

Rezumat teza de doctorat



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI**



**STUDIUL INFLUENȚEI MATERILOR PRIME ȘI A
COMBUSTIBILILOR ALTERNATIVI ASUPRA EFICIENȚEI
PROCESULUI DE CLINCHERIZARE**

Rezumat teză de doctorat

Doctorand: Vasiliu Leonid

Conducător de doctorat: Prof.dr.habil.ing. Harja Maria

IAȘI, 2024

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 30.09.2024 la ora 9.00, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“STUDIUL INFLUENȚEI MATERIILOR PRIME ȘI A COMBUSTIBILILOR ALTERNATIVI
ASUPRA EFICIENȚEI PROCESULUI DE CLINCHERIZARE”**

elaborate de domnul **VASILIU LEONID** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1.Prof.univ.dr.ing, MĂLUȚAN Teodor | președinte |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 2.Prof.univ.dr.habil.ing. HARJA Maria | conducător de doctorat |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 3. Prof.univ.dr.ing. RĂU Ileana | referent oficial |
| Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București | |
| 4. Conf.univ.dr.ing. DRAGAN Simion | referent oficial |
| Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca | |
| 5. Prof.univ.dr.ing. HURDUC Nicolae | referent oficial |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan Cascaval

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagit

Cuvânt înainte

Teza de doctorat reprezintă rezultatele unui lung proces de cercetare, realizat cu dedicare și pasiune. Fiecare etapă a acestui parcurs a fost o experiență valoroasă și plină de provocări.

Doresc să îmi exprim profunda recunoștință față de conducătorul meu de doctorat, doamna prof. univ. dr. habil. ing. Maria Harja, pentru ghidarea, sprijinul și disponibilitatea de a discuta numeroasele aspecte legate de cercetarea mea. Răbdarea și mai ales îndrumare constantă, au fost esențiale pentru finalizarea acestui studiu.

Aș dori să mulțumesc, de asemenea, comisiei de doctorat pentru timpul alocat în evaluarea acestei teze de doctorat.

Mulțumirile mele se îndreaptă și către comisia de îndrumare: domnul prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă, doamna prof. univ. dr. ing. Gabriela Lisa și Conf. univ. dr. ing. Liliana Lazăr, pentru sfaturile constructive oferite de-a lungul acestor ani.

De asemenea, doresc să mulțumesc întregului colectiv academic al Universității Tehnice din Iași, pentru sprijinul acordat pe parcursul anilor de studii. Am învățat enorm de mult de la fiecare dintre voi, iar cunoștințele și experiențele dobândite aici vor rămâne cu mine pentru tot restul vieții.

Doresc de asemenea să mulțumesc din suflet pentru sprijinul și suportul acordat în elaborarea tezei mele de doctorat, companiei la care sunt angajat, Heidelberg Materials. Fără mediul de lucru colaborativ și încurajator creat, fără ajutorul și resursele oferite, acest proiect nu ar fi fost posibil. De asemenea, Grantul Național de Cercetare ale Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, România, numărul Proiectului GNaC 2023-274/2024, a făcut posibil studiile prezentate în ultimul capitol, care vor fi continuate fiind de mare viitor.

Nu în ultimul rând, doresc să le mulțumesc familiei, părinților mei, fratelui, prietenilor și persoanelor dragi pentru dragostea necondiționată, sprijinul moral și încrederea pe care au avut-o în mine pe parcursul acestor ani și în momentele cele mai dificile, când poate m-am îndoit de propriile mele capacități

Acest proiect este, fără îndoială, rodul muncii, dar și al sprijinului colectiv pe care l-am primit. Sunt profund recunoscător tuturor celor care m-au ajutat să ajung aici și voi păstra întotdeauna în inimă recunoștința pentru toate momentele în care mi-ați fost alături.

Vouă vă dedic această reușită.

Leonid Vasiliu

Iași, 2024

CUPRINS

Cuprins	7
Introducere	9
Obiectivele tezei de doctorat	10
Partea I. Studiul literaturii de specialitate	13
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul fabricării cimentului portland	15
1.1. Deșeurile combustibile	17
1.1.1. Clasificarea deșeurilor combustibile	17
1.1.2. Gestionarea și valorificarea deșeurilor pe plan internațional și în România	19
1.1.3. Co-procesarea deșeurilor în industria cimentului pe plan mondial și în România	22
1.1.4. Beneficiile utilizării deșeurilor combustibile în industria cimentului	31
1.1.5. Cerințe impuse deșeurilor combustibile în industria cimentului . . .	33
1.2. Materii prime alternative – deșeuri de zgură	37
1.2.1. Zguri metalurgice	38
1.2.2. Zguri de furnal	38
1.2.3. Zgura de oțelărie	41
1.2.4. Studii privind posibilitatea utilizării zgurii de furnal ca materie primă la fabricarea clincherului Portland	43
1.2.5. Surse de zgură disponibile din zone limitrofe fabricii de ciment	45
Partea a II a Contribuții proprii	47
Capitolul 2. Metodologia cercetării în domeniu abordat	49
2.1. Protocol experimental pentru obținerea la scară industrială cimentului portland	50
2.1.1. Experimente industriale asupra influenței combustibililor alternativi	50
2.1.2. Experimente industriale asupra influenței zgurii	51
2.2. Aparatura utilizată pentru caracterizare	52
2.3. Aparatura utilizată pentru monitorizarea calității mediului	59
Capitolul 3. Caracterizarea materiilor prime și a deșeurilor combustibile	63
3.1. Caracterizarea materiilor prime	63
3.2. Caracterizarea materiilor prime alternative	68
3.3. Caracterizarea deșeurilor combustibile utilizabile în cuptorul de clincher comparativ cu combustibilii tradiționali	75
3.4. Caracterizarea făinii de alimentare cuptor, a prafului de la filtru cuptor . .	85
Capitolul 4. Influența utilizării combustibililor alternativi la fabricarea cimentului	87

4.1. Influența asupra procesului de clincherizare	87
4.2. Influența asupra stabilității de operare a cuptorului - formare de depuneri	88
4.3. Influența asupra calității clincherului	91
	93
Capitolul 5. Studiul utilizării zgurii negranulate de furnal (ca materie prime alternativă sau ca adaos la măcinare)	
5.1. Condițiile experimentale utilizate pentru	93
5.2. Caracterizarea materiilor prime, a făinii și a amestecului brut	97
5.3. Influența zgurii asupra funcționării instalației de clincherizare în perioada experimentărilor	101
5.4. Influența zgurii asupra clincherului obținut industrial	103
5.5. Influența zgurii asupra procesului de măcinare	120
5.6. Influența zgurii asupra proprietăților cimentului	122
	125
Capitolul 6. Influența combustibililor și a materiilor prime alternative asupra emisiile de NO_x, SO₂ și metale grele	
6.1. Influența combustibililor alternativi asupra emisiilor instalațiilor industriale de obținere a cimentului	125
6.2. Influența zgurii asupra emisiilor instalațiilor industriale de obținere a cimentului	131
	132
Capitolul 7. Perspective pentru reducerea emisiilor prin utilizarea hidrogenului verde drept combustibil alternativ	
7.1. Contextul green deal pentru economia circulară și decarbonizarea în industria cimentului.	132
7.2. Potențialul energetic al hidrogenului și surse de hidrogen	133
7.3. Sistem inovativ de integrare a hidrogenului verde în producția cimentului	1379
	140
Concluzii generale	145
Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat	147
Bibliografie	161
Anexe	

Notă: Rezumatul tezei de doctorat oferă o prezentare concisă a introducerii, metodologiei de cercetare experimentală, unei părți din rezultatele obținute, concluziilor generale și bibliografia selectivă. În acest rezumat, numerotarea capitolelor, paragrafelor, figurilor și tabelor din cadrul tezei de doctorat a fost păstrată.

INTRODUCERE

Chiar în condițiile tranziției spre energia verde și a directivelor referitoare la renunțarea la combustibilii fosili, aceștia continuă să fie principala sursă de energie în industria materialelor de construcții. Astfel, acordul COP 28 solicită ”...renunțarea la combustibilii fosili în sistemele energetice pentru a ajunge la un nivel net zero până în 2050”. De asemenea, se au în vedere creșterea capacității de energie regenerabilă, până la triplarea acesteia în 2030, reducerea utilizării combustibililor solizi, dezvoltarea de tehnologii de captare și stocare a dioxidului de carbon.

Cu toate țintele propuse, combustibilii fosili reprezintă, la nivel mondial, încă aproximativ 80% din sursele de energie. Potrivit raportului prezentat de Energy Institute chiar dacă s-au înregistrat cele mai mari creșteri înregistrate a capacității de energie regenerabilă (cu 266 GW), combustibilii fosili au continuat să domine cererea de energie în 2022. Energia eoliană și solară a crescut în anul 2022 la 12% din producția de energie, depășind energia nucleară. În consumul global de energie ponderea combustibililor fosili a rămas în anul 2022 la o pondere de 82%.

Cimentul este considerat ca fiind cel mai important material de construcție din lume. Obținerea cimentului presupune un proces consumator de energie termică de ordinul 3,3 GJ/tona de clincher produs, care corespunde a 30-40 % din costul de producție. Pentru producția unei tone de ciment se consumă circa 120 de kg de cărbune cu puterea calorifică aproximativă de 27,5 MJ/kg. Consumul de energie electrică este în jur de 90-120 kWh/tona de ciment. În industria cimentului principalul combustibilul folosit este cărbunele, dar s-a folosit cu succes o gama largă de alți combustibili precum deșeurile industriale, uleiuri uzate sau anvelope uzate, acești combustibili alternativi pot fi folosiți singuri sau în amestec.

În Uniunea Europeană se folosesc anual aproximativ 25 de milioane de tone cărbune de către Asociația Europeană pentru Ciment (CEMBUREAU) pentru a satisface cererea de ciment în Europa. În 2005, industria mondială de ciment a consumat echivalentul a 9 exaJouli ($E_j = 10^{18} \text{ J}$) în combustibili și electricitate.

Producătorii de ciment din lumea întreagă își doresc un cost de producție cât mai mic. Una dintre metodele de a obține acest lucru este folosirea combustibililor alternativi.

Procesul de clincherizare creează condiții favorabile folosirii de combustibili alternativi. Acestea includ: temperaturi ridicate, reținerea cenușii în clincher, atmosfera oxidantă, mediu alcalin și inerție termică ridicată. Aceste condiții asigură faptul că partea organică din combustibil este distrusă, iar partea anorganică, inclusiv metalele grele, sunt înglobate în produs.

Industria cimentului se află sub o presiune constantă de a reduce emisiile de noxe. În procesul de obținere a cimentului se elimină o cantitate semnificativă de dioxid de carbon (CO_2) sau de oxizi de azot (NO_x). Se estimează ca 5% din emisiile de dioxid de carbon sunt datorate industriei cimentului. Astfel, folosirea de combustibili alternativi nu numai că va scădea consumul specific de energie, dar va avea și un efect ecologic semnificativ prin conservarea resurselor neregenerabile, reducerea cantității de deșeurii eliberate în natură și reducerea emisiilor de noxe.

Din aceste cauze, folosirea combustibililor alternativi este un element important în politica controlului deșeurilor. Această practică promovează o puternică industrie de recuperare și reciclare a deșeurilor. Beneficiile arderii combustibililor alternativi în fabricile de ciment sunt numeroase, dar

este posibil și contrariul, când, în urma unei planificări necorespunzătoare, rezultatele sunt emisii mai mari sau combustibilii alternativi nu sunt folosiți la potențialul lor maxim.

Producția mondială de ciment a crescut în ritm constant în ultimele decenii și implicit cu aceasta și consumul de energie al fabricilor producătoare ciment, în consecință au crescut și efectele negative asupra mediului, o bună parte fiind puse pe seama producătorilor de ciment. Energia termică necesară procesului de fabricație este obținută din combustibili fosili (cărbune, cocs petrolier, gaz), iar înlocuirea acestora cu surse mai puțin poluante este de mare importanță, atât pentru producătorii de ciment cât și pentru societate în general.

Utilizarea surselor de materii prime și combustibili alternativi reprezintă o soluție viabilă, o soluție parțial testată la nivel de laborator și pilot, însă aplicarea la nivel industrial este un proces complex, cu foarte multe variabile, care necesită studii de inginerie pentru a putea realiza trecerea la scară (scale-up) industrială și a determina inter-influențele asupra procesului de clincherizare, a parametrilor tehnologici ai cuptorului de clincher, asupra calității clincherului și a cimentului, dar și efectele asupra mediului.

Obiectivele tezei de doctorat

Studiile efectuate, în cadrul tezei de doctorat, au avut ca scop obținerea unui produs (clincher) având o calitate superioară, la capacități mari de producție și la valori constante ale proprietăților (reproductibil), prin arderea unui combustibil alternativ în cuptorul de clincher și prin substituirea parțială a calcarului cu un deșeu (zgura negranulată).

Teza are ca obiectiv stabilirea influenței zgurii negranulate de furnal (materie primă) și a anvelopelor uzate (combustibil alternativ), asupra proceselor de clincherizare și măcinare, a proprietăților clincherului și a emisiile atmosferice.

Cercetarea industrială s-a efectuat în două etape: stabilirea influenței folosirii deșeurilor combustibile, în special a cauciucurilor uzate prin utilizarea acestora (în diverse condiții de funcționare a instalației) și stabilirea influenței zgurii negranulate de furnal ca materie primă.

a) În cazul utilizării combustibililor alternativi, în perioada 31.08-2.09 2019 s-au determinat:

- principalii parametri tehnologici ai cuptorului de clincher;
- eficiența energetică a cuptorului;
- calitatea clincherului, respectiv a produsului final - cimentul;
- emisiile de CO₂, SO₂ și NO_x
- emisiile atmosferice de ioni de metale grele.

b) În cazul utilizării zgurii negranulate în perioada 25 – 28 iunie 2022 s-au efectuat experimentări industriale în care s-a urmărit:

- parametri tehnologici ai cuptorului;
- caracterizarea materiilor prime;
- obținerea și caracterizarea amestecului brut (făina);
- obținerea și caracterizarea clincherului și a cimentului;
- proprietățile cimentului (în special hidraulice);
- influența asupra mediului.

Utilizarea deșeurilor combustibile în cuptoarele de clincher, respectiv co-incinerarea lor, reprezintă o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, atunci când sunt respectate standardele de

mediu și sunt utilizate tehnici performante de procesare și utilizare. Prin utilizarea de deșeurilor ca sursă de combustibil alternativ, se reduce cantitatea de deșeuri ce trebuie depozitate în gropi de gunoi, cât și necesitatea de a investi capital financiar în dezvoltarea de incineratoare ce pot procesa aceste deșeuri. Pe de altă parte utilizarea unor deșeuri ca materii prime determină o valorificare avansată a acestora și economii de resurse naturale cu efecte pozitive asupra ecosistemelor.

Rezultatele experimentale, obținute în cadrul tezei de doctorat, au fost publicate în 5 articole științifice (3 în reviste cotate ISI și 2 indexate BDI), și 8 comunicări/postere la conferințe și internaționale.

Teza de doctorat cuprinde două părți, în prima parte se prezintă stadiul actual al cercetării, fiind un studiu detaliat de literatură în domeniul valorificării deșeurilor combustibile și a materiilor prime alternative în industria cimentului, iar a doua parte cuprinde rezultatele proprii obținute în urma experimentelor efectuate la scară industrială. Subiectul abordat în cadrul tezei de doctorat are o importanță semnificativă pentru cercetarea industrială aplicată, fiind deosebit de important pentru obținerea unor lianți cu un impact redus asupra mediului și economia de resurse naturale, atât pentru generarea energiei, cât și pentru asigurarea componentilor oxidici ai cimentului.

Teza de doctorat este structurată pe 7 capitole, cuprinzând 63 tabele, 65 figuri și 175 de referințe bibliografice.

Capitolul 1 „Stadiul actual al cercetărilor în domeniul fabricării cimentului portland”, prezintă studii din literatura de specialitate referitoare la producția de lianți, materii prime, combustibili, în special combustibili alternativi, cu referire la principalele deșeuri combustibile. Se prezintă aspecte privind metodele de valorificare a deșeurilor, gestionarea și efectele utilizării acestora. În ceea ce privește materiile prime alternative, s-a optat pentru zgura de furnal, în acest capitol prezentându-se metodele de obținere, proprietățile zgurilor dar și disponibilitatea acestora.

Capitolul 2, intitulat „Metodologia cercetării în domeniu abordat”, prezintă metodologia experimentală adoptată, metodele de caracterizare a materiilor prime și a produsului finit, dar și metodele de determinare a emisiilor atmosferice.

În capitolul 3 „Caracterizarea materiilor prime și a deșeurilor combustibile”, sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru caracterizarea materiilor prime tradiționale din fabricile de ciment, precum și pentru caracterizarea fizică, chimică și tehnologică a zgurii de furnal. O atenție deosebită s-a acordat caracterizării combustibililor alternativi, în special cauciucuri uzate. Caracterizarea acestora s-a efectuat atât pentru combustibilului inițial cât și pentru cenușa rezultată în urma arderii. Pe lângă putere calorică, s-a determinat și conținutul în ioni de metale grele, care vor rămâne imobilizate în clincher sau se pot regăsi în emisiile atmosferice.

Capitolul 4 „Influența utilizării combustibililor alternativi la fabricarea cimentului”, prezintă rezultatele obținute la scară industrială în perioada 31.08-2.09 2019, când s-a testat posibilitatea utilizării cauciucurilor uzate. În capitol se prezintă influența asupra principalilor parametri tehnologici ai cuptorului de clincher, precum și eficiența energetică a acestuia, asupra calității clincherului și a cimentului.

În capitolul 5 „Studiul utilizării zgurii negranulate de furnal (ca materie primă alternativă sau ca adaos la măcinarea făinii)”, se demonstrează la scară industrială, pe baza testelor efectuate în perioada 25 – 28 iunie 2022, influența substituției parțiale a calcarului cu zgura de furnal. S-au determinat parametri tehnologici ai cuptorului s-a obținut și caracterizat clincherul și cimentul (cu

adaos de zgură în procesul de ardere), în plus o atenție deosebită s-a acordat proprietăților cimentului (în special hidraulice).

În **capitolul 6 „Influența combustibililor și a materiilor prime alternative asupra emisiile de NO_x, SO₂ și metale grele”** influența utilizării materiilor prime și a combustibililor alternativi asupra calității aerului din proximitatea fabricilor de ciment. De asemenea, se are în vedere stabilirea respectării Autorizației Integrate de Mediu (AIM).

Capitolul 7, „Perspective pentru reducerea emisiilor prin utilizarea hidrogenului verde drept combustibil alternativ”, prezintă o alternativă la combustibilii fosili sau deșeurile combustibile în industria cimentului. Utilizarea hidrogenului verde permite obținerea unui ciment cu emisii reduse de gaze cu efect de seră și alinierea la directivele referitoare la protecția mediului.

