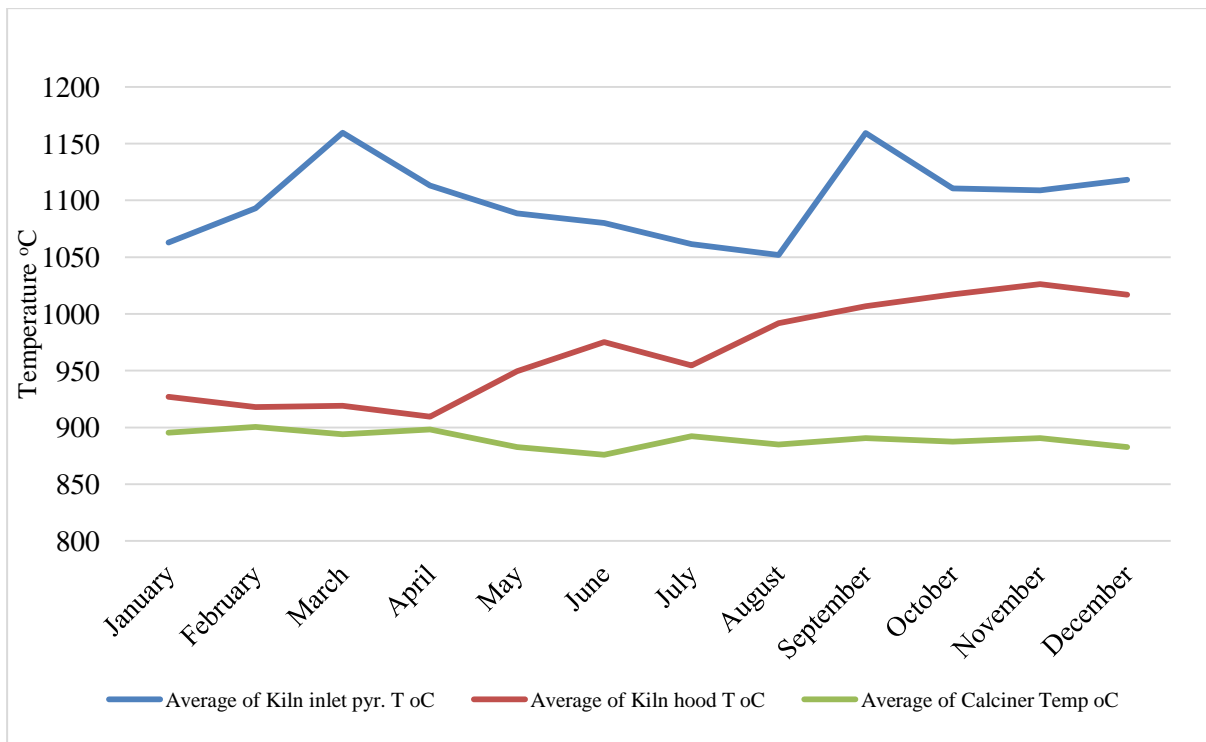


Διάγραμμα 4.2: Μέση εκπομπή NOx ανά μήνα

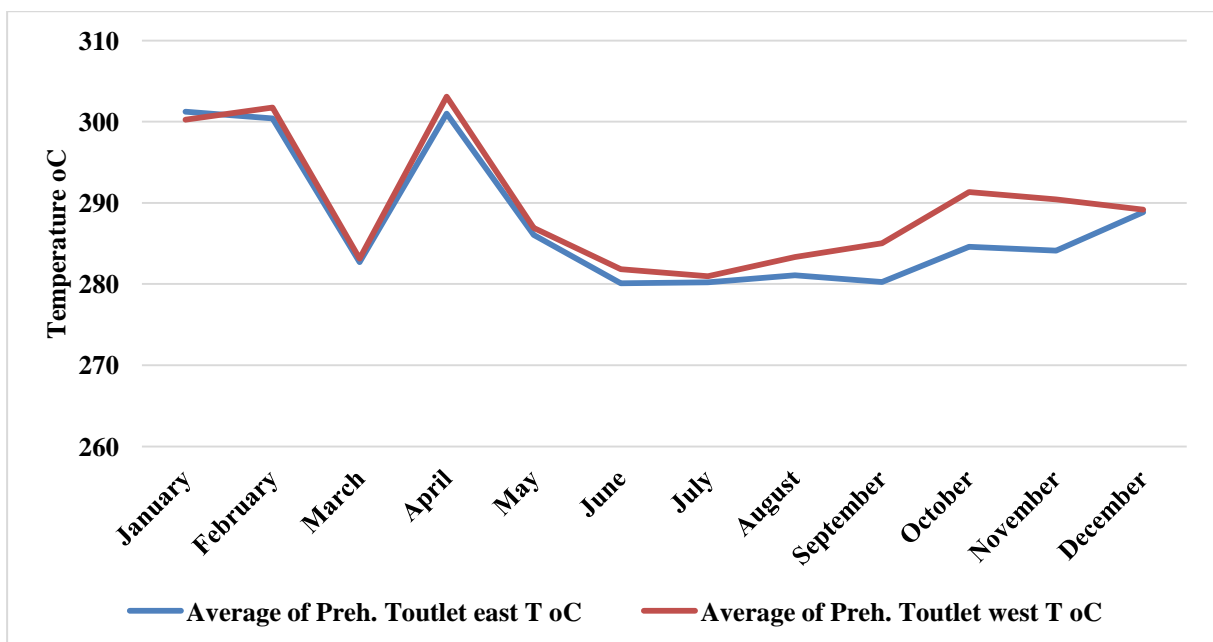
4.2.3 Θερμοκρασία

Η μέση θερμοκρασία στο calciner κατά τη διάρκεια του χρόνου κυμαινόταν μεταξύ 880-900°C. Από τον Μάιο και μετά η θερμοκρασία στο kiln hood ακολούθησε μια ανοδική πορεία ξεκινώντας από τους 900°C και φτάνοντας μέχρι και τους 1200°C (Διάγραμμα 4.2).

Στην περίπτωση των Preheater outlet West και East η θερμοκρασία ήταν σχεδόν η ίδια και στα δυο με η ίδια πορεία στις θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονταν από 280 μέχρι 300 °C. Τον μήνα Μάρτιο παρατηρήθηκε μια απότομη πτώση από 300 °C στους 283 °C, ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε άνοδος στους 300 °C για το μήνα Απρίλιο με πτωτική τάση τους επόμενους μήνες (Διάγραμμα 4.3).



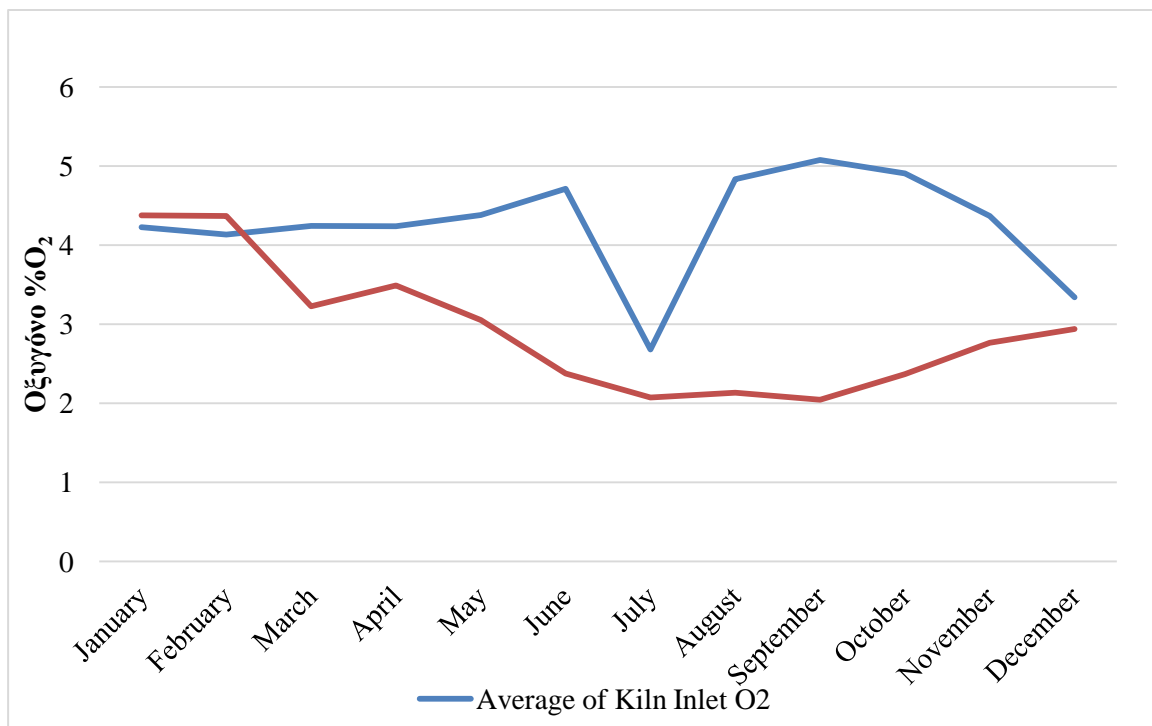
Διάγραμμα 4.3: Μέση θερμοκρασία στο Kiln inlet, Kiln hood και Calciner ανά μήνα.



