

Badania emisji organicznych związków węgla (TOC) w instalacjach piecowych do produkcji klinkieru

The studies of the organic compounds emission (TOC) in the process of clinker burning

1. Wprowadzenie

Lotne związki organiczne (substancje organiczne w postaci gazów i par wyrażonych jako całkowity węgiel organiczny TOC) powstają zarówno w przyrodzie jak i w procesach przemysłowych, związanych z działalnością człowieka. Negatywnie wpływają na środowisko naturalne powodując zachwianie równowagi warstwy ozonowej w stratosferze, co przyczynia się do powstawania zjawiska tak zwanego „smogu”, przy powierzchni gruntu. Z tego też względu powstały normy ograniczające ich emisję do środowiska. Normowe ograniczenia emisji w przypadku pieców do prażenia klinkieru (1) wynoszą 10 mg TOC/m³u [gazy suche, 10% tlenu], lecz można ich nie stosować w przypadku gdy TOC nie powstaje w wyniku spalania odpadów. Stężenia średnioroczne TOC, emitowanego z pieców cementowych w Polsce zawierają się w przedziale 2,5 - 173 mg TOC/m³u (2). Poziom emisji w krajach UE wynosi średnio 22,8 mg TOC/m³u [min 1,0 TOC/m³u, max 122,6 TOC/m³u] (3).

W przemyśle cementowym przyczyną emisji lotnych związków organicznych jest rozkład substancji organicznej zawartej w mące surowcowej, podczas ogrzewania wsadu piecowego. Substancje organiczne przechodzą do fazy gazowej w temperaturach 400 do 600°C, co zachodzi w trakcie podgrzewania surowca w wymienniku cyklonowym i w dekarbonatyzatorze.

W procesach spalania paliw powstawanie CO i lotnych substancji organicznych, może mieć także związek z niepełnym spalaniem. Jednak w piecach do prażenia klinkieru w trakcie normalnej eksploatacji, ze względu na długi czas przebywania gazów w wysokiej temperaturze i w obecności nadmiaru tlenu, emisja ta jest bardzo mała. W takich warunkach związki organiczne ulegają praktycznie całkowitemu utlenieniu [$> 99,9999\%$]. Stężenie zanieczyszczeń organicznych może być większe tylko podczas rozruchu pieca lub przy zaburzeniach w jego pracy.

2. Obieg TOC w instalacji do prażenia klinkieru

Węgiel organiczny wprowadzany jest do układu z surowcami oraz z paliwami, głównie alternatywnymi. Przy spalaniu odpadów poda-

1. Introduction

The organic volatiles (organic substance in the form of gases and vapours determined as total organic carbon TOC) are formed in nature and in the industrial processes related to the human activity. They have a negative impact on the natural environment, leading to the unsettlement of the balance of the ozone layer in stratosphere and, as a consequence, to the so-called “smog” appearing near the surface of the ground. Therefore the standards limiting the acceptable values of the emission have been laid down. These limits, in the case of rotary cement kilns are on the level of 10 mg TOC/m³eq (dry gas at 10% oxygen content); however, they cannot be applied when TOC is not derived from the combustion of wastes (1). The average annual TOC concentrations, emitted from cement kilns in Poland are in the range of 2.5 - 173 mg TOC/m³eq (2). The average emission in European Community countries is on the level of 22.8 mg TOC/m³eq (min 1.0 TOC/m³eq, max 122.6 TOC/m³eq) (3).

In cement industry the reason of volatile organic substance emission is the decomposition of this substances in the raw mixture during the kiln feed heating. The organic substance transfer to the gaseous phase takes place at temperatures 400 to 600°C, in the cyclone preheater and in precalciner.

The occurrence of CO and volatile organic substance can be also the effect of deficient combustion of fuel. However, in cement kiln, because of the long lasting action of high temperature at the excess of oxygen, the emission is very low. In these condition the organic compounds are practically oxidized ($> 99,9999\%$). Therefore, the concentration of organic pollutants can be higher during the starting up or disturbances in the exploitation of the kiln.

2. Circulation of TOC in the kiln installation

The organic carbon is introduced to the kiln system together with the raw materials and alternative fuels. During the combustion of wastes fed by the main burner they are oxidized in the sintering zone where the temperature is close or even higher than 2000°C. On the other side, the wastes fed to the precalciner are combu-

wanych przez główny palnik ulegają one utlenieniu w strefie spiekania, w której temperatura gazów jest bliska lub nawet przekracza 2000°C. Natomiast odpady podawane do dekarbonatyzatora są spalane w niższej temperaturze. Temperatura ta, przekraczająca 1000°C, powinna zapewniać całkowite spalanie węgla organicznego. Jednak przy spalaniu dużych ilości paliw alternatywnych w dekarbonatyzatorze (całych opon, osadów ściekowych, paliw z odpadów 191210) stwierdzono tendencję do wzrostu emisji lotnych związków organicznych (4-6).

Ponieważ we wszystkich cementowniach w Polsce są spalane odpady zachowuje się w nich wymagania dotyczące utrzymywania temperatury gazów spalinowych przekraczających 850°/1100°C (w zależności od zawartości w odpadach związków organicznych zawierających chlor), przez co najmniej 2 sekundy (1).

W zależności od składu chemicznego surowców, do technologicznego procesu produkcji klinkieru wprowadza się różne ilości węgla w postaci związków organicznych. Doświadczenia z zestawami surowcowymi różnego pochodzenia wykazały, że 85-95% związków organicznych zawartych w tych surowcach ulega utlenieniu do CO₂ w obecności 3% tlenu, a jednocześnie 5-15% tych związków spala się do CO. Natomiast udział emisji w postaci związków organicznych, wyrażony jako całkowity węgiel organiczny [TOC], był w tych warunkach znacznie mniejszy od 1% (3,7).