Concluziile generale, prezintă principalele rezultate obținute și prezentate în teza de doctorat, apoi se prezintă noutatea și originalitatea tezei, contribuțiile personale și bibliografia utilizată.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL FABRICĂRII CIMENTULUI PORTLAND

În prezent, combustibilii fosili, precum cărbunele, petrolul sau gazele naturale sunt sursa principală de energie, mai ales în instalațiile industriale care funcționează la temperaturi ridicate (Machin și colab., 2017). Cărbunele și gazele naturale sunt folosite în forma lor naturală, pe când petrolul împreună cu alți combustibili fosili, precum șisturile și nisipurile bituminoase, necesită o distilare și o rafinare pentru a putea obține combustibili utilizabili. Fiind o sursă neregenerabilă de energie și având un preț ridicat, dar și un efect vătămător asupra mediului înconjurător, tendința actuală este de a înlocui combustibilii fosili cu combustibili alternativi, în special în industriile care se bazează pe acest tip de combustibili (Metwally și colab., 2024, Rahman și colab., 2013).

Cimentul este considerat ca fiind cel mai important material de construcție din lume (Pontikes și Snellings, 2024, Monshi și Asgarani, 1999). Obținerea cimentului presupune un proces consumator de energie termică de ordinul 3,3 GJ/tona de clincher produs, care corespunde a 30-40 % din costul de producție. Pentru producția unei tone de ciment se consumă circa 120 de kg de cărbune cu puterea calorică aproximativă de 27,5 MJ/kg. Consumul de energie electrică este în jur de 90-120 kWh/tona de ciment. În industria cimentului, combustibilul principal folosit este cărbunele, dar s-a folosit cu succes o gama largă de alți combustibili precum cocsul din petrol, uleiuri uzate sau anvelope uzate. Acești combustibili alternativi pot fi folosiți de sine stătători sau în combinație (Horsley și colab., 2016, Zhang și colab., 2019).

Procesul de clincherizare creează condiții favorabile folosirii de combustibili alternativi. Acestea includ: temperaturi ridicate, reținerea cenușii în clincher, atmosfera oxidantă, mediu alcalin și inerție termică ridicată. Aceste condiții asigură faptul că partea organică din combustibil este distrusă, iar partea anorganică, inclusiv metalele grele, sunt prinse și înglobate în produs.

Industria cimentului se află sub o presiune constantă de a reduce emisiile de noxe (Devi și colab., 2017, Carvalho și colab., 2018). În procesul de obținere a cimentului se elimină o cantitate semnificativă de dioxid de carbon (CO₂) sau de oxizi de azot (NO_x) (Chen și colab., 2010, Vasiliu și

colab., 2023a). Se estimează ca 5% din emisiile de dioxid de carbon sunt datorate industriei cimentului (*Global Cement Top 100 Report 2017 - 2018, 2017*). Astfel, folosirea de combustibili alternativi nu numai că va scădea consumului specific de energie, dar au și un efect ecologic semnificativ prin conservarea resurselor neregenerabile, reducerea cantității de deșeuri eliberate în natură și reducerea emisiilor de noxe (Chatterjee și Sui, 2019).

Producția de ciment la nivel global a crescut semnificativ în ultimele decenii, direct proporțional crescând și consumul de energie al fabricilor producătoare ciment, ceea ce a determinat creșterea efectele negative asupra mediului. În fabricile de ciment, energia termică necesară procesului de fabricație continuă să fie obținută din combustibili fosili (cărbune, cocs petrolier, gaz), înlocuirea combustibililor clasici este de mare importanță, atât pentru producătorii de ciment cât și pentru societate.

Utilizarea surselor de combustibili alternativi, respectiv a deșeurilor combustibile, reprezintă o soluție viabilă, o soluție testată și demonstrată în decenii de utilizare, însă aplicarea unei strategii de utilizare a acestora ca sursă principală de energie termică este un proces complex, cu multe interdependențe (Beguedou și colab., 2023, Vasiliu și colab., 2023b).

1.1. DEȘEURILE COMBUSTIBILE

1.1.1. Clasificarea deșeurilor combustibile

Pentru clasificarea deșeurilor combustibile pot fi utilizate mai multe criterii: stare de agregare, granulație, proveniență, conținut de oxigen și conținut de cenușă etc. (Bień, 2021).

După cum remarcăm, există numeroase tipuri de deșeuri, care fiind combustibile, pot fi în principiu considerate potențiali combustibili alternativi. În realitate, utilizarea acestora în cuptoarele de clincher este dependentă de legislație, de instalațiile și procesele tehnologice și nu în ultimul rând de costuri economice. Deșeurile acceptate drept combustibili alternativi în cuptoarele de clincher trebuie să aducă procesului:

- energie termică, produsă de componenta organică;
- valoare materială prin componenta minerală.

De aceea trebuie acordată o atenție deosebită compatibilității dintre compoziția materiilor prime, a clincherului și a cenușii produse prin arderea combustibililor. Compoziția fizico-chimică a cenușii deșeurilor combustibile trebuie avută în vedere la calculul dozajului amestecului de materii prime.

1.1.2. Gestionarea și valorificarea deșeurilor pe plan internațional și în România

Principiile Managementului Integrat al Deșeurilor constituie baza politicii și legislației europene în domeniul gestiunii deșeurilor (Harja și colab., 2022). Directivele europene se concentrează pe asigurarea disponibilității unei rețele integrate de mijloace de tratare și depozitare a deșeurilor, promovând reducerea volumului de deșeuri, re folosirea, reciclarea și recuperarea lor (Harja și colab., 2023), precum și reducerea treptată a volumului deșeurilor biodegradabile depozitate.

Soluția ideală este reprezentată de prevenirea generării acestora. Aceasta se poate întâmpla doar în situația în care există o politică foarte strictă de producție, care să nu conducă la generarea de materiale sau substanțe nedorite (Cao și colab., 2019).

Următoarea etapă în ierarhie este reprezentată de conservarea resurselor la maxim, prin reducerea deșeurilor; a treia măsură de gestionare a deșeurilor este pregătirea pentru reutilizare prin care sunt avute în vedere operațiunile de verificare, curățare, sau alte operațiuni, prin care deșeurile sunt pregătite pentru a fi reutilizate, fără alte operațiuni de pre-tratare.

Următorul nivel este reciclarea, adică valorificarea materială a deșeurilor care sunt transformate în produse, materii prime sau substanțe, fiind folosite în același scop pentru care au fost concepute sau în alt scop (Diaconescu și colab., 2013). Alte operații de valorificare sunt acele operații prin care deșeurile sunt folosite pentru a înlocui un alt material ce ar fi fost folosit pentru a îndeplini o anumită funcție, printre acestea numărându-se valorificarea energetică prin co-procesarea deșeurilor. Eliminarea deșeurilor are loc prin depozitare și incinerare în instalații specifice.

Co-procesarea în cuptoarele de clincher este o alternativă în cadrul conceptului de management integrat al deșeurilor (Schindler și colab., 2024). Ori de câte ori este posibil, trebuie evitată generarea deșeurilor, dar dacă aceasta nu este posibil, cea mai bună soluție atât din punct de vedere al protecției mediului cât și din punct de vedere economic, este recuperarea valorii materiale și energetice a acestora (Saha și Karstensen, 2019, Sarc și Viczek, 2024).

Situația privind gestionarea deșeurilor în România

Conform datelor Eurostat (<https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-ZDDN-20180123-1>), cantitatea de deșeuri medii generate a fost de 480 kg/cap de locuitor, în scădere față de anul 2015, când s-a înregistrat o valoare de 483 kg/cap de locuitor. Cea mai mică valoare o deține țara noastră, cu 261 kg/cap de locuitor (Fig. 1.3).

Din graficul prezentat în Fig. 1.3 se observă că intervalul de variație al cantității medii de deșeuri se încadrează între 261 kg/cap de locuitor (în România) și 777 kg/cap de locuitor (în Danemarca); diferențele apărute se datorează dificultăților de colectare și procesare a informațiilor, structura economiei țărilor, nivelul de dezvoltare economică, tehnologiile utilizate în industrie, diferențelor în definirea deșeurilor și colectarea datelor.

Cele mai recente date statistice Eurostat (<https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-ZDDN-20180123-1>) arată că per ansamblu, în UE, în anul 2016, 30% din deșeuri au fost reciclate, 27% au fost incinerate, 25% au fost depozitate și 17% compostate. Ponderea deșeurilor municipale reciclate sau compostate în UE a crescut constant în timp, de la 17% în 1995 la 46% în 2016. În statele membre, reciclarea și compostarea au reprezentat, împreună, în 2016, două treimi din tratarea deșeurilor în Germania (66%) și mai mult de jumătate în Austria (59%), Belgia (54%), Țările de Jos (53%) și Italia (51%).

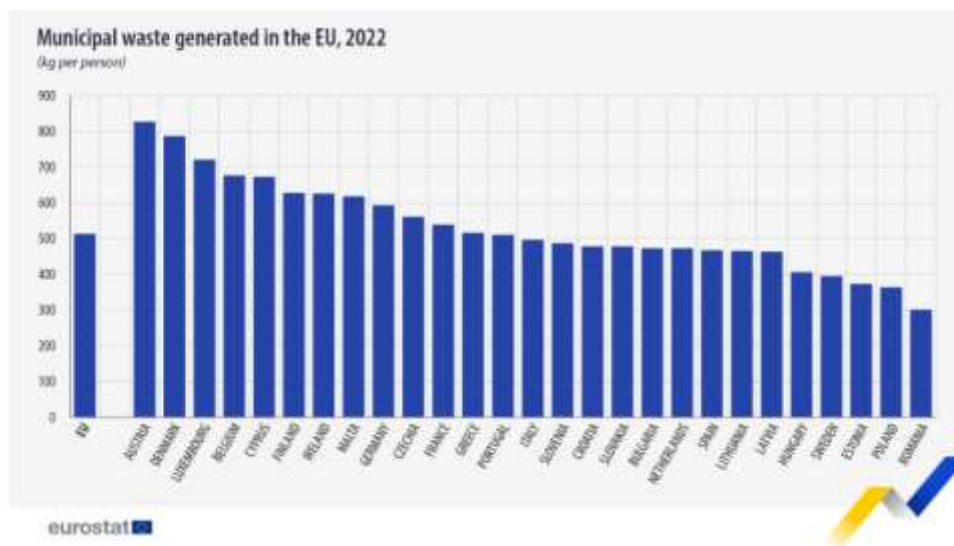


Fig. 1.3. Cantitatea de deșeuri municipale generată pe cap de locuitor în Uniunea Europeană în anul 2022

În anul 2022, **România** a înregistrat o rată de depozitare a deșeurilor de 88,7%, cu mult peste media Uniunii Europene situată la un nivel de 25,6% (<https://24-ore.ro/2017/08/08/ministrul-mediului-gradul-de-reciclare-a-deseurilor-este-de-nici-5-in-romania-suntem-intr-o-situatie-deplorabila/>). În anul 2021, gradul de reciclare a fost de nici 11,3% la nivel național.

1.1.3. Co-procesarea deșeurilor în industria cimentului pe plan mondial și în România

După cel de-al doilea război mondial, în general, toată industria de ciment utiliza combustibil fosil - cărbune (în special cărbune local). Fabricile de ciment utilizau, pentru prepararea amestecului brut ce urma să fie clincherizat în cuptorul rotativ, o tehnologie bazată pe procedeul umed, ce ducea la obținerea unei suspensii lichide (pastă) (Cecilio și colab., 2023). Ulterior, a fost introdusă o nouă tehnologie bazată pe procedeul uscat (Sousa și colab., 2023), în urma căreia se obținea o faină, cu umiditate sub 1% (Harja și colab., 2002).

La Rohrbach Zementwerk (Dottenhausen), Humboldt a inventat un pre-calcinator, cu intenția de a folosi cărbunele bituminos, drept combustibil pentru cuptoarele de ciment.

Ulterior, în anii '60 cărbunele este înlocuit treptat cu păcură, care însă are peste 3% sulf. La mijlocul anilor '60 a început să se utilizeze ca și combustibil, gazul natural. În Belgia și Olanda, primul combustibil secundar, cărbunele de șist a fost folosit inițial cu scopul de a îngloba oxidul de aluminiu din cenușa cărbunelui de șist în clincher, dar s-a observat, ca efect secundar producerea de energie cu 10% mai multă.

Criza petrolului din anii '70 a însemnat începutul sfârșitului ultimelor cuptoare ce foloseau procedeul umed. Această criză a avut un impact foarte puternic asupra activității fabricilor de ciment din Europa și, în consecință, s-a declanșat criza structurală din anii 80. Pe fondul acestei crize, multe din cuptoarele de clincher mici, dar și câteva ce foloseau procedeul uscat, au fost închise.

Din cauza prețului din ce în ce mai mare al păcurii și al gazului natural, la sfârșitul anilor '70, industria de ciment revine la utilizarea cărbunelui (fie cărbune importat, fie cărbune regional) și în special al cocsului de petrol. Din motive de protecția mediului, se interzice ulterior arderea în cuptor a păcurii, ca și combustibil, care conține un procent destul de ridicat de sulf.

În anii ‘80 a fost publicată o directivă europeană privind utilizarea combustibililor secundari în industria cimentului. De acum, în industria cimentului încep să se folosească alte “deșeuri periculoase”, într-un procent de 40% (Vrabie și colab., 2023).

Anii ‘90 au însemnat o revenire a industriei cimentului în Europa, pe fondul cererii din ce în ce mai crescute de ciment pe marile piețe europene, inclusiv pe cele din Europa de Est, dar și a presiunii politicii de protecție a mediului, privind utilizarea deșeurilor în industria cimentului, ca și combustibil alternativ. Se constată creșterea rentabilității financiare a cimentului, prin utilizarea mai multor combustibili secundari, mai ieftini.

De la începutul anului 2001 toată Europa se află din nou într-o criză nouă - criza consumului de ciment; apariția unor alți consumatori de combustibili secundari (noi competitori de exemplu centrale electrice), prețurile combustibililor secundari nu mai sunt atât de avantajoase comparativ cu practicile din trecut. Ca urmare, utilizarea combustibililor alternativi (anvelopele uzate, deșeurile menajere sortate, deșeuri industriale mărunțite, șlamurile petroliere, uleiurile uzate, nămolul de la stațiile de tratare și epurare a apelor uzate, etc.) trebuie să reprezinte unul din obiectivele majore pentru producătorii din industria cimentului.

O situație a evoluției procentului mediu de substituție a combustibililor fosili cu deșeuri combustibile și biomasă, pe regiuni geografice, în diferiți ani (inclusiv 2021), este redată în fig. 1.7.

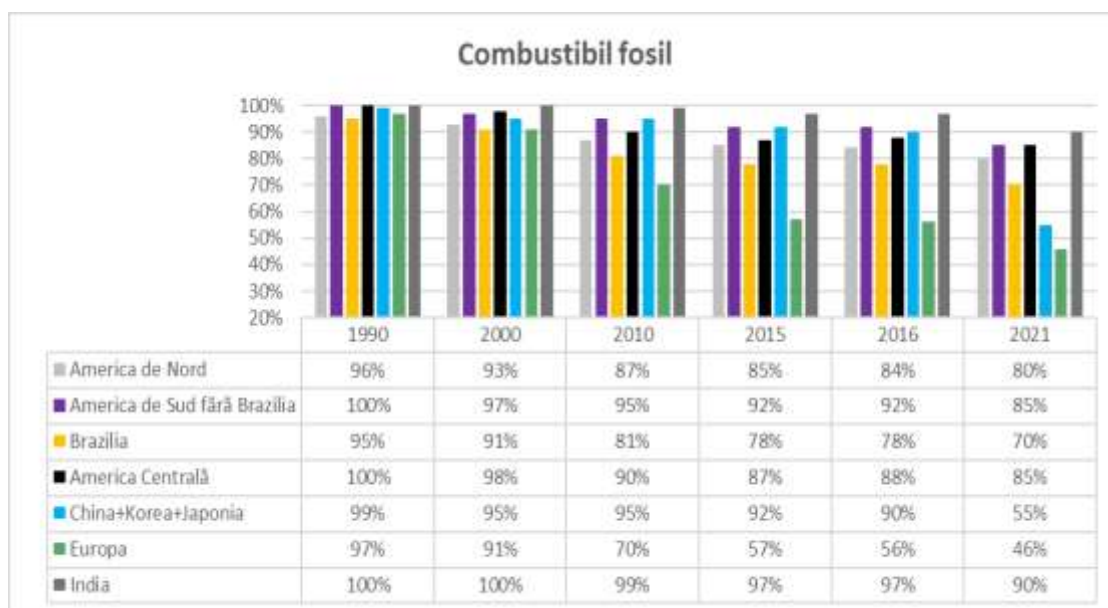


Fig. 1.7. Evoluția gradului de utilizare a combustibililor fosili pe regiuni geografice

Se constată că în Europa rata de substituție a combustibililor fosili a crescut de la 3% în anul 1990 la 9% în 2000, pentru ca în 2010 să ajungă la 30%, iar în 2021 până la 54%. De departe, cea mai mare preocupare pentru utilizarea combustibililor alternative se regăsește în Europa, însă în ultimii ani se observă că și în Brazilia rata de substituție a combustibililor fosili a ajuns la 30%, iar în America de Nord la 20%; pentru India se înregistrează un interes scăzut în utilizarea combustibililor alternativi, dar făcând-se progrese semnificative în ultimii ani, 10% în 2021.

Avantajele co-procesării deșeurilor în industria cimentului

În zilele noastre utilizarea deșeurilor combustibile în unele fabrici de ciment din Europa, aduc un aport de cel puțin 50% din necesarul total de căldură utilizat în procesul de fabricare a clincherului.

Este de necontestat faptul că în cuptoarele de ciment aceste deșeuri sunt valorificate mai ales energetic, dar și material datorită:

- temperaturilor ridicate ale gazelor rezultate din procesul de ardere - peste 2000⁰C la cuptoarele clasice și peste 1100⁰C la cele cu pre-calcinare;
- timpul de retenție a gazului mai mare în sistemul de ardere / calcinare (5-10 secunde la cuptorul clasic și peste 3 secunde la cel cu pre-calcinare);
- existenței unei atmosfere oxidante;
- inerției termice ridicate;
- mediului alcalin;
- înglobării cenușilor rezultate din arderea deșeurilor în clincher;
- alimentării continue a combustibilului.

Odată cu introducerea deșeurilor combustibile în cuptorul de clincher trebuie să se țină cont de aspectele particulare și mai ales de efectele negative:

- scăderea producției de clincher,
- consum de căldură ridicat (kcal/kg clincher),
- costuri în pre și co-procesarea AF,
- acumularea și creșterea fazelor instabilității cuptorului,
- emisii variate de CO, VOC,
- o rată termică de substituție a combustibililor secundari utilizați scăzută.

Co-procesarea deșeurilor în cuptoare de clincher contribuie la soluționarea a trei mari probleme actuale:

(a) **Reducerea schimbărilor climatice.** Deșeurile combustibile reprezintă una dintre principalele pârghii pentru reducerea emisiilor de CO₂ în fabricarea cimentului. În conformitate cu Agenția Internațională pentru Energie (IEA), utilizarea lor poate contribui cu reducerea a 0,75 Gt emisii de CO₂ la nivel mondial până în 2050.

