

# FORMACIÓN, EMISIÓN Y CONTROL DE DIOXINAS EN HORNOS DE CEMENTO

KÄRE HELGE KARSTENSEN

FUNDACIÓN DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA E INDUSTRIAL (SINTEF)

OSLO, NORUEGA

En este artículo se analiza la idea que ha existido durante décadas de que el coprocesado de residuos peligrosos en hornos de cemento incrementaba las emisiones de PCDD/PCDFs. No obstante, existen cientos de mediciones de PCDD/PCDF realizadas en los últimos años por el sector del cemento y otras industrias sobre emisiones y materiales sólidos, así como recientes mediciones con residuos peligrosos en países en vías de desarrollo, que no sustentan esta idea. Los datos más recientes han sido comparados con datos bibliográficos antiguos y se ha demostrado que los primeros factores de emisión en hornos de cemento que coprocesaban residuos tienen que ser reconsiderados porque son demasiado altos y aún siguen en uso en algunos inventarios. Hace menos de diez años se pensaba que la industria del cemento era el principal emisor de PCDD/PCDFs al aire; sin embargo, la información recogida en este estudio indica que la industria contribuye con menos del 1% de las emisiones totales al aire.

La Convención de Estocolmo sobre POPs, ratificada actualmente por 144 partes, clasifica los hornos de cemento que coprocesan residuos peligrosos como una fuente con un potencial alto de liberación de PCDD/PCDFs. Esta clasificación está basada en las primeras investigaciones, de los años ochenta y noventa, en las que los hornos que coprocesaban residuos peligrosos presentaban mayores emisiones en comparación con los que no coprocesaban este tipo de residuos. Sin embargo, las pruebas de estos hornos se hicieron, con frecuencia, en las peores condiciones conocidas para favorecer la formación de PCDD/PCDF.

En este estudio se han evaluado más de 2.000 mediciones de PCDD/PCDFs en hornos de cemento, que representan a la mayoría de las tecnologías de producción en todos los escenarios de alimentación de residuos. En general, los test han indicado que los hornos de cemento más modernos que hoy coprocesan residuos pueden registrar un nivel de emisiones de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, cuando están bien gestionados y operados. En estos casos, el uso correcto y responsable de los residuos, que pueden

incluir componentes orgánicos peligrosos, para sustituir partes del combustible fósil, no parece que incremente la formación de PCDD/PCDFs.

Generalmente, los hornos modernos con precalcinador parecen presentar menores emisiones que los hornos de cemento de vía húmeda más antiguos. La existencia de materiales orgánicos en la materia prima y la temperatura del dispositivo de control de la contaminación del aire parece que son los factores principales que estimulan la formación de PCDD/PCDFs. Por consiguiente, se debe evitar introducir una alta concentración de materiales orgánicos como parte de la mezcla de materias primas y los gases de combustión se deben enfriar rápidamente en hornos de cemento largos, tanto de vía seca como de vía húmeda sin precalcinador.

Las concentraciones que se han podido detectar de PCDD/PCDFs en todos los tipos de muestras sólidas analizadas (harina natural, aglomerados, lechada, materias primas alternativas, arena, yeso y cenizas) son generalmente bajas y similares a las del suelo y sedimentos.

## 1. Introducción

La Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs) entró en vigor el 17 de mayo de 2004 y tiene entre otros objetivos prevenir y minimizar en lo posible la formación y emisión accidental de POPs tales como las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) y los dibenzofuranos policlorados (PCDFs), los bifenilos policlorados (PCBs) y el hexaclorobenzeno (HCB). Las fuentes principales están listadas en el Anexo de la Convención de Estocolmo clasificando "los que tienen un potencial comparativamente alto de formar y emitir estos productos químicos al medio ambiente" (UNEP, 2001; Richer y Steinhauser, 2003). Una de estas fuentes son los hornos de cemento con coprocesado de residuos peligrosos.

La Cement Sustainability Initiative (CSI) fue lanzada en 1999 bajo los auspicios del World Business Council for Sustainable Development (WBCSD); está apoyada por 16 compañías que lideran la industria cementera y que operan en más de 70 países (WBCSD, 2005). La industria del cemento está hoy repartida por todo el mundo y en 2003 produjo aproximadamente 1.940 millones de toneladas de cemento (Cembureau, 2004). El sector cementero consume miles de millones de toneladas de materias primas y más de 300 millones de toneladas de carbón y se estima que contribuye con aproximadamente el 5% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> global antropogénico (Worrell y otros, 2001; WBCSD, 2002; Oss y Padovani, 2003). Aproximadamente el 60% del CO<sub>2</sub> se origina por descarbonatación de la caliza;

el 40% restante se debe a la combustión de combustibles fósiles.

Una de las principales vías hacia la sostenibilidad de la industria del cemento es reducir el uso de combustibles fósiles no renovables y de materias primas sustituyéndolos por residuos altamente calóricos y materias primas alternativas. No obstante existe la idea de que los hornos de cemento que sustituyen parte de su combustible fósil por residuos son emisores potenciales de PCDD/PCDF. El objetivo de este artículo es presentar información reciente sobre emisiones de PCDD/PCDF de la industria en su conjunto, compararla con información más antigua y evaluar la magnitud de su contribución a las emisiones.

La información presentada en este artículo ha sido obtenida de tres fuentes principales:

1. Informes y artículos públicos sobre mediciones actuales realizadas en hornos de cemento, tanto en pruebas como en funcionamiento continuo.
2. Inventarios nacionales o regionales que presentan estimaciones sobre la contribución de PCDD/PCDFs de la industria del cemento, basadas normalmente en factores de emisión que se encuentran en la bibliografía.
3. Mediciones realizadas por compañías cementeras durante los últimos años.

## 2. Producción de cemento

La producción de cemento implica calentamiento, calcinación y sinterización de materias primas molidas y mezcladas, normalmente caliza, arcilla o esquisto y otros materiales para formar clínker. La cocción del material tiene lugar a una temperatura de 1.450°C en hornos rotatorios, es decir, cilindros inclinados forrados con ladrillos refractarios. Después de su enfriamiento, el clínker se muele con una pequeña cantidad de yeso para obtener cemento portland, el tipo más común. Además, los cementos de adición se producen moliendo conjuntamente clínker y pequeñas cantidades de materiales como polvo de ceniza, escoria granulada de alto horno, caliza y puzolanas naturales o artificiales (Duda, 1985; Roy, 1985; IPPC, 2001).

Dependiendo de cómo se manipule la materia prima antes de ser introducida en el horno, se pueden distinguir, básicamente, cuatro tipos diferentes de procesos con horno rotatorio: proceso de vía seca, vía semiseca, vía semihúmeda y vía húmeda. En el proceso de vía seca el material introducido entra en el horno de forma seca y pulverulenta. Los hornos tienen un intercambiador de calor de ciclones en el que la materia prima introducida es precalentada ("horno con precalcinador en suspensión") por los gases de salida del horno. El proceso de calcinación puede estar casi terminado antes de que la materia prima entre en el horno si parte del combustible se añade en una cámara de combustión secundaria, el precalcinador. En el proceso de vía húmeda, el material se muele con agua y la lechada resultante, que contiene generalmente entre el 30–40% de agua, se introduce directamente en el extremo superior del horno.

En el proceso de vía semiseca o semihúmeda, el agua se añade al material molido y seco o se extrae de la lechada, por ejemplo mediante filtros prensa, y el material resultante se carga sobre parrillas móviles donde es precalentado por los gases de salida calientes del horno rotatorio. Cuando el material transportado llega a la entrada del mismo, el agua ya se ha evaporado y la cocción ha comenzado.

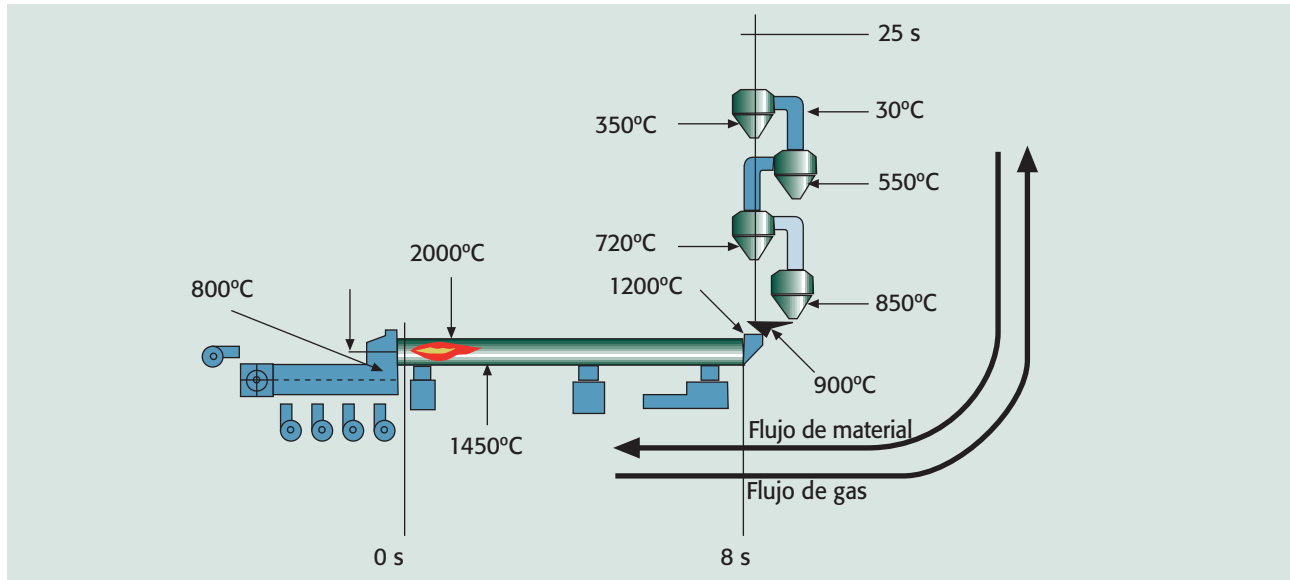
Los hornos con precalcinador tienen, normalmente, cuatro ciclones con una capacidad aproximada de 4.000 t de clínker al día. Se puede obtener un incremento de capacidad considerable con un segundo dispositivo de combustión situado entre el horno rotatorio y el quemador, el precalcinador, donde se

puede consumir hasta el 60% del combustible total. Se considera que los sistemas con precalcinador modernos, con 5 ó 6 etapas en la torre de ciclones constituyen las mejores técnicas disponibles (BAT). Dicha configuración usa 2.900-3.200 MJ de energía por tonelada de clínker y puede tener una capacidad de producción de hasta 10.000 toneladas de clínker al día (Environment Agency, 2001; IPPC, 2001). Los combustibles normalmente usados en la industria del cemento son carbón, petcoke, fuelóleo y –en menor grado– gas natural. El volumen promedio del gas emitido por el horno es de 2.300 Nm<sup>3</sup>/t de clínker. El polvo o partículas finas, se recoge y se controla mediante dispositivos de control de la contaminación del aire (APCD) con precipitadores electrónicos (ESP) y/o filtros de mangas.

Los hornos de eje vertical constituyen todavía la tecnología de producción dominante en China. En 2005 había unos 4.000 hornos de eje vertical que representan el 60% de la producción total que, en 2005, fue de 1.065 billones de toneladas, un 50% de la producción mundial (Karstensen, 2006b). Los hornos de eje vertical poseen un cilindro vertical de 2-3 m de diámetro y 8-10 m de altura con un forro refractario y se alimentan desde arriba con una mezcla de materia prima molida seca y un combustible denominado "black metal", que consta de aproximadamente un 13% de carbón o coke y produce menos de 300 toneladas de clínker al día.

En el proceso de producción de clínker es necesario mantener temperaturas de hasta 1.450°C para asegurar las reacciones de sinterización necesarias. Además, el clínker tiene que ser cocido en condiciones de oxidación, siendo necesario entre un 2-4% de exceso de oxígeno en los gases de combustión. Un horno de cemento rotatorio moderno tiene muchas características inherentes que lo hacen ideal para el tratamiento de residuos peligrosos, tales como altas temperaturas, tiempo de residencia prolongado, excedente de oxígeno durante y después de la combustión, buenas turbulencia y condiciones de mezcla, inercia térmica, depuración en seco a contracorriente del gas de salida gracias a la materia prima alcalina, fijación de las trazas de metales pesados en la estructura del clínker, ausencia de residuos del proceso de valorización tales como escoria, cenizas o residuos líquidos, recuperación total de energía y de los componentes de la materia prima en los residuos (Chadbourne, 1997) (véase la Figura 1).

Figura 1.- Temperaturas y tiempo de residencia del gas en un horno con precalcinador de cuatro etapas. Se destaca la temperatura del gas (Waltisberg, 2001).



## 2.1. Alimentación de residuos peligrosos

Los hornos de cemento han demostrado ser medios eficaces en la valorización de residuos (Kreft, 1995; Balbo y otros., 1998) y actualmente son una de las opciones viables para el tratamiento de residuos industriales que emplean los países desarrollados. Desde principio de los años 90 se han utilizado en la industria del cemento combustibles y materias primas alternativas (AFR), obtenidas de fuentes industriales tales como neumáticos, aceites usados, plásticos, disolventes, etc., así como residuos orgánicos peligrosos (Chadbourne y Helmstetter, 1983; Burton, 1989; Hansen y otros, 1996). En muchos estudios se ha investigado la influencia sobre las emisiones y sobre la calidad del producto del uso de residuos como sustitutos tanto del combustible como de las materias primas en la producción de clínker y hasta ahora, no se ha verificado impacto adverso alguno (Lauber, 1982, 1987; Branscome y otros, 1985; Garg, 1990; Karstensen, 1994; Chadbiyrbe, 1997; Balbo y otros, 1998).

Sin embargo, es esencial una preparación y selección correcta de los puntos de introducción para que el coprocesamiento sea medioambientalmente adecuado. Esto significa que se pueden añadir materias primas alternativas sin compo-

nentes orgánicos en el proceso de preparación de crudo o de lechada, mientras que los residuos minerales que contengan cantidades significativas de componentes orgánicos deben ser introducidos a través de sistemas de tratamiento de combustibles sólidos, es decir, directamente al quemador principal, al precalcinador o, raramente, a la zona de calcinación de un horno largo de proceso de vía húmeda o seca ("parte media del horno"). Los combustibles alternativos se deben introducir en el quemador principal, en el precalcinador, eventualmente en la entrada del horno, o en la parte media si se trata de un horno de proceso de vía húmeda largo. Lo más importante es asegurar la temperatura, el oxígeno, el tiempo de retención suficiente y las condiciones de mezcla adecuadas.