Wpływ wsadu piecowego na emisję węgla organicznego potwierdzają zalecenia BAT dla przemysłu cementowego (8), zgodnie z którymi małą jego koncentrację w gazach odlotowych z pieców do produkcji klinkieru można zapewnić unikając stosowania surowców o dużej zawartości związków organicznych (BAT 23).

Na rysunku 1 pokazano schematycznie potencjalne możliwości wprowadzania i wyprowadzania węgla organicznego do i z układu piecowego. Węgiel organiczny, zawarty w surowcach i dodatkach korygujących, wprowadzany jest do pieca przez młyn do surowca, natomiast z paliwami alternatywnymi przez palniki piecowy i dekarbonatyzatora. Wyjątek stanowią opony, które z reguły podawane są do przewodu gazowego łączącego piec z wymiennikiem cyklonowym. Bardzo często jest to równocześnie dekarbonatyzator. Węgiel organiczny opuszcza instalację piecową przede wszystkim z gazami odlotowymi co stanowi emisję gazową pieca. Jest także możliwość opuszczania pieca przez węgiel organiczny wraz z pyłami z bocznikowania gazów oraz z klinkierem.

3. Badania obiegu związków organicznych w piecach do produkcji klinkieru

3.1. Metody

Badania obiegu TOC przeprowadzono na trzech wybranych instalacjach przemysłowych. Pomiaru zostały wykonane przez grupę pomiarową akredytowanego Laboratorium Pomiarów Przemysłowych i Środowiska Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu (certyfikat Polskiego Centrum Akredytacji nr AB 799). Zastoso-

sted at lower temperature. This temperature, exceeding 1000°C, should give the complete combustion of organic carbon. However, at simultaneous combustion of high amount of alternative fuel together with coal (old tyres, sludges, alternative fuel 191210), a higher emission of volatile organic substances was found (4-6).

Different quantities of carbon in the form of organic compounds are introduced to the clinker production process, depending on the chemical composition of the raw mixture. As it has been found for the raw mixtures of different origin, 85-95% of organic matter is oxidized to CO₂ in the presence of 3% oxygen, while simultaneously 5-15% is burned to CO. The emission of organic compounds, determined as total organic carbon, is then much lower than 1% (3, 7).

The effect of the raw feed on the emission of total organic carbon is proved by the BAT, recommendation for cement industry (8). According to this recommendation, the low concentration of total organic carbon in flue gas from the rotary kiln is the consequence of the low content of organic compounds in the raw materials (BAT 23).

The temperature of flame in the main burner, higher than 1200°C within at least 2 seconds, should be complied with additional requirements relating to the conditions of burning; this is not a problem in cement plants in Poland where the wastes are combated (1). On the other side this is a problem when the wastes are fed directly to the precalciners.

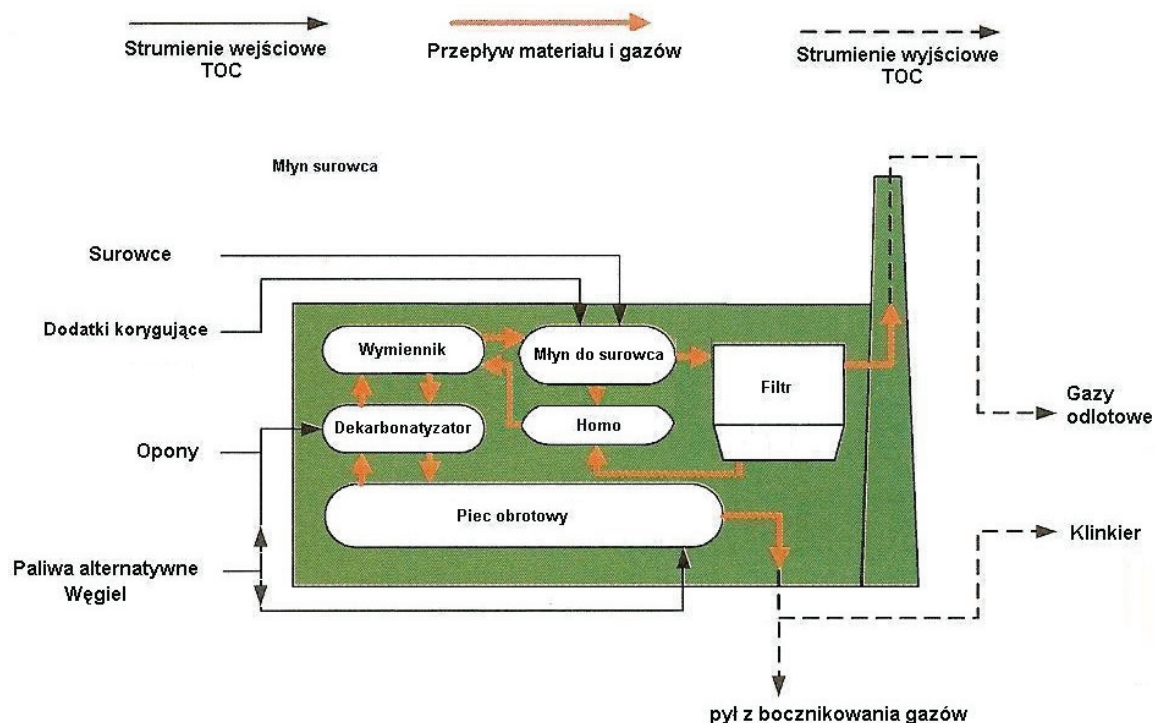
In Fig. 1 the potential possibility of organic carbon input and output to the kiln installation is shown. The organic carbon in raw materials and correction additives enters the system through the raw mill. The organic carbon with alternative fuels is introduced through the main kiln burner and the precalciner burner. The old tyres are usually added to the gas duct joining the kiln with cyclone preheater. The organic carbon is emitted from the installation with the flue gas (gaseous emission from the kiln).