(b) **Îmbunătățirea gestionării deșeurilor**

Co-procesarea poate reduce volumul deșeurilor care sunt depozitate, iar conținutul lor energetic poate fi utilizat într-o manieră eficientă. În acest sens, UE a elaborat Directiva-cadru privind deșeurile.

(c) **Progresul spre o economie circulară**

1.2. MATERII PRIME ALTERNATIVE – DEȘEURI DE ZGURĂ

Principala etapă în producerea cimentului o reprezintă obținerea clincherului, pentru producerea unei tone de clincher fiind necesare aproximativ 1,6 tone materii prime. Clincherizarea amestecului brut de materii prime reprezintă operația tehnologică care necesită cel mai mare consum de energie din procesul de obținere a cimentului portland.

Orice reducere a energiei necesare, are influență benefică atât asupra viabilității fabricii de ciment, cât și asupra mediului înconjurător. Una din abordările care vizează reducerea consumului de energie termică este substituția parțială a materiilor prime tradiționale (calcarul, argila, ghips) cu alte materiale alternative, cu efect fondant, dintre acestea evidențiindu-se subproduse ale industriei siderurgice precum zgurile de furnal și de oțelărie.

Astfel, prezenta teză are ca obiectiv stabilirea posibilităților de utilizare a zgurii, ca materie primă la fabricarea clincherului de ciment portland.

În cele ce urmează sunt prezentate cercetări din literatura de specialitate care se referă la posibilitatea utilizării diferitelor tipuri de zgură (de furnal și de oțelărie) în amestecul brut de materii prime la obținerea cimentului. Sunt prezentate, de asemenea, rezultatele investigării surselor de zgură care se găsesc în apropierea fabricii de ciment.

1.2.1. Zguri metalurgice

Zgurile metalurgice sunt silicați tehnici, rezultați din procese termice, ca topituri la extragerea metalelor din minereuri, cât și din topirea metalelor (Carvalho și colab., 2017).

Zgurile astfel obținute pot fi (Gao și colab., 2021, Giergiczny, 2019):

- zgură de furnal: zgură granulată și zgură negranulată;
- zgură de oțelărie: zgură pe bază de oxigen, zgură de oțelărie electrică și zgură secundară.

1.2.2. Zguri de furnal

Zgura de furnal este cel mai important subprodus al industriei siderurgice, prin cantitatea disponibilă și prin domeniile de reutilizare existente și potențiale.

Zgura de furnal este un produs secundar rezultat în procesul de extragere a fontei din minereuri. Aceasta se formează ca urmare a reacțiilor de reducere a oxizilor de fier cu monoxid de carbon (din arderea cocsului). Împreună cu minereul de fier și cocs în furnal se introduce calcar sau dolomită pentru îndepărtarea impurităților (compuși ai sulfului, cu fosfor, aluminiu, siliciu, mangan etc.) prin reacții cu oxidul de calciu în fază lichidă.

În procesul metalurgic zgurile asigură separarea completă a metalului din minereu și asigură afânarea prin solubilizarea impurităților din fontă în special a sulfurilor (Carvalho și colab. 2017).

Conform statisticilor EUROSLAG (<https://www.euroslag.com/>) la nivelul anului 2020, în Europa, producția de zgură de furnal a fost de 36.300.000 t, din care 78.9% reprezintă zgura granulată de furnal, Fig. 1.12. Ponderea cea mai mare de zgură a fost utilizată la producerea cimentului/betonului și în construcții rutiere. Astfel, 50% din cantitatea totală de zgură de furnal a fost utilizată pentru producerea cimentului și betonului și 26,8% în construcțiile rutiere (fig. 1.13).

Principalele domenii de utilizare ale zgurii granulate de furnal sunt (Jalil și colab., 2019, Hasan și Sugiarto, 2021, Jiang și colab., 2018, Kim și colab., 2018, Li și colab., 2022, 2024):

- industria cimentului
- ca agregat la fabricarea betoanelor

1.2.3. Zgura de oțelărie

Zgura de oțelărie rezultă la obținerea oțelului din fontă, care se topește împreună cu fier vechi, feroaliaje, fondanți în convertizoare cu oxigen (zgură tip BOF) și cuptoare cu arc electric oxigen (zgură tip EAF).

În timpul procesului de obținere a oțelurilor, se adaugă CaO în topitură pentru a extrage impuritățile din oțel, acționând și ca fondant. Oxidul de calciu se combină cu oxizi de siliciu, aluminiu, magneziu și alți oxizi prezenți în topitură, materialul care rezultă astfel separându-se deasupra topiturii de oțel. Se produce aproximativ 160 kg zgură/tona de oțel (în tehnologiile curente), iar limita de performanță este de 120 kg zgură/tona de oțel.

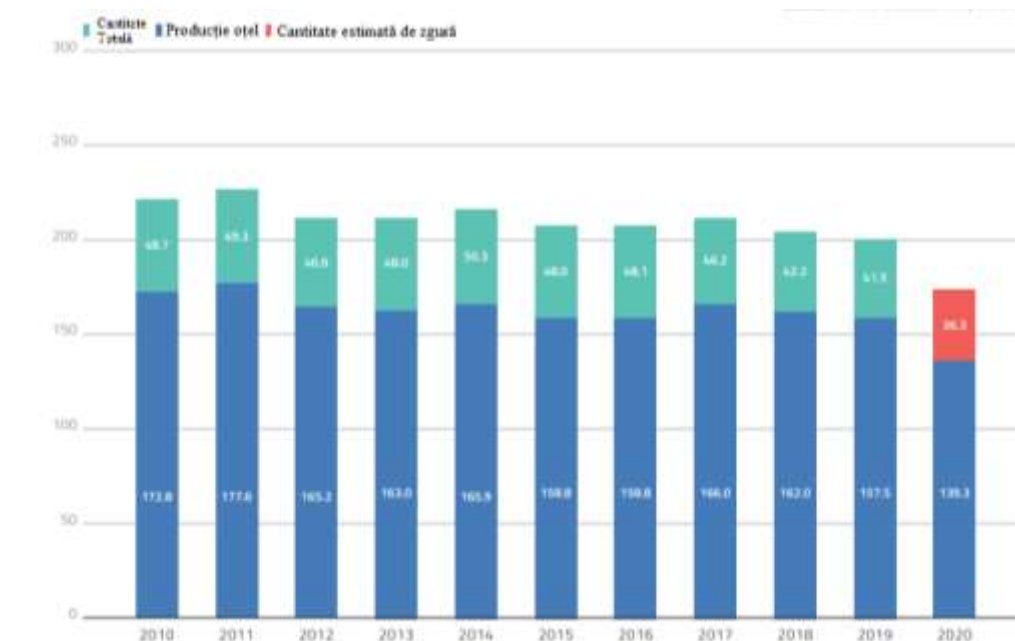


Fig. 1.12. Producția de zgură de furnal din Europa în perioada 2010-2020

1.2.4. Studii privind posibilitatea utilizării zgurii de furnal ca materie primă la fabricarea clincherului Portland

Deoarece zgura a suferit un proces termic, este necesar mai puțin combustibil pentru ardere în cuptor, reducându-se astfel emisiile de CO₂ din combustie. În plus, oxidul de calciu din zgură înlocuiește o parte din calcarul din amestecul brut, care este o altă sursă de CO₂. Deoarece zgura nu necesită concasare-mărunțire, se reduc, indirect, emisiile de CO₂ generate de energia electrică. Astfel, echipa de la Angaston a demonstrat că, în cazul utilizării zgurii ca materie primă, emisiile de CO₂ se reduc cu cca. 9000 tone de CO₂/an.

Woolltey și colab. (2018) și Worrell și colab., (2000) arată că în cazul utilizării zgurii de furnal ca materie primă la producerea clincherului în proporție de 37% se poate economisi până la 25% din consumul de energie termică, iar emisiile de CO₂ provenite din materiile prime se pot reduce până la 40%, în timp ce emisiile provenite din combustibil pot scădea până la 20%. Aceste avantaje sunt ușor diminuate prin creșterea consumului de măcinare și uzura echipamentelor.

1.2.5. Surse de zgură disponibile din zone limitrofe fabricii de ciment

Posibilitățile de utilizare a zgurilor de oțelărie diferă de la o țară la alta, funcție de compoziția chimică a zgurilor, procedeul de obținere a oțelului, reglementările naționale și locale privind mediul. Compoziția mineralogică a zgurilor de oțelărie este apropiată de cea a clincherului portland. Întrucât zgurile au suferit deja un tratament termic și conțin urme de componenți care acționează ca mineralizatori (ex. MgO), ele pot fi convertite în clincher cu un consum mic de energie, fiind denumite “precursori” ai clincherului de ciment Portland, având în vedere faptul că zgura de oțelărie se topește la 1300°C, deci sub temperatura de formare a clincherului.

Proporția de zgură ce poate fi introdusă în sistem depinde în principal de compoziția chimică a materiilor prime și a zgurii de oțelărie precum și de compoziția clincherului care se dorește.

Cantitatea maximă ce poate fi adăugată în cuptor este de cca. 15%, însă în general, se utilizează cca. 6% din cauza compoziției sale chimice (conținut ridicat de oxizi de fier).



Fig. 1.15. Haldă de depozitare a zgurii de oțelarie Hunedoara

În România sunt disponibile cantități semnificative de zgură de oțelărie, atât din producția curentă cât cantități stocate în vechile halde de depozitare începând cu anii '60. Aceste halde sunt amplasate în zonele limitrofe combinatelor siderurgice de la Galați și Hunedoara.

CAPITOLUL 2. METODOLOGIA CERCETĂRII ÎN DOMENIU ABORDAT

În cadrul tezei de doctorat s-au propus, obținut și testat diverși combustibili alternativi, în special cauciucurile uzate. În acest capitol se descrie modul de utilizare și testare a anvelopelor uzate în producția clincherului Portland într-o fabrică de ciment la scară industrială. De asemenea, s-a studiat posibilitatea înlocuirii parțiale a calcarului cu un deșeu ce conține oxid de calciu, ceea ce determină reducerea emisiilor de dioxid de carbon.

Producția clincherului Portland e un proces important în fabricarea cimentului. Principalele etape în producerea acestuia sunt:

- Extracția materiilor prime din cariere (calcarului și a argilei sau marnei). Cele doua de mai sus fiind principalele materii prime folosite in industria cimentului la nivel global.
- Măcinarea și omogenizarea: Calcarul și argila(sau marna)sunt concasate și măcinate împreună cu alte materii prime ce conțin oxizi de fier si oxizi de aluminiu. Amestecul obținut este măcinat fin până la formarea unei pulberi, ce se numește făină brută.
- Arderea în cuptor: Făina este omogenizată, pre-încălzită și arsă în cuptoare rotative la o temperatură de 1450⁰C. În procesul arderii se formează un material nou, granular și cristalin numit clincher Portland.
- Răcire și măcinare: Clincherul este răcit rapid, depozitat și măcinat împreună cu ghips plus alte adaosuri, pentru obținerea produsului final, cimentul.
- Depozitarea și livrarea: Cimentul produs este depozitat în silozuri și livrat vrac sau în saci, fiind ulterior utilizat în diverse aplicații în domeniul construcțiilor.

Etapele enumerate mai sus sunt indispensabile în producerea cimentului. Acesta fiind un material esențial în producerea betonului, consumul de ciment pe cap de locuitor fiind un indicator care demonstrează gradul de dezvoltare a unei țări. Producția de ciment din România în 2021 a fost de 10,7 milioane de tone, înregistrând o creștere de 1,3%, față de anul 2020 (<https://www.zf.ro/companii/analiza-zf-enigma-printre-constructori-putem-intelege-continua-21857146>), cererea de ciment fiind în continuă creștere.

Cercetare științifică realizată în cadrul tezei de doctorat a avut la bază un protocol experimental “*proiectarea activității de cercetare*”, care a permis stabilirea influenței parametrilor în vederea atingerii obiectivelor stabilite.

2.1. PROTOCOL EXPERIMENTAL PENTRU OBTINEREA LA SCARĂ INDUSTRIALĂ A CIMENTULUI PORTLAND

2.1.1. Experimente industriale asupra influenței combustibililor alternativi

Scopul acestei teze a fost acela de a stabili influența utilizării combustibililor alternativi (cauciucurilor uzate) asupra procesului, asupra calității clincherului și asupra mediului în procesul de ardere a clincherului.

Determinările experimentale la scară industrială au fost efectuate pe parcursul a două perioade diferite. Experimentele și determinările efectuate în perioadele menționate au fost:

- măsurarea și/sau calcularea principalilor parametri termotehnologici și de exploatare ai cuptorului de clincher.
- prelevarea următoarelor probe de material în vederea caracterizării:
 - făină alimentare cuptor;
 - clincher ieșire răcitor grătar;
 - praf filtru cuptor și turn de răcire, pentru determinarea compoziției oxidice și a conținutului în compuși minori;
 - făină treaptă IV, pentru determinarea conținutului în alcalii, Cl și SO₃
 - prelevarea de probe de praf de la coșul filtrului cuptor-moară, pentru determinarea conținutului în metale grele;
- măsurări ale concentrațiilor de NO_x și SO₂ la coșul filtrului cuptorului.

2.1.2. Experimente industriale asupra influenței zgurii

Pentru a stabili influența zgurii, în perioada 25 – 28 iunie 2022 s-au efectuat experimentări industriale în care s-a urmărit stabilirea condițiilor de realizare a clincherului în corelație cu proprietățile materiilor prime. De asemenea, s-a evaluat potențialului hidraulic al acestuia precum și influența utilizării zgurii ca materie primă asupra mediului.

CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA MATERILOR PRIME ȘI A DEȘEURILOR COMBUSTIBILE

3.1. CARACTERIZAREA MATERILOR PRIME

În scoarța pământului elementele chimice se găsesc rar în stare liberă; în general sunt unite între ele formând combinații chimice. Ca urmare a faptului ca oxigenul este cel mai răspândit element chimic în scoarța terestră (aproximativ 50%), combinațiile chimice cele mai frecvente sunt oxizii. Cei mai obișnuiți oxizi se găsesc în următoarele proporții: SiO_2 – 59 -77 %; Al_2O_3 – 14,89%; CaO – 8,6%; Fe_2O_3 - 6,03%; MgO - 4,74%; Na_2O - 3,25%; K_2O - 2,98%, H_2O – 2%.

Aceste combinații chimice formează mineralele care alcătuiesc scoarța pământului. Mineralele sunt corpuri naturale omogene, anorganice, solide cu proprietăți fizico-chimice constante. Sunt părți componente ale rocilor și minereurilor.

Pentru ca o materie primă să poată fi utilizată în industria lianților minerali, trebuie să conțină în stare liberă sau sub formă de combinații una sau mai multe substanțe de bază din care sunt alcătuiți lianții: CaO , SiO_2 ; MgO ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaSO_4 , etc.

În baza analizelor chimice a materiilor prime se determină dozajul teoretic apoi practic al acestora. În urma calculelor efectuate s-au determinat datele ce se găsesc în tabelul 3.2.

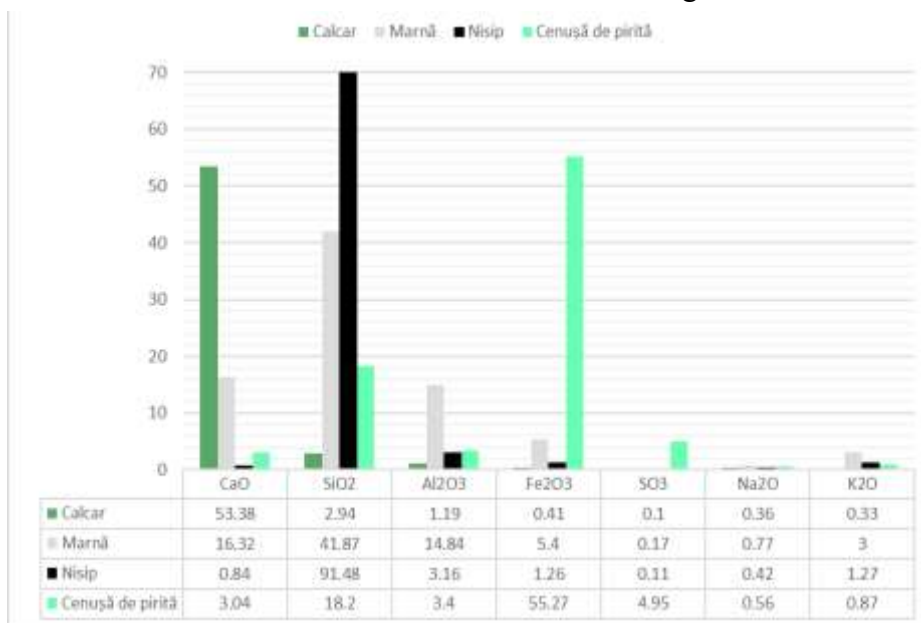


Fig. 3.1. Compoziție chimică materii prime

Pentru determinarea rețetei de dozare a materiilor prime, s-au efectuat analize chimice oxidice complete a acestora în laborator.

3.2. CARACTERIZAREA MATERILOR PRIME ALTERNATIVE

Caracterizarea zgurii negranulate de furnal de la Galați

Zgura a fost analizată din punct de vedere chimic, rezultatele obținute sunt prezentate comparativ în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Compoziția chimică a zgurii negranulate de furnal Galați

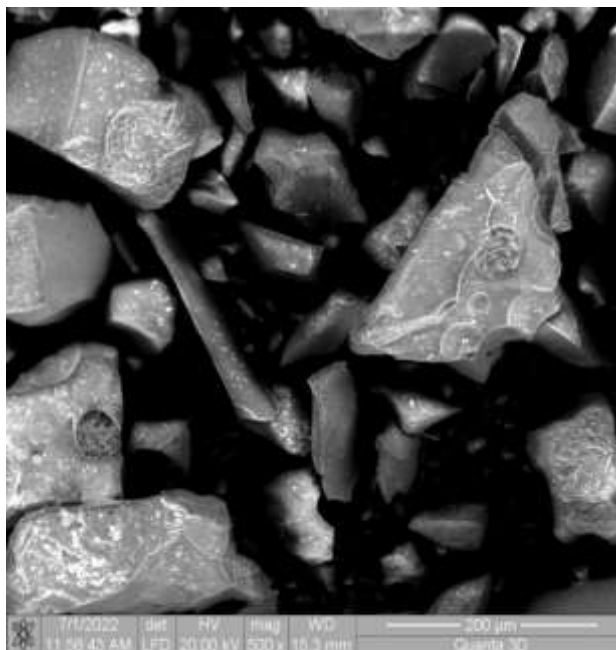
Caracteristica (%)	Zgura negranulată de furnal Galați	
	Laborator 1	Laborator 2
SiO ₂	36,49	36,53
Al ₂ O ₃	9,42	10,71
Fe ₂ O ₃	0,49	0,50
CaO	42,68	42,06
MgO	7,11	7,80
SO ₃	1,30	0,20
Na ₂ O	0,18	0,64
K ₂ O	0,63	0,75

Zgura are drept component principal oxidul de calciu, iar secundar, peste 35% conține oxid de siliciu. Ca urmare zgura poate înlocui cu succes calcarul, conținând calciu în forma oxidică. În experimentele efectuate s-a utilizat zgura negranulată de Galați cu un conținut de SiO₂ de 36,5%, CaO - 42%, Al₂O₃ - 10%, Fe₂O₃ - 0,5%. Conținutul de alcalii (0,81-1,39%) este comparabil cu cel al unei făini clasice de alimentare cuptor.