Διάγραμμα 4.4 Μέση θερμοκρασία στο Preheater West/East outlet ανά μήνα.

4.2.4 Επίπεδο Οξυγόνου

Στο preheater παρατηρήθηκε μια καθοδική πορεία στη διάρκεια του χρόνου, όπου τον Ιανουάριο έχουμε ένα μέσο επίπεδο οξυγόνου 4,37 % O₂, ενώ από τον Μάιο και μετά το μέσο επίπεδο κυμαινόταν μεταξύ 2-3 % O₂. Στο kiln inlet το μέσο επίπεδο οξυγόνου βρισκόταν μεταξύ 4 -5 % O₂ καθ' όλη την διάρκεια του χρόνου με εξαίρεση τον Ιούλιο όπου το οξυγόνο μειώθηκε κάτω από 3 % O₂ (Διάγραμμα 4.6).

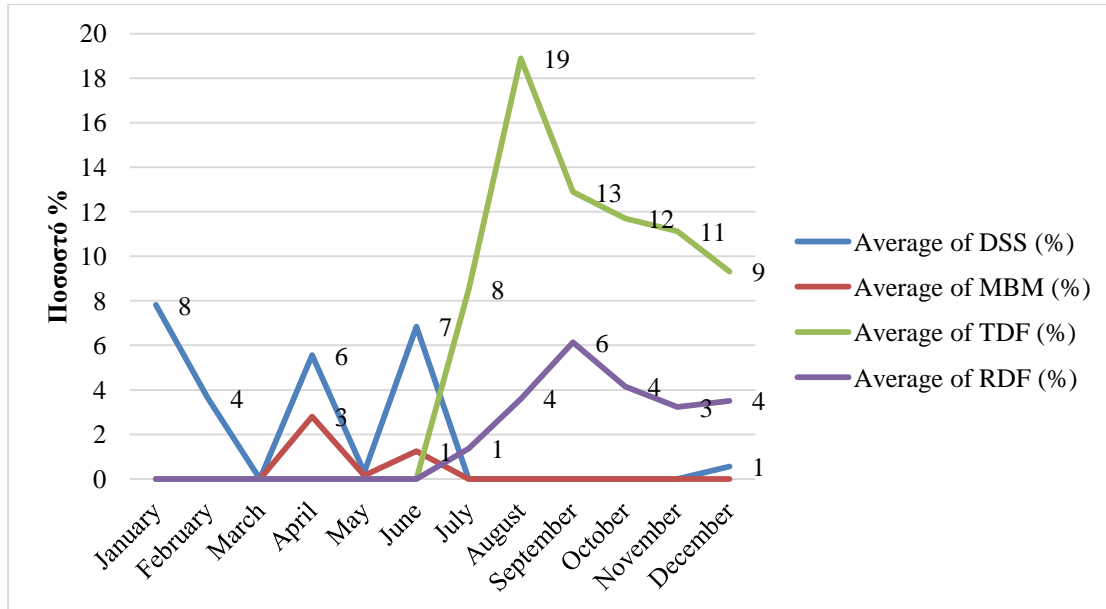


Διάγραμμα 4.5: Μέσο επί τοις εκατό περιεκτικότητα οξυγόνου ανά μήνα

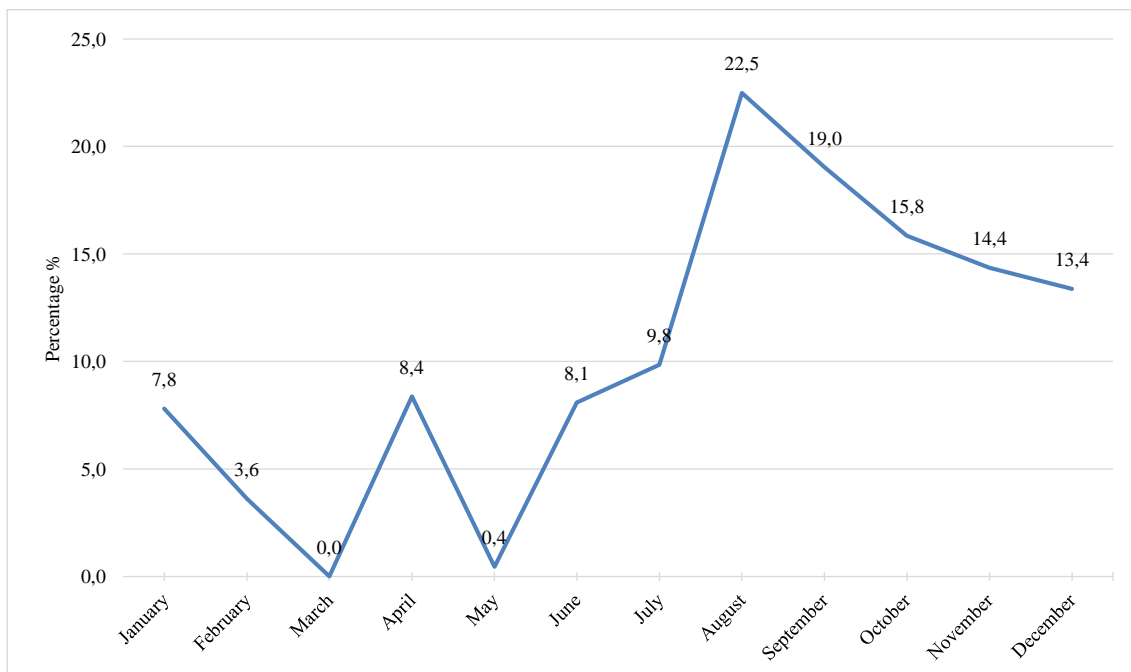
4.2.5 Εναλλακτικά καύσιμα

Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν τα RDF (Refused Derived Fuels), τα TDF (Tire Derived Fuels), τα DSS (Dried Sewage Sludge) και τα MBM (Meat and Bone Meal). Τα εναλλακτικά καύσιμα TDF και RDF χρησιμοποιήθηκαν από τον Ιούλιο και μετά. Το TDF ήταν το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε σε υψηλότερη αναλογία από όλα τα υπόλοιπα εναλλακτικά καύσιμα, με το ποσοστό του να φτάνει το 19% του συνολικού καυσίμου για το μηνά Αύγουστο (Γράφημα 4.7). Το ποσοστό της ξηρής λυματολάσπης (Dried Sewage Sludge, DSS) η οποία καταναλώθηκε μέχρι και τον Ιούνιο δεν ξεπερνά το 8%. Ενώ, το μίγμα από κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal,

MBM) χρησιμοποιήθηκε μόνο τον Απρίλιο και τον Ιούνιο σε ποσοστό 3% και 1% αντίστοιχα. Στο γράφημα 4.7 παρουσιάζεται το συνδυασμένο ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων ανά μήνα. Το μεγαλύτερο ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων χρησιμοποιήθηκε από τον Αύγουστο και έπειτα.



Διάγραμμα 4.6: Ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων ανά μήνα



Διάγραμμα 4.7: Μέσο συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων ανά μήνα

4.2.6 Συσχετίσεις

4.2.6.1 Συσχέτιση με NOx

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των εναλλακτικών καυσίμων και Περιβαλλοντικών και Ενεργειακών δεικτών. Το συνολικό ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων, παρουσιάζει μια μέτρια αρνητική συσχέτιση ($r=-0.71$, $p<0.01$) με τις εκπομπές NOx. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυξάνοντας το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων παρατηρούνται λιγότερες εκπομπές NOx.

Πίνακας 4.3 Συσχετίσεις κατά Pearson μεταξύ των δεικτών

INDICATORS	DSS (%)	MBM (%)	TDF (%)	RDF (%)	Total Alternative Fuel %
ENVIRONMENTAL					
Nitrogen Oxides (mg/Nm ³)	-0,089	-,355**	-,173**	-,128*	-,271**
POWER CONSUMPTION					
ID Fans Power cons. kW	,132*	0,014	0,026	0,058	0,097
Main system fan Kw	-,442**	-0,063	,503**	,507**	,428**
Cooler exh. fan kW	-,520**	-0,124	,439**	,439**	,311**
CLINKER ADJUSTED POWER CONSUMPTION					
Total energy consumption for ID (kW/tclinker)	0,121	0,015	0,038	0,059	0,104
Total energy consumption for main system fan (kW/tclinker)	-,467**	-0,064	,530**	,523**	,448**
Total energy consumption for cooler exh. fans (kW/tclinker)	-,534**	-0,126	,454**	,449**	,322**
OXYGEN					
Kiln Inlet O2	0,04	0,029	-0,036	0,1	0,017
Preheater O2	,454**	0,079	-,459**	-,418**	-,354**
TEMPERATURE					
Kiln inlet pyrometer T °C	-,281**	0,002	0,03	,173**	-0,033
Kiln hood T °C	-,393**	-,308**	,598**	,634**	,548**
Calciner Temp. T °C	0,035	0,113	-0,08	-0,112	-0,082
Preh. T outlet west/east T °C	,323**	,207**	-0,116	-,138*	0,006
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).					
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).					