Un horno de cemento en condiciones estables cumplirá con los criterios de incineración del documento US TSCA PCB que exigen una temperatura de 1.200°C y un tiempo de retención de 2 segundos al 3% de oxígeno (Dempsey y Oppelt, 1993; Registro Federal, 1999; Lee y otros, 2000) o con los criterios para las instalaciones de coincineración la Directiva 2000/76/EU de la UE, que exige una temperatura de 850°C durante al menos 2 segundos y 1.100°C y 2 segundos de retención para coincineración de residuos peligrosos que contengan más del 1% de halógenos. Otro criterio importante para proteger el medio ambiente y una transfor-

mación irreversible es lograr una eficiencia de la destrucción térmica (DRE) (Convención de Basel, 2007). El DRE tiene en consideración solamente las emisiones al aire mientras que la Eficiencia de destrucción más amplia, tiene en cuenta también la producción de residuos líquidos y sólidos. En los Estados Unidos se exige un valor de DRE superior al 99,999% para la eliminación de POPs (Federal Register 1999).

### 3. Formación de PCDD/PCDFs en procesos térmicos

La mayor parte de la investigación sobre los mecanismos de formación de PCDD/PCDF en procesos térmicos se ha hecho en incineradoras de residuos sólidos urbanos (MSW). De ésta sabemos que los PCDD/PCDFs pueden ser el resultado de una combinación de mecanismos de formación, que dependen de la configuración del horno y de las condiciones del proceso y de la combustión, de las características de la alimentación y del tipo y operación del APCD (Lustenhouwer y otros, 1980; Shaub y Tsang, 1983; Dickson y Karasek, 1987; Karasek y Dickson, 1987; Stieglitz y otros, 1989a, b; Kilgroe y otros, 1990; Dickson y otros, 1992; Altwicket y otros, 1994;

Gullet y Lemieux, 1994; Sidhu y otros, 1994; Stieglitz y otros, 1995; Huang y Buekens, 1996; Buekens y otros, 2001; Everaert y Baeyens, 2002). De estos estudios se puede deducir que las posibilidades de formación de PCDD/PCDF en hornos de cemento se reducen estrictamente a la zona fría del intercambiador de ciclones y a la zona del post-precaldador, que comprenden el enfriador, el molino y el APCD.

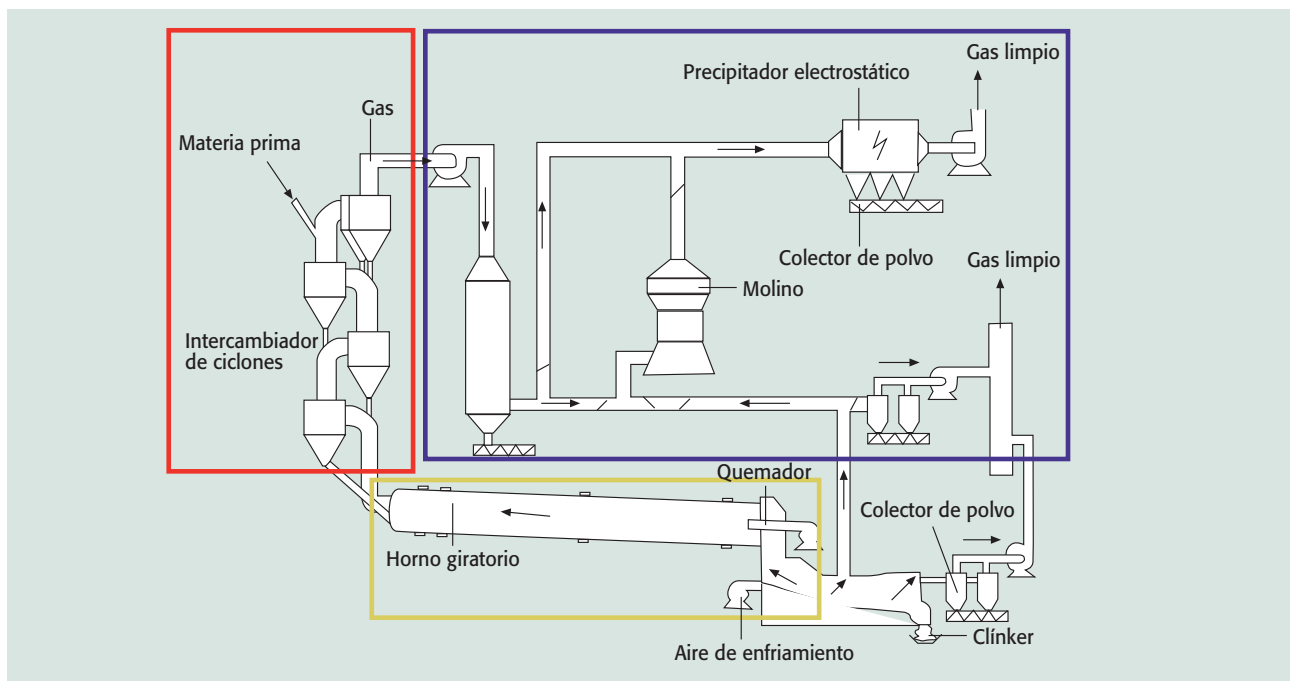
### 4. Factores que influyen en la formación de PCDD/PCDFs en la producción de cemento

El proceso de producción de cemento en hornos con precalcinador puede dividirse en tres zonas térmicas:

1. Zona del horno rotatorio a alta temperatura.
2. Zona del intercambiador de ciclones.
3. Zona del post-precaldador (véase Figura 2).

La zona del horno rotatorio incluye la zona de cocción o sinterización donde los gases de combustión del quemador principal permanecen a una temperatura superior a 1.200°C durante 5-10 segundos, con picos de temperatura de los

Figura 2.- Horno rotatorio con precalcinador ciclónico y recogida de polvo del gas. Los recuadros definen tres zonas térmicas distintas.



gases de hasta 2.000°C. En la zona del precalcinador ciclónico, en el extremo superior del horno, donde se añade el crudo, los gases se encuentran a temperaturas de entre 850 y 250°C aproximadamente y pueden tener un tiempo de retención de hasta 25 segundos. En esta zona se evapora la humedad y la materia prima se calcina parcialmente. En hornos modernos se instala un segundo precalcinador entre el horno y el quemador. La zona del post-precalcinador constituye el enfriador, el molino y el dispositivo de control de la contaminación del aire, con temperaturas de los gases típicamente entre 250 y 90°C aproximadamente desde la parte superior del precalcinador hasta el final de la chimenea de salida. El tiempo de retención del material en el horno rotatorio es de 20, 30 y hasta 60 minutos dependiendo de la longitud del mismo. Aunque la temperatura puede variar según el tipo de horno, los picos de temperatura de los gases y del material permanecen iguales en todos los casos.

#### 4.1. Productos de la combustión incompleta: el combustible

Las emisiones orgánicas de los hornos de cemento pueden tener tres fuentes potenciales: el combustible (incluyendo residuos), la materia prima o los nuevos compuestos formados por las reacciones en el precalcinador (productos de la combustión incompleta, PICs). Los combustibles se introducen en los quemadores molidos finamente y se exponen en la fase de gas a temperaturas de hasta 2.000°C y de 850-1.200°C, en el quemador y precalcinador respectivamente. La teoría de la combustión sugiere que los hornos de cemento permiten suficiente tiempo de reacción, concentración de oxígeno y temperaturas altas para destruir toda la materia orgánica presente en el combustible y en los residuos introducidos y, por tanto, favorecen una eliminación eficaz de los componentes orgánicos que debería dar como resultado una presencia limitada de PICs, precursores potenciales de PCDD/PCDF, en la zona del precalcinador, (Eduleje y Cains, 1996; Eduleje, 1998). Esto fue confirmado en cierta medida por Waltisberg (2001) que cuantificó los carbonos orgánicos volátiles (VOC) y el benceno a la entrada de un horno con precalcinador para investigar si los materiales orgánicos del combustible fósil podrían sobrevivir a la temperatura de la llama principal. El resultado fue que todas las mediciones estuvieron por debajo del límite de detección. Suderman y Nisbet (1992) investigaron emisiones con y sin

sustitución del combustible y concluyeron que "no hay diferencia significativa alguna en las emisiones cuando se sustituye el 20-40% del combustible convencional por residuos líquidos", implicando una destrucción completa de los combustibles. No obstante, una mezcla incorrecta de combustible y oxígeno puede dar lugar a una combustión incompleta y, de esta manera, producir emisiones, especialmente en el precalcinador donde el tiempo de residencia y la temperatura son menores que en el quemador principal.

#### 4.1.1. Productos de la combustión incompleta: eficiencia de destrucción de residuos peligrosos (DRE)

En muchos estudios se han medido las DREs de residuos peligrosos introducidos junto con combustibles normales. Ya en 1975 Mac Donald y otros (1977) llevaron a cabo pruebas con hidrocarburos clorados que contenían hasta el 46% de cloro en un horno de cemento de proceso de vía húmeda de Canadá y concluyeron que "todas las materias primas, incluso el 50% de los PCBs, fueron destruidos totalmente con una eficacia de, al menos, el 99,98% en todos los casos" y no se detectaron emisiones de hidrocarburos clorados de alto peso molecular. Pruebas similares con hidrocarburos clorados y fluorados realizadas en un horno de proceso de vía húmeda en Suecia pusieron de manifiesto que la eficacia en la destrucción y eliminación de PCBs era superior al 99,999% y que no había cambios en la calidad del producto ni influencia alguna sobre las condiciones del proceso con una entrada de cloro de hasta el 0,7% en la producción de clínker (Ahling, 1979).

Viken y Waage (1983) llevaron a cabo pruebas en un horno húmedo en Noruega introduciendo 50 kg de PCBs/h, que mostraron una DRE mejor que el 99,999% y no se pudo detectar traza de PCB en el clínker o en el polvo. Benestad (1989) realizó dos estudios en un horno de cemento de proceso de vía seca en Noruega y concluyó que el "tipo de residuo peligroso usado como co-combustible" no tuvo influencia en las emisiones y que la destrucción de PCBs fue superior al 99,999%. "Se midieron 0,2 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> y 0,1 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> cuando se introducía residuos de hidrocarburo (ésteres de ácido graso, disolventes y residuos de pintura) y residuo de PCB, respectivamente".

Se utilizaron materiales térmicamente estables y refractarios, tales como el tetracloruro de carbono, el percloroetileno,



clorobenzenos y el exafluoruro de azufre, para demostrar que los hornos de cemento pueden lograr las mejores DREs cuando dichos materiales se introducen en el extremo de más temperatura de hornos de cemento. Los primeros datos que indicaron resultados de DRE en hornos de cemento inferiores al 99,99% con residuos peligrosos, eran debidos bien a fuentes no actualizadas o a pruebas diseñadas incorrectamente, o a ambas causas (Chadbourne, 1997; Cement Kiln Recycling Coalition, 2002).

#### 4.1.2 Productos de la combustión incompleta: formación en el precalcinador

Trenholm y Hlustick (1990) investigaron emisiones orgánicas de un horno con precalcinador alimentando los residuos líquidos en el quemador principal y los residuos sólidos a los que se había añadido monoclorobenceno (MCB) en la entrada del horno. La concentración orgánica en el by-pass alcalino situado en la entrada del horno, fue generalmente mucho menor que en la chimenea principal, lo que refleja la capacidad de destrucción del horno. Se estimó que las emisiones orgánicas de la chimenea principal estaban relacionadas con el material orgánico presente en el crudo (mezcla de materias primas) y/o con la combustión del carbón en el precalcinador que formó PICs. Se estableció una fuerte correlación entre los MCB y la concentración de cloro pues la concentración de los primeros se incrementó con la entrada de cloro en presencia de benceno.

En otro estudio se confirmó que el MCB se puede formar en el precalentador, en el que las mediciones en la chimenea del precalentador detectaron una cantidad de MCB de salida mayor que la introducida en el mismo (Lamb y otros, 1994). Así mismo, se observó una fuerte correlación entre las emisiones de MCB y la entrada de cloro, concluyéndose que el MCB se formaba en el precalentador como consecuencia de la cloración catalizada en la superficie de compuestos orgánicos.

Eduljee (1998) postuló que tanto los clorobenzenos como los clorofenoles se pueden formar como PICs dentro del precalentador, pero que, debido a la concentración de oxígeno es más probable la formación de clorobenzenos. Una reacción dominada por clorobenzenos tendería a favorecer a los congéneres más clorados de los PCDDs superiores a

expensas de los congéneres menos clorados y, por lo tanto, a reducir el valor de ITEQ de la muestra de emisiones respecto de una reacción dominada por los clorofenoles (Eduljee, 1998). Sin embargo, Abad et al., (2004) descubrieron que la mayor contribución al TEQ total procedía de los congéneres menos clorados de los PCDFs, especialmente 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano y 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano.

#### 4.2. Alimentación de residuos peligrosos

Krogbeumker (1994) comparó las emisiones usando carbón solamente y usando combustibles alternativos variando las cantidades de cloro. Las pruebas dieron como resultado un incremento en las emisiones de PCDD/PCDF, desde niveles de entre 0,002-0,006 ng TEQ/m<sup>3</sup> y 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> utilizando disolventes clorados hasta 0,08 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> utilizando neumáticos usados.

En los Estados Unidos están disponibles datos de las emisiones de PCDD/PCDF correspondientes a la mayor parte de los hornos de cemento que valorizan residuos peligrosos. Durante los últimos 25 años, la EPA de Estados Unidos ha publicado datos extensos procedentes de pruebas de hornos de cemento pudiéndose encontrar, en diferentes bases de datos, unas 750 mediciones (Registro Federal, 1999, 2000, 2002a, b). Hay resultados desde 0,004 hasta 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> y son ampliamente variables entre los diferentes hornos e incluso en mediciones múltiples en un único horno, lo que pone de manifiesto que la EPA/EEUU no ofrece mucha confianza (Chadbourne, 1997; EPA, 2000; Documentos de HWC MACT Base de Datos NODA, 2002).

Las pruebas de emisiones en hornos de cemento en los Estados Unidos durante los años 80 y 90 mostraron con frecuencia que los hornos de cemento que coprocesan residuos como co-combustible presentan emisiones de PCDD/PCDF mucho mayores que los hornos que coprocesan residuos no peligrosos o que usan combustibles fósiles solamente. Una causa de esta diferencia se puede atribuir al hecho de que los hornos de cemento que valorizan residuos peligrosos fueron probados en condiciones del "peor" escenario para identificar los límites de control exterior, mientras que los hornos de cemento que valorizan residuos no peligrosos o combustible fósil solamente fueron probados en condiciones de operación

normales, no en las peores condiciones, lo que dificulta la comparación. Las pruebas con residuos peligrosos se realizaban normalmente con temperatura alta en el dispositivo de control de la contaminación del aire (APCD), condiciones que sabemos que incrementan el riesgo de emisiones de PCDD/PCDFs. Otra causa es que la tecnología dominante entonces era la de los hornos largos de vía húmeda y de vía seca, con frecuencia sin enfriadores del gas de salida.