Analiza SEM

Pentru stabilirea posibilităților de utilizare a zgurii în compoziție s-a caracterizat mărimea și forma particulelor sunt prezentate în Fig. 3.3.

Analizând datele din Fig. 3.3, zgura s-a prezentat sub formă de pulbere fină, cu particule de diverse forme, specifice măcinării mecanice. Zgura are o parte fină semnificativă în greutate cu particule sub 5 μm. Existența părților grosiere demonstrează un proces de măcinare în circuit deschis.



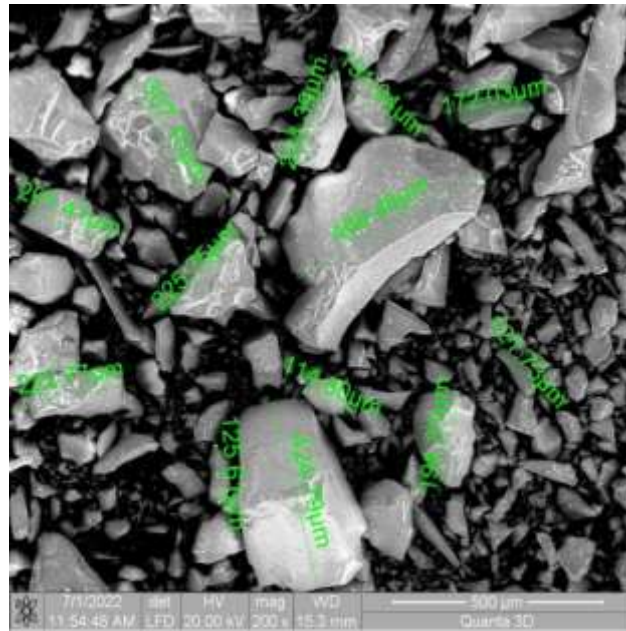
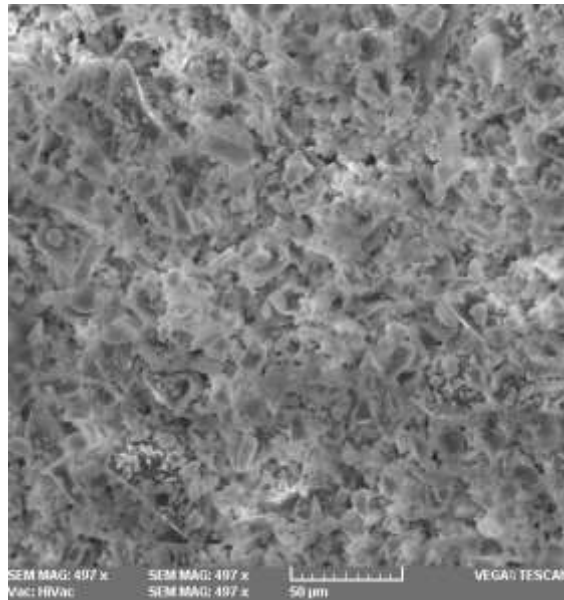
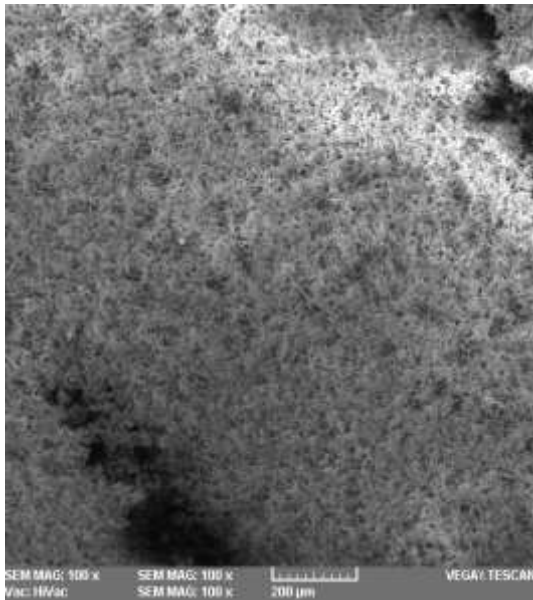


Fig. 3.3. Forma și dimensiunea particulelor de zgură

Micrografiile SEM ale formei și texturii suprafeței particulelor de zgură BOF sunt afișate în mod corespunzător în figurile 3.4. Formele particulelor de zgură de dimensiunile pietrișului au variat de la subrotunjit la subunghiular. Particulele groase, subunghiulare, au prezentat margini distincte și asperități. Majoritatea pietrișului, particulele dimensionate au prezentat o structură solidă și o sfericitate bună. Câteva particule aveau, de asemenea, o structură poroasă eterogenă pe suprafața lor (Fanache și colab., 2024).



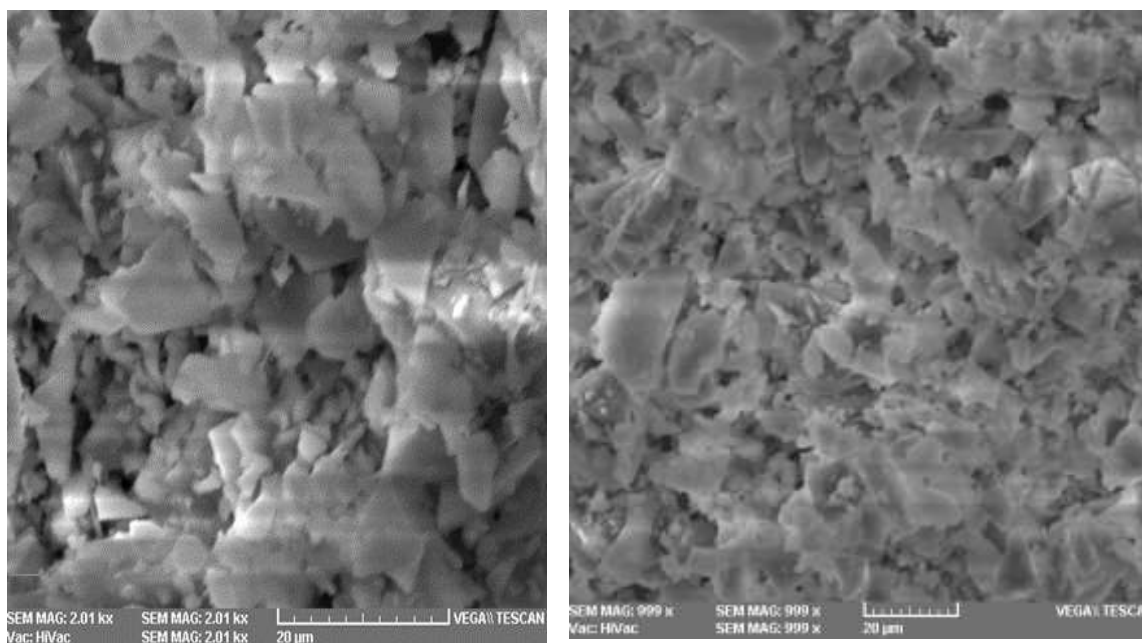


Fig. 3.4. Analiză morfologică a zgurii

Analizele SEM au arătat că zgura avea dimensiuni de nisip și nămol. Diferite asperități și margini au fost găsite în particule unghiulare, voluminoase. Majoritatea particulelor cu dimensiuni de nisip și nămol care au fost analizate sub SEM au prezentat texturi de suprafață rugoase. Datele sunt în concordanță cu literatura de specialitate (Tsakiridis și colab., 2008).

Analiză XRD. Analiza XRD demonstrează că zgura analizată are o structură ușor cristalizată, cu efecte pozitive asupra procesului de producție a cimentului. Merwinite ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), olivine ($2\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ și $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), C_4AF ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$), C_2F ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), MgO , FeO , și C_3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), și o soluție solidă necristalizată de $\text{CaO}\text{-FeO}\text{-MnO}\text{-MgO}$ se găsesc frecvent în zgură. Difractograma indică compuși de tip calciu-aluminiu-silicat, în conformitate cu literatura de specialitate (de Oliveira Dieguez și colab., 2019, Ho și colab., 2024, Yang și colab., 2024). Examinarea preliminară a arătat că zgura prezintă un conținut ridicat în faze de silicat de calciu și cantități mici de fier metalic.

3.3. CARACTERIZAREA DEȘEURILOR COMBUSTIBILE UTILIZABILE ÎN CUPTORUL DE CLINCHER COMPARATIV CU COMBUSTIBILII TRADIȚIONALI

Valoarea energetică a deșeurilor combustibile este dată de caracteristicile fizico-chimice ale acestora. Principala caracteristică a deșeurilor când se vorbește de utilizarea lor ca și combustibili alternativi, o reprezintă puterea calorifică.

Combustibilii alternativi sau deșeurile cu putere calorifică mai scăzută se vor alimenta la coloana ascendentă sau la calcinator în cazul în care sistemul de clincherizare are prevăzută o astfel de instalație. Puterea calorifică a combustibililor alternativi variază de la un tip de deșeu la altul. Deșeurile precum cele de lemn, nămolul de la epurarea apelor și unele gaze recuperate de la gropile de gunoi au o putere calorifică scăzută. Pe de altă parte, combustibilii alternativi precum plasticele, uleiurile și unii solvenți au o putere calorifică comparabilă cu cea a combustibililor fosili clasici.

În ceea ce privește **concentrația de metale grele** din deșeurile combustibile aceasta variază de la caz la caz.

Funcție de conținutul de metale grele din deșeurile combustibile acesta trebuie limitat la intrarea în cuptor deoarece metalele grele cu volatilitate ridicată se regăsesc sub formă de emisii la coșul cuptorului (cazul mercurului), iar cele cu volatilitate scăzută se înglobează în clincher.

Spre deosebire de alte sisteme de ardere, cuptorul de clincher oferă posibilitatea imobilizării metalelor grele în clincher (Oproiu, 2021). Acestea apar în concentrații ce nu diferă în cazul clincherului produs fără combustibili alternativi, cu specificarea ca praful recirculat să fie reutilizat complet în cuptor sau ciment. Metalele grele cu volatilitate scăzută nu prezintă un pericol. Cele cu volatilitate medie sau mare se pot regăsi în circuitul prafului extern (Cd, Ti) sau chiar se evaporă sub formă de compuși volatili (Hg).

Caracterizarea anvelopelor auto uzate

Conținutul energetic al anvelopelor variază considerabil funcție de caracteristicile fizice ale acestora. În timp ce anvelopele de autoturism au un conținut de până la 5% inserție metalică, cele de camioane și autobuze pot ajunge până la 25%, ceea ce implică modificări ale conținutului energetic al acestora. Conținutul de apă din anvelopele auto uzate depozitate poate de asemenea influența puterea calorică inferioară. Anvelopele auto uzate utilizate în industria cimentului au o putere calorică inferioară cuprinsă între 6448 kcal/kg (26998 kJ/kg) - 7165 kcal/kg (29999,9 kJ/kg).

Caracteristici generale anvelope

Compozițiile celor 4 tipuri de anvelope auto românești sunt sintetizate în tabelul 3.13.

Tabelul 3.13. Caracteristici generale anvelope

Tip de anvelopă	Greutate, kg	Componența	Valoare, %
Anvelopă agricolă	23	Inserție metalică Cord textil Cauciuc	3 5 92
Anvelopă camion construcție textil / metal	60	Inserție metalică Cord textil Cauciuc	15 5 80
Anvelopă camion construcție metal / metal	60	Inserție metalică Cauciuc	20 80
Anvelopă autoturism	6	Inserție metalică Cord textil Cauciuc	15 8 77

Datele obținute pentru puterea calorică a cauciucurilor uzate sunt prezentate în Fig. 3.11.

Din Fig. 3.11 se constată că deșeurile combustibile (anvelope) fără inserție metalică au puterea calorică mai mare, diferența fiind de 17%.

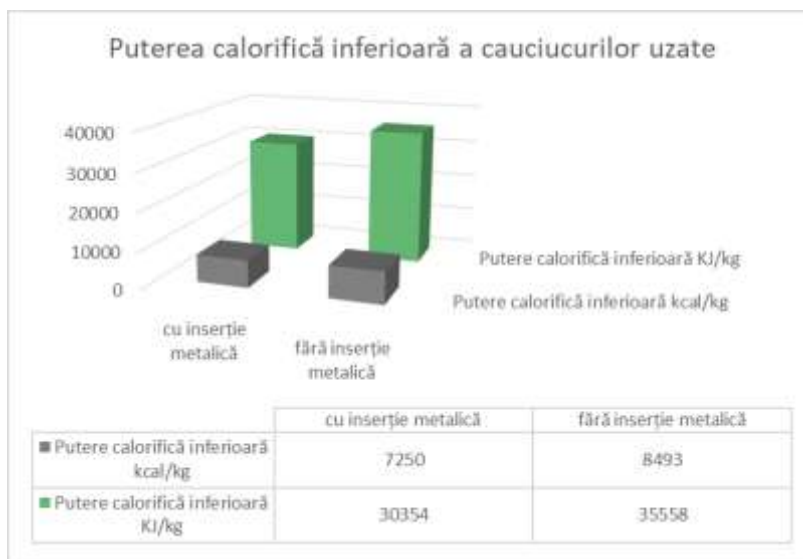


Fig. 3.11. Puterea calorifică inferioară a cauciucurilor uzate

Concluzii:

- valoare scăzută a conținutului de sulf. Impact minim asupra operării cuptorului și a emisiilor de noxe;
- valori ridicate ale conținutului de materii volatile;
- putere calorifică inferioară ridicată. Valori comparabile ce cele specificate în literatura de specialitate.

Pentru o caracterizare cât mai completă a anvelopelor s-au efectuat calcule ale compoziției elementare potențiale și a puterii calorifice inferioare având la bază analiza anvelopei fără inserție metalică și ținându-se cont de grade de uzură diferite mergând până la o valoare de cca. 25 %, considerată maximă în urma determinărilor practice, proporție variabilă de inserție metalică (conform cu standardele românești pentru diferite tipuri de anvelope, 3-20%).

Rezultatele calculelor sunt prezentate sintetic în Fig. 3.12 unde se prezintă variația puterii calorifice inferioare funcție de gradul de uzură și de conținutul de inserție metalică.

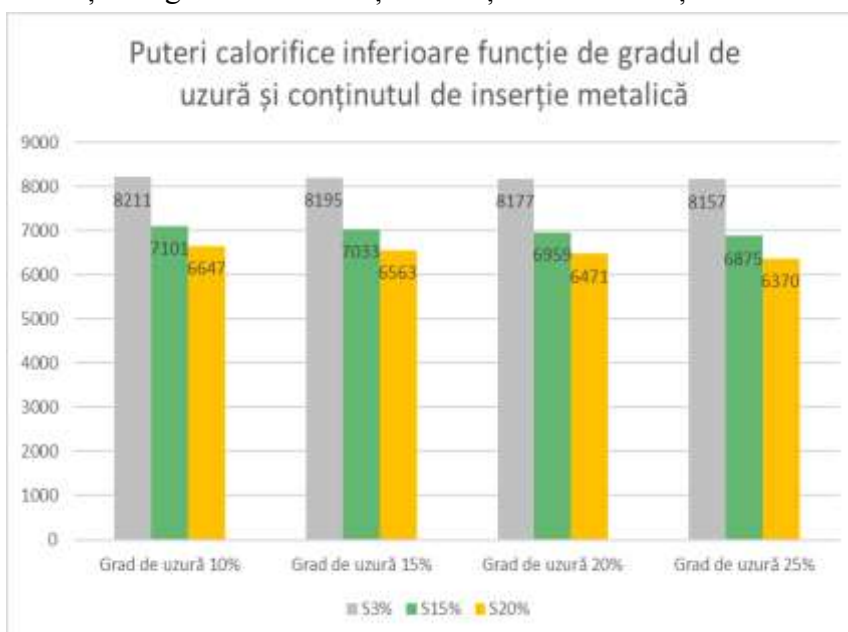


Fig. 3.12. Puteri calorifice inferioare funcție de gradul de uzură și conținutul de inserție

Concluzii: puterea calorică inferioară variază între 6370 kcal/kg (26669Kj/kg) - 8211 (34377 kJ/kg, funcție de procentul de inserție metalică și de gradul de uzură. Valorile obținute sunt comparabile cu cele prezentate în literatura de specialitate.

Analiză chimică cenușă eșantion anvelopă auto

Tabelul 3.16. Analize chimice ale cenușii rezultate în urma arderii cauciucurilor

Compoziție chimică	U.M	Valori	
		Eșantion 1	Eșantion II
SiO ₂	%	81,48	15,12
Al ₂ O ₃	%	0,43	1,93
Fe ₂ O ₃	%	0,17	9,03
MgO	%	0,28	0,51
Na ₂ O	%	0,94	3,18
K ₂ O	%	0,15	0,95
TiO ₂	%	0,04	0,08
MnO	%	0,01	0,07
P ₂ O ₅	%	0,31	0,55
SO ₃	%	0,35	0,98

Din tabelul 3.16, se constată că, în compoziția chimică, se regăsesc principalii constituenți oxidici ai făinii, dar în proporții mai mici.

Analiză metale grele cenușă

Tabelul 3.17. Analiză metale grele cenușă cauciucuri uzate

Compoziție chimică	U.M	Valori	
		Eșantion 1	Eșantion II
Cd	ppm	4,3	7,6
Tl	ppm	0,1	0,5
Hg	ppm	0,0044	0,0046
As	ppm	19	38
Co	ppm	2,2	3,1
Cr	ppm	3,1	45
Cu	ppm	3,05	59,1
Zn	ppm	25301	19420,2
Mn	ppm	85,02	594,0
Ni	ppm	7,3	35,2
Pb	ppm	54,04	204
Sb	ppm	0,52	1,9
V	ppm	51,01	78
Sn	ppm	6,01	17
Total	ppm	25536	195283

Concluzii: metalele grele existente în cenușă eșantioanelor de anvelopă, în ordinea descrescătoare a conținutului sunt: Zn, Pb, Mn, Ni, Cd; metalul cu ponderea cea mai mare este Zn . Acesta reprezintă cca 99% din conținutul total al metalelor grele al cenușii de anvelopă; conținutul de Zn introdus în sistem cu făina de alimentare cuptor și combustibil nu trebuie să depășească limita recomandată (<4000 ppm) pentru a nu influența timpul de priză al cimentului.

Pe lângă caracterizarea cauciucurilor uzate, scopul tezei a fost acela de a stabili influența utilizării combustibililor alternativi (cauciucurilor uzate) asupra procesului, asupra calității clincherului și asupra mediului în procesul de ardere a clincherului. Măsurările și determinările efectuate în acest scop au fost:

- măsurări ale concentrațiilor de NO_x și SO_2 la coșul filtrului cuptorului;
- prelevarea de probe de praf de la coșul filtrului cuptor-moară, pentru determinarea conținutului în metale grele;
- prelevare probe de material de: făină alimentare cuptor; clincher ieșire răcitor grătar; praf filtru cuptor și turn de răcire, pentru determinarea compoziției oxidice și a conținutului în compuși minori; făină treaptă IV, pentru determinarea conținutului în alcalii, Cl și SO_3 ; măsurarea și/sau calcularea principalilor parametri termotehnologici și de exploatare ai cuptorului de clincher.