4.2.6.2 Συσχέτιση με κατανάλωση ενέργειας

Το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων φαίνεται να έχει μια θετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας (clinker adjusted - kW/teclinker) δηλαδή όσο μεγαλύτερο το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων τόσο μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας έχουμε. Συγκεκριμένα, παρατηρείται υψηλή συσχέτιση με την ενεργειακή κατανάλωση του main system fan ($r=0.448$ $p<0.001$) και μέτρια συσχέτιση με την ενεργειακή κατανάλωση του waste gas cooler exhaust fan ($r=0.322$ $p<0.001$). Ενώ, δεν παρουσιάζει κάποια συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας των ID fans ($r=0.104$ $p=0.65$).

Για το κάθε είδος εναλλακτικού καυσίμου φαίνεται να υπάρχει μια διαφορετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας. Για τα TDF και RDF παρατηρείται θετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας του main system fan, ενώ για τα DSS παρατηρείται αρνητική συσχέτιση, άρα αυξάνοντας το ποσοστό των TDF και RDF αυξάνεται και η κατανάλωση στο main system fan ενώ αυξάνοντας το ποσοστό των DSS η κατανάλωση του main system fan μειώνεται (πίνακας 4.4).

4.2.6.3 Συσχέτιση με οξυγόνο

Το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων δεν μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με το οξυγόνο εισόδου του kiln inlet ($r=0.017$), αλλά μια μέτρια αρνητική συσχέτιση παρατηρείται με το οξυγόνο στο preheater ($r=-0.354$ $p<0.01$).

4.2.6.4 Συσχέτιση με θερμοκρασία

Σε σχέση με τη θερμοκρασία στο kiln hood παρατηρείται μια υψηλή θετική συσχέτιση ($r=0,548$ $p<0.01$) δηλαδή υψηλότερες ποσότητες εναλλακτικών καυσίμων οδηγούν σε υψηλότερη θερμοκρασία στο kiln hood. Για τα υπόλοιπα σημεία όμως δεν παρατηρείται γραμμική συσχέτιση του συνολικού ποσοστού του καυσίμου με την θερμοκρασία.

4.2.7 Μοντέλα Γραμμικής Παλινδρόμησης

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για τη μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στα ακόλουθα:

1. Κατανάλωση ενέργειας (kW/tclinker).
2. Εκπομπές NOx.
3. Επίπεδα θερμοκρασίας.

Συνολικά κατασκευάστηκαν 8 μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης, 3 για την κατανάλωση ενέργειας (kW/tclinker), 1 μοντέλο για τις εκπομπές NOx και 4 μοντέλα για τη θερμοκρασία. Και τα 8 μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης είχαν σαν συν-μεταβλητές (co-variates) το επίπεδο οξυγόνου και σαν κυρίως παράγοντες επίδρασης (factors) το ποσοστό των τεσσάρων εναλλακτικών καυσίμων (DSS, MBM, TDF και RDF) ξεχωριστά. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε σαν συν-μεταβλητή ο μήνας (month) των μετρήσεων, ο οποίος βελτίωσε αισθητά την καλή προσαρμογή του μοντέλου. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για τη μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων

	Total energy consumption for main system fan (kW/tcilnker)		Total energy consumption for ID (kW/tcilnker)		Total energy consumption for cooler exh. fans (kW/tcilnker)		Nitrogen Oxides (mg/Nm ³)		Preh. Toutlet east T °C		Calciner Temp °C		Kiln hood T °C		Kiln inlet pyr. T °C	
	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.	B	Sig.
VARIABLES																
(Constant)	2,311	<0,001	2,021	<0,001	2,18	<0,001	1069,1	<0,001	252,1	<0,001	888,7	<0,001	913,7	<0,001	1120,3	<0,001
DSS (%)	-0,017	0,034	0,011	0,383	-0,018	0,002	-8,634	0,009	0,259	0,09	-0,951	<0,001	3,72	<0,001	-5,307	<0,001
MBM (%)	0,071	0,006	0,08	0,052	0,004	0,848	-82,996	<0,001	2,697	<0,001	2,526	<0,001	-13,54	<0,001	7,808	0,042
TDF (%)	0,004	0,32	0,015	0,04	-0,007	0,036	-6,642	<0,001	0,349	<0,001	0,305	0,009	0,03	0,942	-2,461	<0,001
RDF (%)	0,004	0,771	-0,015	0,478	0,001	0,925	-0,506	0,926	0,013	0,96	0,581	0,089	1,31	0,279	6,064	0,002
Month	0,057	<0,001	0,146	<0,001	0,03	<0,001	-5,311	0,132	0,204	0,213	-1,468	<0,001	9,86	<0,001	-0,115	0,928
Kiln Inlet O2	0,037	0,04	0,059	0,038	0,008	0,526	5,055	0,489	-0,308	0,365	-0,077	0,867	5,35	0,001	0,481	0,855
Preheater O2	-0,084	0,001	0,832	<0,001	-0,335	<0,001	-1,625	0,871	10,814	<0,001	2,925	<0,001	-12,98	<0,001	-3,023	0,4
FIT STATISTICS																
F value	39,954		75,65		123,4		16,04		108,49		12,94		90,28		6,303	
p value	<0,001		<0,001		<0,001		<0,001		<0,001		<0,001		<0,001		<0,001	
Adj R ²	0,534		0,687		0,783		0,308		0,76		0,26		0,724		0,135	

4.2.7.1 Κατανάλωση ενέργειας

Στην περίπτωση μελέτης της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στην κατανάλωση ενέργειας (kW/t clinker) κατασκευάστηκαν 3 μοντέλα σε σχέση με το main system fan, ID fans και waste gas cooler exhaust fan.

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης DSS σαν εναλλακτικό καύσιμο παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση στην κατανάλωση του main system fan ($b=-0.017$ $p=0.034$) δηλαδή παρατηρήθηκαν ότι τα αυξημένα ποσοστά χρήσης DSS σχετίζονται με μειωμένη κατανάλωση του main system fan. Η ίδια αρνητική επίδραση επίσης παρατηρήθηκε και στην κατανάλωση του waste gas cooler exhaust fan ($b=-0.018$ $p=0.002$).

Ενδεικτικά, αυτό σημαίνει ότι για κάθε 1% επιπλέον εναλλακτικού καυσίμου DSS η ενεργειακή κατανάλωση μειώνεται κατά 0.017 kW/tclinker κατά μέσο όρο στο main system fan και κατά 0.018 kW/tclinker στο waste gas cooler exhaust fan. Το DSS δεν φαίνεται να επιδρά στην κατανάλωση ID ($b=0.011$ $p=0.383$).

Η χρήση MBM φαίνεται να επιδρά θετικά στην κατανάλωση του main system fan ($b=0.071$ $p=0.006$) όπως επίσης και στην κατανάλωση των ID fans ($b=0.08$ $p=0.052$). Άρα με αύξηση του ποσοστού των MBM ενεργειακή κατανάλωση των πιο πάνω fans αυξάνεται. Όσον αφορά την επίδραση των MBM στην κατανάλωση του waste gas cooler exhaust fan δεν φαίνεται να έχει καμία επίδραση ($b=0.004$ $p=0.848$).

Κατά τη χρήση TDF παρατηρείται θετική επίδραση στην κατανάλωση των ID fans ($b=0.071$ $p=0.006$) δηλαδή όταν έχουμε αυξημένα ποσοστά κατανάλωσης TDF έχουμε αυξημένη κατανάλωση ενέργειας των ID fans, ενώ αντιθέτως παρατηρείται μια αρνητική επίδραση στην κατανάλωση του waste gas cooler exhaust fan ($b=-0.007$ $p=0.036$). Σε σχέση με το main system fan ($b=0.004$ $p=0.32$) δεν φαίνεται να έχει καμία επίδραση.

Ενώ, η χρήση των RDF δεν φαίνεται να έχει επίδραση τη κατανάλωση ενέργειας στο main system fan, ID fans και waste gas cooler exhaust fan (Πινάκας 4.6).

4.2.7.2 Εκπομπές NOx

Για τη μελέτη των εκπομπών NOx κατασκευάστηκε 1 μοντέλο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.

Παρατηρήθηκε ότι κατά την χρήση των εναλλακτικών καυσίμων DSS, MBM και TDF οι εκπομπές NOx μειώνονται. Συγκεκριμένα, η χρήση MBM παρατηρήθηκε ότι έχει την μεγαλύτερη επίδραση, καθώς για κάθε 1% περισσότερο ποσοστό του εναλλακτικού αυτού καυσίμου συσχετίζεται με μείωση των εκπομπών NOx σε 82,99 mg/Nm³ κατά μέσο όρο (b=-82.99 p<0.001).

Η χρήση DSS προκαλεί μείωση της τάξης του 8,63 mg/Nm³ και το TDF της τάξης του 6,64 mg/Nm³. Ενώ, η χρήση των RDF έχει πολύ μικρή επίδραση στις εκπομπές των NOx. (b=-0.506 p=0.926)

4.2.7.3 Θερμοκρασία

Για την περίπτωση μελέτης της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη θερμοκρασία σε διάφορα σημεία της διεργασίας παραγωγής κατασκευάστηκαν 4 μοντέλα, για τη θερμοκρασία στο calciner, στο kiln hood, στο kiln inlet και preheater outlet East και West. Η θερμοκρασία στο preheater outlet West και East έχουν πολύ μεγάλη συσχέτιση (r=0.92) οπότε επιλέχτηκε αυθαίρετα μια από τις δύο για μελέτη.

Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων DSS, MBM και TDF φαίνεται να αυξάνει τη θερμοκρασία στο preheater outlet east. Με τη μεγαλύτερη αύξηση να προκαλείται κατά τη χρήση MBM (b=2.697 p<0.001). Η χρήση MBM φαίνεται να συσχετίζεται με την μεγαλύτερη μείωση θερμοκρασίας στο kiln hood (b=-13.54 p<0.001), αφού για κάθε 1% περισσότερο MBM παρατηρείται μείωση της τάξης των 13,54 °C κατά μέσο όρο.

Επιπλέον, η χρήση MBM φαίνεται να συσχετίζεται με την μεγαλύτερη αύξηση θερμοκρασίας στο kiln inlet pyrometer (b=7.808 p=0,042), για κάθε 1% επιπλέον ποσοστό του συσχετίζεται με αύξηση της τάξης των 7,808 °C κατά μέσο όρο. Το RDF συσχετίζεται μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας στο kiln inlet pyrometer (b=6.064 p<0.001) και δεν φαίνεται να επιδρά στη θερμοκρασία στα άλλα σημεία.

5 Συζήτηση

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συνεργιστικής δράσης των εναλλακτικών καυσίμων στην λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου παραγωγής τσιμέντου, τόσο σε λειτουργικό επίπεδο, όσο και στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου στο περιβάλλον. Έγινε διερεύνηση της επίδρασης των διαφόρων εναλλακτικών καυσίμων, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σαν θερμική αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων και κυρίως του καρβόνου. Τα εναλλακτικά καύσιμα που μελετήθηκαν είναι τεμαχισμένα ελαστικά (tire derived fuels, TDF), καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel, RDF), της ξηρής λυματολάσπης (Dried Sewage Sludge, DSS) και μίγμα από κρεατάλευρα και οστεάλευρα (Meat and Bone Meal, MBM). η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου καθώς και στις αέριες εκπομπές, NO_x, είναι η στατιστική ανάλυση με γραμμική παλινδρόμηση (απλή και πολλαπλή) με τη χρήση του στατιστικού πακέτου ανάλυσης δεδομένων SPSS v20.0. Απώτερος σκοπός της ανάλυσης των δεδομένων είναι η εξαγωγή μοντέλων τα οποία περιγράφουν την πιο πάνω επίδραση των εναλλακτικών καυσίμων.

Τα κυριότερα ευρήματα της ανάλυσης όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση είναι ότι το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων φαίνεται να έχει μια θετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας δηλαδή όσο μεγαλύτερο το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων τόσο μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας έχουμε. Η συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας όμως φαίνεται να είναι διαφορετική για κάθε διαφορετικό είδος εναλλακτικού καυσίμου. Για τα TDF και RDF παρατηρείται θετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας του main system fan, ενώ για τα DSS παρατηρείται αρνητική συσχέτιση. Βάση των μοντέλων γραμμικής παλινδρόμησης φαίνεται αναλυτικότερα το πώς επηρεάζει το κάθε εναλλακτικό καύσιμο τις ενεργειακές παραμέτρους που μελετηθήκαν δηλ. την ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με το main system fan, ID fans και waste gas cooler exhaust fan. Θεωρητικά όμως αναμενόταν ότι τα DSS και MBM, δεδομένου ότι τροφοδοτούνται από τον μύλο καρβόνου, δεν θα επέφεραν κάποια αλλαγή στις καταναλώσεις. Για το RDF, λόγω υγρασίας κυρίως, αναμενόταν να οδηγήσει σε αυξημένες καταναλώσεις τόσο στα ID fans όσο και στο main system fan. Για την λεπτομερή όμως ανάλυση των εναλλακτικών καυσίμων στην ενεργειακή κατανάλωση, θα πρέπει να

μελετηθούν σε βάθος οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη η ενεργειακή κατανάλωση, έτσι ώστε η συνολική ενεργειακή αντικατάσταση να προσδίδει κέρδος στη συνολική λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου και όχι να επιφέρει οικονομικό κόστος.

Συγκεκριμένη βιβλιογραφία για το πώς επηρεάζει η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων στην ενεργειακή κατανάλωση δεν υπάρχει. Αυτό πιθανόν γιατί κάθε εργοστάσιο έχει τα δικά του τεχνικά χαρακτηριστικά ή ακόμη και για το λόγο ότι οι βιομηχανίες συνήθως τα χρησιμοποιούν για δική τους χρήση και όχι για το κοινό.

Όσον αφορά την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου επιλέχθηκαν 8 κυρίες παράμετροι, καθώς η διαδικασία παραγωγής είναι μια περιπλοκή λειτουργία και είναι δύσκολο να μελετηθούν όλες οι συνισταμένες λειτουργίας. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για τη μελέτη είναι το επίπεδο οξυγόνου στο kiln inlet και preheater και οι θερμοκρασίες στο kiln inlet, hood, preheater east/west outlet.

Τα κυριότερα ευρήματα της μελέτης ήταν ότι το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων δεν μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με το οξυγόνο εισόδου του kiln inlet, αλλά μια μέτρια αρνητική συσχέτιση παρατηρείται με το οξυγόνο στο preheater. Θεωρητικά αναμενόταν ότι το % O₂ στο kiln inlet θα μειωνόταν με τη χρήση των RDF λόγω του ότι το RDF έχει πιο υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, με αποτέλεσμα τα αέρια στο preheater να διογκώνονται και να μειώνεται η ροή αέρα διαμέσου του φούρνου. Το ποσοστό του % O₂ στο preheater επίσης αναμενόταν να μειωθεί καθώς καταναλώνεται επιπλέον καύσιμο για να εξατμιστεί η υγρασία που υπάρχει στο RDF. Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης όμως δεν συνάδουν με τις θεωρητικές υποθέσεις, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι χρειάζεται περισσότερη μελέτη για την συσχέτιση του οξυγόνου με τα εναλλακτικά καύσιμα.

Όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων η μελέτη του επιπέδου του οξυγόνου στο kiln inlet καθώς και στο preheater outlet, είναι μεγάλης σημασίας για την καλή καύση του καυσίμου, ενώ παράλληλα αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου σημαίνει και μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση σε καύσιμο και κατανάλωση ρεύματος από τα ID fans, τα οποία ρυθμίζουν το οξυγόνο καύσης (Philip et al. ,2007; Peray, 1986). Το επίπεδο οξυγόνου στο kiln inlet και preheater outlet του κλιβάνου συνδέεται άμεσα με τον εξαερισμό στο εσωτερικό του κλιβάνου. Ανεπαρκείς εξαερισμός σημαίνει ότι έχουμε ατελής καύση ή υπάρχει περίσσεια καυσίμου. Οποιαδήποτε περίσσεια οξυγόνου πέρα από το ελάχιστο ποσό που απαιτείται για την επαρκή καύση είναι σπατάλη ενέργειας θερμικής ή ηλεκτρικής.

Για τους λόγους αυτούς ο έλεγχος του οξυγόνου είναι σημαντικός για τον έλεγχο επαρκούς καύσης και κατά συνέπεια και της παραγωγής NOx. Οι θερμοκρασίες οι οποίες μελετήθηκαν είναι άμεσα συνδεδεμένες και αυτές με το πόσο καλή είναι η καύση, σε ποιο σημείο του calciner γίνεται η καύση, καθώς και με το θερμικό φορτίο του κλιβάνου. Πολύ ψηλές θερμοκρασίες στο kiln inlet και kiln hood μπορεί να οδηγήσουν σε ζημιές όπως για παράδειγμα στα θερμοδομικά του κλιβάνου ή του clinker cooler ή ακόμη και σε κολλήματα στον ασβεστοποιητή κτλ. Είναι σημαντικό να μπορούν να προβλεφτούν για αποφυγή ζημιών και για την καλύτερη απόδοση της διεργασίας τόσο από οικονομικής όσο και από περιβαλλοντικής πλευράς.

Σε σχέση με τη θερμοκρασία στο kiln hood παρατηρείται μια υψηλή θετική συσχέτιση ($r=0,548$ $p<0.01$) δηλαδή μεγαλύτερες ποσότητες εναλλακτικών καυσίμων οδηγούν σε ψηλότερη θερμοκρασία στο kiln hood. Για τα υπόλοιπα σημεία όμως δεν παρατηρείται γραμμική συσχέτιση του συνολικού ποσοστού του καυσίμου με την θερμοκρασία. Η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων DSS, MBM και TDF φαίνεται να αυξάνει τη θερμοκρασία στο preheater outlet east. Με τη μεγαλύτερη αύξηση να προκαλείται κατά τη χρήση MBM ($b=2.697$ $p<0.001$).

Αναλυτικότερα η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων DSS, MBM και TDF φαίνεται να αυξάνει τη θερμοκρασία στο preheater outlet east και τη μεγαλύτερη αύξηση να προκαλείται κατά τη χρήση MBM. Θεωρητικά αναμενόταν ότι αύξηση των θερμοκρασιών στο preheater θα προκαλείτο από την χρήση των RDF λόγω των φυσικών του χαρακτηριστικών διότι καίγεται πιο ψηλά στο calciner.