El Departamento de Control de la Contaminación de Tailandia y la UNEP llevaron a cabo un inventario de emisiones conjunto de la industria tailandesa y de algunas instalaciones seleccionadas para los muestreos, como por ejemplo una planta de cemento de proceso de vía seca en la que se probaron dos hornos, con y sin coproceso de residuos líquidos peligrosos y/o neumáticos (UNEP/IOMC, 2001). Las mediciones de PCDD/PCDF fueron realizadas en ambos hornos en operación normal, a plena carga, alimentados con una mezcla de lignito y coke de petróleo como combustible primario y secundario, y con neumáticos usados o residuos líquidos peligrosos (aceites usados y disolventes contaminados) en sustitución de un cierto porcentaje del combustible secundario en el precalcinador. Todas las concentraciones medidas estuvieron por debajo de 0,02 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y llegaron a ser tan bajas como 0,0001 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Los promedios obtenidos fueron 0,0105 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y 0,0008 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> en las condiciones de operación básica y 0,003 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y 0,0002 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> en las pruebas realizadas con combustibles alternativos, respectivamente. El informe concluyó que "no se detectó 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD en muestra alguna y los resultados revelaron claramente que la adición de neumáticos y/o residuos líquidos peligrosos no había tenido efecto alguno sobre los resultados de emisión".

Un horno de cemento de Heidelberg en el Sur de Noruega (3.500 t de clínker/día) lleva funcionando 15 años con una mezcla de carbón, residuos líquidos y sólidos peligrosos, combustible derivado de residuos, petcoke y aceites, que representa aproximadamente el 40% del consumo térmico (Haegermann 2004). Desde 1992 se han realizado mediciones anuales de PCDD/PCDF habiendo variado entre 0,025 y 0,13 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub>. Los estudios no han podido establecer influencia sobre las emisiones de PCDD/PCDFs.

Holcim Colombia (Herrera, 2003) llevó a cabo una prueba con 900 t de tierra contaminada de POPs (DDT, aldrin, dieldrin y pentaclorobenceno) introducida en la entrada de un horno con precalcinador de cinco etapas y una longitud de 59 m y con una capacidad de producción de 3.350 toneladas/día (encendido con carbón bituminoso). Las tres mediciones de PCDD/PCDF realizadas durante la cocción de prueba, que incluyeron una medición en blanco en operación normal, oscilaron entre 0,00023-0,0031 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub> y no mostraron influencia alguna de la alimentación con POPs.

En Egipto se realizaron tres mediciones con disolventes industriales usados, (Farag, 2003) y los valores de referencia obtenidos antes y después de la prueba fueron inferiores a 0,001 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

En un horno de cemento con precalcinador de Vietnam se realizó una cocción de prueba con y sin una mezcla de dos compuestos insecticidas, uno clorado y otro fluorado, ambos caducados (Fenoburcarb y Firponil), introducidos a un ritmo de 2 t/h a través del quemador principal (Karstensen y otros, 2006). La prueba mostró una eficiencia de destrucción superior al 99,999997% y el 99,999985% con Fenoburcarb y Firponil, respectivamente, y los resultados en cuanto a PCDD/PCDF durante ambos días estuvieron por debajo del límite de detección de los 17 congéneres de PCDD/PCDF. El HCB estuvo también por debajo del límite de detección (<31 ng/m<sup>3</sup> y <35 ng/m<sup>3</sup>) en la cocción de referencia y en la de prueba, respectivamente. Ninguno de los congéneres de PCB no-orto y mono-orto pudo ser cuantificado.

### 4.3. Alimentación de residuos no peligrosos

Kuhlmann y otros (1996) hicieron 160 mediciones de emisiones en hornos de cemento alemanes durante el periodo 1989-1996 y analizaron 16 hornos de vía seca con precalcinador diferentes (hornos de suspensión y hornos Lepol, todos equipados con precipitadores electrostáticos). Las temperaturas del gas en el ESP oscilaron generalmente entre 95 y 205°C (horno con precalcinador de suspensión) y entre 120 y 150°C (hornos Lepol). En algunos se utilizaron combustibles alternativos, tales como aceites usados, tierra decolorante, neumáticos usados, y en otros se utilizaron materias primas de sustitución como, por



ejemplo, polvo de ceniza, o tierra contaminada. El promedio de la concentración fue de aproximadamente 0,02 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub>. No se pudo establecer diferencia significativa en las emisiones por el tipo de combustible usado, ni correlación de la temperatura con la concentración de PCDD/PCDF en la chimenea. Los test mostraron también que el contenido de oxígeno así como la concentración de polvo en la chimenea no se correlacionaba con las concentraciones de emisiones obtenidas. El nivel general de sustitución del combustible fósil y de las materias primas alternativas se incrementó en los hornos de cemento alemanes desde el 23% en 1999 hasta casi el 35% en 2002 pero no se observó efecto alguno sobre las emisiones de PCDD/PCDF. En otro estudio, 106 mediciones de PCDD/PCDF en 37 hornos mostraron que todos los valores estaban por debajo de 0,065 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (10% de O<sub>2</sub>), y en siete casos no se detectaron emisiones de PCDD/PCDF (VDZ, 2002).

"Environment Australia" (2002) ha llevado a cabo mediciones en plantas de cemento australianas que representan diferentes condiciones de operación y de proceso, distintas fuentes de combustible y diversas materias primas. Se ha observado tanto en hornos de vía húmeda como de vía seca, así como en plantas que usan gas y carbón como combustible y en plantas que usan combustibles alternativos. No se han detectado diferencias significativas en las emisiones de PCDD/PCDF por el uso de residuos. Los resultados de mediciones repetidas durante una década mostraron que los niveles de las emisiones de PCDD/PCDF en la fabricación de cemento en Australia se han mantenido por debajo de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Cincuenta y cinco mediciones mostraron el rango de 0,001-0,07 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, cubriendo los factores de emisión posteriores el rango de 0,0032-0,216 µg I-TEQ/toneladas de cemento.

La industria del cemento japonesa utiliza una amplia variedad de combustibles y materias primas alternativas en su producción de cemento. En 2003 se produjeron en Japón aproximadamente 78 millones de toneladas de clínker en 62 hornos con precalcinador y en procesos de vía seca. Las 54 mediciones realizadas en el año 2000 mostraron que todos los hornos estaban por debajo de 0,0941 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; las 57 mediciones realizadas en 2001 reflejaron cifras por debajo de 0,126 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y el mismo número realizado en 2002 mostró que todos estaban por debajo de 0,096 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; todas se corrigieron al 10% de O<sub>2</sub> (Ministerio de Medio Ambiente de Japón, 2003).

En la primera fase del inventario español de PCDD/PCDF, fueron evaluados 20 hornos de cemento (18 de proceso de vía seca y 2 de vía húmeda) para determinar las emisiones de PCDD/PCDFs en las condiciones de operación de referencia (Fabrellas y otros, 2002). El valor medio de las emisiones fue 0,00695 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y el factor de emisiones medio fue 0,014464 µg I-TEQ/tonelada de cemento. En el periodo 2000-2003 se recogieron muestras de 41 hornos, que representan el 69,5% de la industria con una producción de 40,2 millones de toneladas de cemento. Se tomaron 58 muestras usando combustibles convencionales y 31 usando combustibles alternativos. No se observó evidencia de emisiones de PCDD/PCDF superiores por el uso de combustibles alternativos (Fabrellas y otros, 2004)\*.

"Heidelberg Cement" (Haegermann, 2004) hizo una comparación entre hornos que usan un alto porcentaje de combustibles alternativos y hornos que usan únicamente combustible fósil. Nueve plantas con un porcentaje mínimo de sustitución del 40% mostraron un valor promedio de 0,007 ng TEQ/m<sup>3</sup> (mínimo 0,001 ng TEQ/m<sup>3</sup>, máximo 0,016 ng TEQ/m<sup>3</sup>) mientras que el promedio de ocho hornos que usan combustible fósil fue de 0,016 ng TEQ/m<sup>3</sup> (mínimo 0,002 ng TEQ/m<sup>3</sup>, máximo 0,031 ng TEQ/m<sup>3</sup>). Cinco mediciones en dos hornos con precalcinador alemanes, alimentados con una mezcla de carbón y plástico en el quemador principal y neumáticos en la entrada del horno, mostraron concentraciones de <0,0021 ng TEQ/m<sup>3</sup> hasta 0,0057 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Haegermann, 2004). En 2003, se realizaron mediciones de cinco hornos de proceso de vía seca europeos que usan como combustible residuos (3 t/h) y/o neumáticos (1,7-3 t/h) y los resultados variaron entre 0,011 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub>. Los factores de emisión posteriores fueron de entre 0,002 y 0,025 µg TEQ/toneladas de clínker (Haegermann, 2004).

Holcim (Lang, 2004) investigó el efecto sobre las emisiones de PCDD/PCDF, PCB y HCB de los porcentajes totales de sustitución térmica utilizando diferentes combustibles alternativos y materias primas en un horno con precalcinador de suspensión. El porcentaje de sustitución térmica total se incrementó desde un 23% en 1997 hasta un 60% en 2003 y se analizaron disolventes, harinas cárnicas, tierras de limpieza, caucho, aceites usados, papel, plástico, cenizas volantes y residuos de madera. El porcentaje

\* Los valores obtenidos en el sector cementero español, habiéndose muestreado un 69,5% de los hornos durante las campañas realizadas entre los años 2000 al 2003, fueron: valor medio de emisiones 0,0113 ngr/Nm<sup>3</sup> lo que puede equivaler a un factor medio de emisiones 0,029 ngr/t cem.

de sustitución térmica en el precalcinador se incrementó en el mismo periodo desde aproximadamente el 14% hasta casi un 50%, mientras que el porcentaje de sustitución térmica en el quemador principal permaneció más o menos estable alrededor del 10%. Ninguno de los muestreos (N=8) se vio afectado por el incremento del porcentaje de sustitución y todos mostraron que las estimaciones de PCDD/PCDFs eran  $<0,004$  ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, PCB  $<4$  µg/m<sup>3</sup> y HCB  $<4$  ng/m<sup>3</sup>.

Holcim Chile (Jensen, 2004) presentó informes de mediciones en un horno alimentado con 25% de petcoke y 75% de carbón que mostró una concentración de 0,0059 y 0,0194 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Se hizo otra medición sólo con carbón, que mostró 0,0100 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, y dos mediciones cuando se introdujo combustible líquido alternativo: una con 20% de combustible líquido alternativo, 6% de neumáticos, 18,5% de petcoke y 55,5% de carbón que mostraron una concentración de PCDD/PCDF del 0,0035 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y otra con el 12% de combustible alternativo líquido y 88% de carbón que mostró una concentración de PCDD/PCDF del 0,0030 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; todas corregidas al 10% de O<sub>2</sub>.

En Filipinas fueron evaluados cinco hornos de cemento con precalcinador de proceso de vía seca que mostraron concentraciones de 0,0073, 0,0093, 0,0059, 0,013 y 0,011 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub> (Lang, 2004). En 2004, en un horno con precalcina-

dor de 5.500 toneladas de clínker/día (88 m de longitud y 5 m de diámetro) se llevó a cabo una prueba con 1.200 t de harinas cármicas que contenían 1,28% de cloro. Se realizaron tres pruebas con muestreo de PCDD/PCDFs: una con carbón solamente, otra con 1.750 kg/h y la tercera con 3.500 kg/h de harinas cármicas introducidas en el precalcinador. Todas las pruebas se realizaron en marcha mixta y mostraron concentraciones de 0,00038, 0,0012 y 0,0013 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> al 10% de O<sub>2</sub>, respectivamente (Schimpf, 2005).

Abad y otros (2004) investigaron la influencia de la alimentación de residuos en tres hornos con precalcinador españoles. Se introdujeron harinas cármicas y neumáticos en el precalcinador con un porcentaje de 4,8-14% de sustitución térmica y consistían en harinas cármicas y neumáticos usados. Las emisiones de PCDD/PCDFs oscilaron entre 0,001 y 0,042 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> y los autores concluyeron que los niveles eran similares a los de las emisiones usando combustible convencional.

En Francia, Capmas (2003) no obtuvo ninguna diferencia en las emisiones obtenidas en 40 mediciones de PCDD/PCDF en plantas de cemento que usan harinas cármicas como combustible alternativo al compararlas con mediciones realizadas en 22 plantas que utilizaban únicamente combustible fósil. Conesa y otros (2006) investigaron las emisiones de gases ácidos, metales pesados, PCDD/PCDF, PAHs y VOCs introduciendo diferentes cantidades de lodos de depuradora y neumáticos. Los autores no

**Tabla 1.- Alimentación con combustibles alternativos en el precalcinador del horno de Lafarge e influencia sobre las emisiones de PCDD/PCDF (valor individual o promedio). (Reiterer, 2004).**

Tipo de combustible alternativo	ng I-TEQ/m <sup>3</sup>	N
Harina animal, plásticos y textiles	0,0025	4
Harina animal y serrín impregnado	0,0033	4
Carbón, plástico y neumáticos	0,0021, 0,0041	2
Neumáticos	0,002, 0,006	2
Petcoke, plástico y aceites usados	0,001	1
Petcoke, cáscaras de girasol y aceites	0,012	1
Neumáticos troceados	0,004, 0,021	2
Disolventes	0,07	1
Serrín impregnado y disolventes	0,00003, 0,00145	2
Disolventes	0,00029, 0,00057	2
Lodos	$<0,011$	1
Residuos de automóvil	0,0036, 0,07, 0,0032	3

podieron identificar influencia alguna en las emisiones, que fueron todas conformes con la normativa de la UE y la española.

Lafarge investigó el efecto sobre las emisiones de PCDD/PCDF del uso de diferentes combustibles alternativos en el precalcinador del horno (Tabla 1). Los porcentajes de sustitución no fueron facilitados (Reiterer, 2004).

En 2003, la Asociación Europea del Cemento informó de 230 mediciones de PCDD/PCDF (algunos de estos datos pueden estar incluidos en otros informes ya mencionados en este artículo) en 110 hornos de cemento de 11 países (van Loo, 2004), la mayoría de los cuales valorizan residuos: Bélgica, República Checa, Dinamarca, Francia, Alemania, Hungría, Italia, Noruega, España, Holanda y Reino Unido. Las mediciones mostraron que la concentración promedio era de 0,017 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> en el conjunto de las mediciones. Las concentraciones inferiores y superiores evaluadas fueron <0,001

y 0,163 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, respectivamente. Globalmente, el 98% de los 230 hornos tenían concentraciones de emisión inferiores a 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> y la mayoría emitían concentraciones inferiores a 0,01 ng TEQ/m<sup>3</sup> (véanse las Figuras 3 y 4).