There is a possibility of the organic carbon output together with the by-pass dust and with the clinker. However, particularly in the latter case, only the traces can be found.

3. The studies of organic compounds circuits in kiln installation for clinker production

3.1. Methods

The studies of TOC circulation were carried out in three industrial kiln installations. The measurements were performed by the research team from the authorized Laboratory of the Industrial and Environmental Measurements in the Institute of Ceramics and Building Materials, Department of Process Engineering of Building Materials in Opole (certified by the Polish Accreditation Centre; no AB 799). The methods are listed in Table 1. The total organic carbon in gases was determined using organic carbon analyser JUM OVF-3000. The total organic carbon in the samples of materials and fuels was examined according to the PN-EN 13137:2004



Rys. 1. Schemat wejść i wyjść TOC w instalacji do produkcji klinkieru

Fig. 1. The input and output of TOC in cement clinker kiln installation

wane metody pomiarowe zamieszczono w tabelicy 1. Zawartość węgla organicznego w gazach oznaczano za pomocą analizatora węgla organicznego JUM OVF-3000. Natomiast pomiar całkowitej zawartości węgla organicznego w pobranych próbkach materiałów i paliw wykonano zgodnie z normami PN-EN 13137:2004 (paliwa z odpadów), PN-EN 15936:2013-02 (próbki surowców, materiałów budowlanych, sorbentów).

(alternative fuel) and PN-EN 15936:2013-02 (samples of raw materials, building materials, sorbents) standards respectively.

The calculations were done on the basis of the measurements results and automatically registered data by computers in the central control room of cement plants, collected during the twelve hours work. The results of analyses of clinker, raw meal, dust and fuel samples collected during the measurements have been taken into account.

Tablica 1 / Table 1

METODY POMIAROWE

METHODS

| Badane wielkości Measured value | Metody pomiarowe/Methods | Normy i/lub udokumentowane metody badawcze Standards and/or methods |
|---|--|--|
| Objętość strumienia gazu Flux of gases | Metoda spiętrzenia/Accumulation method | PN-z-04030-7:1994 |
| Pobieranie próbek do badań: zawartość pyłu, emisja pyłu Sampling of gas for concentration of dust and its emission measurement | Metoda gravimetryczna/Gravimetric method | PN-z-04030-7:1994 |
| Stężenie O ₂ /Concentration of O ₂ | Metoda elektrochemiczna Electrochemical method | PN-ISO10396:2001 SOP-OP-02 |
| | Metoda komórki cyrkonowej Cellular zircon method | |
| Zawartość CO, CO ₂ , NO, SO ₂ Concentration of CO, CO ₂ , NO, SO ₂ | Metoda niedispersyjnej absorpcji w podczerwieni NDIR - Non-Dispersive Infrared method | |
| | Metoda spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera FT-IR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy | |
| Stężenie masowe całkowitego węgla organicznego TOC Concentration of total organic carbon by mass, TVOC | Metoda płomieniowo – jonizacyjna Flame – ionic method | PN - EN 12619: 2013 |

Tablica 2 / Table 2

JEDNOSTKOWE ILOŚCI SUROWCÓW, PALIW ORAZ GAZÓW W PIECACH W CEMENTOWNIACH C1, C2, C3

UNIT FLOW OF RAW MATERIALS, FUELS AND GASES IN THE KILN IN CEMENT PLANTS C1, C2 AND C3

| Materiał / Material | Cementownia C1 Cement plant C1 | Cementownia C2 Cement plant C2 | Cementownia C3 Cement plant C3 |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} |
| Nadawa / Feed | 1,707 | 1,630 | 1,766 |
| Unos pyłu ¹ / Dust ¹ | 0,132 | 0,097 | 0,243 |
| Klinkier / Clinker | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Pył z bocznikowania gazów / By-pass dust | 0,010 | 0,011 | 0,007 |
| Paliwa alternatywne / Alternative fuels | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} |
| Palnik piecowy / Kiln burner | 0,085 | 0,035 | X |
| Dekarbonatyzator / Prealciner | 0,028 | 0,092 | X |
| Wlot do pieca (opony) / Kiln inlet (used tyres) | 0,019 | 0,000 | X |
| Węgiel / Coal | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} | kg/kg _{kil} |
| Palnik piecowy / Kiln burner | 0,050 | 0,022 | 0,111 |
| Dekarbonatyzator / Prealciner | 0,000 | 0,001 | 0,020 |
| Gazy odlotowe / Outlet gases | Nm ³ /kg _{kil} | Nm ³ /kg _{kil} | Nm ³ /kg _{kil} |
| Wymiennik cyklonowy / Cyclone preheater | 1,529 | 1,496 | 1,391 |
| Bocznikowanie gazów / By-pass | 0,049 | 0,040 | 0,043 |
| Piec (emisja, 10% O ₂) / Kiln (emission, 10% O ₂) | 2,390 | 2,367 | 2,046 |

¹ z wymiennika cyklonowego, X – paliwa alternatywne nie są stosowane

¹ from cyclone exchanger, X – no alternative fuel

Podstawą do obliczeń są wyniki pomiarów technologicznych oraz dane z automatycznych rejestratorów centralnej sterowni, dotyczących dwunastogodzinnego badania instalacji piecowych. Zostały one uzupełnione wynikami analiz próbek klinkieru, mąki piecowej, pyłów i paliw, pobranych w trakcie wykonywania pomiarów.