Η χρήση MBM φαίνεται να συσχετίζεται με την μεγαλύτερη μείωση θερμοκρασίας στο kiln hood της τάξης των 13,54 °C κατά μέσο όρο. Επιπλέον, η χρήση MBM φαίνεται να συσχετίζεται με την μεγαλύτερη αύξηση θερμοκρασίας στο kiln inlet pyrometer, για κάθε 1% επιπλέον ποσοστό του συσχετίζεται με αύξηση της τάξης των 7,808 °C κατά μέσο όρο. Το RDF συσχετίζεται μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας στο kiln inlet pyrometer και δεν φαίνεται να επιδρά στη θερμοκρασία στα άλλα σημεία. Η αύξηση της θερμοκρασίας στο kiln inlet ήταν αναμενόμενη λόγω καύσης υπολειμμάτων στην εισαγωγή του κλιβάνου, ενώ τα ίδια αποτελέσματα αναμενόταν και για τα TDF, όμως στα αποτελέσματα του μοντέλου δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά. Ενώ, αναμενόταν ότι στο kiln inlet θα παρουσιαζόταν αύξηση της θερμοκρασίας με το TDF και RDF λόγω καύσης υπολειμμάτων στην εισαγωγή του κλιβάνου.

Το συνολικό ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων, παρουσιάζει μια μέτρια αρνητική συσχέτιση με τις εκπομπές NOx. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυξάνοντας το ποσοστό των εναλλακτικών

καυσίμων παρατηρούνται λιγότερες εκπομπές NO_x. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των Rahman et al. (2013).

Συγκεκριμένα, βάση του μοντέλου πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, κατά τη χρήση MBM παρατηρήθηκε ότι έχει την μεγαλύτερη επίδραση, καθώς για κάθε 1% περισσότερο ποσοστό του εναλλακτικού αυτού καυσίμου συσχετίζεται με μείωση των εκπομπών NO_x σε 82,99 mg/Nm³ κατά μέσο όρο. Σε μελέτη των Gulyurtlu et al, (2005) παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή του αζώτου σε NO_x και N₂O μειώνεται με την αύξηση του μίγματος κάρβουνο/ κρεαταλεύρων/ οστεαλεύρων. Σε μια άλλη μελέτη των Wenli et al., (1990), έδειξε ότι μίγμα 20% (wt.) κρεαταλεύρων/ οστεαλεύρων στο καύσιμο οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης NO_x περίπου 25% σε σύγκριση με την καύση μόνο κάρβουνο, ακόμα και αν εισαγωγή σε N ήταν σχεδόν διπλάσια. Η ελαχιστοποίηση των εκπομπών των νιτρικών ενώσεων στην καύση κρεαταλεύρων/οστεαλεύρων παρατηρήθηκε επίσης και από τους Goeran et al., (2002).

Κατά τη χρήση DSS προκαλείται μείωση της τάξης του 8,63 mg/Nm³, ενώ κατά τη χρήση TDF έχουμε μείωση 6,64 mg/Nm³. Σύμφωνα όμως με την βιβλιογραφία οι Carrasco et al., (2002) διαπίστωσαν μείωση των εκπομπών NO_x σε εργοστάσιο κατά τη χρήση συνδυασμού καρβούνου και TDF. Αναφορά της εταιρείας Lafarge (2003) περιείχε μια μελέτη για τη χρήση TDF σε ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην Ατλάντα, όπου χρησιμοποιείται 20% TDF, με αποτέλεσμα μείωσης των εκπομπών NO_x κατά 4,6%. Δύο εκθέσεις του Portland Cement Association (2008, 2009) αναφέρουν ότι οι εκπομπές NO_x μειώνονται, κατά τη χρήση TDF. Όσον αφορά τις εκπομπές από την χρήση DSS μελέτη από την U.S. Environmental Agency το 2008 έδειξε ότι οι εκπομπές NO_x μειώνονται σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα.

Κατά τη χρήση των RDF διαπιστώθηκε πολύ μικρή επίδραση στις εκπομπές των NO_x. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη σύνθεση των RDF. Σε μελέτη τους οι Genon and Brizio, 2008, αναφέρουν ότι οι εκπομπές εξαρτώνται εν μέρει από τη σύνθεση του καυσίμου. Η μελέτη έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε άζωτο στα RDF είναι χαμηλότερη από ότι στα ορυκτά καύσιμα (0,3-0,5 % N για τα RDF έναντι 1,5-2 % N ορυκτών καυσίμων). Κατά συνέπεια, οι εκπομπές NO_x από RDF είναι χαμηλότερες από ό, τι για τα ορυκτά καύσιμα, νοουμένου ότι τα υπόλοιπα είναι σταθερά.

Λόγω, της μη ομοιογενούς σύστασης των εναλλακτικών καυσίμων, των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, υπάρχει μεταβολή στις παραμέτρους λειτουργίας του περιστρεφόμενου κλιβάνου και κατά συνέπεια και των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου.

Η δημιουργία των στατιστικών μοντέλων μπορεί να μας βοηθήσει στην πρόβλεψη των παραμέτρων λειτουργίας, την ενεργειακή κατανάλωση και τις εκπομπές NOx, για την βέλτιστη λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου.

5.1 Περιορισμοί της μελέτης

Κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής υπήρξαν αρκετοί περιορισμοί όσον αφορά την επιλογή των παραμέτρων λειτουργίας, αφού η διαδικασία παραγωγής είναι μια σύνθετη και περίπλοκη διεργασία. Λόγω του ότι η μελέτη έγινε σε πραγματικής κλίμακας εργοστάσιο, η επιλογή των παραμέτρων λειτουργίας έγινε με βάση τη σημαντικότητα τους στη βασική λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου. Επιλέχθηκε να μελετηθούν τα μηχανήματα με την μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση. Οι εξωγενείς παράγοντες που επηρεάζουν την γενικότερη λειτουργία και απόδοση του συστήματος, οι οποίοι δεν λήφθηκαν υπόψη είναι η φθορά των μηχανημάτων, η οποία έχει αντίκτυπο στην αποτελεσματικότητά τους, η ποιότητα των πρώτων υλών και των καυσίμων τα οποία δεν είναι πάντοτε η ίδια. Δεν λήφθηκαν υπόψη τυχόν προβλήματα άλλων τμημάτων των οποίων η λειτουργία τους συνδέεται άμεσα και επηρεάζει την λειτουργία του περιστρεφόμενου κλιβάνου, όπως για παράδειγμα τυχόν προβλήματα του μύλου φαρίνας και μύλου καρβούνου των οποίων το κύκλωμα αερίων είναι συνδεδεμένο με τα αέρια του περιστρεφόμενου κλιβάνου.

5.2 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την συσχέτιση Pearson μεταξύ των εναλλακτικών καυσίμων και των παραμέτρων του συστήματος είναι τα ακόλουθα:

- Αυξάνοντας το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων οδηγούμαστε σε λιγότερες εκπομπές NOx αλλά ταυτοχρόνος αυξάνεται και η συνολική ενεργειακή κατανάλωση των fans.
- Τα εναλλακτικά καύσιμα επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την ενεργειακή κατανάλωση του main system fan έναντι των υπολοίπων fans (ID και cooler fans), ενώ επίσης παρατηρήθηκε ότι για το κάθε είδος εναλλακτικού καυσίμου φαίνεται να υπάρχει μια διαφορετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα αυξάνοντας το ποσοστό των TDF και RDF αυξάνεται και η κατανάλωση στο main system fan ενώ αυξάνοντας το ποσοστό των DSS η κατανάλωση του main system fan μειώνεται. Το πώς επηρεάζει το κάθε εναλλακτικό στην

κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ σημαντικό, γιατί παρόλη τη συνεισφορά στην μείωση των NOx είναι μείζον να μην έχει οικονομικό κόστος. Στη διαθέσιμη βιβλιογραφία δεν υπάρχει αντίστοιχη μελέτη για την επίδραση τους σε ενεργειακό επίπεδο.

- Το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων δεν μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με το οξυγόνο εισόδου του kiln, αλλά μια μέτρια αρνητική συσχέτιση παρατηρείται με το οξυγόνο στο preheater. Θα πρέπει να γίνει προσεκτική μελέτη και επιλογή του συνδυασμού των εναλλακτικών, ούτως ώστε το οξυγόνο να είναι επαρκές για την καύση και όχι να έχουμε περίσσεια, αφού οποιαδήποτε περίσσεια οξυγόνου πέρα από το ελάχιστο ποσό που απαιτείται για την επαρκή καύση είναι σπατάλη ενέργειας θερμικής ή ηλεκτρικής.
- Σε σχέση με τη θερμοκρασία στο kiln hood παρατηρείται μια υψηλή θετική συσχέτιση δηλαδή μεγαλύτερες ποσότητες εναλλακτικών καυσίμων οδηγούν σε υψηλότερη θερμοκρασία στο kiln hood. Ενώ, για τα υπόλοιπα σημεία δεν παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση του συνολικού ποσοστού του καυσίμου με την θερμοκρασία. Ο βαθμός σημαντικότητας όσον αφορά τις θερμοκρασίες στο kiln inlet, hood και preheater outlet είναι μεγάλης σημασίας αφού είναι άμεσα συνδεδεμένες και αυτές με το πόσο καλή είναι η καύση, σε ποιο σημείο καίγεται το καύσιμο καθώς και με το θερμικό φορτίο του κλιβάνου. Πολύ υψηλές θερμοκρασίες στο kiln inlet και kiln hood μπορεί να οδηγήσουν σε ζημιές όπως για παράδειγμα στα θερμοδομικά του κλιβάνου ή του clinker cooler ή ακόμη και σε κολλήματα στον ασβεστοποιητή κτλ.