Ocho compañías cementeras internacionales presentaron informes de más de 500 mediciones recientes de PCDD/PCDF (algunos de estos datos ya se han nombrado anteriormente) que representan un gran número de países y una producción de más de 300 millones de toneladas de clínker, la mayor parte de las tecnologías de producción y el uso de una amplia variedad de materias primas alternativas. La distribución de las concentraciones mostró que aproximadamente el 98% de las mediciones son inferiores a 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (véase la Tabla 2).

Cimpor informó de 14 mediciones de PCDD/PCDF hechas en Portugal, España y Sudáfrica en el periodo de 1997 a 2003; véase la Tabla 3 (Leitao, 2004).

Figura 3.- 230 mediciones en 110 hornos de 11 países europeos (van Loo, 2004).

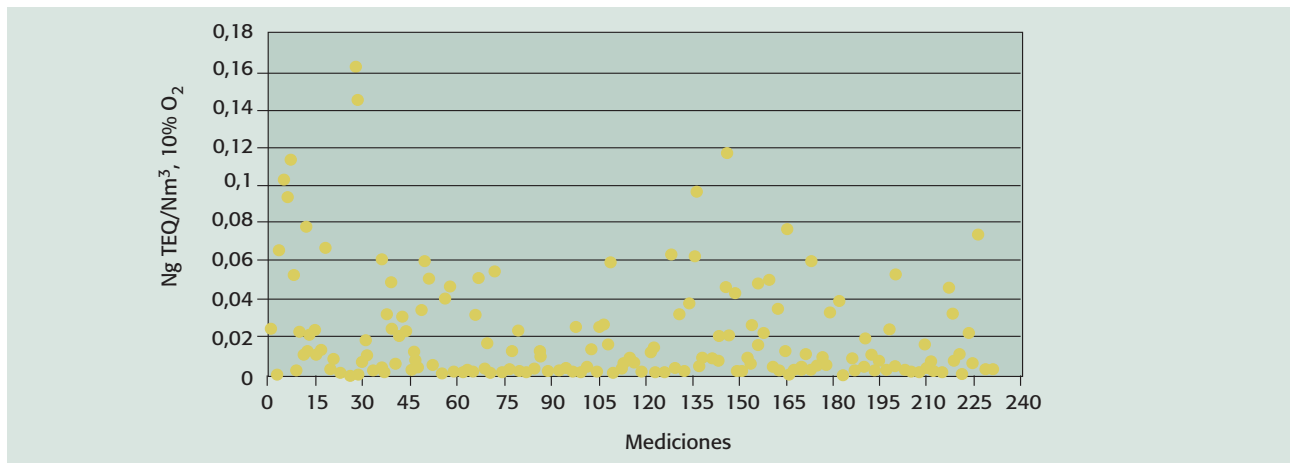


Figura 4.- Distribuciones de concentraciones de 230 mediciones (van Loo, 2004).

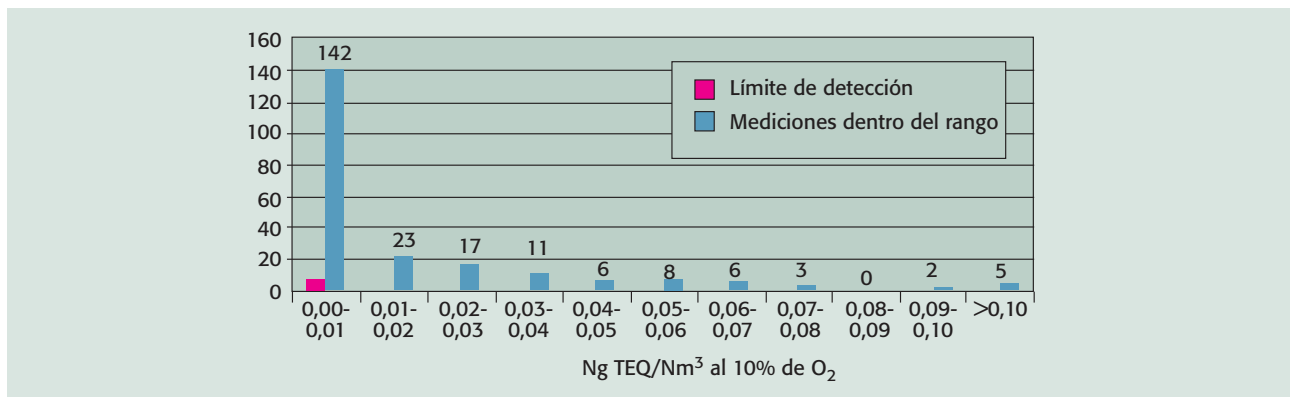


Tabla 2.- Evaluaciones de emisiones de PCDD/PCDF en ng I-TEQ/m<sup>3</sup> de diferentes compañías cementeras.

Compañía cementera	N	Oscilación de las concentraciones (promedios)	Referencias
Cemex 1999-2003	16	0,00049 - 0,024	Quiroga 2004
Heidelberg 2001-2004	>170	0,0003 - 0,44 (0,020)	Haegermann 2004
Holcim 2001	71	0,0001 - 0,2395 (0,041)	Lang 2004
Holcim 2002	82	0,0001 - 0,292 (0,030)	Lang 2004
Holcim 2003	91	0,0003 - 0,169 (0,025)	Lang 2004
Lafarge 1996-2003	64	0,003 - 0,231 (0,0207)	Reiterer 2004
RMC 2000-2004	13	0,0014 - 0,0688	Evans 2004
Siam 2003	4	0,0006 - 0,022	Siam Cement 2004
Taiheiyō	67	0,011	Izumi 2004
Uniland	2	0,002 - 0,006	Latorre 2004

Tabla 3.- Mediciones de PCDD/PCDF en hornos de Cimpor (Leitao, 2004).

País	Planta	Hornos	Fecha	ng I-TEQ/ m <sup>3</sup> al 10% de O <sub>2</sub>	Proceso de producción/ tipo de horno	Sistema de control de la contaminación del aire	Temperatura del gas en grados C
Portugal	Souselas	2	16/07/2001	0,0008	Horno seco; precalcinador ciclónico	Precipitador electrostático/filtro de mangas	117
		3	13/12/1997	0,0009	Horno seco; SLCD separado del precalcinador	Precipitador electrostático/filtro de mangas	106
	Alhandra	6	08/12/1997	0,0009	Horno seco; precalcinador ciclónico	Precipitador electrostático/filtro de mangas	122
		7	06/12/1997	0,0006	Horno de vía seca; RSP separado del precalcinador	Filtro de mangas	110
España	Oural	2	31/05/2000	0,02	Horno de vía seca; en la línea ILC-E precalcinador	Precipitador electrostático	-
			03/12/2002	0,0009			
			13/02/2003	0,00039			
			11/06/2003	0,039			
			26/11/2003	0,02			
	Toral de los Vados	5	07/03/2002	0,00078	Horno de vía seca, en línea con precalcinador	Precipitador electrostático	-
	Córdoba	1	06/06/2001	0,0243	Horno de vía seca; en la línea ILC-E precalcinador	Filtro de mangas	90
Niebla	1	2001	0,006	Vía semiseca; precalcinador lepol	Filtro de mangas	117	
Sudáfrica	Simuna	1	11/07/2002	0,00053	Horno de vía seca; precalcinador ciclónico	Precipitador electrostático	113
				0,001			114

## 4.4. PCDD/PCDFs en materiales sólidos

Un estudio en Estados Unidos concluyó que “la existencia de PCDD/PCDF descubierta de forma natural en las materias primas constituye una gran parte de todos los PCDD/PCDF emitidos por el sistema” (Schreiber y otros, 1995). Liske y otros (1996) confirmaron la identificación de PCDD/PCDFs en la materia prima utilizada.

En este estudio también fueron analizados materiales sólidos usados y producidos en la industria del cemento para la determinación de PCDD/PCDFs. La finalidad principal era confirmar la posibilidad de que haya PCDD/PCDFs en las harinas cárnicas introducidas, además de examinar los niveles generales de concentración liberados a través de productos y cenizas. Es posible que las cenizas se reintroduzcan en el proceso, con frecuencia junto con la materia prima y representen una fuente de PCDD/PCDFs.

Dyke y otros (1997) estimaron que, en hornos largos, se producía aproximadamente 30 kg de polvo de los filtros del horno (CKD) por tonelada de clínker; pero esto puede variar dependiendo de los factores específicos de cada planta. Dado que los CKDs son materiales de cemento valiosos, se reciclan y se reintroducen en el proceso en el mayor grado posible. Sin embargo, a veces los CKDs tienen que ser eliminados del proceso debido a su alto contenido en sodio y potasio (Riney y Yonley, 1994). Anteriormente se han comentado los rangos de concentraciones de PCDD/PCDFs en CKD: 0,001 - 30 ng TEQ/kg (Dyke y otros, 1997) en hornos del Reino Unido y 1-40 ng TEQ/kg en hornos alemanes. La EPA de Estados Unidos en un informe para el Congreso (CKD, 1995), caracterizó una amplia variedad de polvos en hornos de cemento. La concentración promedio de TEQ en el polvo de los filtros del

horno que valorizan residuos peligrosos era de 35 ng I-TEQ/kg. Estos resultados se vieron influidos por una alta concentración en una muestra (UNEP, 2005). En hornos que no valorizan residuos peligrosos, la concentración promedio en el CKD era de 0,03 ng I-TEQ/kg. En los Estados Unidos, el 64% del polvo fue reciclado y devuelto directamente al horno o al sistema de alimentación.

La EPA de Estados Unidos no pudo encontrar en el polvo compuestos orgánicos, volátiles ni semivolátiles y no pudo detectar PCDD/PCDF en muestra alguna de clínker (CKD, 1995). Sin embargo, se pudo detectar PCDD/PCDFs en todas las categorías de muestras sólidas analizadas que contenían arena, yeso y diferentes cenizas. También fueron analizadas muestras de CKD, clínker y cemento, teniendo el CKD, como era de esperar, las concentraciones más altas (Tabla 4).

## 4.5. Materia orgánica en la materia prima (crudo)

Estudios de campo realizados en hornos a gran escala han mostrado que las emisiones totales de materia orgánica/hidrocarburos no son muy sensibles a los cambios en condiciones de combustión (Trenholm y Hlustick, 1990; Dellinger y otros, 1993). También se ha puesto de manifiesto que la materia orgánica presentes en las materias primas (por ejemplo, arcilla, esquisto, yeso, etc.) son las fuentes principales de emisiones orgánicas de los hornos de cemento. Estos hidrocarburos se volatilizan de la materia prima antes de entrar en las zonas del horno a alta temperatura (Dellinger y otros, 1993; Schreiber y Strubberg, 1994).

Tabla 4.- PCDD/PCDF en materiales sólidos de la industria del cemento.

Tipo de muestra	N	Concentración promedio en ng I-TEQ/kg	Concentración alta ng I-TEQ/kg	Muestras por debajo del límite de detección
Materia prima introducida en el horno	11	1,4	7,1	1
Materia prima alternativa	10	0,99	3,3	1
CKD	90	6,7	96	5
Clínker	57	1,24	13	7
Cemento	49	0,91	6,9	7

La cloración de esta materia orgánica es una fuente potencial de precursores de PCDD/PCDF, tales como el MCB. Ensayos realizados por la industria a escala experimental, así como a escala real han confirmado que la materia orgánica de las materias primas desempeñan un papel significativo en el control de la producción de PCDD/PCDFs (Sidhu y Dellinger, 1995). Aunque las condiciones de operación necesarias para lograr emisiones orgánicas altas totales pueden variar en cada instalación, es probable lograr niveles máximos de carbono orgánico volátil mediante alguna combinación de alto porcentaje de producción, altas temperaturas del gas y bajo nivel de oxígeno en el extremo por el que se introduce la materia prima en el horno. Dellinger y otros (1993) observaron una relación inversa entre los hidrocarburos totales y las concentraciones de oxígeno en la chimenea y Schreiber y Strubberg (1994) detectaron que la disminución de hidrocarburos generados en la materia prima hace aumentar el oxígeno del horno. Sin embargo, las características de la materia prima, es decir su contenido orgánico, están determinadas en gran medida por la localización de las canteras, lo que no es controlable fácilmente.

El calentamiento de ocho muestras de harina natural en diferentes puntos del proceso (antes y después de cada ciclón, filtro de mangas, molino y silo) y en una atmósfera de helio inerte, mostró que la mayor parte de la materia orgánica eran absorbidos a temperaturas de entre 250 y 500°C (Sidhu y Dellinger, 1995; Sidhu y otros, 2001). Para hacer evolucionar esta materia orgánica se desabsorbieron muestras de crudo de horno de cemento en las condiciones de la zona del precalcinador del horno de cemento (4% de O<sub>2</sub>, límites de temperatura 30-500°C) lo que puso de manifiesto que el crudo del horno de cemento contiene una amplia variedad de materiales orgánicos que incluyen benceno, tolueno, naftaleno, alcanos, C14-C18 ácidos carboxílicos, fatalatos y sus derivados y productos naturales como colesterol (Saiz-Jimenez, 1994; Schulten, 1995; Sidhu y Dellinger, 1995; Sidhu y otros, 2001).

Alcock y otros (1999) mostraron que las concentraciones de TEQ en las emisiones de la chimenea de un horno de cemento, recogidas espaciadamente entre sí unas pocas horas el mismo día podrían, en algunos casos, ser muy diferentes. Por ejemplo, la primera muestra recogida se evaluó

en 4,2 ng y la segunda, recogida 5 horas más tarde, se evaluó en 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Durante este periodo de tiempo se muestreó el gas de la chimenea con la planta funcionando normalmente y la recuperación por riego de ambas muestras estuvo dentro del margen normal. La variabilidad de las emisiones se podría explicar por la distribución irregular de la materia orgánica en la materia prima.

## 4.6. Cloro

La entrada de cloro en la producción de cemento tiene que ser monitorizada y controlada cuidadosamente para que pueda cumplir los criterios estándar de calidad del producto y para evitar problemas relacionados con el proceso. La existencia de cloro no parece ser un factor restrictivo, porque puede haber suficiente cloro en las materias primas o en el combustible fósil (Bragg y otros, 1991) para formar PCDD/PCDFs en condiciones desfavorables.