3.2. Badania obiegu w instalacjach przemysłowych

Badaniami obiegu związków organicznych TOC objęto trzy instalacje piecowe:

Cementownia C1 – dekarbonatyzator bez powietrza 3, paliwa alternatywne w tym opony,

Cementownia C2 – dekarbonatyzator z powietrzem 3, paliwa alternatywne,

3.2. The studies of TOC circuits in the industrial installations

The organic compounds circuits in three following kiln installations were studied:

Cement plant C1 – prealciner without tertiary air, alternative fuel, including motor tyres,

Cement plant C2 – prealciner with tertiary air, alternative fuel,

Cement plant C3 – prealciner without tertiary air, pulverized coal (no alternative fuel)

The material flux and total organic carbon in the inlet and outlet materials from the kiln, in cement plants C1, C2 and C3 respectively, are given in tables 2 and 3.

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ WĘGLA ORGANICZNEGO W PRÓBKACH MATERIAŁÓW

TOTAL ORGANIC CARBON CONTENT IN THE SAMPLES

| Materiał / Material | Cementownia C1 | | Cementownia C2 | | Cementownia C3 | |
|---|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| | g/kg | g/kg _{kil} | g/kg | g/kg _{kil} | g/kg | g/kg _{kil} |
| Nadawa piecowa / Kiln feed | 8,4 | 14,341 | 2,4 | 3,913 | 1,3 | 2,311 |
| Unos pyłu ¹ / Dust ¹ | 5,5 | 0,724 | 2,9 | 0,280 | 1,5 | 0,364 |
| Materiał na wlocie do pieca / Input of material | 0,7 | 0,854 | - ² | - ² | - ² | - ² |
| Paliwa alternatywne / Alternative fuels | 567,3 | 64,340 | 485,1 | 61,620 | X | X |
| Opony / Old tyres | 330 | 6,238 | X | X | X | X |
| Węgiel / Coal | 643,5 | 32,332 | 732,6 | 16,927 | 662,41 | 86,776 |
| Klinkier / Clinker | 2,2 | 2,2 | 0,5 | 0,5 | - | - |
| Pył z bocznikowania gazów / By-pass dust | 0,6 | 0,006 | 0,2 | 0,002 | - | - |

¹ z wymiennika cyklonowego, ² brak analizy, X – paliwa te nie były stosowane

¹ from cyclone preheater, ² no data, X – no alternative fuels

Cementownia C3 – dekarbonatyzator bez powietrza 3, pył węglowy (brak paliw alternatywnych)

Strumienie materiałowe oraz zawartość całkowitego węgla organicznego w próbkach materiałów wchodzących i wychodzących z instalacji piecowych w cementowniach C1, C2, C3 podano w tablicach 2 i 3.

Otrzymane wyniki emisji całkowitej węgla organicznego z pieców w trzech cementowniach, z podziałem na część pochodzącą z surowców oraz z paliw, przedstawiono w tablicy 4 oraz na rysunku 2. Obliczenia przeprowadzono przy następujących założeniach:

- emisja węgla organicznego z surowców jest wielkością obliczeniową – określoną jako iloraz ilości węgla organicznego w nadawie [tablica 3] i strumienia gazów odlotowych w warunkach referencyjnych [$\text{m}^3\text{u/kgkl}$]. Zakłada się, iż 1% TOC zawartego w nadawie jest emitowany w postaci lotnych związków organicznych,
- emisja całkowita jest wartością zmierzoną,
- emisję z paliw obliczono jako różnicę emisji całkowitej i z surowców.

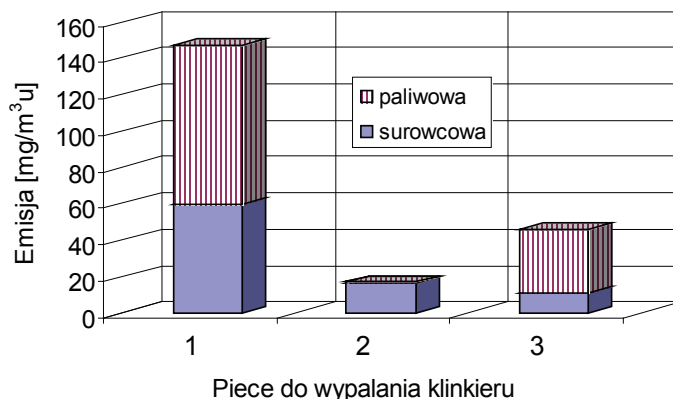
W cementowniach C1 oraz C2 wykonano także bilans materiałowy węgla organicznego dla całej linii piecowej, uwzględniający wszystkie wchodzące i wychodzące strumienie tego składnika. Przychód stanowią paliwa i zestaw surowcowy, a rozchód klinkier oraz pył z bocznikowania gazów, a także emisja do atmosfery. Wyniki tego bilansu pokazano w tablicy 5.