Η σημασία των ευρημάτων για την επίδραση των εναλλακτικών στις λειτουργικές παραμέτρους είναι πολύ σημαντική αφού αντίστοιχη βιβλιογραφία δεν υπάρχει και οποιαδήποτε νέα μελέτη έχει μεγάλη συνεισφορά σε πρακτικό και ερευνητικό επίπεδο.

Στο τελικό κομμάτι της πτυχιακής εργασίας κατασκευάστηκαν 8 διαφορετικά μοντέλα με την μέθοδο της γραμμική παλινδρόμησης, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των εναλλακτικών καυσίμων στην κατανάλωση ενέργειας των fans (system, ID, cooler), στις εκπομπές NOx καθώς και στην θερμοκρασία.

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τα μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης είναι:

- Η χρήση DSS οδηγεί σε μείωση τόσο της ενεργειακής κατανάλωσης των fans όσο και των εκπομπών NOx.

- Τα MBM αυξάνουν την ενεργειακή κατανάλωση των fans αλλά μειώνουν τις εκπομπές NOx.
- Η χρήση TDF αυξάνει την κατανάλωση ενέργειας των ID fans αλλά μειώνει την κατανάλωση ενέργειας του cooler fan καθώς και τις εκπομπές NOx.
- Τέλος, δεν φαίνεται να υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των RDF και της ενεργειακής κατανάλωσης των fans και των εκπομπών NOx.
- Για την περίπτωση μελέτης της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στη θερμοκρασία σε διάφορα σημεία της διεργασίας παραγωγής βρέθηκε ότι κατά τη χρήση DSS, MBM και TDF η θερμοκρασία αυξάνεται στο preheater, με το MBM να προκαλεί τη μεγαλύτερη αύξηση. Επιπλέον, η χρήση MBM φαίνεται να συσχετίζεται με την μεγαλύτερη αύξηση θερμοκρασίας στο kiln inlet, ενώ η χρήση του RDF φαίνεται να συσχετίζεται μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας στο kiln inlet pyrometer.

Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν δίνουν την δυνατότητα να προβλέψουν θεωρητικά την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές NOx, αλλάζοντας τα ποσοστά των εναλλακτικών καυσίμων (ανεξάρτητες μεταβλητές) στα μοντέλα μας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του περιστρεφόμενου κλίβανου έχοντας την χαμηλότερη δυνατόν ενεργειακή κατανάλωση και μείωση των εκπομπών των NOx.

5.3 Εισηγήσεις

Η εξαγωγή των μοντέλων για την μελέτη της επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στην μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και την μείωση των εκπομπών των αέριων ρύπων μπορεί να μας βοηθήσει στην πρόβλεψη των παραμέτρων οι οποίες επιλέχτηκαν.

Βάση των κυριότερων ευρημάτων της ανάλυσης όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση βρέθηκε ότι το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων φαίνεται να έχει μια θετική συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας δηλαδή όσο μεγαλύτερο το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων τόσο μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας έχουμε. Η συσχέτιση με την κατανάλωση ενέργειας όμως φαίνεται να είναι διαφορετική για κάθε διαφορετικό είδος εναλλακτικού καυσίμου. Πρακτικά θα πρέπει να

γίνουν περισσότερες δοκιμές με διαφορετικής σύστασης εναλλακτικά καύσιμα ούτως ώστε να εξαχθεί μια καλύτερη εικόνα για το πώς επιδρά κάθε εναλλακτικό καύσιμο μόνο του αλλά και σε συνδυασμό με κάποιο άλλο σε σχέση με την ενεργειακή κατανάλωση.

Όσον αφορά τις εκπομπές NOx βρέθηκε ότι το συνολικό ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων, παρουσιάζει μια μέτρια αρνητική συσχέτιση με τις εκπομπές NOx. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυξάνοντας το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων παρατηρούνται λιγότερες εκπομπές NOx. Συγκεκριμένα, βάση του μοντέλου πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, κατά τη χρήση MBM παρατηρήθηκε ότι έχει την μεγαλύτερη επίδραση, καθώς για κάθε 1% περισσότερο ποσοστό του εναλλακτικού αυτού καυσίμου συσχετίζεται με μείωση των εκπομπών NOx σε 82,99 mg/Nm³ κατά μέσο όρο. Το εύρημα αυτό είναι μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος λόγω της μεγάλης συνεισφοράς στη μείωση των NOx, αλλά και ότι επιπλέον αποτελεί μια πολύ καλή περιβαλλοντική διαχείριση του επικίνδυνου αποβλήτου. Σημαντικό θα ήταν να γίνουν περισσότερες δοκιμές και συνδυασμοί εναλλακτικών με στόχο την 100% ενεργειακή αντικατάσταση. Επιπλέον, η εκπόνηση αναλύσεων των εναλλακτικών καυσίμων θα μπορούσαν να μας δώσουν περισσότερα στοιχεία κατά πόσο η φυσικοχημική τους σύνθεση επηρεάζει τις εκπομπές NOx, αλλά και οποιοδήποτε άλλο ρύπο επιλεγεί να μελετηθεί. Οι διαφορετικοί συνδυασμοί εναλλακτικών καυσίμων ανάλογα με τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, αλλά και την διαθεσιμότητα τους μπορεί να συνδυαστούν αναλόγως με απώτερο σκοπό την ενεργειακή και περιβαλλοντική απόδοση της διεργασίας του περιστρεφόμενου κλιβάνου.

Σε σχέση με το πώς επηρεάζουν το συνολικό ποσοστό εναλλακτικών καυσίμων το οξυγόνο βρέθηκε ότι δεν μπορεί να συσχετιστεί γραμμικά με το οξυγόνο εισόδου του kiln inlet, αλλά μια μέτρια αρνητική συσχέτιση παρατηρείται με το οξυγόνο στο preheater. Θα πρέπει να γίνει προσεκτική μελέτη και επιλογή του συνδυασμού των εναλλακτικών, ούτως ώστε το οξυγόνο να είναι επαρκές για την καύση και όχι να έχουμε περίσσεια, αφού οποιαδήποτε περίσσεια οξυγόνου πέρα από το ελάχιστο ποσό που απαιτείται για την επαρκή καύση είναι σπατάλη ενέργειας θερμικής ή ηλεκτρικής. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να γίνεται όσον το δυνατό, έλεγχος και διατήρηση του οξυγόνου σε επαρκή επίπεδα για την ολοκληρωμένη καύση και κατά συνέπεια και της παραγωγής NOx

Το μεγάλο εύρος των παραμέτρων λειτουργίας του κλιβάνου, καθώς και ο μεγάλος αριθμός των εκπομπών αέριων ρύπων, μπορεί να ανοίξει ορίζοντες για περαιτέρω έρευνα και μελέτη. Η τάση για τη μείωση των συμβατικών καυσίμων στη βιομηχανία συνεχώς αυξάνεται και γίνονται συνεχώς εισαγωγές και δοκιμές καινούργιων εναλλακτικών καυσίμων με διαφορετικό αντίκτυπο στις λειτουργικές

παραμέτρους και εκπομπές αέριων ρύπων. Όλα αυτά μπορούν να συνδυαστούν σε μια έρευνα σε βάθος για την βελτιστοποίηση της διεργασίας καθώς και για την εξαγωγή μοντέλων για την πρόβλεψη της τάσης των εκπομπών αέριων ρύπων.

Επιπλέον, για την επίτευξη των στόχων μείωσης των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου το 2015 υπήρξαν μεγάλες αλλαγές στην τροφοδοσία του καυσίμου στο calciner καθώς επίσης μπήκε και σε λειτουργία το σύστημα selective non-catalytic reduction, SNCR. Το SNCR είναι μια μέθοδος επιλεκτική μη καταλυτική αναγωγή για τη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου με ψεκασμό σε κάποια σημεία του preheater είτε αμμωνία ή ουρία. Όλες αυτές οι αλλαγές διευρύνουν το πεδίο μελέτης το οποίο είναι πιο περίπλοκο και ενδιαφέρον για μελέτη σε βάθος.

Βιβλιογραφία

A report on An Emission Study on the Use of Scrap Tyres in Cement Kilns. Scrap Tyre Management Council. (1992) Washington, DC.

A report on An Emission Study on the Use of Scrap Tyres in Cement Kilns. Scrap Tyre Management Council. (1992) Washington, DC.

Wolter, A. (2015) "Influence of the kiln system on the clinker properties," 38.

Alternative Energy Sources in Cement Manufacturing 79 Deloitte. (2015). [online] Available at: (<http://www.deloitte.com/>) [Accessed 22 Aug. 2015].

Biosolids Generation, Use, and Disposal in the United States. (1999). U.S. Environmental Protection Agency.

Brink, J. (2015). *Chemical Process Industries*. New York: McGraw Hill, Inc, pp.156-162.

Bye, G. (1983). *Portland cement*. Oxford [Oxfordshire]: Pergamon Press.