3.4. CARACTERIZAREA FĂINII DE ALIMENTARE CUPTOR, A PRAFULUI DE LA FILTRU CUPTOR

În perioadele analizate au fost prelevate la intervale de 2 ore, făină de alimentare cuptor, praf electrofiltru, praf turn condiționare și clincher. Probele medii au fost analizate din punct de vedere chimic. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în tabelul 3.18.

Tabelul 3.18. Caracterizare făină și clincher

Caracteristică	Perioada 1 - 31.08.2019		Perioada 2 - 2.09.2019	
	făină alimentare cuptor	clincher	făină alimentare cuptor	clincher
LSF, %	102	94,1	98,7	94,8
M_{Si}	1,68	1,86	1,79	1,87
M_{Al}	1,60	1,55	1,55	1,51
BF	112	-	110	-
Q_{form}, kcal/kg cl	-	423	-	427
Temp. min de ardere, C	-	1331	-	1341

Caracteristicile modulare ale făinii și clincherului din cele două zile sunt similare.

Datele obținute, demonstrează că în făina de alimentare a cuptorului ponderea cea mai mare din conținutul total de metale grele o are Mn; în prafurile de la EF și TC ponderea cea mai mare în conținutul total de metale grele o dețin Mn și Pb; iar în clincher conținutul cel mai ridicat de metale grele este cel de Mn, Zn și Pb (metale mai puțin volatile).

CAPITOLUL 4. INFLUENȚA UTILIZĂRII COMBUSTIBILILOR ALTERNATIVI LA FABRICAREA CIMENTULUI

4.1. INFLUENȚA ASUPRA PROCESULUI DE CLINCHERIZARE

Principalii parametri termo-tehnologici și de exploatare ai cuptorului măsurați și/sau calculați pentru perioadele analizate au fost prezentați comparativ cu cei dintr-o perioadă de referință iunie 2019 când s-a folosit la arderea clincherului numai cărbune măcinat.

Concluzii:

- creșterea conținutului de CO în gazele de ardere la ieșire din schimbătorul de căldură;
- creșterea temperaturii gazelor de ardere la ieșire din schimbător-situație specifică arderii fracționate;
- creșterea gradului de decarbonare al făinii la ieșire din treapta -a IV-a (făină mai bine pregătită la intrare în cuptor);
- scăderea temperaturii minime de ardere a amestecului de materii prime datorită aportului de fier din anvelope;
- creșterea consumului specific de căldură poate fi pusă și pe seama creșterii temperaturii gazelor de ardere a conținutului în O₂ și CO la ieșire din schimbător

4.2. INFLUENȚA ASUPRA STABILITĂȚII DE OPERARE A CUPTORULUI - FORMARE DE DEPUNERI

Analizele conținutului în compuși minori din făina de alimentare, făină treapta IV, praful de la filtru și clincher au permis calculul unor indicatori ce permit caracterizarea circuitului acestora în instalație și trasarea diagramei Cl-SO₃ (figurile 4.1 și 4.2).

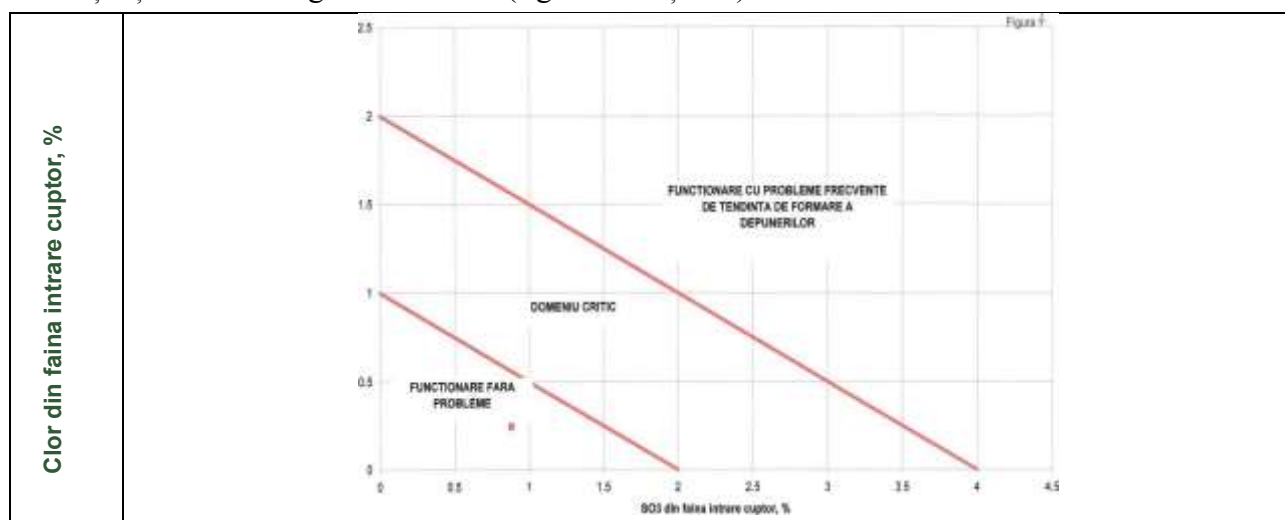


Fig. 4.1. Diagrama CI, SO₃ din faina intrare cuptor si tendința de formare a depunerilor – 31.08.2019

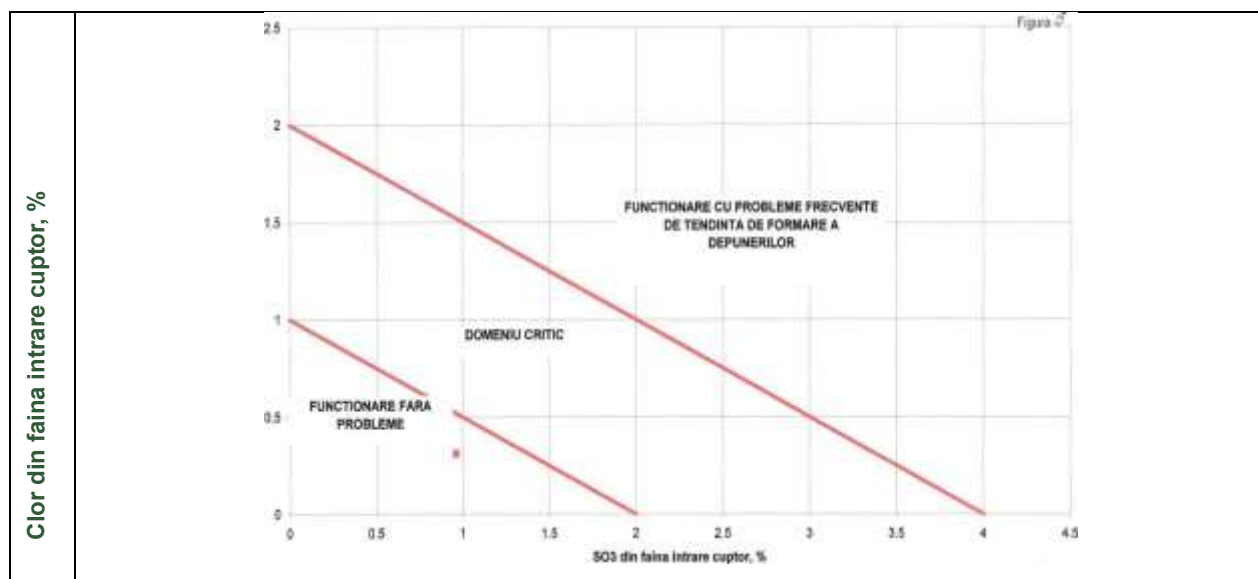


Fig. 4.2. Diagrama CI, SO₃ din faina intrare cuptor si tendința de formare a depunerilor 2.09.2019

Conținutul de SO_3 din sistem este insuficient pentru saturarea alcaliilor (raport molar $\text{SO}_3/\text{alcalii} = 0,56$ și $0,55$) – intensificare circuit de alcalii; punctul caracteristic din diagrama CI – SO_3 ($0,246:0,88$ și respectiv $0,313:0,96$) situează compoziția făinii de la intrare în cuptor în domeniul operării fără probleme deosebite a cuptorului.

În fig. 4.3. sunt prezentate comparativ analizele chimice ale clincherelor obținute în condițiile utilizării la ardere a cărbunelui (100%) și respectiv amestecului (cca. 89 % cărbune + cca 11 % anvelope auto uzate).

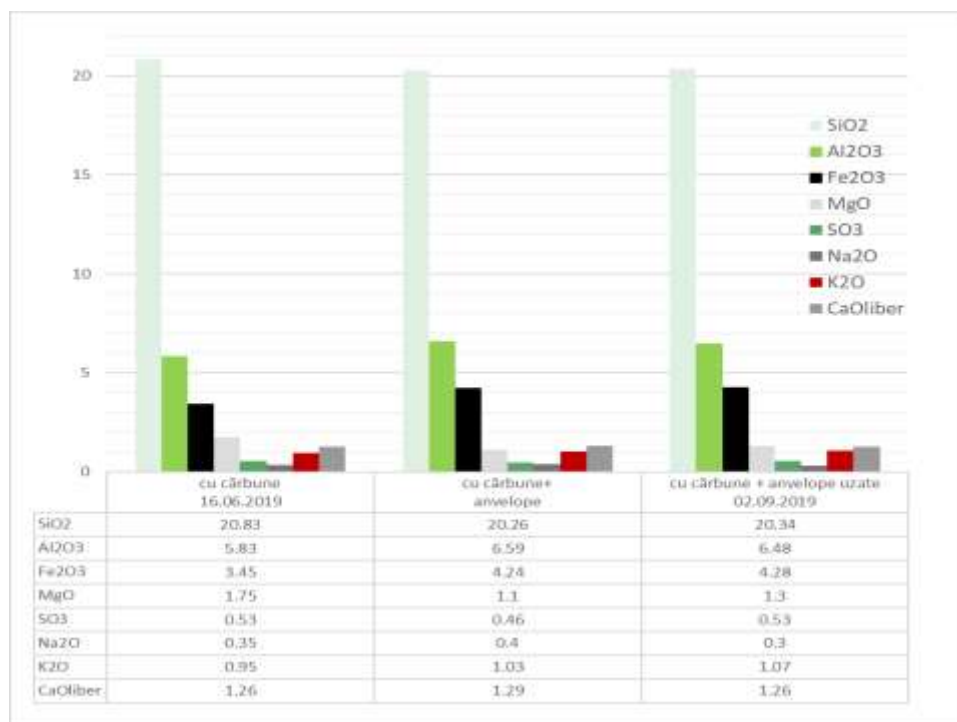


Fig. 4.3. Analize chimice ale clincherelor obținute

Se poate concluziona că nu sunt diferențe semnificative din punct de vedere al compoziției chimice, cu excepția unei ușoare creșteri a conținutului în oxid de fier la arderea anvelopelor, datorită inserției metalice a acestora. Din punct de vedere al compoziției mineralogice nu se observă diferențe mari, suma celor doi principali componenți mineralogici (alită + belită) fiind apropiată de cea a clincherelor obținute prin arderea cărbunelui.

CAPITOLUL 5. STUDIUL UTILIZĂRII ZGURII NEGRANULATE DE FURNAL (CA MATERIE PRIME ALTERNATIVĂ SAU CA ADAOS LA MĂCINARE FĂINĂ)

5.1 CONDIȚII EXPERIMENTALE UTILIZATE PENTRU TESTARE

Un calcul simplu arată că, de exemplu, pentru un amestec format din 70% calcar și 30% zgură, căldura teoretică de formare pentru 1 kg clincher este de 316 kcal/kg față de 420 kcal/kg în cazul unui amestec uzual format din calcar și argilă, deci o economie de cca. 100 kcal/kg. Aceste calcule nu țin însă cont de pierderile de căldură din preîncălzitor și cu gazele din exhaustor sau pierderile prin radiația virei cuptorului.

Informații privind influența zgurii negranulate de furnal asupra reactivității și aptitudinii la clincherizare a amestecurilor brute care conțin 37% zgură negranulată de furnal, 61% calcar și 2% Fe_2O_3 , sunt diferențiate prin dimensiunea particulelor de zgură. (Puertas și colab.. 2003). Caracteristicile modulare ale amestecurilor brute au fost:

- $\text{LSF} = 98$
- $M_{\text{Si}} = 2,18$
- $M_{\text{Al}} = 2,2$

Realizarea amestecului brut

- Condițiile impuse pentru obținerea lotului de făină utilizat în timpul testelor sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Dozajul materiilor prime și caracteristicile modulare și fizice ale făinii

Dozaj materii prime (%)				Caracteristici modulare			Finețea de măcinare (%)	
Calcar	Marnă	Nisip	Cenușă pirită	LSF	M_{Si}	M_{Al}	R020	R009
≈74,5	≈21,5	≈3	≈1	103	2,5	1,7	≈3	≈19

Din datele prezentate se constată o pondere mare (42,7%) a fracțiunii grosiere de peste 25 mm. Este de menționat că literatura de specialitate recomandă ca dimensiunea maximă a zgurii, în cazul introducerii în cuptor pe la capul rece, să fie cca. 20 mm.

5.2. CARACTERIZAREA MATERIILOR PRIME, A FĂINII ȘI A AMESTECULUI BRUT

Caracterizarea materiilor prime

Materiile prime utilizate pentru realizarea lotului experimental de făină au fost cele utilizate în fabricația curentă: calcar Bicaz-Chei, marnă Țepeșeni, nisip Văleni și cenușă de pirită.

Din punct de vedere al caracteristicilor chimice ale materiilor prime, sunt menționate următoarele aspecte:

- o *calcarul* s-a caracterizat prin: conținut de CaCO_3 de cca. 93%
- o *marna*, componenta silico-aluminoasă din fabricația curentă, s-a caracterizat prin: modul de alumina cca. 2,15 și modul de silice cca. 2,1; Na_2O echivalent de cca. 2%
- o *nisipul*, s-a caracterizat prin: conținut de SiO_2 de cca. 88%
- o *cenușa de pirită*, s-a caracterizat prin: conținut de Fe_2O_3 de cca. 89%.

Caracterizarea amestecului brut

Variațiile de dozaj de materii prime, caracteristicile modulare și fizice ale probelor de făină pe perioada testării sunt prezentate sintetic în tabelul 5.6 (valori minime, maxime, medii), în comparație cu valori aferente funcționării curente.

Din datele prezentate comparativ pentru parametrii calitativi ai amestecului brut, se poate observa:

- un interval relativ mare de variație (95,8 – 110,8), dar valoarea medie a LSF a fost 103

- conform propunerii,
- realizarea unor valori medii pentru M_{Si} și M_{Al} apropiate de cele propuse 2,53 și respectiv 1,69;
 - o finețe de măcinare mai avansată a făinii obținută pentru lotul experimental comparativ cu cea produsă în mod curent (18,37% față de 19,92%)

Tabelul 5.6. Limite de variație pentru dozajul materiilor prime și caracteristici modulare și fizice ale făinii

Caracteristica	Dozaj materii prime (%)				Caracteristici modulare			Finețea de măcinare (%)	
	Calcar	Marnă	Nisip	Cenușă pirită	LSF	M_{Si}	M_{Al}	R020	R009
<i>Experimentare</i>									
- min.	72,3	20,0	2,8	0,7	95,8	2,40	1,49	2,9	18,0
- max.	76,0	23,0	3,7	1,2	110,8	2,67	1,86	3,5	18,8
- medie	74,42	21,53	3,16	0,89	103,08	2,53	1,69	3,17	18,37
<i>Funcționare curentă</i>									
- min.	72,8	21,0	2,8	0,7	100,3	2,50	1,71	3,1	19,0
- max.	75,5	23,3	3,2	0,7	112,2	2,69	1,84	3,9	20,6
- medie	74,21	22,10	2,99	0,7	105,84	2,60	1,77	3,53	19,92

Caracterizarea făinii de alimentare cuptor

Caracteristicile chimice ale făinii de alimentare a cuptorului din perioada experimentărilor (Test 1, Test 2) sunt prezentate în tabelul 5.9, comparativ cu ale făinii din producția curentă.

Tabelul 5.9. Caracteristici chimice făină alimentare cuptor

Caracteristică	Experimentare						Funcționare curentă		
	TEST 1			TEST 2			min.	max.	medie
	min.	max.	medie	min.	max.	medie			
% CaO	43,29	43,74	43,55	43,25	43,64	43,46	43,30	43,87	43,55
% SiO ₂	12,88	13,29	13,07	13,09	13,44	13,26	12,73	13,18	12,93
% Al ₂ O ₃	2,97	3,20	3,10	3,12	3,26	3,19	2,95	3,26	3,18
% Fe ₂ O ₃	1,75	1,96	1,89	1,89	1,96	1,92	1,73	1,85	1,79
% SO ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,31	0,30	0,30	0,32	0,31
% MgO	0,99	1,02	1,01	1,01	1,02	1,01	1,00	1,04	1,02
% K ₂ O	0,61	0,68	0,65	0,63	0,68	0,65	0,67	0,72	0,69
% Na ₂ O	0,12	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13
% Na ₂ Oechiv	0,54	0,58	0,56	0,54	0,58	0,56	0,56	0,60	0,58

Compoziția oxidică a făinii de alimentare cuptor din perioada experimentării este comparabilă cu cea a făinii utilizate în mod curent.

5.3. INFLUENȚA ZGURII ASUPRA FUNCȚIONĂRII INSTALAȚIEI DE CLINCHERIZARE ÎN PERIOADA EXPERIMENTĂRIILOR

În perioada experimentării au fost urmăriți parametrii principali ai instalației, aceștia fiind prezentați centralizat în tabelul 5.10. Debitul total de material introdus în cuptor (făină+zgură) a fost de 208,8 t/h în cazul testului 1 și 203,5 t/h în cazul testului 2. Această diferență se datorează faptului că în cazul testului 2 s-a redus făina de alimentare cuptor, menținându-se constant debitul de zgură. Turația cuptorului în timpul testului 1 (1,97) a fost comparabilă cu cea înregistrată în timpul funcționării curente. Se observă o turație mai mică în perioada de desfășurare a testului 2.

Tabelul 5.10. Principalii parametri ai instalației de clincherizare

Nr. crt.	Specificația	UM	Experimentare				Funcționare curentă	
			TEST 1		TEST 2		Variație	Valoare medie
			Variație	Valoare medie	Variație	Valoare medie		
1	Timp funcționare	H	-	24	-	20		24
2	Debit făină	t/h	193,5-207,5	205,5	188,7-203,2	200,2	201,5-208,2	205,8
3	Debit zgură	t/h	-	3,3	-	3,3	-	-
4	Turație cuptor	rot/min	1,9-2	1,97	1,6-2	1,86	1,8-2	1,98
5	Temperatură max. manta	°C	398-412	404	380-419	405	385-420	398

Consumul specific de căldură pentru cele două teste a fost calculat pe baza datelor înregistrate în fișele de exploatare cuptor luându-se în considerare 12 ore de funcționare.