Tablica 4 / Table 4

WYNIKI POMIARÓW I OBLICZEŃ EMISJI WĘGLA ORGANICZNEGO W CEMENTOWNIACH C1, C2, C3

THE RESULTS OF THE ORGANIC CARBON EMISSION: MEASURED AND CALCULATED IN CEMENT PLANTS C1, C2, C3

| Emisja TOC / Emission of TOC $\text{mg}/\text{m}^3\text{u}$ | Cementownie / Cement plants | | |
|--|-----------------------------|-------|-------|
| | C1 | C2 | C3 |
| z surowców / from raw materials | 60,01 | 16,53 | 11,30 |
| z paliw / from fuels | 87,09 | 0,40 | 34,55 |
| całkowita / total | 147,1 | 16,93 | 45,85 |



Rys. 2. Całkowita emisja węgla organicznego z pieców w cementowniach C1, C2, C3 z podziałem na pochodzenie tego węgla: z surowców i z paliw

Fig. 2. Total emission of organic carbon from the kilns in the three cement plants C1, C2, C3 with distribution for raw material and fuel

Tablica 5 / Table 5

BILANS MATERIAŁOWY WĘGLA ORGANICZNEGO W INSTALACJACH PIECOWYCH C1 I C2

MATERIAL BALANCES OF THE TOTAL ORGANIC CARBON OF KILN INSTALLATIONS IN C1 AND C2 CEMENT PLANTS

| Materiał / Material | Cementownia C1 / Cement plant C1 | | | Cementownia C2 / Cement plant C2 | | |
|--|----------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|
| | $\text{g}/\text{kg}_{\text{kl}}$ | $\text{mg}/\text{m}^3\text{u}$ | % | $\text{g}/\text{kg}_{\text{kl}}$ | $\text{mg}/\text{m}^3\text{u}$ | % |
| Paliwa alternatywne / Alternative fuels | | | | | | |
| - palnik / burner | 48,43 | | 41,29 | 16,99 | | 20,67 |
| - dekarbonatyzator / precalciner | 15,91 | | 13,57 | 44,63 | | 54,31 |
| - wlot do pieca (opony) / kiln inlet (tyres) | 6,27 | | 5,35 | X | | X |
| Węgiel / Coal | | | | | | |
| - palnik / burner | 32,33 | | 27,57 | 16,93 | | 20,60 |
| - dekarbonatyzator / - precalciner | X | | X | X | | X |
| Razem / Total | 102,94 | | 87,77 | 78,55 | | 95,58 |
| Surowce / Raw materials | | | | | | |
| Suma / Total 1+2 | 117,28 | | 100 | 82,18 | | 100 |
| - klinkier / clinker | 2,2 | | 1,88 | 0,5 | | 0,61 |
| - pył z bocznikowania / - by-pass dust | 0,006 | | 0,01 | 0,002 | | 0,00 |
| Razem / Total | 2,206 | | 1,88 | 0,502 | | 0,61 |
| Emisja / mission | | | | | | |
| - zmierzona / measured | 0,352 | 147,1 | 0,300 | 0,040 | 16,93 | 0,049 |
| - z paliw / from fuels | 0,208 | 87,09 | 0,177 | 0,001 | 0,398 | 0,001 |
| - z surowców / from raw materials | 0,143 | 60,01 | 0,122 | 0,039 | 16,53 | 0,045 |

X – paliwa te nie były stosowane, X – no tyres

Wskaźnik całkowitej emisji węgla organicznego (z surowców i z paliw) w przeliczeniu na 1 kg klinkieru dla trzech pieców z dekarbonatyzatorami [cementownie C1, C2, C3] różnił się znacznie i wynosił odpowiednio 0,352, 0,040 oraz 0,094 g/kgkli, natomiast emisja z paliw była znacznie mniejsza 0,208, 0,001 oraz 0,071 g/kgkli.

Stwierdzono, że klinkier zawierał węgiel organiczny, natomiast w pyłe z boczniowania gazów jego udział był śladowy. Udział TOC w klinkierze jest kilkakrotnie większy niż w ogólnej emisji, jednak wymaga to potwierdzenia większą ilością pomiarów. Na zawartość węgla organicznego w klinkierze może mieć prawdopodobnie wpływ podawanie paliw alternatywnych do palnika piecowego. W przypadku pieca C1, w którym udział paliw alternatywnych podawanych do palnika piecowego był duży, zawartość węgla organicznego w klinkierze była także większa w porównaniu do klinkieru z pieca C2.

Z danych zawartych w tabelicy 5 oraz pokazanych na rysunku 2 wynika, że jedynie w przypadku pieca C2 mamy do czynienia z prawidłowo prowadzonym procesem spalania paliw alternatywnych, ponieważ emisja węgla organicznego z paliw jest bliska zeru. Natomiast piec C1 ma dużą emisję zarówno całkowitą jak i z paliw. W piecu C3, pomimo że nie spalano w nim odpadów, stwierdzono także emisję węgla organicznego z paliwa, przy czym była ona nawet większa od emisji z surowców.

Jak wynika z emisji węgla organicznego podanej w tabelicy 4 emisja z paliw była znaczna w przypadku pieca w cementowni C3, w której w ogóle nie spalano paliw alternatywnych. Był to więc tylko węgiel organiczny zawarty w węglu kamiennym. W przypadku spalania paliw alternatywnych takiego rozróżnienia przeprowadzić się nie da.

W celu pełniejszej oceny wpływu emisji paliwowej na całkowitą emisję węgla organicznego przeprowadzono pomiary chwilowej zawartości węgla organicznego w gazach w wybranych punktach instalacji piecowych w cementowniach C1 i C3.