Carrasco, F., Bredin, N. and Heitz, M. (2002). Gaseous Contaminant Emissions as Affected by Burning Scrap Tires in Cement Manufacturing. *Journal of Environment Quality*, 31(5), p.1484.

Carrasco, F., Llauro, X. and Poch, M. (2006). A methodological approach to knowledge-based control and its application to a municipal solid waste incineration plant. *Combustion Science and Technology*, 178(4), pp.685-705.

Cartmell, E., Gostelow, P., Riddell-Black, D., Simms, N., Oakey, J., Morris, J., Jeffrey, P., Howsam, P. and Pollard, S. (2006). Bio solids: A Fuel or a Waste? An Integrated Appraisal of Five Co-combustion Scenarios with Policy Analysis. *Environmental Science & Technology*, 40(3), pp.649-658.

Castle Cement Ltd, Ribblesdale Works. Application for variation to IPPC permit BL7272 Increased use of MBM on kiln 7. (2008).

Castle Cement Ltd., *Ribblesdale Works Application for variation to Permit BL7272 Use of wood and non hazardous wood waste as fuel on kiln 7* (2015).

Castle Cement Padeswood Works Application for variation to IPPC permit BL1096 Solid Recovered Fuel (SRF) on kiln 4. (2007).

Castle Cement Padeswood Works application for variation to IPPC permit BL1096 Use of Meat and Bone Meal (MBM) as a fuel on kiln 4. (2015).

Castle Cement Sustainability 07. (2007).

Cembureau, Activity report 2011. (2015). 1st ed. [ebook] Available at: [http://www.cembureau.eu/sites/default/files /Activity%20Report%202014_website_1.pdf](http://www.cembureau.eu/sites/default/files/Activity%20Report%202014_website_1.pdf) [Accessed 22 Aug. 2015].

Cembureau.be, (2015). *CEMBUREAU /*. [online] Available at: <http://www.cembureau.be> [Accessed 22 Aug. 2015].

Cement Association of Canada. (2015). [online] Available at: <http://www.cement.ca/> [Accessed 22 Aug. 2015].

Cementfabrikken. (1981). FLSmidth & CO.

Cemex News, C. (2011). *UK Cement Plant Set 100% AF record*.

Comments on Draft Alternative Control Techniques Document Update – NO_x Emissions from New Cement Kilns. (2007). U.S. Environmental Protection Agency.

Commission Implementing Decision of 26 March 2013 establishing the best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions for the production of cement, lime and magnesium oxide (*notified under document C(2013) 1728*)

Conesa, J., Font, R. and Fullana,, (2005). Kinetic Model for the combustion of tyre wastes.

Conesa, J., Gaivez, A., Mateos, F., Martin-Gullon, I. and Font, R. (2008). "Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels," *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), pp.585-592.

Cottonseed oil, the flower of biofuels. (2008). 7th ed. Lafarge, pp.40-41.

Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). *Official Journal L 257*, 10/10/1996 P. 0026 – 0040

Deydier, E., Guilet, R., Sarda, S. and Sharrock, P. (2005). Physical and chemical characterization of crude Meat and Bone Meal combustion residue: "waste or raw material?" *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), pp.141-148.

Díez, C., Martínez, O., Calvo, L., Cara, J. and Morán, A. (2004). Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Management*, 24(5), pp.463-469.

Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)

Effects of waste tire facilities, and waste tire projects on the environment. (1996). California Integrated Waste Management Board Publications (432), pp.96-029.

Emission Control in Boilers and HRSGs (2003). Marcel Dekker Inc.

Energy recovery from burning municipal solid wastes: a review. (1990). pp.77-103.

Engin, T. and Ari, V. (2005). Energy auditing and recovery for dry type cement rotary kiln systems—A case study. *Energy Conversion and Management*, 46(4), pp.551-562.

Environmental Brochure 2003. (2003).

European Commission, Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. BAT Reference Document (BREF), European IPPC Bureau, Seville, Spain, 2011

Florida Department of Environmental Resources. BACT Determination – Suwannee American Cement, Branford Florida. Air NSR/PSD Construction Permits. (2015). [online] Available at: <http://www.dep.state.fl.us/Air/permitting/construction/suwannee.htm>. [Accessed 6 Mar. 2007].

FLSmidth & CO, F. (2002). *Cement Production Seminar*. Vol.1, p.chapter 11.

From waste to resource: *creating a sustainable industrial system*. (2008). Lafarge.

From waste to resource: *creating a sustainable industrial system*. (2008). Lafarge.

Garg, A., Smith, R., Hill, D., Longhurst, P., Pollard, S. and Simms, N. (2009). An integrated appraisal of energy recovery options in the United Kingdom using solid recovered fuel derived from municipal solid waste. *Waste Management*, 29(8), pp.2289-2297.

Gartner, E. (1983). *Nitrogenous Emissions From Cement Kiln Feeds: Portland Cement Association Interim Report on Project HM7140-4330*.

Genon, G. and Brizio, E. (2008). Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF. *Waste Management*, 28(11), pp.2375-2385.

Genon, G. and Brizio, E. (2009). Scenarios for RDF utilization: reuse in technological plants or energy production. *WIT Trans Ecol Environ*, pp.102:961–71.

Giddings, D., Eastwick, C., Pickering, S. and Simmons, K. (2000). Computational fluid dynamics applied to a cement precalciner. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 214(3), pp.269-280.

Gielen, D. and Taylor, P. (2009). Indicators for industrial energy efficiency in India. *Energy*, 34(8), pp.962-969.

Gray, T. (1996). Tyre derived fuel: an environmentally friendly resource. Texas Natural Resource Seminar.

Gulyurtlu, I., Boavida, D., Abelha, P., Lopes, M. and Cabrita, I. (2005). Co-combustion of coal and Meat and Bone Meal. *Fuel*, 84(17), pp.2137-2148.

H. zur Strassen, H. (1941)., “*New method is proposed for calculation of heat required for burning clinker from limestone and alumina,*”

H. zur Strassen, H. (1957). “Theoretical heat requirement for cement burning,”10.

Happ, K.R., H. and Jensen, L.S, J. (2006). *Leading the way; World Cement*, pp.67-72.

Haspel, D. (2002). Lowering NOx for less. *International Cement Review*. pp.63–66.

Haynes, W., Lide, D. and Bruno, T. (n.d.). *CRC handbook of chemistry and physics*.

Heidelberg. (2015). [online] Available at:

<http://www.heidelbergcement.com/global/en/company/home.htm> [Accessed 22 Aug. 2015].

Hewlett, P. (2004). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinmann.

Houillon, G. and Jolliet, O. (2005). Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis. *Journal of Cleaner Production*, 13(3), pp.287-299.

Hundebøl, S, H. and Kumar, S, K. (1987). *Retention time of particles in calciners of the cement industry*. ZKG International.

Institute of Environmental Management & Assessment. (2015). [online] Available at: <http://www.iema.net/> [Accessed 22 Aug. 2015]

International Energy Agency. (2015). [online] Available at: (<http://www.iea.org/>) [Accessed 22 Aug. 2015]

International Institute for Sustainable Development. (2015). [online] Available at: (<http://www.iisd.org/>) [Accessed 22 Aug. 2015]

J. I. Bhatti, J., F. M. Miller, F., S. H. Kosmatka, S. and R. P. Bohan, R. (2011). . *Innovations in Portland Cement Manufacturing*. Portland Cement Association.

Kääntee, U., Zevenhoven, R., Backman, R. and Hupa, M. (2004). Cement Manufacturing Using Alternative Fuels and the Advantages of Process Modeling. *Fuel Processing Technology*. pp.; 85: 293-301

Kääntee, U., Zevonhoven, R., Backman, R. and Hupa, M. (2002). *Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling*. In: *ProC. of R'2002 recovery recycling re-integration, Geneva, Switzerland, February 12–15, 2002*.

Kara, M., Günay, E., Tabak, Y., Durgut, U., Yıldız, Ş. and Enç, V. (2010). Development of Refuse Derived Fuel for Cement Factories in Turkey. *Combustion Science and Technology*, 183(3), pp.203-219.

Kee,, R., Coltrin, M. and Glarborg, P. (2003). *Chemically Reacting Flow''*, Wiley-Interscience.

Khurana, S., Banerjee, R. and Gaitonde, U. (2002). Energy balance and cogeneration for a cement plant. *Applied Thermal Engineering*, 22(5), pp.485-494.

Lanier and Hansen, E. (2015). *Control of NOx emissions from cement manufacturing*. In Proceedings 36th international cement seminar, Charleston, SC. Englewood, CO: PRIMEIDA Intertec Exhibitions and Conferences. pp.175–185.

Lea, F. (1970). *The chemistry of cement and concrete*. 3rd ed. New York: Chemical Publishing Shreve.

Lemarchand, D. (2002). International Cement Review. *Burning Issues*, pp.65-67.

Lockwood, F. and Ou, J. (1993). Review: burning refuse-derived fuel in a rotary cement kiln. *ARCHIVE: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy 1990-1996 (vols 204-210)*, 207(11), pp.65-70.

Lopes, H., Gulyurtlu, I., Abelha, P., Crujeira, T., Salema, D., Freire, M., Pereira, R. and Cabrita, I. (2009). Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel*, 88(12), pp.2373-2384.

Madloul, N., Saidur, R., Hossain, M. and Rahim, N. (2011). A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), pp.2042-2060.