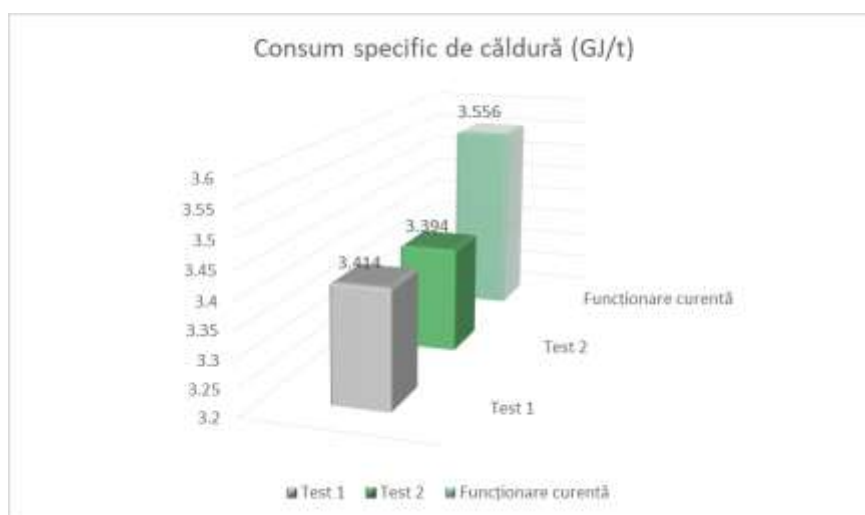


Fig. 5.2. Consumul specific de căldură (GJ/t clincher)

Analizând rezultatele obținute se constată *o reducere a consumului specific de căldură cu cca. 4% în cazul testului 1 și cu cca. 4,5% în cazul testului 2, comparativ cu perioada de funcționare curentă analizată.*

Scăderea consumului specific de căldură se datorează în special reducerii cantității de combustibil utilizat în instalația de clincherizare precum și prezenței zgurii care a suferit deja o transformare termică, fiind în principal constituită din silicați și alumino-silicați.

Producția orară de clincher calculată a fost de 130,47 t/h în timpul testului 1 și 127,63 t/h în timpul testului 2. Pentru perioada de funcționare producția de clincher a fost de 127,16 t/h.

5.4. INFLUENȚA ZGURII ASUPRA CLINCHERULUI OBTINUT INDUSTRIAL

În timpul experimentărilor, conform procedurilor fabricii, au fost prelevate și caracterizate în laborator probe de clincher la interval de 4 ore. Caracteristicile modulare și mineralogice potențiale au fost calculate cu relațiile lui Bogue.

Din punct de vedere al modularii, se înregistrează variații similare ale LSF și M_{Al} în cazul celor două teste comparativ cu funcționarea curentă. Gradul de saturare în oxid de calciu al clincherului este cu cca. 1,5 u.p. mai mic în cazul în care zgura negranulată a fost utilizată ca materie primă (test 1/ test 2), comparativ cu clincherul din perioada de funcționare curentă. Modulul de alumină a fost sub valoarea de 1,43 corespunzătoare clincherului din funcționarea curentă (1,33 în cazul testului 1 și 1,36 în cazul testului 2);

Datele obținute în urma testelor relevă următoarele:

- conținutul de CaO_{liber} a fost mai mic în cazul utilizării zgurii, acesta având valori medii de 1,13% și respectiv 1,35%, comparativ cu 1,45% în cazul clincherului din perioada analizată;
- clincherele obținute se înscriu în limitele compoziționale ale producției curente, încadrându-se în condițiile prevăzute de standardul SR EN 197-1 – “Ciment. Compoziție, specificație și criterii de conformitate ale cimenturilor uzuale” și anume:
 - $C3S + C2S - 74,77- 77,84\%$ față de 2/3 din masă impus;
 - $CaO/SiO_2 - 3,01 - 3,20$ față de minim 2 impus
 - $MgO - 1,52 - 1,86\%$ față de maxim 5% impus.

Un conținut mai ridicat de C_2S în cazul clincherelor la obținerea cărora s-a utilizat zgura negranulată de furnal, comparativ cu clincherul din producția curentă (14,5 – 15,4% față de 11,9%).

Compoziția mineralogică potențială, calculată din compoziția chimică, cu ajutorul relațiilor Bogue, precum și compoziția modulară este prezentată în fig. 5.6.

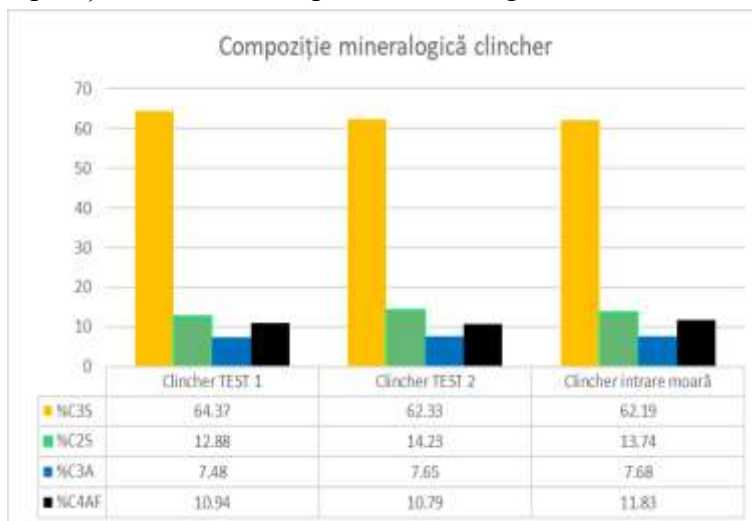


Fig. 5.6. Compoziție mineralogică clincher

Analiza cantitativă a scos în evidență faptul că alitul este principalul constituent al clincherului, acesta reprezentând *cca. 61%* din masa totală. Alitul apare sub formă de cristale subhedrale și anhedrale, unele fiind acoperite și înconjurate de belit secundar. Este remarcată prezența alitului pseudomorf, care conține incluziuni foarte fine de fază interstițială, indicator al introducerii fierului în structura cristalină a alitului conducând la instabilitate și descompunere. Orientarea și distribuția cristalelor de alit este aleatorie, rareori fiind observată orientarea preferențială după axa (100). Belitul apare sub forma de cristale euhedrale, rotunde și dispuse în matricea bogată în faza aluminat, în cristalele de alit sub forma de incluziuni sau în jurul cristalelor de alit, ca belit secundar, extrem de fin cristalizat și reprezintă *cca. 17%* din masa clincherului.

5.5. INFLUENȚA ZGURII ASUPRA PROCESULUI DE MĂCINARE

Pentru aprecierea potențialului hidraulic al clincherului obținut în timpul experimentărilor, a fost produs ciment de tip CEM I 42,5R. Măcinarea s-a realizat în moara de ciment. Au fost utilizați parametrii de măcinare uzuali pentru acest tip de ciment.

Consumul specific de energie la măcinare

Din datele înregistrate în perioada experimentărilor, a rezultat un consum specific de energie electrică de 42,8 kWh/t, în acord cu literatura de specialitate (Mateus și colab., 2023).

Consumul specific de energie electrică necesar măcinării cimentului tip CEM I cu clincherul rezultat din arderea făinii în care a fost introdusă zgură negranulată de furnal comparativ cu cel obținut din materii prime curente este prezentat fig. 5.19.

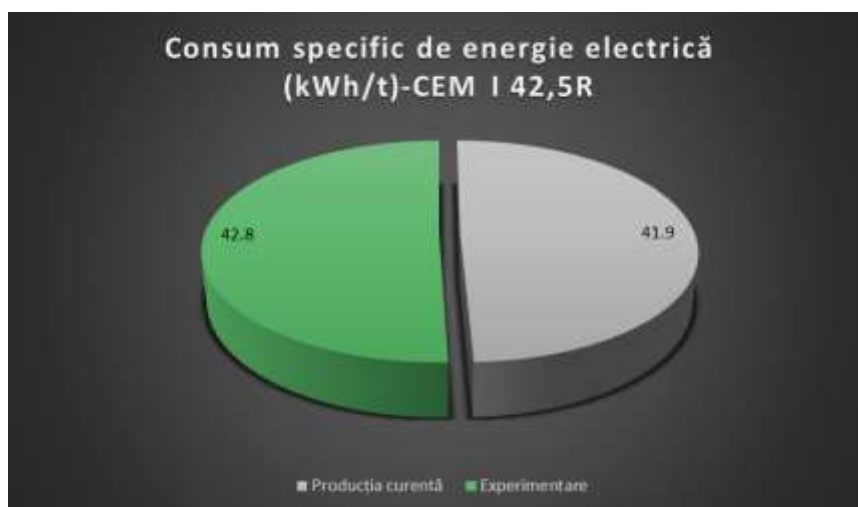


Fig. 5.19. Consum specific de energie electrică la măcinare

Analizând comparativ datele prezentate se observă o ușoară creștere a consumului de energie electrică la măcinare cu *cca. 2%* în cazul măcinării clincherului la fabricarea căruia s-a utilizat zgură, în acord cu literatura (Martins și colab., 2021, Trotsenko și colab., 2024).

Diferența este de aproximativ -2,6% din capacitatea de măcinare la fiecare % de creștere a C₂S. De asemenea consumul specific (KWh/t) va crește proporțional. O scădere a LSF-ului de la 98 la 91% va duce la o scădere a capacitații de măcinare de 18%, doar din cauza procentului de alit și belit.

Dacă LSF-ul va fi mare, C₃S de asemenea va crește și C₂S se va reduce. În consecință, mai puțină energie de măcinare se va consuma, spre deosebire de o temperatură mai ridicată în zona de ardere precum și un consum mai mare de cărămidă refractară per tonă de clincher. Dar calitatea va crește și măcinare va fi mai ușoară. Este important să nu sub-optimizam, ci să facem o optimizare totală.

5.6. INFLUENȚA ZGURII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR CIMENTULUI

Pe proba medie s-au determinat în laborator caracteristicile chimice și fizico-mecanice. Se constată că, cimentul obținut respectă în totalitate condițiile impuse de standard atât din punct de vedere chimic cât și fizico-mecanic, cimentul obținut industrial încadrându-se în clasa de rezistență 42,5R.

Din probele momentane de clincher prelevate în timpul experimentărilor, în laborator au fost realizate cimenturi tip CEM I și CEM II/A-M.

Cimenturile obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-mecanic conform cerințelor SR EN 197-1.

Analizând rezultatele obținute se constată următoarele:

- Toate cimenturile îndeplinesc condițiile chimice prevăzute în standardul SR EN 197-1.
- Din punct de vedere al timpului inițial de priză toate cimenturile îndeplinesc condiția impusă SR EN 197-1 (≥ 75 minute pentru cimenturile din clasa 32,5R și ≥ 60 minute pentru cimenturile din clasa 42,5R).
- Stabilitatea nu este influențată de utilizarea zgurii ca materie primă, aceasta încadrându-se pentru toate cimenturile în limita impusă de SR EN 197-1 (≤ 10 mm).
- În ceea ce privește rezistențele mecanice, se constată o scădere a acestora în cazul cimenturilor obținute din clincher Test 2 comparativ cu cimenturile din clincher Test 1. Cu toate acestea rezistențele dezvoltate la termene inițiale și finale de întărire încadrează cimenturile în aceeași clasă de rezistență: 42,5R pentru cimenturile CEM I și 32,5R pentru cimenturile CEM II/A-M. Datele obținute sunt în acord cu literatura (Konsta-Gdoutos și colab., 2002, Lachemi și colab., 2010).

CAPITOLUL 6 INFLUENȚA COMBUSTIBILILOR ȘI A MATERIILOR PRIME ALTERNATIVE ASUPRA EMISIILE DE NO_x, SO₂ ȘI METALE GRELE

O atenție deosebită, în toate testele efectuate a fost acordată emisiilor atmosferice, atât componenți gazoși cât și metale grele. Orice depășire a valorilor impuse de Autorizația Integrată de Mediu (AIM) determină imposibilitatea implementării la scară industrială a materiilor prime alternative/deșeuri combustibile (Taylor și colab., 2006, Tokheim și Brevik, 2007).

6.1. INFLUENȚA COMBUSTIBILILOR ALTERNATIVI ASUPRA EMISIILOR INSTALAȚIILOR INDUSTRIALE DE OBȚINERE A CIMENTULUI

Emisii de NO_x - regim cuptor cu moara de făină în funcțiune

Măsurările concentrațiilor de NO_x, O₂ și CO în gazele de ardere (Wang și colab., 2020) efectuate

la coșul filtrului cuptorului sunt prezentate în teză cu limitele prevăzute de normativele naționale (Ciobanu și colab., 2018).

Concluzii: nivelul mediu al emisiei de NO_x este situat cu cca. 6% sub limita impusă, în acord AIM și literatura de specialitate (Zhang și Mabee, 2016).

Emisii de SO_2 - regim cuptor cu moara de făină în funcțiune

Nivelul mediu al emisiilor de SO_2 (determinare chimică) de la coșul electrofiltrului cuptorului, în condițiile în care moara de făină a funcționat. Și pentru emisiile de dioxid de sulf valoarea medie este situată sub limita impusă de Autorizația Integrată de Mediu, fiind în acord cu literatura (Nakomcic-Smaragdakis și colab., 2016). Cea mai mare valoare înregistrată a fost de 109 mg/Nm^3 , aceasta cifrând-se la aproximativ 25% din valoarea acceptată de AIM.

Emisii de metale grele - regim cuptor cu moara de făină în funcțiune

Nivelul mediu al emisiilor de metale grele la coșul filtrului cuptorului, în condițiile în care moara de făină a funcționat, este prezentat detaliat în teză.

Nivelul mediu al emisiilor de metale grele, se situează sub limitele impuse de AIM, pentru toate metalele grele monitorizate. Rezultatele obținute sunt acord cu datele din literatura de specialitate (Arfala și colab., 2018, Ćetković și colab., 2022, Chen și colab., 2015, 2022).

Suma obținută pentru metalele grele ($\text{As}+\text{Co}+\text{Ni}+\text{Sb}+\text{Cu}+\text{Mn}+\text{V}+\text{Cr}+\text{Pb}$) a fost sub 50% din valoarea acceptată prin AIM.

Emisii de NO_x - regim cuptor cu moara de făină oprită

Măsurările concentrațiilor de NO_x în gazele de ardere, efectuate la coșul filtrului cuptorului și sunt prezentate valorile emisiilor comparativ cu limitele prevăzute de Autorizația Integrată de Mediu.

Pentru emisiile de NO_x s-au obținut valori ridicate, totuși valoarea medie se situează sub limita AIM, dar sunt necesare studii viitoare, eventual o reținere suplimentară a NO_x . Situația centralizatoare a emisiilor de NO_x pentru cele două perioade și puncte de măsurare este prezentată în Fig. 6.1.

În perioada I emisiile au fost mai mici, cu fluctuații pe ramura B, în timp ce pentru perioada II s-au înregistrat depășiri frecvente ale emisiilor de NO_x .

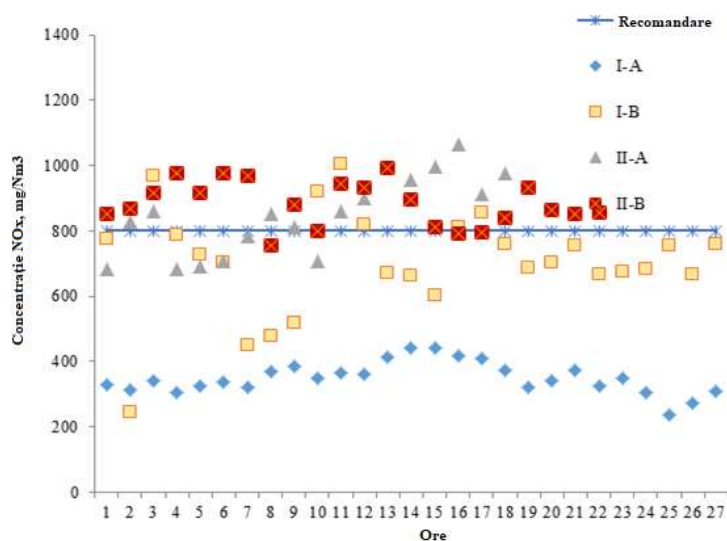


Fig. 6.1. Concentrația NO_x în emisia gazoasă (I-A sau I-B perioada I - coșul A sau B; II-A sau II-B perioada II - coșul A sau B).

Emisii de SO₂ - regim cuptor cu moara de făină oprită

Nivelul mediu al emisiilor de SO₂ (determinare chimică) la coșul filtrului cuptorului, determinat în condițiile în care moara de făină a fost oprită. S-a constatat că în toate măsurătorile efectuate, cea mai mare valoare pentru dioxidul de sulf a fost de 160 mg/Nm³, ceea ce reprezintă 40% din limita de emisie conform AIM.

Concluzii: valoarea medie a emisiei de SO₂ este situată sub limita impusă de Autorizația Integrată de Mediu. Pe de altă parte valoarea medie a emisiei de SO₂ este mai mare cu cca. 35,2 % față de perioada I datorită funcționării cuptorului cu moara de făină oprită.

Emisiile de metale grele- regim cuptor cu moara de făină oprită

Nivelul mediu al emisiilor de metale grele (determinare chimică) la coșul filtrului cuptorului, în condițiile în care moara de făină nu a funcționat, valorile se situează sub limitele impuse; nivelul mediu al emisiilor de metale grele este mai mic față din perioada I când moara de făină a funcționat, în acord cu Suarez-Navarro și colab., 2024, Vasiliu și colab., 2023b.

6.2. INFLUENȚA ZGURII ASUPRA EMISIILOR INSTALAȚIILOR INDUSTRIALE DE OBȚINERE A CIMENTULUI

În perioada experimentărilor, din monitorizare continuă au fost prelucrate date referitoare la emisiile de NO_x, SO₂, HCl, CO, HF și pulberi.

Toate valorile concentrațiilor de poluanți rezultate din datele de monitorizare ale fabricii se încadrează în limitele prevăzute de AIM, variațiile acestora situându-se pe un palier relativ constant. Se poate afirma că zgura utilizată ca materie primă nu influențează valorile concentrațiilor de poluanți în emisii.

În ceea ce privește emisiile de CO₂ măsurate (valori momentane) se observă o scădere a concentrație de CO₂ în gazele evacuate de cca. 0,4% în timpul testului 1 și de cca. 3% în timpul testului 2, introducerea zgurii la capul rece al cuptorului având un efect pozitiv asupra reducerii emisiilor de CO₂ și implicit asupra mediului în întregul său.