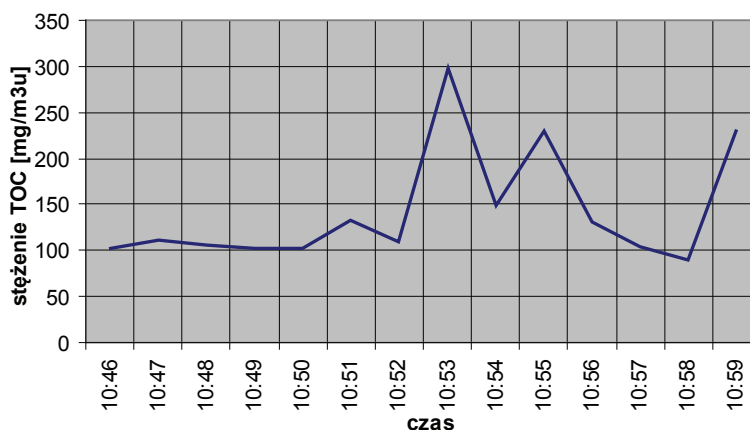
W przypadku pieca w cementowni C1 zmierzono zawartość węgla organicznego w gazach za wymiennikiem cyklonowym, za IV cyklonem, do którego wpadają gazy z przewodu łączącego piec z wymiennikiem oraz w gazach emitowanych do atmosfery. Zawartości te, w przeliczeniu na warunki umowne [gazy suche, 10% tlenu] pokazano na rysunkach 3 i 4.

Jak widać zawartość TOC w gazach za wymiennikiem cyklonowym oraz w gazach emitowanych do atmosfery są w przypadku cementowni C1 porównywalne. W związku z tym można przypuszczać, że w młynie do surowca nie zachodzi zmniejszenie zawartości TOC. Poziom TOC w gazach za IV cyklonem jest niższy, z czego wynika,

The results related to the total emission of the organic carbon from the kilns in the three cement plants, with distribution between the raw materials and fuel derived ones, are presented in Table 4 and in Fig. 2. The calculations were performed under the following assumptions:

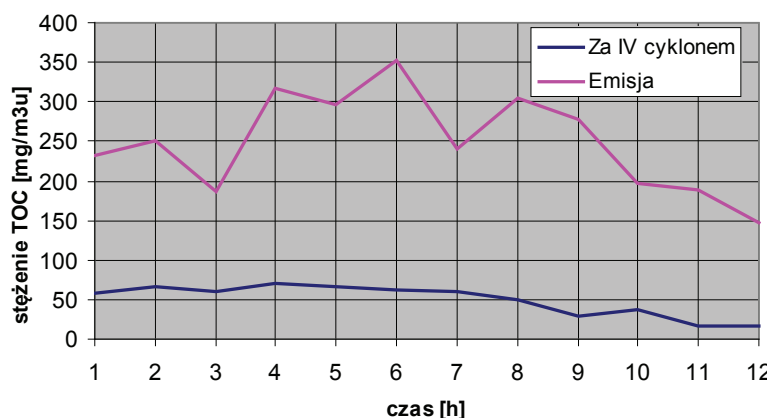
- the emission of organic carbon from the raw materials is a calculated value as a content of organic carbon in kiln feed [Table 3], divided by the volume of outlet gases related to the reference conditions [$\text{m}^3/\text{u/kgkl}$]. It was assumed that 1% of TOC in feed was transformed during heating into volatile organic compound,
- the total emission was measured,
- the emission from fuels is calculated as a difference between the total emission and emission from the raw materials.

In cement plants C1 and C2 the material balance of the organic carbon for all kiln line installation was done, including all the inlet and outlet fluxes of this component. The alternative fuels and raw materials contribute to the input; clinker, by-pass dust and emission to the atmosphere contribute to the output. The results are shown in Table 5.



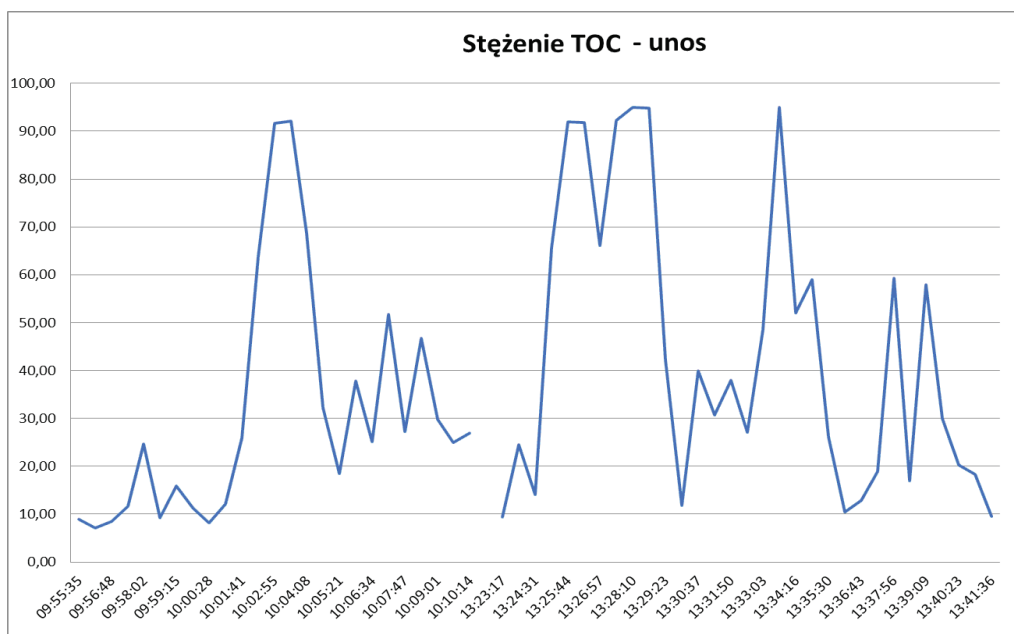
Rys. 3. Zawartość TOC w gazach za wymiennikiem cyklonowym, w cementowni C1

