

COMPUȘI AI MATERIALULUI ARGILOS CU IMPACT RIDICAT ÎN NIVELUL EMISIILOR DE SO₂ ȘI VOC LA COȘUL CUPTORULUI DE CLINCHER CLAYISH MATERIAL COMPONENTS WITH SENSITIVE IMPACT ON THE LEVEL OF SO₂ AND VOC EMISSIONS AT THE CLINKER KILN STACK

DANIELA LOREDANA BELEȘ^{1*}, VLAD CODREA²

¹ SC HOLCIM ROMANIA SA, strada Calea Floreasca 169A, RO 014459, Bucuresti, România

² Universitatea BABES-BOLYAI Cluj, Str. M.Kogalniceanu 1, RO 400084, Cluj-Napoca, România

Emisiile de SO₂ și VOC au fost printre primii poluanți care au cauzat experiențe provocatoare pentru industria cimentului. Metodele de reducere a acestora sunt specifice pentru fiecare instalație în parte și vizează gestiunea materiei prime, a combustibililor sau echipamentelor și proceselor suplimentare în fluxul tehnologic. Pentru generarea emisiilor de SO₂ și VOC sunt relevanți însă doar compușii de sulf piritic și respectiv kerogenul. Lucrarea de față descrie impactul schimbării sursei componentei argiloase utilizată într-un proces de producție a clincherului. Noul tip de argilă cu conținuturi reduse de pirită și TOC comparativ cu vechea sursă a determinat o reducere semnificativă a emisiilor SO₂ și VOC de la coșul cuptorului.

SO₂ and VOC emissions belong to the first air pollutants which caused challenging experiences for cement industry. The reduction methods are particular for each cement plant, and are concerning the management of raw materials, combustibles or supplementary equipments and processes. The main raw material components responsible for SO₂ and VOC emissions are the pyritic sulfur as well as the kerogen. Current paper describes the complete replacement of an organic and pyritic rich clay source with a non-contaminated new one and the corresponding impact on the emission level. Compared with the old clay deposit, the new clay type with very low pyrite and TOC content has determined a strong reduction of SO₂ and VOC emissions.

Keywords: stack emissions, clayish materials, pyritic sulphur, sedimentary organic compounds

1. Introducere

Argilele exploatate ca și materii prime pentru industria cimentului pot conține cantități critice de sulf și compuși organici, elemente care în procesul de producție pot să genereze emisii de SO₂ și VOC cu impact semnificativ asupra mediului. În marea lor majoritate, aceste elemente sunt legate de prezența substanței organice în sedimentul inițial și respectiv de procesele diagenetice de transformare a sedimentelor și respectiv a substanței organice.

Mediile depozitionale și respectiv procesele genetice specifice acestora care au controlat formarea argilelor reprezintă factorii primari de control în concentrarea celor două elemente. Astfel, un mediu lagunar siliciclastic cu o dinamică scăzută, va favoriza concentrarea și conservarea substanței organice și ulterior formarea piritului. Spre deosebire de primul caz, într-un mediu marin deschis cu dinamica activă, substanța organică va fi consumată în procesele de oxidare sau redistribuită bazinal, astfel încât procesul de formare al piritului este inhibat. Aceste două medii depozitionale cu comportament opozit se regăsesc în condițiile de formare a celor două zăcăminte luate în discuție în această lucrare.

Sulfurul poate fi prezent atât în forma anorganică, pirit, greigit, marcasit, sulf nativ sau sulfat, cât și sub formă organică. Proporția dintre piritul anorganic și cel organic depinde de sursa și

1. Introduction

The clays exploited as raw materials for the cement industry can contain critical quantities of sulphur and organic compounds, elements which can generate SO₂ and VOC emissions, with a significant impact on the environment, during the production process. Mostly, these elements are related to the presence of the organic substance in the initial sediment, respectively the transformation diagenetic processes of the sediments and of the organic substance.

The depositional environments, respectively their specific genetic processes, which have controlled the clay formation, are the main control factors in the concentration of these two elements. Thus, a low dynamics siliciclastic-dominated lagoon environment will favorize the concentration and conservation of the organic substance, and then, the formation of the pyrite. Unlike the first case, in an active dynamics open marine environment, the organic substance will be consumed in the oxidation processes or redistributed in the basin, thus inhibiting the formation process of the pyrite. These two depositional environments with an opposite behavior are found in the formation conditions of the two deposits taken into account in this paper.