CAPITOLUL 7. PERSPECTIVE PENTRU REDUCEREA EMISIILOR PRIN UTILIZAREA HIDROGENULUI VERDE DREPT COMBUSTIBIL ALTERNATIV

7.1. CONTEXTUL GREEN DEAL PENTRU ECONOMIA CIRCULARĂ ȘI DECARBONIZAREA ÎN INDUSTRIA CIMENTULUI

La nivelul Uniunii Europene este stabilit un obiectiv global pentru ca Europa să fie neutră din punct de vedere climatic până în anul 2050. În acest sens, Consiliul European a stabilit ca ținta de reducere a emisiilor de CO₂ să crească de la 40 % la cel puțin 55 % până în 2030 și a publicat la 14 iulie 2021 o serie de propuneri legislative în cadrul așa-numitului Pachetul "Fit for 55". Pactul verde european (Green Deal) domină agenda Uniunii Europene și este direcționat spre reforma energiei, care prevede, pe de o parte, taxarea energiei cu focus pe descurajarea utilizării combustibililor fosili și pe de altă parte, utilizarea energiei regenerabile cu focus pe creșterea consumului actual de la 20

% la 40 % din consumul brut de energie până în 2030 (European Commission, 2019; Marimier, 2023, Sambataro et al., 2024).

Decarbonizarea în industriile mari consumatoare de energie indispensabile pentru economia europeană care furnizează mai multe lanțuri de valori esențiale este o provocare descurajantă, având în vedere aplicabilitatea integrată a unor opțiuni cu emisii scăzute de carbon (Griffiths et al., 2021).

Pentru atingerea neutralității climatice în industria cimentului sunt posibile următoarele soluții: reducerea emisiilor proprii directe și indirecte de CO₂; creșterea utilizării de resurse alternative de material și energie; dezvoltarea de produse cu amprentă redusă de carbon; contribuția la adaptarea societății și combaterea schimbărilor climatice (utilizarea energiei regenerabile, o bună gestionare a deșeurilor combustibile, construcții durabile etc.); captarea, utilizarea și stocarea carbonului (European Commission, 2019; Griffiths et al., 2021).

În producția convențională de ciment, în special în crearea de clincher – o componentă esențială – procesul de calcinare în cuptor este o sursă majoră de emisii de CO₂. Acest lucru se datorează descompunerii calcarului (carbonat de calciu) în var (oxid de calciu) și dioxid de carbon, precum și arderii combustibililor fosili pentru a atinge temperaturile ridicate necesare acestei reacții. Sistemele avansate captează acum emisiile de CO₂ din gazele de ardere pentru stocare sau utilizare, reducând gazele cu efect de seră eliberate în atmosferă. Utilizarea hidrogenului ar fi o soluție potențială pentru rezolvarea parțială a neutralității climatice în industria cimentului, având în vedere că este un combustibil abundent și eficient din punct de vedere energetic, capabil nu doar să satisfacă cerințele energetice industriale, dar și să asigure stocarea energiei pe durată mai lungă (Griffiths et al., 2021; León et al., 2024; Marimier, 2023).

7.2. POTENȚIALUL ENERGETIC AL HIDROGENULUI ȘI SURSE DE HIDROGEN

Generarea de hidrogen cu emisii "zero carbon" pentru aplicații industriale, necesită noi tehnologii de obținere a acestuia care să facă parte din tehnologiile cu emisii reduse de carbon sau procedee combinate cu tehnologiile de captare a carbonului. Pentru a examina întreaga gamă de procese industriale pentru care hidrogenul poate susține decarbonizarea este nevoie de o analiză cu perspectivă socio-tehnică care trebuie să aibă în considerare aspectele tehnice, economice, sociale și politice – factori care vor influența integrarea hidrogenului în "industriile greu de decarbonizat" (Leon și colab., 2024, Marimier, 2023). O evaluare socio-tehnică privind decarbonizarea industrială prin hidrogen trebuie să răspundă la o serie de întrebări precum: Cum poate ajuta hidrogenul la decarbonizarea proceselor industriale? Care sunt mijloacele durabile de producere a hidrogenului? Care sunt soluțiile tehnice și inovațiile existente pentru producerea hidrogenului cu reducerea emisiilor de carbon la zero? Ce beneficii va genera folosirea hidrogenului în industrie și ce bariere vor trebui abordate? (Griffiths și colab., 2021).

Hidrogen cu emisii scăzute de carbon: la inițiativa UE s-a specificat o limită superioară de 36,4 g CO₂ eq/MJ pentru amprenta de carbon de hidrogen produs din energie regenerabilă (aceasta se numește hidrogen verde) sau din alte surse cu emisii scăzute de carbon (aceasta se numește hidrogen cu emisii scăzute de carbon) (Hydrogen Europe, 2020). Limita superioară UE CertifHy reprezintă o reducere CO₂, de 60 % față de 91 g CO₂ eq/MJ specificat pentru hidrogenul produs prin reformarea metanului cu abur (Steam Methane Reforming, SMR). Prin urmare, hidrogenul produs din combustibili fosili cuplat cu captarea și utilizarea sau stocarea carbonului (Carbon Capture and

Utilization or Storage, CCUS) se va califica, în cele mai multe cazuri în această categorie. Hidrogenul cu emisii scăzute de carbon este denumit "hidrogen albastru" atunci când este produs din combustibili fosili cuplat cu captarea și utilizarea sau stocarea carbonului și este denumit "hidrogen turcoaz" atunci când este produs din combustibili fosili prin piroliza metanului, care produce reziduu carbon solid în loc de CO₂. Hidrogenul cu conținut scăzut de carbon este denumit "hidrogen galben" sau "hidrogen violet" atunci când este produs din electroliza apei folosind energie nucleară. Hidrogenul produs din electroliza apei folosind electricitatea rețelei este, de asemenea, denumit uneori "hidrogen galben". Hidrogenul regenerabil se încadrează, de asemenea, în definiția hidrogenului cu emisii scăzute de carbon (Abad și Dodds, 2020; Griffiths și colab., 2021; Hydrogen Europe, 2020).

7.3. SISTEM INOVATIV DE INTEGRARE A HIDROGENULUI VERDE ÎN PRODUCȚIA CIMENTULUI

Producția cimentului este un proces consumator de energie, procesul de calcinare în cuptoare fiind sursa primară de emisii cu carbon. Descompunerea calcarului pentru a produce clincher eliberează cantități semnificative de CO₂, agravat de combustibilii fosili arși pentru a atinge temperaturile ridicate necesare. Acest proces tradițional poate fi îmbunătățit prin introducerea hidrogenului verde produs prin electroliză folosind surse de energie regenerabilă, ceea ce oferă o alternativă curată la combustibilii fosili. Când este utilizat în producția de ciment, hidrogenul are un dublu scop – combustibil pentru procesele la temperatură înaltă și o materie primă potențială pentru reacțiile chimice în producția de clincher (Fig. 7.1).

Introducerea hidrogenul verde în procesul de fabricare a cimentului este o speranță și o inovație pentru o industrie responsabilă de aproximativ 7 % din emisiile globale de CO₂, revoluționând producția de ciment printr-un viitor industrial mai curat.

Concluzii

Integrarea tehnologiei hidrogenului verde în fabricarea cimentului prezintă mai multe beneficii și oportunități:

- Emisiile reduse de carbon – se concretizează direct într-o amprentă mai mică asupra mediului.
- Eficiență energetică – prin utilizarea căldurii reziduale și a energiei regenerabile, bilanțul energetic general al producției de ciment poate fi îmbunătățit.
- Conformitatea cu reglementările Pachetul "Fit for 55" – se îndeplinesc obiectivele globale stricte pentru emisii, evitând posibil taxele de carbon sau sancțiunile.
- Leadership în inovare – poziționează companiile ca pionieri în sustenabilitate, sporind valoarea mărcii și încrederea părților interesate.

Tranziția ecologică către o tehnologie verde pentru fabricarea cimentului bazată pe utilizarea hidrogenului verde trebuie să aibă în vedere inovațiile tehnologice și implicațiile economice. Industria cimentului se află într-un moment critic în care responsabilitatea de mediu și inovația trebuie să meargă mână în mână pentru a deschide calea către un viitor industrial durabil. Din acest motiv, pentru tranziția către fabricarea cimentului printr-o tehnologie verde, profesioniștii și specialiștii din industria cimentului trebuie să facă echipă cu profesioniștii și specialiștii din industria hidrogenului verde obținut prin electroliză și cu cei care exploatează procesele de utilizarea a energiei regenerabile.

Rezultatele demonstrează posibilitatea implementării hidrogenului verde în producția de ciment cu reduceri semnificative ale emisiilor de CO₂.

CONCLUZII GENERALE

Concluzii referitoare la utilizarea combustibililor alternativi

Scopul acestei teze de doctorat este stabilirea influenței combustibililor alternativi asupra procesului de clincherizare. S-a urmărit impactul anvelopelor uzate asupra procesului de clincherizare, asupra mediului dar și asupra calității și stabilității proprietăților clincherului.

Consumul de energie pentru producerea unei singure tone de ciment este de circa 3.3 GJ, cantitate ce corespunde cu utilizarea a aproximativ 120 kg de cărbune cu o valoare calorifică de 27.5 MJ/kg. Costurile atribuite necesarului energetic fabricării cimentului se regăsesc la o valoare de 30-40% din costul total, un procentaj foarte mare, iar aceste costuri pot fi reduse prin substituirea combustibililor fosili clasici cu surse de combustibili alternativi.

Utilizarea deșeurilor ca și sursă alternativă de obținere a energiei reprezintă o soluție ecologică și o metodă eficientă de management al deșeurilor, prin eliminarea necesității construirii unor facilități specializate de incinerare, cât și a reducerii utilizării gropilor de gunoi, fapt ce se transpune în beneficii pentru mediu și pentru societate.

Implementarea unei strategii durabile de utilizare a combustibililor alternativi în fabricile de ciment este complexă, datorită variabilelor ce se regăsesc atât în domeniul de management al deșeurilor și dificultățile în a colecta cantitățile necesare de deșeuri corespunzătoare, cât și în procesarea și transformarea acestor deșeuri în surse alternative de energie pretabile arderii în cuptorul de clincher, cu stabilirea apriori a influențelor asupra funcționării cuptorului, dar și asupra calității clincherului și a mediului.

Determinările experimentale efectuate în vederea atingerii obiectivelor propuse au fost efectuate pe parcursul a două perioade:

-perioada I -31.08.2019 ora 9-1.09.19 ora 2 - regim de funcționare cuptor cu moara de făină în funcțiune ;

-perioada II- 2.09.2019 orele 9-19 - regim de funcționare cuptor cu moara de făină oprită.

În vederea stabilirii impactului asupra procesului, calității clincherului și mediului la înlocuirea parțială a gazului metan cu anvelope auto uzate la ardere în cuptorul de clincher, s-au desfășurat următoarele experimente:

-măsurări ale concentrațiilor de NO_x și SO₂ la coșul electrofiltrului cuptorului;

-prelevare probe praf de la coșul electrofiltrului cuptor-moară, pentru determinarea conținutului în metale grele;

-prelevare probe:

-făină alimentare cuptor

-clincher ieșire răcitor grătar

-praf filtru cuptor și turn de răcire, pentru determinarea compoziției oxidice și a conținutului în compuși minori;

-făină treaptă IV, pentru determinarea conținutului în alcalii, Cl și SO₃

-măsurarea și/sau calcularea principalilor parametri termotehnologici și de exploatare ai cuptorului de clincher.

Utilizarea anvelopelor uzate a avut următoarele efecte:

- Asupra procesului de clincherizare:
 - creșterea conținutului de CO în gazele de ardere la ieșire din schimbătorul de căldură;
 - creșterea temperaturii gazelor de ardere la ieșire din schimbător;
 - creșterea gradului de decarbonatere al făinii la ieșire din treapta -a IV;
 - scăderea temperaturii minime de ardere datorită aportului de fier din anvelope;
 - creșterea consumului specific de căldură datorită creșterii temperaturii gazelor de ardere și a conținutului în CO la ieșire din schimbător.
- Asupra funcționării cuptorului de clincher:
 - conținutul de SO₃ este insuficient pentru saturarea alcaliilor se impune intensificarea circuit de alcalii;
 - din diagrama CI – SO₃ se determină că funcționarea cuptorului este în domeniul operării fără probleme.
- Asupra calității clincherului
 - din punct de vedere al compoziției chimice arderea anvelopelor nu influențează compoziția oxidică a clincherului, cu excepția unei ușoare creșteri a conținutului în oxid de fier la, datorită inserției metalice a acestora;
 - suma celor doi principali componenți mineralogici (alit + belit) este similară cu cea a clincherelor obținute tradițional.
- Asupra emisiilor atmosferice:
 - emisiile de dioxid de sulf se cifrează sub limita impusă de AIM, valoarea medie a emisiei de SO₂ în perioada II este mai mare cu cca. 35,2 % față de perioada I datorită funcționării cuptorului cu moara de făină oprită;
 - emisiile de NO_x au avut valori ridicate, dar valoarea medie este sub limita AIM. În perioada I emisiile au fost mai mici, cu fluctuații pe ramura B, în timp ce pentru perioada II s-au înregistrat depășiri frecvente ale emisiilor de NO_x.
 - emisiile de metale grele s-au situat sub limitele impuse de AIM. Suma obținută pentru metalele grele (As+Co+Ni+Sb+u+Mn+V+Cr+Pb) a fost de 0,2098 mg/Nm³, sub 50% din valoarea acceptată prin AIM.

Toate rezultatele obținute demonstrează că anvelopele uzate pot fi utilizate cu succes drept combustibil alternativ, cu efecte pozitive asupra procesului de clincherizare și asupra clincherului, dacă proprietățile fizico-chimice ale acestora sunt în limitele analizate în prezenta teză de doctorat.

Concluzii referitoare la utilizarea zgurii de furnal

Alt obiectiv al tezei de doctorat a fost investigarea, la scară industrială, a comportării zgurii negranulate de furnal de la Galați ca materie primă la obținerea clincherului de ciment portland.

Condițiile propuse în vederea realizării experimentărilor industriale au fost:

- ✓ introducerea zgurii direct în cuptor în coloana ascendentă, utilizând sistemul de alimentare al scoarței și cauciucului tocat;

- ✓ cantitatea de zgură introdusă: cca.3 t/h
- ✓ utilizarea unui lot de făină cu LSF cca. 103
- ✓ obținerea unui clincher având caracteristici uzuale: CaO_{liber} max. 2%

În vederea stabilirii condițiilor optime de utilizare a zgurii negranulate de furnal, ca materie primă, cu scopul reducerii cât mai eficiente a emisiilor de CO_2 au fost realizate 2 teste, diferența dintre ele a constat în faptul că în cazul testului 2 s-a redus cantitatea de făină alimentată în cuptor menținându-se aceeași cantitate de zgură.

Debitul total de material introdus în cuptor (făină+zgură) a fost de 208,8 t/h în cazul testului 1 și 203,5 t/h în cazul testului 2

Analizând parametri calitativi ai amestecului brut, s-a putut observa:

- deși valoarea medie a LSF a fost conform propunerii (103), s-a constatat un interval relativ mare de variație (95,8 – 110,8);
- valori medii pentru M_{Si} și M_{Al} apropiate de cele propuse 2,53 și respectiv 1,69;
- o finețe de măcinare mai avansată a făinii obținută pentru lotul experimental comparativ cu cea produsă în mod curent (18,37% față de 19,92%)
- alimentarea morii, în timpul experimentării, s-a situat la o valoare de cca. 290 t/h, față de 287 t/h pentru funcționarea curentă.

În cazul făinii alimentare cuptor:

- valoarea medie a LSF în cazul testului 1 a fost comparativă cu cea a făinii corespunzătoare unei perioade curente de funcționare (cca. 105);
- făina utilizată în perioada testului 2 a avut un LSF de cca.103, comparabil cu cel propus pentru experimentare;
- modulul de silice și modulul de alumină au fost în cazul ambelor teste: $M_{Si}=2,6$ și $M_{Al}=1,6$

Consumul specific de căldură calculat s-a redus cu cca. 4% în cazul testului 1 și cu cca. 4,5% în cazul testului 2, comparativ cu perioada de funcționare curentă analizată.

Toate valorile concentrațiilor de poluanți rezultate din datele de monitorizare ale fabricii respectă limitele prevăzute de AIM, variațiile acestora situându-se pe un palier relativ constant.

Din punct de vedere al calității clincherului obținut experimental, se constată:

- valori ușor mai scăzute pentru gradul de saturare în oxid de calciu (cu cca. 1,5 u.p.) și pentru modul de alumina (1,33 – 1,36 față de 1,43) comparativ cu clincherul din perioada de funcționare curentă.
- conținut mai ridicat de C_2S față de cu clincherul din producția curentă (14,5 – 15,4% față de 11,9%).
- conținut de CaO_{liber} mai mic comparativ cu clincherul din perioada de funcționare curentă (1,13-1,35% față de 1,43%).
- încadrarea în condițiile prevăzute de standardul SR EN 197-1 și anume:
 - $C_3S + C_2S$ – 74,77- 77,84% față de 2/3 din masă impus;
 - CaO/SiO_2 – 3,01 – 3,20 față de minim 2 impus
 - MgO – 1,52 – 1,86% față de maxim 5% impus.

Consumul specific de energie electrică la măcinarea cimentului, corespunzător unei fineți,

exprimată ca suprafață specifică Blaine, de cca. 3300 cm²/g a fost de 42,8 kWh/t, cu cca 2% mai mare decât în cazul măcinării clincherului din fabricația curentă. Chiar dacă consumul de energie necesar măcinării cimentului a fost mai mare, reducerea de energie termică necesară arderii clincherului în cazul utilizării zgurii de furnal ca și parte substituientă de materie primă, este semnificativ scăzută. Ulterioare optimizări de funcționare a facilităților de măcinare a cimentului fiind imperativ necesare și posibile.

Toate rezultatele experimentale demonstrează că zgura de furnal poate fi folosită ca materie primă alternativă în procesul de obținere a cimentului portland. Cimentul CEM I obținut industrial respectă în totalitate condițiile impuse de standard, încadrându-se în clasa de rezistență 42,5R.

S-a obținut o reducere a emisiilor de CO₂ în gazele evacuate la coșul instalației de clincherizare de cca. 0,4% în timpul testului 1 și de cca. 3% în timpul testului 2, ceea ce demonstrează că introducerea zgurii la capul rece al cuptorului are un efect pozitiv asupra reducerii emisiilor de CO₂ și implicit asupra mediului, cu obținerea unui ciment ecologic.

NOUTATEA ȘI ORIGINALITATEA rezultatelor obținute în teza de doctorat constau în:

- obținerea de cunoștințe noi cu privire la utilizarea deșeurilor în instalațiile de obținere a cimentului;
- studiul la nivel industrial a utilizării anvelopelor uzate în fabricile de ciment;
- studiul la nivel industrial a utilizării zgurii de furnal atât ca materie primă cât și ca adaos la măcinare;
- stabilirea influenței materiilor prime alternative și a anvelopelor uzate asupra condițiilor de funcționare a instalației industriale;
- stabilirea influenței materiilor prime alternative și a anvelopelor uzate asupra calității clincherului;
- stabilirea influenței materiilor prime alternative și a anvelopelor uzate asupra proprietăților produsului finit – ciment;
- realizarea unor studii comparative privind nivelul emisiile gazoase în condițiile utilizării materiilor prime alternative și a anvelopelor uzate și modul de încadrare în autorizațiile integrate de mediu;
- realizarea unor studii comparative privind nivelul emisiile de metale grele în condițiile utilizării materiilor prime alternative și a anvelopelor uzate și modul de încadrare în autorizațiile integrate de mediu;
- posibilitatea reducerii emisiilor prin utilizarea drept combustibil a hidrogenului verde.