Fig. 3. TOC in the gases behind the cyclone preheater in cement plant C1



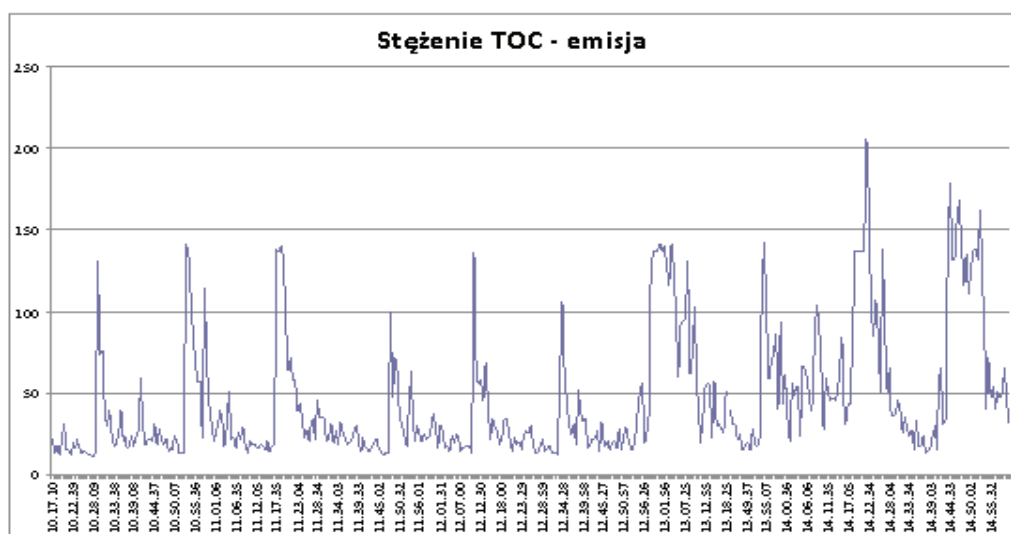
Rys. 4. Zawartość TOC w gazach za IV cyklonem oraz w emisji gazowej w ciągu 12 godzin w pieca, w cementowni C1, w tym przypadku rejestracja zawartości węgla organicznego w centralnej sterowni

Fig. 4. TOC in the gases behind the IV cyclone preheater and registered emission from the kiln outlet in central control room, during 12 hours in cement plant C1



Rys. 5. Zawartość TOC w gazach za wymiennikiem cyklonowym (mg/m³, gaz suchy, 10% O₂) w cementowni C3

Fig. 5. TOC in the gases behind the cyclone preheater (mg/m³eq, dry gas, 10% O₂) in cement plant C3



Rys. 6. Emisja TOC z pieca obrotowego (mg/m³, gaz suchy, 10% O₂), cementownia C3

Fig. 6. Registered TOC emission from the rotary kiln (normal conditions, dry gas, 10% O₂), cement plant C3

że część emisji paliwowej powstaje w tym przypadku w dekarbonatyzatorze.

Podobnymi pomiarami objęto piec w cementowni C3. Ze względu na brak rejestracji poziomu TOC w tej cementowni wykonano tylko pomiary chwilowe. Zmiany zawartości węgla organicznego w gazach za wymiennikiem cyklonowym, w przeliczeniu na warunki umowne, pokazano na rysunku 5, a wyniki rejestracji w gazach emitowanych do atmosfery na rysunku 6.

Średnia zawartość całkowitego węgla organicznego w gazach za wymiennikiem cyklonowym i jego emisja z pieca C3 wynosiły odpowiednio 44,1 oraz 45,8 mg/m³. Zatem ilości TOC za wy-

The total organic carbon coefficient (from raw materials and fuels) calculated per 1 kg of clinker for these three cement kilns with pre-calciners (in cement plants C1, C2 and C3 respectively) varied significantly and were: 0.352, 0,040 and 0.094 g/kgkii respectively, while the emission from fuels was much lower: 0.208, 0,001 and 0.071 g/kgkii respectively.

The organic carbon was found in clinker, while in the by-pass dust there were only traces. The TOC ratio in clinker was higher than the TOC emission, however, the further measurements are necessary to prove these results. The TOC ratio in clinker is presumably related to the combustion of alternative fuel in the kiln burner. This situation was observed in the case of cement kiln C1 where the percentage of alternative fuel was high, as compared to the clinker produced in kiln C2.

From the data presented in Table 5 and in Fig. 2 one can conclude that only in the case of kiln C2 the alternative fuels are correctly combusted, because the emission of the organic carbon from fuels was close to zero. On the other side, the C1 kiln has high both total emission and emission from fuels. The emission of organic carbon was found from cement kiln C3, in spite of the fact that the alternative fuel was not used. This emission was even higher than the emission from the raw materials. Therefore one can conclude that the TOC residue

from the coal ignited in cement plant C3 was out-of-proportionally high, as compared to the coal used in C1 and C2 cement plants.

From the data given in table 4 it can be concluded that the TOC emission from fuel in the case of cement kiln C3, with no alternative fuel combustion was significant. Therefore, it was the organic carbon from hard coal. In case of co-combustion of alternative fuels this differentiation is not possible. In order to highlight the problem of fuel emission on the TOC emission the instantaneous content of organic carbon in gases in chosen points of kiln installations in plants C1 and C3 was determined.

miennikiem cyklonowym oraz ich emisja z pieca C3, podobnie jak w przypadku pieca C1, są porównywalne.