The sulphur can be found both in inorganic state, pyrite, greigite, marcasite, native sulphur or

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +421911 011 246, e-mail: daniela.beles@holcim.ro.

tipul de kerogen conservat în rocă. Originea sulfului este legată în principal de procesualitatea microbacteriană care poate disponibiliza sulful atât din apa de mare unde este prezent sub formă de sulfat (SO₄²⁻) cât și din substanța organică în timpul procesului de degradare bacteriană a acesteia. În procesul de producție, nivelul emisiilor de sulf din materia primă este controlat de compușii sulfului prezenți în formă redusă, atât din sulfuri cât și din substanțe organice. În consecință, evaluarea conținutului de sulf instabil și respectiv măsurarea potențialului de generare a emisiilor de sulf se realizează prin cuantificarea conținutului de sulf piritic.

Compușii organici sunt reprezentați prin diverse tipuri de kerogen și subordonat bitumen, cu origine marină sau continentală, reprezentând resturi de materie organică acumulată în bazinul de sedimentare. Evaluarea conținutului în materie organică prezentă în rocă și respectiv a potențialului de generare a unor emisii de compuși organici se realizează prin cuantificarea conținutului de carbon organic total (TOC).

2. Geneza piritului și a substanței organice în componenta argiloasă a materiei prime

Sulfurile feroase (FeS) și în special piritul bioautigen (FeS₂) reprezintă o capcană majoră pentru sulful în formă redusă, iar procesul de formare a acestor sulfuri a fost intens studiat (Berner, 1970; Boesen and Postma 1988).

Formarea și creșterea piritului cristalin necesită surse de sulf și fier și respectiv prezența materialului organic. Bacteriile anaerobe specifice descompun materia organică și reduc sulfatul (SO₄²⁻) provenit din apa de mare conținută în porii sedimentelor sau/și substanța organică, la stadiul de hidrogen sulfurat (H₂S).

Fierul ajunge în mediul depozițional fie ca fază ferică detritică, fie ca pelicule sau adsorbit de către mineralele argiloase Berner [1-4]; Rickard [5].

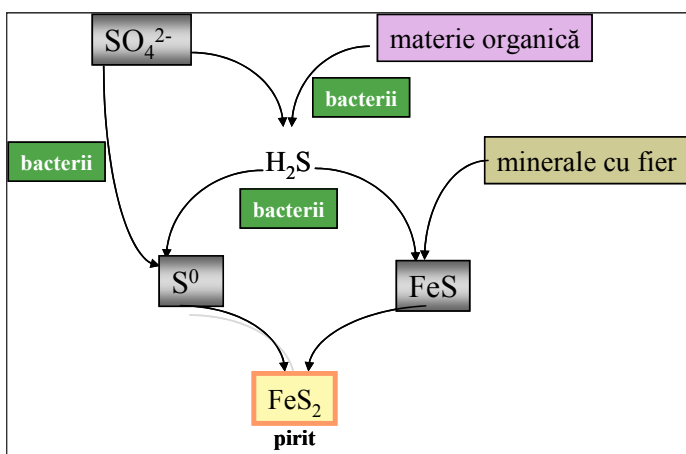


Fig. 1 - Formarea piritului în sedimente / Pyrite formation in sedimentary rocks (Berner, 1972).

sulphate, and in organic form. The share of the inorganic pyrite and the organic one depends on the source and type of kerogen conserved in the rock. The origin of the sulphur is mainly related to the microbial processuality, which can dispose sulphur both in seawater, where it is present as a sulphate (SO₄²⁻) and the organic substance, during its bacterial degradation process. In the production process, the level of sulphur emissions from the raw materials is controlled by the sulphur's compounds present in a reduced form, both from sulphides and organic substances. Thus, the evaluation of the content of unstable sulphur and the measuring of the sulphur emission potential are made by quantifying the pyritic Sulphur content.

The organic compounds are represented by several types of kerogen and bitumen subordinates, with marine or continental origin, representing leftovers of organic matter accumulated in the sedimentation basin. The content evaluation of the organic matter present in the rock, respectively the potential of generating emissions of organic compounds is made by quantifying the total organic Carbon content (TOC).