Noutatea studiilor este confirmată și de publicarea a 5 articole științifice (3 în reviste cotate ISI și 2 indexate BDI), și 8 comunicări/postere la conferințe și internaționale.

Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat

Lucrări publicate în reviste ISI (suma FI – 11)

1. Vasiliu, L., Gencil, O., Damian, I., & Harja, M. (2023). Capitalization of tires waste as derived fuel for sustainable cement production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 56, 103104.) <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103104>, **Factor de impact 8 – Q1**
2. Fanache, M., **Vasiliu, L.**, & Harja, M. (2024). *Composite Materials with Glass Fiber Waste and Blast Furnace Slag*. *Journal of Composites Science*, 8(7), 256. <https://doi.org/10.3390/jcs8070256> – **Factor de impact 3 – Q2**
3. Vasiliu, L., Rusu L., Lazar L., Harja M. (2024). Effect of alternative raw materials over clinker quality and CO₂ emissions, *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 25 (3), – **Factor de impact 0,3 - accept**

Lucrări publicate în reviste BDI

4. **Vasiliu L.**, Lazăr L., Harja M. (2023). *Reducing the carbon dioxide footprint of inorganic binders industry*, *Ecology & Safety*, Vol. 17, 35-43, 2023, *Journal of International Scientific Publications*, <https://doi.org/10.62991/ES1996220402>
5. **Vasiliu L.**, Fanache M., Lazar L., Harja M. (2023). *Analysing of possibilities to used of alternative fuels as energy sources*, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Vol. 69 (73), 4, 23-32.

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale

Comunicări

1. **Vasiliu L.**, Harja M., The wastes used as alternative fuel in portland cement plants, 5th International Ankara Multidisciplinary Scientific Studies Congress, 27-29 January 2023, Ankara, <https://www.izdas.org/ankara>
2. **Vasiliu L.**, Harja M., The influence of alternative fuels and raw materials on the clinker burning process, 6th International Conference of the Doctoral School at the “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi (TUIASI), 17-19 May 2023, <https://conferinta-csd.tuiasi.ro/organizers/2023-2/>
3. **Vasiliu L.**, Lazar L., Harja M., Influence of the iron slag on the clinker burning process performance, The 6. International Göbeklitepe scientific studies congress, 29-30 JULY 2023 Şanlıurfa, Turkey

Susținute ca postere

1. **Vasiliu L.**, Gencil O., Ciobanu G., Harja M., Tires waste used as derived fuel in cement obtaining, LIFE SCIENCES TODAY FOR TOMORROW, International Scientific Congress, Section Horticulture and environment engineering “Horticulture - science,

- quality, diversity and harmony”, 21-22 oct. 2021, Iasi Romania, <https://www.usamviasicongres.ro/>
2. **Vasiliu L.**, Gencil O., Harja M., The tires waste used as alternative fuel in Portland cement plants, 6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2022) October 5-7, 2022 in Iasi, Romania, <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/>
 3. **Vasiliu L.**, Lazăr L., Harja M., Reducing the carbon dioxide footprint of inorganic binders industry, International conference on Ecology & Safety, scheduled for 14-17 August, 2023, Burgas, Bulgaria
 4. Lazar L., **Vasiliu L.**, Droniuc (Hultuana) E., Lisa G., Harja M., Assessment of limestone thermal decomposition performance and dioxide carbon emission control, 12th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM12, which will be held between 13th - 16th of September 2023, Iasi, <https://www.iceem.tuiasi.ro/>
 5. Caftanachi M., Lazar L., **Vasiliu L.**, Harja M., Low carbon dioxide emission in inorganic binder materials obtaining, 23rd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 23), 4-7 Septembrie 2024, Constanța-Mamaia, Romania

Membru în Grantul Național de Cercetare ale Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, România, numărul Proiectului GNaC 2023-274/2024.

BIBLIOGRAFIE – selectie

- Abad, A.V., Dodds, P.E., (2020). Green hydrogen characterisation initiatives: definitions, standards, guarantees of origin, and challenges, *Energy Policy* 138 (2020), 111300, <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111300>.
- Arfala, Y., Douch, J., Assabbane, A., Kaaouachi, K., Tian, H., & Hamdani, M. (2018). *Assessment of heavy metals released into the air from the cement kilns co-burning waste: Case of Oujda cement manufacturing (Northeast Morocco)*. *Sustainable Environment Research*, 28(6), 363-373.
- Beguedou, E., Narra, S., Agboka, K., Kongnine, D. M., & Afrakoma Armoo, E. (2023). *Alternative Fuel Substitution Improvements in Low NOx In-Line Calciners*. *Clean Technologies*, 5(2), 713-743.
- Bień, J. (2021). *Production and use of waste-derived fuels in Poland: current status and perspectives*. *Production Engineering Archives*, 27(1), 36-41.
- Cao, L., Shen, W., Huang, J., Yang, Y., Zhang, D., Huang, X., ... & Ji, X. (2019). *Process to utilize crushed steel slag in cement industry directly: Multi-phased clinker sintering technology*. *Journal of Cleaner Production*, 217, 520-529.
- Carvalho, S. Z., Vernilli, F., Almeida, B., & Silva, S. N. (2017). *The recycling effect of BOF slag in the portland cement properties*. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 216-220.
- Carvalho, S. Z., Vernilli, F., Almeida, B., Oliveira, M. D., & Silva, S. N. (2018). *Reducing environmental impacts: The use of basic oxygen furnace slag in portland cement*. *Journal of cleaner production*, 172, 385-390.
- Cecílio, D. M., Mateus, M., & Ferreira, A. I. (2023). *Industrial Rotary Kiln Burner Performance with 3D CFD Modeling*. *Fuels*, 4(4), 454-468.
- Cembureau (2020). *Cementing the European Green Deal - Reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050*. Brussel, Belgium, (https://cembureau.eu/media/1948/cembureau-2050-roadmap_final-version_web.pdf), accesat 01.08.2024).
- Ćetković, J., Lakić, S., Žarković, M., Vujadinović, R., Knežević, M., Živković, A., & Cvijović, J. (2022). *Environmental benefits of air emission reduction in the waste tire management practice*. *Processes*, 10(4), 787.
- Chatterjee, A., & Sui, T. (2019). *Alternative fuels—effects on clinker process and properties*. *Cement and Concrete research*, 123, 105777.
- Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., & Jullien, A. (2010). *Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation*. *Journal of cleaner production*, 18(5), 478-485.
- Chen, G., Sun, B., Li, J., Lin, F., Xiang, L., & Yan, B. (2022). *Products distribution and pollutants releasing characteristics during pyrolysis of waste tires under different thermal process*. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127351.
- Chen, W., Hong, J., & Xu, C. (2015). *Pollutants generated by cement production in China, their*

- impacts, and the potential for environmental improvement.* Journal of Cleaner Production, 103, 61-69.
- Ciobanu C., Voicu G., Toma M.L., Tudor P. (2018). *Emissions monitoring of heavy metals and their compounds resulted from combustion processes in clinker kilns in Romania.* Journal of Engineering Study Research, 24: 17-23.
- de Oliveira Dieguez, A. C., Oliveira, S. L. N., Araújo, G. S., & de Sousa Galdino, A. G. (2019). *Comparison of Kambara reactor slag with blast furnace slag for Portland cement industry applications.* Journal of Materials Research and Technology, 8(3), 2786-2795.
- Devi, K. S., Lakshmi, V. V., & Alakanandana, A. (2017). *Impacts of cement industry on environment-an overview.* Asia Pac. J. Res, 1, 156-161.
- Di Matteo, L., Aufderheide, D. (2016). *Classifying Alternative Fuels Handling Systems.* World Cement, 3, 23-29.
- Diaconescu, R. M., Barbuta, M., & Harja, M. (2013). *Prediction of properties of polymer concrete composite with tire rubber using neural networks.* Materials Science and Engineering: B, 178(19), 1259-1267.
- Diamond S., *Cement paste microstructure. An overview a several levels, Hydraulic cement paste. Their structure and properties.* Cement and Concret Assoc., Slough, 2-30, 1986.
- European Commission (2019). Communication from the Commission to the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: The European Green Deal (COM(2019) 640 final). Brussels, Belgium. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Fanache, M., Vasiliu, L., & Harja, M. (2024). Composite Materials with Glass Fiber Waste and Blast Furnace Slag. Journal of Composites Science, 8(7), 256.
- Gao, T., Dai, T., Shen, L., & Jiang, L. (2021). *Benefits of using steel slag in cement clinker production for environmental conservation and economic revenue generation.* Journal of Cleaner Production, 282, 124538.
- Giergiczny, Z. (2019). *Fly ash and slag.* Cement and concrete research, 124, 105826.
- Griffiths, S., Sovacool, B.K., Kim, J., Bazilian, M., Uratani, J.M., (2021). Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options, Energy Research & Social Science, 80, 102208.
- Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing, Cement Sustainability Initiative (CSI), Version 2.0 (2014),* publicat de WBCSD, 2014. https://docs.wbcsd.org/2015/10/CSI_Co-Processing_Fuels_and_Raw_Materials.pdf
- Guidelines on co-processing waste materials in cement productions - the GTZ-Holcim public private partnership*
- Harja, M., Caftanachi, M., Fanache, M., & Ciobanu, G. (2023). *Fly ash waste for obtaining building materials with improved durability.* Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 24(1), 49-60.
- Harja, M., Smocot, R., & Istrati, L. (2003). *Tehnologia lianților anorganici,* Ed. Cerami, Iași, 60-63.
- Harja, M., Teodosiu, C., Isopescu, D. N., Gencel, O., Lutic, D., Ciobanu, G., & Cretescu, I. (2022). *Using fly ash wastes for the development of new building materials with improved compressive strength.* Materials, 15(2), 644. <https://doi.org/10.3390/ma15020644>

- Hasan, M., & Sugiarto, S. (2021). *Determining the properties of semi-flexible pavement using waste tire rubber powder and natural zeolite*. *Construction and Building Materials*, 266, 121199.
- Ho, C. M., Doh, S. I., Chin, S. C., & Li, X. (2024). *The effect of particle sizes of steel slag as cement replacement in high strength concrete under elevated temperatures*. *Construction and Building Materials*, 411, 134531. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134531>
- Horsley C, Emmert MH, Sakulich A. (2016). *Influence of alternative fuels on trace element content of ordinary portland cement*. *Fuel* 184, 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.038>.
<https://24-ore.ro/2017/08/08>
<https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ZDDN-20180123-1>
<https://gnm.ro/deseuri.php>
<https://jenningsanodes.com/applications/hydrogen-production-by-water-electrolysis/> - Jennings anodes, Hydrogen Production by Water Electrolysis, accesat 01.08.2024.
<https://www.heidelbergcement.ro/ro/raport-sustenabilitate>
https://www.holcim.ro/sites/romania/files/atoms/files/sd_kpis_-_june_2018_final.pdf
<https://www.mediafax.ro/economic>
<https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>
- Hydrogen Council (2020), *Path to Hydrogen Competitiveness: A Cost Perspective*, Hydrogen Council, Belgium.
- Hydrogen Europe (2020). *Clean Hydrogen Monitor 2020*, Hydrogen Europe, Brussels, 2020 (<https://reglobal.co/wp-content/uploads/2021/01/Clean-HydrogenMonitor-2020.pdf>), accesat 01.08.2021.
- IEA (2019). *The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities*, International Energy Agency, Paris, 2019.
- IEA (2020). *Energy Technology Perspectives 2020*, International Energy Agency, Paris, 2020.
- Jalil, A., Khitab, A., Ishtiaq, H., Bukhari, S. H., Arshad, M. T., & Anwar, W. (2019). *Evaluation of steel industrial slag as partial replacement of cement in concrete*. *Civil Engineering Journal*, 5(1), 181-190.
- Jiang, Y., Ling, T. C., Shi, C., & Pan, S. Y. (2018). *Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review*. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 187-197.
- Kim, Y., Hanif, A., Usman, M., Munir, M. J., Kazmi, S. M. S., & Kim, S. (2018). *Slag waste incorporation in high early strength concrete as cement replacement: Environmental impact and influence on hydration & durability attributes*. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3056-3065.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Shah, S. P., & Bhattacharja, S. (2002, August). *Development and performance of cement kiln dust-slag cement*. In *Proceedings of the International Congress „Challenges of Concrete Construction“ Sustainable Concrete Construction: Dundee, Scotland, UK*, Ed. Dhir, RK, Dyer, TD, and Halliday, JE (pp. 403-410).
- Lachemi, M., Şahmaran, M., Hossain, K. M. A., Lotfy, A., & Shehata, M. (2010). *Properties of controlled low-strength materials incorporating cement kiln dust and slag*. *Cement and Concrete Composites*, 32(8), 623-629.
- León, D., Amez, I., Castells, B., Ortega, M.F., Bolonio, D., (2024). *Techno-economic analysis of the production of synthetic fuels using CO2 generated by the cement industry and green hydrogen*,

- International Journal of Hydrogen Energy, 80, 406-417.
- Machin, E. B., Pedroso, D. T., & de Carvalho Jr, J. A. (2017). *Energetic valorization of waste tires*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, 306-315.
- Martins, A. C. P., De Carvalho, J. M. F., Costa, L. C. B., Andrade, H. D., de Melo, T. V., Ribeiro, J. C. L., ... & Peixoto, R. A. F. (2021). *Steel slags in cement-based composites: An ultimate review on characterization, applications and performance*. Construction and Building Materials, 291, 123265.
- Mateus, M. M., Neuparth, T., & Cecílio, D. M. (2023). *Modern Kiln Burner Technology in the Current Energy Climate: Pushing the Limits of Alternative Fuel Substitution*. Fire, 6(2), 74.
- Metwally, E. M., Zahran, A. A., & Fattah, M. K. (2024). *Uses of Alternative Fuels in Cement Industrial Sectors as Sustainable Development Option: Case Study Cement Company in Egypt*. International Journal of Environmental Studies and Researches, 3(2), 66-73.
- Monshi, A., & Asgarani, M. K. (1999). *Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone*. Cement and Concrete Research, 29(9), 1373-1377.
- Nakomcic-Smaragdakis, B., Cepic, Z., Senk, N., Doric, J., & Radovanovic, L. J. (2016). *Use of scrap tires in cement production and their impact on nitrogen and sulfur oxides emissions*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 38(4), 485-493.
- Niu, Q., Feng, N., Yang, J., & Zheng, X. (2002). *Effect of superfine slag powder on cement properties*. Cement and Concrete Research, 32(4), 615-621.
- Oproiu, C.L. (2021) Inertizarea de deșeuri în matrici liante, Teză de doctorat.
- Pontikes, Y., & Snellings, R. (2024). *Cementitious binders incorporating residues*. In Handbook of recycling (pp. 429-444). Elsevier.
- Rahman, A., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., & Sharma, S. (2013). *Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance: an overview*. Procedia Eng., 56, 393-400.
- Saha, P. K., & Karstensen, K. H. (2019). *Co-processing of alternative fuels and resources in indian cement industry—baseline and potential*. In Waste Valorisation and Recycling: 7th IconSWM—ISWMAW 2017, Volume 2 (pp. 19-29). Springer Singapore.
- Sambataro, L., Bre, F., Ukrainczyk, N., Koenders, E.A.B., (2024). Environmental benchmarks for the European cement industry, Sustainable Production and Consumption, 45, 429-449.
- Sarc, R., & Viczek, S. A. (2024). *Co-processing of solid recovered fuels from mixed municipal and commercial waste in the cement industry—A pathway to a circular economy*. Waste Management & Research, 42(3), 260-272.
- Schindler, A. K., Duke, S. R., & Galloway, W. B. (2024). *Co-processing of end-of-life wind turbine blades in portland cement production*. Waste Management, 182, 207-214.
- Sousa, V., Bogas, J. A., Real, S., Meireles, I., & Carriço, A. (2023). Recycled cement production energy consumption optimization. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 32, 101010.
- Suarez-Navarro, J. A., Sanjuán, M. Á., Mora, P., & Alonso, M. D. M. (2024). *An Evaluation of the Radioactive Content of Ashes Obtained from the Use of Fuels from Recycled Materials by Co-Processing in the Cement Industry*. Materials, 17(10), 2287.
- Taylor, M., Tam, C., & Gielen, D. (2006). *Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry*. Korea, 50(2.2), 61-67.
- Tokheim, L. A., & Brevik, P. (2007). *Carbon dioxide emission reduction by increased utilization of*

waste-derived fuels in the cement industry. <http://hdl.handle.net/11250/2438512>

- Trotsenko, L. M., Aleksyeyenko, V. V., & Pikashov, V. S. (2024). *Comparative Analysis of Energy Efficiency of Thermal Operation of Rotary Kilns with Different Heating Systems.* Energy Technologies & Resource Saving, 79(2), 24-34.
- Tsakiridis, P. E., Papadimitriou, G. D., Tsivilis, S., & Koroneos, C. (2008). *Utilization of steel slag for Portland cement clinker production.* Journal of hazardous materials, 152(2), 805-811.
- Vasiliu, L.,** Gencil, O., Damian, I., & Harja, M. (2023a). *Capitalization of tires waste as derived fuel for sustainable cement production.* Sustainable Energy Technologies and Assessments, 56, 103104. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103104>
- Vasiliu, L.,** Lazăr, L., & Harja, M. (2023b). *Reducing the carbon dioxide footprint of inorganic binders industry.* J. Int. Sci. Pub.: Ecol. Safety, 17, 35-43.
- Vasiliu L.,** Fanache M., Lazar L., Harja M. (2023c). *Analysing of possibilities to used of alternative fuels as energy sources,* Bul. Inst. Pol. Iași, 69 (73), 4, 23-32.
- Vrabie, M., Caftanachi, M., Cotofan, Al. I., Harja, M. (2023). *Wastes used for obtaining sustainable building materials.* Bul. Inst. Polit. Iași 69, 1, 115-126.
- Wang, Q. Z., Wang, N. N., Tseng, M. L., Huang, Y. M., & Li, N. L. (2020). *Waste tire recycling assessment: Road application potential and carbon emissions reduction analysis of crumb rubber modified asphalt in China.* Journal of cleaner production, 249, 119411.
- Woolley, E., Luo, Y., & Simeone, A. (2018). *Industrial waste heat recovery: A systematic approach.* Sustainable Energy Technologies and Assessments, 29, 50-59.
- Worrell, E., Martin, N., & Price, L. (2000). *Potentials for energy efficiency improvement in the US cement industry.* Energy, 25(12), 1189-1214.
- Yang, X., Wu, S., Xu, S., Chen, B., Chen, D., Wang, F., Tu, L. (2024). *Effects of GBFS content and curing methods on the working performance and microstructure of ternary geopolymers based on high-content steel slag.* Construction and Building Materials, 410, 134128.
- Zhang, W., Maleki, A., Khajeh, M. G., Zhang, Y., Mortazavi, S. M., & Vassel-Be-Hagh, A. (2019). *A novel framework for integrated energy optimization of a cement plant: An industrial case study.* Sustainable Energy Technologies and Assessments, 35, 245-256.