4. Wnioski

1. Zmierzona emisja TOC w przypadku badanych instalacji wynosi od 16,93 do 147,1 mg/m³u. Oznacza to, iż graniczna emisja węgla organicznego z równoczesnego spalania paliw, wynosząca 10 mg/m³u, jest przekroczone. Związane jest to z zawartością węgla organicznego w nadawie surowcowej, ale również, co wykazuje niniejsza praca, ze spalaniem paliw.
2. Całkowita emisja węgla organicznego [z surowca i z paliw] w przeliczeniu na 1 kg klinkieru dla trzech pieców z dekarbonatyzatorami różniła się znacznie i wynosiła odpowiednio 0,352, 0,040 oraz 0,094 g/kgkli, natomiast emisji z paliw 0,208, 0,001 oraz 0,071 g/kgkli. Z danych tych wynika, że w przypadku pieca C2 mamy do czynienia z prawidłowym spalaniem paliw, ponieważ emisja paliwowa węgla organicznego jest bliska zeru.
3. Stwierdzono obecność węgla organicznego w klinkierze, natomiast w pyłach z bocznikowania gazów jego udział był prawie zerowy. Występowanie węgla organicznego w klinkierze wymaga jednak potwierdzenia większą ilością badań.
4. Pomiary zawartości węgla organicznego w gazach za wymiennikiem cyklonowym oraz w emisji gazowej wykazały, że są one porównywalne. W związku z tym prawdopodobnie w młynie do surowca nie następuje zmniejszenie jego zawartości w gazach.
5. Duża emisja paliwowa z pieców C1 i C2 może wynikać z niedotrzymania warunków zupełnego i całkowitego spalania paliw w dekarbonatyzatorze. Zagadnienie emisji paliwowej TOC wymaga dalszych badań procesu równoczesnego spalania węgla i paliw alternatywnych w piecach cementowych.

Literatura / References

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji.
2. F. Śląderek, E. Głodek, *Przewodnik najlepszych dostępnych technik (BAT) w przemyśle cementowym w Polsce*, lipiec 2012.
3. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide; Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control); JRC REFERENCE REPORTS, F. Schorcht, I. Kourti, B. Maria Scalet, S. Roudier, L. Delgado Sancho (2013).
4. A. Juan Conesa, A. Gálvez, F. Mateos, I. Martín-Gullón, R. Font, *Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels*, Hazardous Materials, 158 (2008).
5. Umweltdaten der deutschen Zementindustrie. *Environmental Data of the German Cement Industry* (2013). Verein Deutscher Zementwerke e. V., Duesseldorf. http://www.vdz-online.de/uploads/media/VDZ_Umweltdaten_2013_DE_GB.pdf.

In the case of kiln in cement plant C1 the content of organic carbon in gases behind the cyclone preheater, behind the IV cyclone to which there is an inlet of gases from the riser duct joining the kiln with cyclone preheater and in gases emitted to the atmosphere were measured. These TOC values, calculated for conventional conditions [dry gas, 10% oxygen] are shown in Figs. 3 and 4.

As one can see, the TOC content in the gases behind the cyclone preheater and in the gases emitted to the atmosphere are, in the case of cement plant C1, well comparable. Therefore, one can presume that the reduction of TOC in the raw material mill does not occur. The TOC level in the gases behind the IV cyclone is significantly lower and it is presumably caused by the emission from fuels, caused presumably in precalciner.

The similar measurements were carried out for kiln in cement plant C3. Because of the shortage of continuous TOC monitoring in this plant, the studies were limited to the instantaneous measurements only. The TOC in gases behind the cyclone preheater recalculated to conventional conditions are shown in Fig. 5, the data registered in gases emitted to the atmosphere are presented in Fig. 6.

The average total organic carbon content in gases behind the cyclone preheater and its emission from the kiln C3 was 44.1 and 45.8 mg/m³u respectively. Therefore TOC behind the cyclone exchanger and emission from the kiln C3 are, similarly as in the case of kiln C1, well comparable.

4. Conclusions

1. The measured TOC emission for the three kiln installations was from 16.93 to 147.1 mg/m³u. It means that the threshold limit for TOC emission in the case of fuels co-combustion equal to 10 mg/m³u, was exceeded. This is presumably linked with the content of organic carbon in kiln feed, but also, which is shown in this work, with fuels combustion.
2. The total emission of organic carbon coefficient [from raw materials and fuels] calculated per 1 kg of clinker for these three kiln installations with precalciners [in cement plants C1, C2 and C3] varied significantly and were: 0.352, 0.040 and 0.094 g/kgkli respectively, while the emission from fuels was much lower: 0.208, 0.001 and 0.071 g/kgkli respectively. One can conclude that in the case of kiln C2 there is a correct fuel combustion, because the emission of organic carbon from fuels is close to zero.
3. The organic carbon was found in clinker, while in the by-pass dust there were only traces. However, the occurrence of the organic carbon in clinker should be proved by greater number of measurements.
4. The results of total organic carbon measurements in the gases behind the cyclone preheater and in the gaseous emission from kiln are similar. Therefore, reduction of organic carbon in gases presumably does not occur in raw mill.

6. R. Oleniacz, M. Kasietczuk, *Co-incineration of large quantities of alternative fuels in a cement kiln – the problem of air pollutant emissions*, *Geomatics and Environmental Engineering*, **6**, 4 (2012). <http://journals.bg.agh.edu.pl/GEMATICS/2012.6.4/geom.2012.6.4.47.pdf>
7. K. Helge Karstensen, *A literature review on co-processing of alternative fuels and raw materials and hazardous wastes in cement kilns*, 2007.
8. Decyzja wykonawcza Komisji Europejskiej (2013/163/EU) - Konkluzje BAT Cement/Wapno/Tlenek magnezu (2013).
5. High fuel emission from kilns C1 and C2 can be linked with incomplete combustion of fuels in precalciner. The problem of TOC fuels emission needs further studies of co-combustion of coal and alternative fuels in cement kilns.