Se ha estimado que las condiciones altamente alcalinas, el cloro existente en los hornos de cemento, lo hacen inadecuado para la cloración de los materiales orgánicos (Edujlee, 1998). Los datos presentados por Lanier de los ensayos, en una instalación a escala real, mostraron una captura del 97% de gas ácido por el material alcalino, y ningún efecto sobre las emisiones de PCDD/PCDF por las variaciones en la velocidad de introducción (Lanier y otros, 1996). Por otra parte, los cálculos de estabilidad mostraron que, a altas temperaturas la captación de cloro no es efectiva y que el HCl se convierte en Cl<sub>2</sub>, lo que sugiere que no siempre se puede esperar que una especie química altamente básica como el hidróxido de calcio, a temperaturas superiores a 200°C, controle efectivamente la formación de hidrocarburos clorados, incluso PCDD/PCDFs (Dellinger y otros, 1993). Lamb y otros (1994) confirmaron la existencia de cloro y que esto conduce a la producción incrementada de MCB en la parte inferior del precalcinador.

Todo el cloro contenido en el combustible entra en la zona de precalentamiento como HCl y Cl<sub>2</sub>, a menudo como cloruros (Sidhu y otros, 2001). Parece ser que el ratio de HCl a Cl<sub>2</sub> es importante ya que el Cl<sub>2</sub> es un agente clorante muy superior al HCl. El cloro también puede estar presente inicialmente en la harina natural o puede ser captado de la fase de gas por reacciones alcalinas del crudo (Sidhu y otros,



2001). Por consiguiente, el cloro puede estar presente en la zona del precalcinador en forma de cloruro orgánico, HCl,  $\text{Cl}_2$ , cloruros de tierra álcali o alcalina o cloruros metálicos de transición; la cloración de hidrocarburos puede ser catalizada por óxidos metálicos alcalinos e hidróxidos presentes en el material introducido a la temperatura normal del precalcinador (Edujee, 1998). Consecuentemente, las temperaturas y concentraciones mayores de oxígeno debajo del precalcinador incrementarán la velocidad de conversión del HCl en  $\text{Cl}_2$ , llevando a la reacción de Deacon a formar cloro molecular y, por lo tanto, potencialmente hacia la producción de PICs tales como el MCB (Dellinger y otros, 1993). Puede consultarse más información sobre la función del cloro en la formación de PCDD/PCDFs en Griffin (1986), Stieglitz y otros, (1989a), Gullett y otros (1990), Bruce y otros (1991) y Gullett y otros (1992, 2000a,b).

#### 4.7. Catalizadores

Los metales catalíticos como el cobre desempeñan una función importante en la formación de PCDD/PCDF pero tras el análisis de residuos con cobre no se observó efecto sobre los porcentajes de emisión de PCDD/PCDF durante el ensayo completo de un horno de cemento en los Estados Unidos (Lanier y otros, 1996). Dudzinska y otros (1988) llevaron a cabo un ensayo en un horno de cemento polaco alimentado con el 10% de material inorgánico (con un contenido del 0,08% de cobre) y el 10% de residuos orgánicos peligrosos sin cobre. Los autores afirman que las plantas de cemento polacas usan en su mayor parte carbón con un alto contenido de azufre y que esto puede haber perturbado la formación de PCDD/PCDF. El horno funcionó con el 6% de oxígeno y las emisiones de PCDD/PCDF utilizando sólo carbón fueron 0,0515 ng I-TEQ/ $\text{Nm}^3$  y de 0,0819 y 0,0698 ng I-TEQ/ $\text{Nm}^3$  introduciendo residuos inorgánicos y orgánicos, respectivamente.

#### 4.8. Partículas

En un horno de cemento que utiliza como combustible carbón, residuos líquidos y residuos sólidos, Schreiber y otros (1995), realizaron un ensayo inyectando carbono activado entre la entrada del horno y la entrada de un precipitador electrostático. Se preveía una reducción de los niveles de

PCDD/PCDF, pero el resultado dio un incremento de 100 veces en el nivel de PCDD/PCDF en el CKD, desde 0,5 hasta 34 ng/kg, y ninguna mejora en las emisiones de la chimenea (0,32 ng/ $\text{m}^3$ ). Por tanto, los autores concluyeron que "la adición de carbón activo como tecnología de control de los hornos de cemento no reduce las emisiones de PCDD/PCDF".

Este ensayo se amplió posteriormente a la carga de partículas del ESP, que también fue manipulado a una temperatura de 270°C, incrementando con ello el área de la superficie disponible para reacciones heterogéneas catalizadas en superficie, como muestra el incremento de PCDD/PCDFs en el CKD. Para que un horno de cemento pueda utilizar eficazmente la inyección de carbón, el sistema de inyección se debe instalar después del APCD, junto con un segundo APCD para recoger el carbono (Edujee, 1998).

Se ha sugerido que la recogida y eliminación de material en partículas daría lugar a una reducción de las emisiones de PCDD/PCDF (Edujee, 1998). Sin embargo, varios estudios han demostrado que la correlación entre emisiones de PCDD/PCDF y emisiones de partículas no se da necesariamente en las fábricas, en todas las posibles condiciones de operación, debido a la influencia conflictiva de algunas variables operativas (Edujee y Cains, 1996). Cuando se reducen las temperaturas de operación, el PCDD/PCDF presente en la corriente de gas se adsorbe sobre la superficie del material en partículas y una combinación de temperatura reducida y de reducción de partículas mejorada puede dar lugar al descenso de las emisiones de PCDD/PCDF. Los datos que apoyan esta afirmación sobre hornos de cemento no han sido recogidos sistemáticamente todavía, pero es significativo que según el estudio de la EPA (1994), los hornos que operan con filtros de mangas muestren tanto emisiones de partículas como emisiones de PCDD/PCDF menores que los hornos que operan con ESPs (Edujee, 1998). No se puede confirmar que este resultado se deba a una menor temperatura de operación del filtro de mangas respecto de un ESP (minimizando consecuentemente la formación de OCDD/PCDF en el dispositivo de control de la contaminación) o que se deba a una adsorción incrementada sobre el material en partículas y a una eliminación del mismo dentro de un filtro de mangas que opera a menor temperatura que un ESP (Edujee, 1998).

## 4.9. Temperatura y condiciones de operación

Las condiciones de operación de los hornos de cemento están dictadas en buena parte por las especificaciones estándar de su producto final y estas condiciones conducen a la eficiente destrucción orgánica, lo que hace que los parámetros relacionados con la temperatura de la zona de cocción sean menos relevantes en los hornos de cemento que en las incineradoras. Aunque algunos hornos de cemento operan con niveles de monóxido de carbono elevados, estos niveles no son necesariamente indicativos de combustión incompleta. El proceso de calcinación libera grandes cantidades de dióxido de carbono que, posteriormente, se puede descomponer en monóxido de carbono por las temperaturas extremadamente altas del horno. Además, el monóxido de carbono se puede formar en el extremo de salida del gas del horno donde los hidrocarburos se volatilizan de las materias primas y se oxidan parcialmente.

La EPA de Estados Unidos (1994) emprendió un estudio para examinar la influencia del diseño y de las condiciones de operación de los hornos durante la combustión de residuos peligrosos. Se analizaron datos de 23 hornos diferentes (principalmente hornos de proceso de vía húmeda con equipamiento de reducción de la contaminación que comprendieron 86 puntos de obtención de datos) para determinar las correlaciones entre varios parámetros de emisión y operacionales. No se pudo establecer correlación alguna entre las emisiones de PCDD/PCDF y la concentración en la chimenea de HCl, hidrocarburos totales, oxígeno o partículas con el mismo tipo de precipitador electrostático. Se pudo identificar una correlación positiva, tanto en estudios norteamericanos como alemanes, (Kuhlmann y otros, 1996) entre la concentración de PCDD/PCDF y la temperatura en ESP y la chimenea. Ésto fue confirmado por Schreiber (1993) que experimentó en un horno de cemento con una temperatura en el ESP de entre 255 y 400°C: las emisiones de PCDD/PCDF fueron más altas a 400°C, y decrecieron hasta 50 veces a 255°C. Harris y otros (1994) y Lanier y otros (1996) demostraron que las emisiones de PCDD/PCDF de hornos de cemento aumentaron exponencialmente con el incremento de las temperaturas en la entrada al dispositivo de control de la contaminación del aire (APCD) junto con las temperaturas de formación de PCDD/PCDF (comprendidas entre 250 y 450°C).

La EPA de Estados Unidos sugirió que los PCDD/PCDFs de hornos de cemento se podrían controlar por medio de una combinación de bajas temperaturas en el APCD, bajo monóxido de carbono y oxígeno elevado. Los intentos del sector cementero de lograr el límite de 0,20 ng TEQ/m<sup>3</sup> propuesto en 1996 demostraron claramente que los niveles de monóxido de carbono y de oxígeno son relativamente poco importantes y la temperatura del APCD reducida dio resultados diversos (Chadbourne, 1997). Sin embargo, en varios hornos de proceso de vía húmeda se añadió un proceso de enfriado rápido al gas de la combustión para reducir la temperatura en la entrada del APCD, y este añadido redujo las emisiones de PCDD/PCDF en Estados Unidos (EPA, 2000). Aún cuando esto sugiere que la máxima temperatura de entrada al sistema de APCD es un parámetro de control clave respecto de las emisiones de PCDD/PCDF en hornos de cemento de vía húmeda, las bajas temperaturas no garantizan necesariamente resultados bajos. Esto indica que hay otros parámetros importantes en combinación con la temperatura. Chadbourne (1997) postuló que la formación de PCDD/PCDFs es proporcional a la concentración de precursores y/o de materiales orgánicos y tiempo, pero es exponencial respecto a la temperatura.

## 4.10 Inhibidores

Se considera que el azufre del carbón es una de las causas de las bajas emisiones de PCDD/PCDF de las centrales eléctricas de carbón (Raghunathan y Gullett, 1996; Gullett y Raghunathan, 1997). Los investigadores han concluido que el azufre puede interferir con la formación de PCDD/PCDF por la reducción drástica del Cl<sub>2</sub> y, finalmente, por la contaminación con SO<sub>2</sub> de los catalizadores de cobre usados para prevenir la síntesis de compuestos aromáticos o interferir con la reacción de Deacon (Griffin, 1986; Gullett y otros 1992, 2000b; Raghunathan y Gullett, 1996).

El azufre está presente en la producción de cemento tanto en el carbón como en la materia prima. Schreiber y otros (1995) añadieron deliberadamente azufre a un horno de cemento para lograr el control del PCDD/PCDF y las reducciones se documentaron cuando las concentraciones de SO<sub>2</sub> en la chimenea aumentaron desde menos de 20 ppm hasta más de 300 ppm. Schreiber (1993) también documentó

reducciones en las emisiones de PCDD/PCDF cuando se inyectaba  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el extremo de introducción del combustible para que reaccionara con el cloro del sistema. Dado que las materias primas alcalinas pueden facilitar el control de los gases ácidos, la relación molar de S/Cl en la chimenea puede ser más relevante que el de la introducción. Otros inhibidores potenciales del PCDD/PCDF, tales como el calcio, ya empiezan a estar presentes en las materias primas.

#### 4.11. Factores que afectan a la formación de PCDD/PCDFs en la producción de cemento: sumario

Las bajas emisiones de PCDD/PCDFs de los hornos de cemento, independientemente del tipo de combustible utilizado, se pueden atribuir generalmente a las altas temperaturas y a los prolongados tiempos de residencia en el horno (Kreft, 1995; Karstensen, 2004). En los datos obtenidos más recientemente, se ha comprobado la evidencia de que los combustibles y los residuos introducidos a través de los quemadores se destruyen correctamente, así como los residuos peligrosos (Stobiecki y otros, 2003). Aún cuando no podemos excluir totalmente la posibilidad de tener PICs y precursores formados de estas dos fuentes, normalmente serán de menor importancia comparados con los materiales orgánicos de la materia prima. Estos, que al parecer, constan principalmente de compuestos aromáticos, se volatilizarán en el precalcinador y se oxidarán y/o se descompondrán parcialmente y se harán aprovechables en el flujo de gases. Parece ser que se puede disponer de suficiente cloro, de diferentes tipos y fuentes, los cuales a través del gradiente de temperatura en las regiones del precalcinador y del post-precalcinador estarán disponibles para reacciones catalizadas en superficie sobre las superficies de las partículas. El cloro adicional añadido, por ejemplo, mediante la incorporación de residuos no parece que sea de gran importancia. Hay estudios que muestran que los monoclorobencenos se forman en el precalcinador, probablemente por la cloración de materiales orgánicos de la materia prima, que también pueden formar directamente precursores potentes como los clorofenoles y/o los OCDD/PCDFs.

La zona del precalcinador de un horno de cemento es inigualable, con un gradiente de temperatura que va desde aproximadamente 250 a 850°C, con grandes volúmenes de gas y un tiempo de retención de hasta 25 segundos. La

abundancia de superficies de partículas que la hacen ideal para reacciones catalizadas en superficie heterogéneas y la síntesis "de novo" (si se incluye la región del post-precalcinador). Incluso las partes inferiores del precalcinador pueden constituir un posible lugar para la formación de fase de gas puro y homogéneo de precursores y PCDD/PCDFs. Aunque no tenemos constancia escrita de los depósitos u hollín en las paredes, en otros estudios (Gullett y otros, 2000c; Grandesso y otros, 2006) se asume que también desempeñan un rol en los APCDs de hornos de cemento.

Los hornos modernos con precalcinador modernos emiten ligeramente menos PCDD/PCDF que los hornos de cemento de vía húmeda. Esto se puede atribuir a dos diferencias principales entre los dos tipos de horno: la menor temperatura inherente de la zona del APCD de los hornos de vía seca modernos y la ausencia de un molino de materias primas en los hornos de vía húmeda. El modo de operación dominante, que representan las bajas emisiones de los hornos con precalcinador, es conducir el gas de salida caliente desde el horno y el precalcinador a través del molino de materias primas antes de que entren en el APCD y en la chimenea (llamado modo combinado). Este modo de operación reduce la temperatura del gas de salida y parece que absorbe PCDD/PCDF. En los periodos de paro del molino, el gas de salida se enfría con agua, como en los hornos de vía húmeda. Sin embargo, parece que la adsorción es menos efectiva en dicho modo de operación, lo que da lugar a emisiones incrementadas, según los autores. Dicho modo de operación se parece al de los hornos de proceso de vía húmeda equipados con enfriadores y puede explicar, al menos parcialmente, las aparentemente mayores emisiones de estos hornos; la adsorción sobre partículas en el molino de materias primas es más efectiva que en los enfriadores de agua. Antes, cuando los hornos de vía húmeda conducían el gas de salida directamente desde el horno al APCD sin enfriarlo, la temperatura podría estar entre 200 y 400°C en el APCD, que lo convertían en un lugar ideal para la síntesis "de novo".