Mejeoumov, G. (2010). *Improved cement quality and grinding efficiency by means of closed mill circuit modelling*. [College Station, Tex.: Texas A&M University.

Mintus, F., Hamel, S. and Krumm, W. (2006). Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. *Clean Techno Environ Policy*, 8(2), pp.112-122.

MPM., C. and Manzanera, M. (2011). *Alternative fuels in cement manufacturing*. , Croatia: Alternative fuel. Rijeka.

Nielsen, A., Aniol, R., Larsen, M., Glarborg, P. and Dam-Johansen, K. (2011). Mixing large and small particles in a pilot scale rotary kiln. *Powder Technology*, 210(3), pp.273-280.

Nielsen, P. and Jepsen, O. (1991). An overview of the formation of SO_x and NO_x in various pyroprocessing systems. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 27(3), pp.431-439.

Niessen, W. (2010). *Combustion and incineration processes*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.

NOX, R. (1977). *Reductions in the Portland Cement Industry With Conversion to Coal-Firing. Presented at the 1977 U.S. EPA Emission Inventory/Factor Workshop. Raleigh, NC.*

NOx Control Technologies for the Cement Industry. Prepared by EC/R Incorporated. (2000). 1st ed. [ebook] U.S. Environmental Protection Agency. Available at: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/cement_nox_update_09152000.pdf. [Accessed 22 Aug. 2015].

Ogada, T. and Werther, J. (1996). Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles. *Fuel*, 75(5), pp.617-626.

Ohlsen, I. O. (2006). ; *Burner Technology; Innovation for Sustainability - VIth Colloquia of Managers and Technicians of Cement Plants, 133-146, Valencia, Spain.*

Olofsson, G., Wang, W., Ye, Z., Bjerle, I. and Andersson, A. (2002). Reducing NO_x and N₂O Emissions in a Fluidized Bed Biomass Combustor. *Energy & Fuels*, 16(4), pp.915-919.

Oss, H. and Padovani, A. (2002). Cement Manufacture and the Environment: Part I: Chemistry and Technology. *Journal of Industrial Ecology*, 6(1), pp.89-105.

Oss, H. and Padovani, A. (2003). Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, 7(1), pp.93-126.

Payne, R., Akiyama, T. and Witkamp, J. (1981). *Aspects of NO_x Formation and Reduction in Coal Fired Combustion Systems. International Flame Research Foundation.. Ijmuiden, Netherlands.*

Peray, K. E. (1986), *The rotary cement kiln*, Chemical Pub. Co. Inc..

Philip A. Alsop, PhD ; Hung Chen PhD; Herman Tseng, PE, (2007), *The Cement Plant Operations Handbook*, Tradeship Publications Ltd.

Portland Cement Association. (2015). [online] Available at: (<http://www.cement.org/>) [Accessed 22 Aug. 2015].

Prisciandaro, M., Mazziotti, G. and Veglio, F. (2003). Effect of burning supplementary waste fuels on the pollutant emissions by cement plants: a statistical analysis of process data," *Resources, Conservation and Recycling*, 39(2), pp.161 -184.

Rahman, A.; Rasul, M.; Khan, M. & Sharma, S. (2013), 'Impact of Alternative Fuels on the Cement Manufacturing Plant Performance: An Overview', *Procedia Engineering* **56**, 393--400.

Roy, G.R. (2002). Petcoke combustion characteristics. *World Cement*

References Report on sustainable manufacturing. (2009). 1st ed. [ebook] Portland Cement Association. Available at: http://cement.org/smreport09/images/shared_images/sustainreport08.pdf [Accessed 22 Aug. 2015].

Retallack, D, R. (2003). *Minor heart surgery; Cement Environmental Handbook*.

Ruth, L. (1993). Energy from municipal solid waste: a comparison with coal combustion technology. *Prog Energy Combust Sci*. pp.207:65–70.

Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M. and Bolio, H. (2011). Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), pp.642-650.

Schofield G. C, S. (1980). *Homogenisation/Blending Systems Design and Control for Mineral Processing, Series on Bulk Materials Handling Vol. 2*. Trans Tech Publications.

Schrama, H., Blumenthal, M. and Weatherhead, . (1995). *A Survey of Tire Burning Technology for the Cement Industry, IEEE Cement Industry Technical Conference, June 4-9, 1995, San Juan, Puerto Rico*.

Sheinbaum, C. and Ozawa, L. (1998). Energy use and CO₂ emissions for Mexico's cement industry. *Energy*, 23(9), pp.725-732.

Sludge treatment and disposal Management approaches and experiences. (1997). European Environmental Agency.

Smart, J., Mullinger, J. and Jenkins, B. (1998). Combustion, heat transfer, and NO_x. *World Cement*, pp.14–25.

Soares J, S. and Tolmasquim M, T. (2015). Energy efficiency and reduction of CO₂ emissions through 2015. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*.

Stark, J, S. and Wicht, B, W. (2000). *«Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff»*, Birkhäuser Verlag, CH-4010 Base.

Strauss, F, S., Steinbiss, E, S. and Wolter, A, W. (1987). *Messung der Verweilzeiten in Zementbrannanlagen mit Hilfe von Radionukliden*.

Sustainability Report (2007).

Sustainability Report (2007).

Sustainable cement production: Co-processing of alternative fuels and raw materials in the cement industry. (2009). European Cement Association.

Technology roadmaps - cement 2009 paper detail. (2009). International Energy Agency.

The Use of Scrap Tyres in Cement Rotary Kilns. (1992). Scrap Tyre Management Council (STMC).

The Use of Scrap Tyres in the US Cement Industry. World Cement. (1992).

The use of substitute fuels in the UK cement and lime industry. (2008). UK Environment Agency.

Tire-derived fuels. (2008). Portland Cement Association.

Tokheim,L. (2015). The Impact of Staged Combustion on the Operation of a Precalciner Cement KilnTelemark College,1999, Porsgrumm, Norway.

Trends in beneficial use of alternative fuels and raw materials cement sector. (2008).1st ed. [ebook] U.S. Environmental Protection Agency. Available at: <http://www.epa.gov/sectors/pdf/cement-sector-report.pdf> [Accessed 22 Aug. 2015].

Tyres in the Environment. (1998). Environmental Agency (Bristol).

U.K. Health Protection Agency. (2015). [online] Available at: <http://www.hpa.org.uk/> [Accessed 22 Aug. 2015].

U.S Scrap tyre Markets 2002. (2003). Manufacturers Association (RMA).

U.S. Environmental Protection Agency. (2015). [online] Available at: <http://www.epa.gov/> [Accessed 22 Aug. 2015].

UK Environment Agency. (2015). [online] Available at: (<http://www.environment-agency.gov.uk/>) [Accessed 22 Aug. 2015].

UK Environment Agency. (2015). [online] Available at: http://ec.europa.eu/environment/index_en.htm [Accessed 22 Aug. 2015].

UK Environment Agency. (2015). [online] Available at: <http://www.environment-agency.gov.uk> [Accessed 22 Aug. 2015].

Update on the international use of substitute liquid fuels used for burning in cement kilns. (2005). UK Environment Agency.

Vaccaro, M, V. (2006). *Boosting Alternative Fuel Firing; World Cement*. The International, pp.85-90.

Valderrama, C., Granados, R. and Cortina, J. (2013). Stabilisation of dewatered domestic sewage sludge by lime addition as raw material for the cement industry: Understanding process and reactor performance. *Chemical Engineering Journal*, 232, pp.458-467.

Wang, J., Dai, Y. and Gao, L. (2009). Energy analyses and parametric optimizations for different cogeneration power plants in cement industry. *Applied Energy*, 86(6), pp.941-948.

Wbcsdcement.org, (2010). *The Cement Sustainability Initiative (CSI) - Home*. [online] Available at: <http://wbcsdcement.org> [Accessed 22 Aug. 2015].

Webster,, T. and Drennen, S. (2015). *Low NOx Combustion of Biomass Fuels*. 1st ed. [ebook] Available at: http://www.coen.com/i_html/white_lownoxbiom.html [Accessed 2 Aug. 2006].

When waste becomes a resource, (2007). pp.20-25.

WKH, A. (2009). Ariyaratne WKH. Alternative fuels in cement kilns – characterization and experiments.

World Business Council for Sustainable Development, W. (2005). *Guidelines for the selection and use of fuels and raw materials in the cement manufacturing process*.

Worrell, E., Martin, N. and Price, L. (2000). Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry. *Energy*, 25(12), pp.1189-1214.

Young,, G. and von Seebach., M. (1998). NOx variability, emissions and control from Portland cement kilns. In Proceedings 34th international cement seminar. Salt Lake City, UT. Englewood, CO: PRIMEIDA Intertec Exhibitions and Conferences.

Zabaniotou A. and Theofilou C. (2008). Green energy at cement kiln in Cyprus—Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), pp.531-541.

Zeldovich., (1946). *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*. Acta Physiochem.

Γκαλαμπένης Χ.Τ, Γ. (2008). «Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κlinkερ τσιμέντου», Διδακτορική Διατριβή.

Νόμος περί Βιομηχανικών Εκπομπών (Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχος της Ρύπανσης) Νόμος του 2013.

Τσίμας Σ. και Τσιβιλής Σ, Τ. (2004). «Χημεία και Τεχνολογία Τσιμέντου».