En un estudio de Estados Unidos se ha evidenciado que los PCDD/PCDFs que se producen naturalmente en las materias primas pueden ser emitidos desde el sistema, probablemente mediante volatilización. Este estudio ha identificado y cuantificado dos fuentes de introducción de materiales que contienen PCDD/PCDFs: la materia prima introducida en

el horno y el CKD (Karstensen, 2006a). La materia prima introducida en el horno puede contener potencialmente dos fuentes de PCDD/PCDFs, los PCDD/PCDFs presentes naturalmente y los PCDD/PCDFs absorbidos del molino (cuando los CKD son reintroducidos en el proceso junto con harina natural). Por consiguiente, es verosímil que haya una región dentro del precalcinador y del molino de materias primas donde los PCDD/PCDFs, de cualquier origen, estén circulando entre fases adsorbidas gaseosas y fases de partículas adsorbidas. Una vez que son adsorbidos sobre partículas en partes del enfriador, el flujo de material se desplaza hacia abajo a temperaturas superiores donde, de nuevo, se volatilizarán y se reintroducirán en el gas caliente de salida del horno.

Una circulación de PCDD/PCDFs puede interactuar y puede incluso ser controlada por, la circulación conocida de cloruros y sulfatos alcalinos en las partes superiores de la zona del horno y en las partes inferiores del precalcinador. Dicha circulación puede presentar un efecto de inhibición debido a reacciones de equilibrio entre el cloro y el azufre; este último está presente tanto en el carbón como en la materia prima y los materiales alcalinos son abundantes. Sabemos por otros estudios que el azufre y la presencia de materiales alcalinos hacen decrecer las emisiones de PCDD/PCDFs (Schreiber y otros, 1995) y que se puede prever una correlación inversa entre la concentración de  $SO_2$  y la concentración de PCDD/PCDF en el gas de la combustión.

Por consiguiente, la formación y liberación neta de PCDD/PCDFs en la producción de cemento pueden ser debidas a una combinación compleja de reacciones simultáneas de formación y descomposición:

- Destrucción de PCDD/PCDFs en la región del horno.
- Formación de PICs y materiales orgánicos clorados en el precalcinador, básicamente de materiales orgánicos de la materia prima.
- Directamente de los PCDD/PCDFs, reacciones de formación de fase gaseosa entre precursores en la parte inferior del precalcinador.
- Formación catalizada en superficie heterogénea de precursores y PCDD/PCDFs en el precalcinador.

- Y proceso de circulación de adsorción-desadsorción de PCDD/PCDFs naturalmente y adsorbidos en el precalcinador y en el molino de materias primas.
- La interacción con reacciones de equilibrio y circulación de cloro, azufre y materiales alcalinos en las partes superiores de la zona del horno y en las partes inferiores del precalcinador puede conducir a la inhibición.
- Síntesis "de novo" y formación de PCDD/PCDFs en el APCD y en la zona del post-precalcinador.

La comprensión pormenorizada de cómo se forman los PCDD/PCDFs en la producción de cemento todavía no es total, pero parece que lo más importante es una combinación de reacciones catalizadas en superficies heterogéneas y una síntesis "de novo" en las zonas del precalcinador y del post-precalcinador. Sería necesario un estudio integral del equilibrio de masas para confirmar esta hipótesis.

#### 4.12. Control de emisiones de PCDD/PCDFs

En los nuevos hornos de cemento y en los que se han modernizado, la MTD para la producción de clínker es el horno de proceso de vía seca con precalcificación de etapas múltiples. Un proceso en horno homogéneo y estable es beneficioso para todas las emisiones así como para el uso de la energía (UNEP, 2007). El control de PCDD/PCDF en la producción de cemento es un esfuerzo simultáneo para reducir la concentración de precursores/materiales orgánicos, preferiblemente encontrando una combinación óptima entre el índice de producción, la temperatura del gas y el nivel de oxígeno en el extremo de introducción de las materias primas en el horno y la reducción de la temperatura en el APCD. La introducción de materias primas alternativas como parte de una mezcla de las mismas se debe evitar si incluye concentraciones altas de material orgánico y no se debe introducir combustible alternativo alguno durante el arranque y la parada. La medida más importante para evitar la formación de PCDD/PCDF en hornos de vía húmeda parece ser el enfriamiento rápido de los gases de salida del horno hasta una temperatura inferior a 200°C. Los hornos modernos con precalcinador y precalcinador tienen esta característica ya inherente en el diseño del proceso y tienen temperaturas en el APCD inferiores a 150°C. Las prácticas

operativas, tales como la minimización de la acumulación de materia en partículas sobre superficies pueden ayudar a mantener bajas emisiones de PCDD/PCDFs.

## 5. Inventarios de emisiones y contribución a su liberación en la industria del cemento

Los inventarios de emisiones y las estimaciones existentes en la industria del cemento se basan normalmente en dos tipos de información que proporcionan resultados considerablemente diferentes: bibliografía y mediciones reales.

Los inventarios antiguos asignaban normalmente factores altos de emisión basados en datos bibliográficos, especialmente en hornos que quemaban residuos peligrosos. Brzuzy y Hites (1996) estimaron que la emisión anual total mundial de PCDD/PCDF al aire era de  $3.000 \pm 600$  kg. A la industria cementera que valoriza y a la que no valoriza residuos peligrosos se le asignaron factores de emisión de hasta  $4.160 \mu\text{g}/\text{t}$  de cemento y  $320 \mu\text{g}/\text{t}$  de cemento, respectivamente. La UNEP asignó en 1999 factores de emisión de  $2.600 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  y  $200 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  para residuos peligrosos y no peligrosos, respectivamente (1999). Se pueden encontrar otros ejemplos de Italia (Caserini y Monguzzi, 2002), Rusia (Kucherenko y otros, 2001a,b) y Taiwan (Chen, 2004). Estos factores de emisión conducen a estimaciones de contribución de entre un 5% hasta, en un escenario de caso más desfavorable, un 59% de las emisiones totales (Brzuzy y Monguzzi, 2002).

Los inventarios más recientes ya no diferencian si el horno utiliza residuos peligrosos o no. El Instrumental Estandarizado de la UNEP para la Identificación y Cuantificación de emisiones de Dioxinas y Furanos (UNEP, 2005) ha sugerido tres clases de factores de emisión por defecto en la producción de cemento, que diferencian solamente entre tipo de horno y la temperatura en el APCD. Se asignó un factor de emisión de  $5 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  a hornos de eje vertical con temperatura en el APCD superior a  $300^\circ\text{C}$ ,  $0,6 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  a hornos de proceso de vía húmeda con temperatura en el APCD comprendida entre  $200$  y  $300^\circ\text{C}$ , y  $0,05 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  a todos los hornos de proceso de vía seca y húmeda en los que la temperatura en el colector de polvo se mantiene por debajo de  $200^\circ\text{C}$ . El inventario

europeo de PCDD/PCDF se basó en un factor de emisión plano de  $0,15 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  de cemento, sin diferenciar entre tecnologías de horno ni temperatura en el APCD (QuaB y otros, 2004).

Los inventarios más recientes se basan normalmente en mediciones reales, que dan como resultado factores de emisión y estimaciones de la contribución a las emisiones significativamente inferiores, que constituyen aproximadamente el 0,5% o menos de las emisiones totales. Fabrellas y otros (2002\*); utilizaron el factor  $0,014464 \mu\text{g I-TEQ}/\text{t}$  de cemento en el inventario español;  $0,2 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  en los nuevos estados independientes y en los países bálticos (Kakareka, 2002; Kakareka y Kukharchyk, 2002); se utilizó  $0,025-1,2 \mu\text{g I-TEQ}/\text{t}$  de cemento en el Reino Unido, que cubría también hornos de vía húmeda que utilizan una mezcla de combustible fósil y residuos (Eduljee y Dyke, 1996; Eduljee, 1998; Alcock y otros, 1999). En ausencia de mediciones reales, el Departamento de Protección del Medio Ambiente de Hong Kong (2000) estableció para sus plantas de cemento una concentración de gases de salida de  $0,1 \text{ ng I-TEQ}/\text{m}^3$ , un caudal de  $7.000 \text{ m}^3/\text{min}$  y un tiempo de operación de 7.680 horas al año, lo que conduce a una contribución estimada de 0,96–1,39% de las emisiones totales.

Las investigaciones más recientes y más amplias ilustran la diferencia entre los datos bibliográficos y las mediciones reales. Cientos de mediciones recientes en hornos europeos datan la concentración media de PCDD/PCDF en el gas de combustión en aproximadamente  $0,02 \text{ ng TEQ}/\text{m}^3$ . Asumiendo un volumen medio de gases de exhaustación de  $2.300 \text{ Nm}^3/\text{t}$  de clínker (IPPC, 2001) y una relación clínker/cemento de 0,8 se obtiene un factor de emisión de  $0,037 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  de cemento. Las mediciones en todo el mundo realizadas por Holcim pusieron de manifiesto unos factores de emisión medios de  $0,104 \mu\text{g TEQ}$ ,  $0,073 \mu\text{g TEQ}$  y  $0,058 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$  de clínker, que representan producciones de este material de 35,1, 46,7 y 57,6 millones de toneladas, respectivamente (Lang, 2004). En 2001, la compañía cementera Taiheiyo midió un factor de emisión de  $0,03 \mu\text{g TEQ}/\text{t}$ , que representa 23,6 millones de toneladas de cemento (Izumi, 2004).

\* Los valores obtenidos en el sector cementero español, habiéndose muestreado un 69,5% de los hornos durante las campañas realizadas entre los años 2000 al 2003, fueron: valor medio de emisiones  $0,0113 \text{ ngr}/\text{Nm}^3$  lo que puede equivaler a un factor medio de emisiones  $0,029 \text{ ngr}/\text{t cem}$ .



## 6. Discusión

Algunos de los artículos consultados en este estudio tienen vacíos en la información, lo que no sólo hace difícil evaluar la exactitud y precisión de los datos sino también establecer las relaciones y la influencia de las condiciones del proceso. La mayor parte de los informes no especifican la composición de los combustibles, los residuos y las materias primas, ni las condiciones del proceso, lo que impide una evaluación sistemática y detallada de los principales parámetros influyentes. Con frecuencia no contienen información alguna sobre el sistema usado para determinar factores de equivalencia tóxica (TEF) ni sobre el uso de dichos factores, ni si finalmente los datos mencionados han sido corregidos a condiciones y concentración de oxígeno normales. Generalmente merecen más confianza las mediciones reales en las plantas que los datos bibliográficos procedentes de evaluaciones usando solamente factores de emisión ya que las mediciones reales en las fábricas representan condiciones locales. Sin embargo, no siempre ha sido posible verificar la calidad e integridad de los datos recibidos ya que algunas compañías cementeras han presentado informes de laboratorio completos y otras solamente cifras sueltas (Karstensen, 2006a).

Con frecuencia la información sobre la metodología del muestreo, recuperaciones y límites de detección ha sido omitida o está presentada inadecuadamente. Antes de la aparición del primer estándar europeo en 1996 (EN 1948, 1996) se utilizaban diferentes metodologías de muestreo, extracción, limpieza, identificación y cuantificación. Es lógico prever que los datos publicados antes de mediados de los noventa sean menos fiables que los datos recientes debido a la ausencia de procedimientos estándar y de tecnologías de análisis avanzadas, especialmente espectrometría de masas y cromatografía de gases de alta resolución. Dado que no existe información de referencia sobre PCDD/PCDFs en gases de exhaustación, no es posible determinar la precisión del método de muestreo, pudiéndose evaluar únicamente la variabilidad externa e interna. Se estima que la incertidumbre del procedimiento terminado es del 30-35% y que la variabilidad externa es  $\pm 0,05$  ng I-TEQ/m<sup>3</sup> con una concentración media de 0,035 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (véase EN, 1948 -3 febrero 2004). Teniendo en cuenta los factores equivalentes tóxicos de los congéneres individuales, los límites generales de detección

varían entre 0,001 y 0,004 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> lo que implica que se debe considerar que las concentraciones inferiores a 0,001 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> están fuera del límite de detección, sin embargo frecuentemente los informes contienen cifras inferiores a dichos límites (Medio Ambiente Canadá, 1999). Asimismo, hay que prever que se presenten interferencias de los compuestos que tienen propiedades físicas y químicas similares a las de los PCDD/PCDFs. Todos estos factores sugieren que, para informar de factores de emisión de todo el sector industrial, se debe tener precaución en el uso de resultados incompletos o de resultados de estudios antiguos.

Esto se evidencia cuando los factores de emisión antiguos citados en este artículo varían desde un enorme 4,160 µg TEQ/t de cemento (Brzuzy y Hites, 1996) hasta un pequeño 0,0003 µg TEQ/t que representan las mediciones actuales realizadas en un horno de cemento de Tailandia que coprocesa residuos peligrosos (UNEP/IOMC, 2001) con una diferencia de casi 14 millones de veces entre ambos factores. Asumiendo un volumen de gases de exhaustación promedio de 2.300 Nm<sup>3</sup>/t de clínker, un factor de emisión de 4.160 µg TEQ/t de cemento sería equivalente a una concentración de gas de salida de >1.800 ng TEQ/m<sup>3</sup>; la concentración más elevada encontrada en la bibliografía es de 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Chadbourne, 1997).

La Red para la Eliminación de POPs Internacional afirma que las emisiones de PCDD/PCDFs en 2004 de un horno de proceso de vía seca largo en el Reino Unido alcanzó los 136 ng TEQ/m<sup>3</sup> y un promedio de 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> más que las emisiones totales del año con más de 40 g TEQ. El horno, en la actualidad parado, estuvo operando con temperaturas en el precipitador electrostático relativamente altas y usó material con un gran contenido orgánico junto con cenizas de combustible pulverulentas residuales. Esta información no se ha podido confirmar en la bibliografía científica pero se menciona en UNEP (2007).

La estimación de la contribución hecha por Brzuzy y Hites (1996) ponía de manifiesto que la industria del cemento aportaba supuestamente 1.420 kg de PCDD/PCDF/año, ó el 59% de las emisiones totales mundiales como escenario del peor caso. Este cálculo se puede repetir usando datos recientes, por



ejemplo el Toolkit de UNEP (UNEP, 2005). Asumiendo una producción de cemento mundial de aproximadamente 2 billones de toneladas y usando el factor de emisión más alto del Toolkit como el escenario del peor caso, 5  $\mu\text{g TEQ/t}$ , implicaría una contribución del sector cementero de 10 kg/año. Una estimación del mejor escenario sería el factor de emisión más bajo del Toolkit, 0,05  $\mu\text{g TEQ/t}$ , equivalente a una contribución de la industria cementera de 100 g/año.

Una estimación de contribución más razonable es asumir que las ocho compañías cementeras presentadas en la Tabla 2, que representan aproximadamente el 20% de la producción total de clínker, son representativas de la industria mundial. Más de 500 mediciones recientes en todo el mundo, que representan todas las tecnologías y las condiciones de la materia prima local así como la materia prima alternativa de la alimentación, muestran una concentración media de gases de combustión de 0,021 ng I-TEQ/ $\text{m}^3$ . Asumiendo una producción de cemento mundial de 2 billones de toneladas/año, ó 1,6 billones de toneladas/año de clínker y un volumen de gases de exhaustación de 2.300  $\text{Nm}^3/\text{ton}$  de clínker, la contribución de la industria del cemento sería 77 g/año. Cuando esta cifra se compara con los 1.420 kg estimados por Brzuzy y Hites (1996) en su escenario de peor caso, se evidencia que los factores de emisión antiguos eran poco fiables.

Al analizar las muestras del CSI en 2005 sorprendió que la concentración de PCDD/PCDF observada en el clínker fuera ligeramente superior a la observada en el cemento (véase la Tabla 4). El cemento se mezcla frecuentemente con CKDs lo que hace prever una concentración de PCDD/PCDF mayor en el cemento que en el clínker debido a las mayores concentraciones en CKD, no a la inversa. Se esperaba que la concentración en el clínker fuera baja; porque nunca antes se había identificado PCDD/PCDF en el clínker (CKD, 1995; Registro Federal, 1995) y debido a la alta temperatura del material dentro del horno (1.450°C). Una posible explicación podría ser que las muestras de clínker se hubieran contaminado a través del aire ambiental en el proceso de enfriamiento. Para este último se usan miles de metros cúbicos de aire ambiental y las investigaciones de ocho países de la UE han mostrado concentraciones de entre 1 y 705 fg TEQ/ $\text{m}^3$  en aire urbano y rural (Fiedler, 2003). Una segunda posible explicación podría ser la contaminación a través de la adsorción de polvo

y residuos de material en el enfriador. Sedimentaciones del aire ambiental han mostrado concentraciones de hasta 464, 517 y 14.800 pg TEQ/ $\text{m}^3$  con aire rural, aire urbano y aire contaminado, respectivamente (Fiedler, 2003). Una tercera posibilidad, que no se puede descartar, por el momento, es la posible contaminación durante la preparación del análisis. El clínker está constituido por esferas duras difíciles de moler y es posible que se contamine durante la preparación de las muestras en el laboratorio.

La comparación de los niveles de concentración de materiales sólidos usados en la producción de cemento (Tabla 4) con los de otros materiales conocidos puede ofrecer una perspectiva (Jones y Sewart, 1997; Sinkkonen y Paasivirta, 1998; Rappe y otros, 1999, 2000; Santillo y otros, 2001). La EPA de Estados Unidos ha estimado que los valores medios de PCDD/PCDF en el entorno del suelo urbano y rural son de 13,4 y 4,1 ng I-TEQ/kg, respectivamente (Fiedler, 2003). Los sedimentos no contaminados en la UE están normalmente entre unos pocos ng de PCDD/PCDF TEQ/kg hasta 50 ng TEQ/kg de materia seca. Los núcleos de los sedimentos de once lagos/depositos situados en varias localizaciones geográficas por todo Estados Unidos mostraron que los sedimentos depositados y las concentraciones más recientes estaban entre 0,11 ng TEQ/kg y 15,6 ng TEQ/kg, sin fuente alguna conocida de PCDD/PCDF cercana (Fiedler, 2003).

## 7. Conclusión

En este estudio han sido evaluadas más de 2.000 mediciones de PCDD/PCDF en hornos de cemento, que representan la mayor parte de las tecnologías de producción y de escenarios de alimentación de los residuos. Los resultados indican generalmente que la mayoría de los hornos de cemento pueden cumplir hoy con un nivel de emisiones de 0,1 ng I-TEQ/ $\text{m}^3$  y que el uso correcto y responsable de materiales orgánicos peligrosos y otros residuos para sustituir partes del combustible fósil no es un factor importante en la formación PCDD/PCDFs. Muchos de los factores de emisión y estimaciones de contribución antiguos muestran una tendencia a exagerar la influencia de los residuos peligrosos sobre la emisión de PCDD/PCDFs.

Los hornos modernos con precalcinador parecen tener generalmente emisiones menores que los hornos de cemento más antiguos largos de proceso de vía seca y húmeda y sin precalcinador, pero los principales parámetros que parecen influir en la formación de PCDD/PCDFs parecen ser la existencia de materiales orgánicos/precursores en la materia prima y la temperatura del dispositivo de control de la contaminación del aire. Por consiguiente se debe evitar la introducción de materiales que contengan concentraciones elevadas de materia orgánica como parte de la mezcla de materias primas y se deben enfriar rápidamente los gases de salida en hornos de cemento largos de vía seca y húmeda. Aún no se comprende de manera pormenorizada la formación de PCDD/PCDFs en la producción de cemento, pero parece que lo más probable es una combinación de reacciones catalizadas en superficie heterogéneas y la síntesis "de novo" en las zonas del precalcinador y del post-precalcinador.

Se podrían identificar y cuantificar PCDD/PCDFs en todas las materias primas, productos y residuos usados y producidos en la industria, aunque las concentraciones fueran generalmente bajas, en la misma magnitud que en los materiales, suelo y sedimentos corrompidos normalmente de la tierra.

## Reconocimientos

Este proyecto fue financiado por el Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible (WBCSD) y por la Fundación para el Desarrollo Científico e Industrial (SINTEF).



Abad, E., Martinez, K., Caixach, J., Rivera, J., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4734–4738.

Ahling, B., 1979. Destruction of chlorinated hydrocarbons in a cement kiln. *Environ. Sci. Technol.* 13, 1377.

Alcock, R.E., Gemmill, R., Jones, K.C., 1999. Improvements to the UK PCDD/PCDF and PCB atmospheric emission

inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere* 38 (4), 759.

Altwicker, E.R., Milligan, M.S., Marklund, S., Rappe, C., 1994. De novo reactions to form PCDD/F and the role of chlorobenzenes. *Organo-halogen Compd.* 20, 377–380.

Balbo, M., Francois, A., de Ladebat, H., Mosnier, F., 1998. Cement kiln incineration – a viable waste management solution. *International Directory of Solid Waste Management. The ISWA Yearbook 1997.* ISBN 1-873936-73-5.

Basel Convention, 2007. General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs). <<http://www.basel.int/techmatters/techguid/frsetmain.php?topicId=0>>.

Benestad, C., 1989. Incineration of hazardous waste in cement kilns. *Waste Manage. Res.* 7, 351.

Bragg, L.J., Finkelmann, R.B., Tewalt, S.J., 1991. Distribution of chlorine in United States coal. In: Stringer, J., Banerjee, D.D. (Eds.), *Chlorine in Coal.* Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Branscome, M., Westbrook, W., Mournighan, R., Bolstad, J., Chehaske, J., 1985. Summary of testing at cement kilns co-firing hazardous waste. In: *Incineration and Treatment of Hazardous Waste: Proceedings of the Eleventh Annual Research Symposium*, EPA 600/9-85-028, p. 199.

Bruce, K.R., Beach, L.O., Gullett, B.K., 1991. Copper-based organic catalysis in formation of PCDD/PCDF in municipal and hazardous waste incineration. In: *Presented at the 1991 Incineration Conference*, May. Knoxville, TN.

Brzuzy, L.P., Hites, R.A., 1996. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 30 (6), 1797–1804.

Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H., Segers, P., 2001. PCDD/PCDF from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* 42, 729–735.

Burton, D.J., 1989. Cement kiln test burns for hazardous waste incineration permits. In: Second International Symposium, Pacific Basin Consortium for Hazardous Waste Research, April. Singapore.

Capmas, A., 2003. The French cement industry experience in the use of waste fuels. In: Fifth Colloquium of Managers and Technicians of Cement Plants, February, Sevilla.

Caserini, S., Monguzzi, A.M., 2002. PCDD/PCDFs emissions inventory in the Lombardy Region: results and uncertainties. *Chemosphere* 48, 779.

Cembureau, 2004. Brussels. <<http://www.cembureau.be/>>.

Cement Kiln Recycling Coalition, 2002. CKRC, 1225 I Street N.W., Suite 300, Washington, DC. <<http://www.ckrc.org/>>.

Chadbourne, J.F., 1997. Cement kilns. In: Freeman, H.M. (Ed.), *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. McGraw-Hill, ISBN 0-07-022044-1.

Chadbourne, J.F., Helmstetter, A.J., 1983. Burning hazardous waste in cement kilns. In: 76<sup>th</sup> Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, 19–24 June, Atlanta.

Chen, C.M., 2004. The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan. *Chemosphere* 54, 1413–1420.

CKD, 1995. Regulatory Determination on Cement Kiln Dust; Final Rule. 40 CFR Part 261. *Federal Register*, Vol. 60, No. 25, February 7.

Conesa, J.A., Mateos, F., Gálvez, A., Martín-Gullón, I., Font, R., 2006. Emissions from cement kiln stack feeding alternative fuels. In: *Proceedings of DIOXIN'2006*, 20–25 August, Oslo.

Council Directive, 2000. Council Directive 2000/76/EC on the Incineration of Waste. *Official Journal of the European Communities*, Brussels, Official Journal L332, 28/12/2000.

Dellinger, H.B., Pershing, D.W., Sarofim, A.F., 1993. Evaluation of the Origin, Emissions and Control of Organic and Metal Compounds from Cement Kilns Co-Fired with

Hazardous Wastes. A Report of the Scientific Advisory Board on Cement Kiln Recycling, June 8.

Dempsey, C.R., Oppelt, E.T., 1993. Incineration of hazardous waste: a critical review update. *Air Waste* 43, 25–73.

Dickson, L.C., Karasek, F.W., 1987. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF produced on municipal fly ash from reactions of chlorinated phenols. *J. Chromatogr.* 389, 127.

Dickson, L.C., Lenoir, D., Hutzinger, O., 1992. Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1822.

Duda, W.H., 1985. *Cement Data Book*. Bauverlag GmbH, Berlin.

Dudzinska, M.R., Kozak, Z., Pawlowski, L., 1988. An attempt to estimate the PCDF/PCDD emissions from waste incinerated in cement kilns. *Environ. Sci. Res.* 55, 173.

Dyke, P.H., Wenborn, M.J., Coleman, P.J., Woodfield, M.J., Rose, C.L., 1997. A Review of PCDD/PCDF Releases to Land and Water in the UK. Environment Agency, R&D Publication 3, Environment Agency, UK.

Eduljee, G.H., 1998. PCDD/PCDF formation and control in cement kilns. In: *Fourth International Conference on High Temperature Filtration*. Austria, 1998.

Eduljee, G.H., Cains, P., 1996. Control of PCDD and PCDF emissions from waste combustors. *Issues Environ. Sci. Technol.* 6, 155–179.

Eduljee, G.H., Dyke, P., 1996. An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK. *Sci. Total Environ.* 177, 303.

EN 1948, 1996. Stationary source emissions – determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 1: sampling and Part 2: extraction and clean-up and Part 3: identification and quantification. <<http://www.vdi.de/>>.

Environment Agency, 2001. Integrated Pollution Prevention and Control – Guidance for the Cement and Lime sector. Environment Agency, SEPA and Environment and Heritage Service, Bristol, UK, April 2001.

Environment Australia, 2002. Sources of PCDD/PCDF and Furans in Australia – Air emissions – Revised edition. Environment Australia, Chemicals and environment branch, GPO Box 787, Canberra ACT 2601, Australia, May.

Environment Canada, 1999. Level of Quantification Determination: PCDD/PCDF and Hexachlorobenzene. Analysis and Air Quality Division, Environmental Technology Centre, November.

Environmental Protection Department Hong Kong, 2000. An Assessment of PCDD/PCDF Emissions in Hong Kong. Reference C1998, March.

EPA, 1994. Combustion Emissions Technical Resource Document. EPA530-R-94-014, May.

EPA, 2000. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-PCDD/PCDF (TCDD) and Related Compounds. Part I: Estimating Exposure to PCDD/PCDF-like Compounds. Vol. 2: Sources of PCDD/PCDF-like Compounds in the United States. EPA/600/P-00/001Bb, September.

Evans, D., 2004. Data from RMC. RMC House, Coldharbour Lane, Thorpe Surrey TW20 8TD, United Kingdom.

Everaert, K., Baeyens, J., 2002. The formation and emission of PCDD/PCDF in large scale thermal processes. *Chemosphere* 46, 439–448.

Fabrellas, B., Ruiz, M.L., Abad, E., Rivera, J., Sanz, P., 2002. First evaluation of PCDD/PCDFs releases to the atmosphere from the manufacture of cement in Spain. *Organohalogen Compd.* 56, 139.

Fabrellas, B., Larrazaba, D., Martinez, A., Sanz, P., Ruiz, M.L., Abad, E., Rivera, J., 2004. Global assessment of PCDD/PCDF emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels. *Organohalogen Compd.* 66.

Farag, M., 2003. Emission Testing. Egypt Cement Company, personal communication.

Federal Register, 1995. Regulatory Determination on Cement Kiln Dust – Final Rule. Part IV, 40 CFR Part 261, February 7, pp. 7366–7377.

Federal Register, 1999. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Final Rule. Part II, 40 CFR Part 60, September 30, pp. 52827–53077.

Federal Register, 2000. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – CFR Promulgated Test Methods (TM). Vol. 65, No. 201, October 17.

Federal Register, 2002a. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Interim Standards Rule. Part II, 40 CFR Part 63 et al., February 13, p. 6792

Federal Register, 2002b. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Final Rule. Part II, 40 CFR Parts 63, 266, and 270, February 14, p. 6968.

Fiedler, H., 2003. The Handbook of Environmental Chemistry. In: Persistent Organic Pollutants, vol. 3. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Garg, 1990. Emissions testing of a wet cement kiln at Hannibal Missouri. EPA 530/SW-91-017, US EPA, Washington, DC.

Grandesso, E., Ryan, S., Gullett, B., Touati, A., Tabor, D., 2006. Effect of soot, temperature, and residence time on PCDD/F formation. In: DIOXIN'2006. Oslo, 20–25 August 2006.

Griffin, R.D., 1986. A new theory of PCDD/PCDF formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere* 15, 1987.

Gullett, B.K., Lemieux, P.M., 1994. Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion. *Environ. Sci. Technol.* 28, 107.

Gullett, B.K., Raghunathan, K., 1997. Observations on the effect of process parameters on PCDD/PCDF and furan yield in municipal waste and coal systems. *Chemosphere* 34, 1027.

Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., 1990. Formation of chlorinated organics during solid waste combustion. *Waste Manage. Res.* 8, 203.

Gullett, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O., Drago, A.M., 1992. Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion. *Chemosphere* 25, 1387.

Gullett, B.K., Sarofim, A.F., Smith, K.A., Procaccini, C., 2000a. The role of chlorine in PCDD/PCDF formation. *Trans Chem.* 78, Part B, January.

Gullett, B.K., Dunn, J.E., Raghunathan, K., 2000b. Effect of coprocessing coal on formation of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF and dibenzofurans during waste combustion. *Environ. Sci. Technol.* 34, 282.

Gullett, B.K., Toutati, A., Lee, C.W., 2000c. Formation of chlorinated PCDD/PCDF and furans in a hazardous-waste-firing industrial boiler. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2069.

Haegermann, B., 2004a. D/F data from HeidelbergCement. HeidelbergCement Technology Center GmbH, Peter-Schuhmacher-Strasse 8, 69181 Leimen, Germany.

Haegermann, B., 2004. Report from Heidelberg Cement. Heidelberg Cement, 69124 Heidelberg, Germany.

Hansen, E., Pershing, D.W., Sarofim, A.F., Heap, M.P., Owens, W.D., 1996. An evaluation of dioxin and furan emissions from a cement kiln co-firing waste. In: *Proceedings of the Air and Waste Management Association Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces.*

Harris, R.E., Lanier, W.S., Springsteen, B.R., 1994. PCDD and PCDF emission characteristics from hazardous waste burning cement kilns. In: *Presented at the 1994 International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, Houston, Texas.*

Herrera, E., 2003. PCDD/PCDF Data from Colombia. <[www.holcim.com/](http://www.holcim.com/)>.

Huang, H., Buekens, A., 1996. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF and dibenzofurans:

proposal of a mechanistic scheme. *Sci. Total Environ.* 193, 121.

HWC MACT Data Base NODA Documents, 2002. <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/combsite/cmb-noda.htm>>.

IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control – European Commission, 2001. Reference document on Best Available Techniques in the Cement and Lime manufacturing industries. <<http://www.jrc.es/pub/english.cgi/>>.

Izumi, Y., 2004. Emission data. Taiheiyo Cement Japan. <[www.taiheiyo-ement.co.jp/](http://www.taiheiyo-ement.co.jp/)>.

Japan Ministry of Environment, 2003. <<http://www.env.go.jp/en/topic/PCDD/PCDF/inventory.pdf>>.

Jensen, A., 2004. Emission testing Chile. Gerente Co-procesamiento, COACTIVA Grupo Polpaico. Santiago, Chile.

Jones, K.C., Sewart, A.P., 1997. Dioxin and furans in sewage sludges: a review of their occurrence and sources in sludge and of their environmental fate, behavior, and significance in sludge-amended agricultural systems. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 27, 1.

Kakareka, S.V., 2002. Sources of persistent organic pollutants emission on the territory of Belarus. *Atmos. Environ.* 36, 1407.

Kakareka, S.V., Kukharchyk, T., 2002. Expert estimates of PCDD/PCDF and PCB emissions for some European countries. Meteorological Synthesizing Centre East, Ul. Arhitektor Vlaslov, 51, Moscow 117393, Russia.

Karasek, F.W., Dickson, L.C., 1987. Model studies of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF formation during municipal refuse incineration. *Science* 237, 754.

Karstensen, K.H., 1994. Burning of hazardous wastes as Co-fuel in a cement kiln – Does it affect the environmental quality of cement? – Leaching from cement based materials. *Studies in Environmental Science* 60, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands. ISBN 0-444-81853-7.



- Karstensen, K.H., 2004. Formation and release of POPs in the cement industry. *Organohalogen Compd.*, 66, ISBN 3-928379-30-5.
- Karstensen, K.H., 2006a. Formation and Release of POPs in the Cement Industry, second ed. Report to the World Business Council for Sustainable Development, 30 January.
- Karstensen, K.H., 2006b. Cement Production in Vertical Shaft Kilns in China – Status and Opportunities for Improvement. Report to the United Nations Industrial Development Organization, 31 January.
- Karstensen, K.H., Kinh, N.K., Thang, L.B., Viet, P.H., Tuan, N.D., Toi, D.T., Hung, N.H., Quan, T.M., Hanh, L.D., Thang, D.H., 2006. Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns. *Environ. Sci. Policy* 9, 577–586.
- Kilgroe, J.D., Nelson, P.L., Schindler, P.J., Lanier, W.S., 1990. Combustion control of organic emissions from municipal waste combustors. *Combust. Sci. Technol.* 74, 223.
- Kreft, W., 1995. Thermal residue disposal in cement works – comparison with other methods of waste treatment. *ZKG Int.* 7, 368–375.
- Krogbeumker, G., 1994. Staying under the limit. *Int. Cement Rev.* (May), 43.
- Kucherenko, A.V., Klyuev, N.A., Yufit, S.S., Cheleptchikov, A.A., Brodskij, E.S., 2001a. Study of dioxin sources in Krasnoyarsk, Russia. *Organohalogen Compd.* 50, 459–463.
- Kucherenko, A.V., Klyuev, N.A., Yufit, S.S., Cheleptchikov, A.A., Brodskij, E.S., 2001b. Industrial emission factors in the city of Krasnoyarsk. *Organohalogen Compd.* 53, 275–278.
- Kuhlmann, K., Schnider, M., Sollenbohmer, F., 1996. PCDD/PCDF- emissions from German cement clinker kilns. *Organohalogen Compd.* 27, 78, ISBN 3-928379-49-6.
- Lamb, C.W., Miller, F.M., Roth, A., Dellinger, B., Sidhu, S., 1994. Detailed determination of organic emissions from a preheater cement kiln co-fired with liquid hazardous wastes. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 11 (1), 201–216.
- Lang, Th., 2004. PCDD/PCDF/Furan data from Holcim. Holcim Group Support Ltd., Corporate Industrial Ecology, Im Schachen, 5113 Holderbank, Switzerland.
- Lanier, W.S., Stevens, F.M., Springsteen, B.R., Seeker, W.R., 1996. PCDD/PCDF Compliance Strategies for the HWC MACT Standards. In: International Conference on Incinerator and Thermal Treatment Technologies, May, Savannah, Georgia.
- Latorre, M., 2004. PCDD/PCDF data. Uniland Cementera, S.A. Llano Estación, s/n E-08730 Santa Margarida i Els Monjos, Spain.
- Lauber, J.D., 1982. Burning chemical wastes as fuels in cement kilns. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 32 (7), 771–776.
- Lauber, J.D., 1987. Disposal and destruction of waste PCB. In: Waid, J.S. (Ed.), *PCBs Environ...* CRC Press, USA.
- Lee, C.C., Huffman, G.L., Mao, Y.L., 2000. Regulatory framework for the thermal treatment of various waste streams. *J. Hazard. Mater.* A76, 13–22.
- Leitao, F.F., 2004. PCDD/PCDF data from Cimpor. <[www.cimpor.pt](http://www.cimpor.pt)>.
- Liske, M.Y., Shubhender, K., Spreng, A.C., Chriber, R.J., 1996. An assessment of polychlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF and furans in raw materials for cement production. *Organohalogen Compd.* 28, 249–254.
- Lustenhauer, J.W.A., Olie, K., Hutzinger, O., 1980. Chlorinated dibenzo-p-PCDD/PCDF and related compounds in incinerator effluents. *Chemosphere* 9, 501.
- Mac Donald, L.P., Skinner, D.J., Hopton, F.J., Thomas, G.H., 1977. Burning waste chlorinated hydrocarbons in a cement kiln. Environment Canada, Report EPS 4/WP/77-2.
- Oss, H.G., Padovani, A.C., 2003. Cement manufacture and the environment. *J. Ind. Ecol.* 7 (1), 93–125.



Quaß, U., Fermann, M., Bröker, G., 2004. The European PCDD/PCDF air emission inventory project – final results. *Chemosphere* 54, 1319–1327.

Quiroga, 2004. PCDD/PCDF data from CEMEX. Technology Development Centre, Römerstrasse 13, 2555 Brügg, Biel, Switzerland.

Raghunathan, K., Gullett, B.K., 1996. Role of sulphur in reducing PCDD and PCDF formation. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1827.

Rappe, C., Bergek, S., Andersson, R., Cooper, K., Fiedler, H., Bopp, R., Howell, F., Bonner, M., 1999. PCDDs in naturally-formed lake sediment cores from Southern Mississippi, USA. *Organohalogen Compd.* 43, 111–116.

Rappe, C., Andersson, R., Cooper, K., Bopp, R., Fiedler, H., Howell, F., Bonner, M., 2000. PCDDs in naturally-formed and man-made lake sediment cores from Southern Mississippi. *Organohalogen Compd.* 46, 19–22.

Reiterer, H., 2004. PCDD/PCDF data from Lafarge. Lafarge Centre Technique Europe Centrale GMBH, Gumpendorfer Strasse 19, Postfach 264, A-1060 Wien, Austria.

Richter, S., Steinhauser, K.G., 2003. BAT and BEP as instruments for reducing emissions of unintentionally produced POPs and development of guidelines under the Stockholm convention. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (4), 265.

Riney, S.M., Yonley, C., 1994. Cement kiln dust management regulatory and technical update. Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces. In: Proceedings of the A&WMA International Specialty Conference, Kansas City, April 22–22.

Roy, D.M., 1985. Instructional modules in cement science. *J. Mater. Educ.*, Pennsylvania State University.

Saiz-Jimenez, C., 1994. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1773.

Santillo, D., Fernandes, A., Stringer, R., Johnston, P., Rose, M., White, S., 2001. Concentrations of PCDDs, PCDFs and PCBs in samples of butter from 24 countries. *Organohalogen Compd.* 51, 275–278.

Schimpf, W.A., 2005. Emission Testing Philippines. GTZ, Tulpenfeld 2, 53113 Bonn/Deutschland.

Schreiber, R.J., 1993. 2,3,7,8-TCDD equivalent emissions from long wet or long dry cement kilns burning hazardous waste in the US during test burns. *Organohalogen Compd.* 11, 229–232.

Schreiber, R.J., Strubberg, K., 1994. Hydrocarbon emissions from cement kilns burning hazardous waste. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 11 (1), 157–167.

Schreiber, R., Evers, Jeffrey J., Winders, W.H., 1995. PCDD/PCDF emissions and cement kiln operations. Proceedings of the Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces Conference. AWMA, Pittsburgh, PA.

Schulten, H.R., 1995. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 32, 111.

Shaub, W.M., Tsang, W., 1983. PCDD/PCDF formation in incinerators. *Environ. Sci. Technol.* 17, 21.

Siam Cement, 2004. Data on PCDD/PCDF. Siam Cement Company in Thailand. <[www.siamcement.com/](http://www.siamcement.com/)>.

Sidhu, S., Dellinger, B., 1995. Proceedings of the International Speciality Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces. A&WMA, Kansas City, March, p. 199.

Sidhu, S., Maqsood, L., Dellinger, B., Mascolo, G., 1994. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-PCDD/PCDF from 2,4,6-trichloro and 2,4,6-tribromophenols. In: Presented at the 25<sup>th</sup> Combustion Symposium, the Colloquium on Incineration and Wastes.

Sidhu, S., Kasti, N., Edwards, P., Dellinger, B., 2001. Hazardous air pollutants formation from reactions of raw meal organics in cement kilns. *Chemosphere* 42, 499–506.

Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 1998. Estimation of degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modelling. *Organohalogen Compd.* 36, 509.

Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., Vogg, H., 1989a. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 18, 1219.

Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., 1989b. Carbonaceous particles in fly ash – a source for the de-novo-synthesis of organochloro-compounds. *Chemosphere* 19, 283.

Stieglitz, L., Bautz, H., Roth, W., Swick, G., 1995. Investigation of precursor reactions in the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Organohalogen Compd.* 23, 319.

Stobiecki, S., Fuszara, E., Baron, L., Silowiecki, A., Stobiecki, T., 2003. Disposal of Obsolete Pesticides as an alternative fuel in cement kiln. In: *Seventh International HCH and Pesticides Forum*, Kiev, 5–7 June.

Suderman, R.W., Nisbet, M.A., 1992. Waste derived fuel as a supplementary energy source at the Woodstock Cement Plant. *Environment Canada*, Report EPS 3/UP/6.

Trenholm, A.R., Hlustick, D., 1990. Organic emissions from a cement kiln burning hazardous waste. In: *Proceedings of the Air and Waste Management Association Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces*. Kansas City, April 1990.

UNEP, 1999. PCDD/PCDF and Furan Inventories – National and Regional Emissions of PCDD/PCDF. UNEP Chemicals, International Environment House, 11–13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland.

UNEP/IOMC, 2001. Thailand – PCDD/PCDF sampling and analysis program. UNEP Chemicals, International Environment House, 11–13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2001. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environmental Programme. <<http://www.chem.unep.ch/sc/default.htm>>.

UNEP, 2005. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of PCDD/PCDF and Furan Releases. UNEP Chemicals, International Environment House, 11–13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland.

UNEP, 2007. Stockholm Convention Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices.

Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <[http://www.pops.int/documents/guidance/batbep/batbepguide\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/guidance/batbep/batbepguide_en.pdf)> and <<http://www.pops.int/>>.

Van Loo, W., 2004. European PCDD/PCDF data from the cement industry. CEMBUREAU – The European Cement Association, 55, rue d'Arlon – B-1040 Brussels. <<http://www.cembureau.be>>.

VDZ, 2002. Verein Deutscher Zementwerke e.V. – Environmental Data of the German Cement Industry 2001. VDZ, P.O. Box 30 10 63, D-40410 Düsseldorf, Germany.

Viken, W., Waage, P., 1983. Treatment of hazardous waste in cement kilns within a decentralised scheme: the Norwegian experience. *UNEP, Industry and Environment*, 4.

Waltisberg, J., 2001. Influence of the use of alternative fuels on the PCDD/PCDF emission of dry cement kilns. In: *Presentation to the International Conference on Dioxins and Waste*, 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> February 2001, Club Español de los Residuos.

WBCSD, 2002. World Business Council for Sustainable Development – Climate change. <<http://www.wbcsd.org/>>.

WBCSD, 2005. World Business Council for Sustainable Development – Cement Sustainability Initiative. <[www.wbcsdcement.org](http://www.wbcsdcement.org)>.

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L.O., 2001. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annu. Rev. Energy Environ.* 26, 302–329.