2. Genesis of the pyrite and organic substance in the clayish component of the raw material

The ferrous sulphides (FeS) and especially the bio-autigen pyrite (FeS₂) represent a major trap for the Sulphur in reduced form, and the formation process of these sulphides has been thoroughly studied (Berner, 1970; Boesen and Postma 1988).

The formation and growing of the crystalline pyrite require sources of Sulphur, Iron and the presence of the organic material. The specific anaerobic bacteria decompose the organic matter and reduce the sulphate (SO₄²⁻) originated from the seawater contained in the pores of the sediments and/or the organic substance, at the state of hydrogen sulfide (H₂S).

The iron reaches the depositional environment either in detritical phase, or as film or absorbed by clayish minerals Berner [1-4]; Rickard [5]. Generally, it is considered that the reactive iron species, such as the ferrihydrite and the hematite are advantaged in the competition with the organic matter for blocking the Sulphur, because the organic matter reacts much slower than the classic iron fragments. The hydrogen sulfide (H₂S) is produced during the sulphate's microbial reduction reaction Postgate [6], follow by a ferrous phase reaction, thus creating metastable ferrous sulphides. These can be transformed in pyrite afterwards Berner [2-4,8]; Rickard, [5], Fitzpatrick et al., [6,8])

În general se consideră că speciile de fier reactive cum sunt ferihidritul și hematitul sunt avantajate în competiție cu materia organică pentru blocarea sulfului, deoarece materia organică reacționează mult mai lent decât fragmentele clastice de fier. Hidrogenul sulfurat (H₂S) este produs în timpul reacției de reducere microbiană a sulfatului Postgate [7] urmată de reacția cu faza ferică, formându-se astfel sulfuri de fier metastabile. Acestea sunt eventual transformate ulterior în pirit Berner [2-4]; Rickard [5], Fitzpatrick et al., [6].

Carbonul organic total (TOC) este definit ca și orice compus care conține atomul de carbon exceptând CO₂ și substanțele asociate cum sunt carbonații, bicarbonații și altele similare. Carbonații se consideră a fi complet oxidați și de aceea nu sunt considerați ca participând la TOC. Considerând această excepție de la definiția TOC, rezultă faptul că TOC reprezintă doar carbonul total oxidabil. Altfel definit, carbonul organic total reprezintă cantitatea de carbon inclusă într-un compus organic.

În mediul sedimentar, TOC derivă din descompunerea materiei organice naturale. Acidul humic, acidul fulvic, aminele și ureea reprezintă tipuri de materii organice naturale. Carbonul organic reprezintă un element conservat în rocile sedimentare al resturilor și activității biotice anterioare, ca urmare a degradării bacteriene și proceselor chimice, modificat ulterior de temperatură, presiune și timp. Etapa ulterioară, denumită maturare termală, este o funcție a istoriei îngropării sedimentelor-rociilor care îl conțin (adâncime) și a proximității surselor de căldură. Maturarea oferă astfel reacțiile chimice necesare pentru formarea gazului, petrolului, bitumenului, pirobitumenului și respectiv al grafitului (carbon pur), elemente pe care le regăsim în timpul investigațiilor geologice. Carbonul organic este cel mai adesea asociat cu argile și marne, însă el este prezent și în multe roci carbonatice.

În consecință, carbonul organic total (TOC) poate fi utilizat în acest context în evaluarea calității și respectiv gradului de contaminare cu substanță organică, în cazul materiilor prime utilizate în industria cimentului.

3. Date comparative asupra genezei și calității celor două zăcăminte de argilă utilizate succesiv ca materii prime

Primul tip de argilă utilizat în procesul de producție și luat în considerare în acest studiu, prezintă un conținut ridicat de sulf piritic și respectiv TOC, elemente care au generat pe toată perioada exploatării emisii foarte ridicate de SO₂ și VOC. Acest material argilos a fost utilizat o lungă perioadă de timp în fabricarea clincherului, începând cu anul 1970 și până în anul 2008.

Zăcămintul este reprezentat de o

The total organic carbon (TOC) is defined as any compound containing the carbon atom, except for the CO₂ and the associated substances, such as carbonates, bicarbonates and other similar ones. The carbonates are considered completely oxidized; this is why they are not considered a part of the TOC. Considering this exception from the definition of TOC, it results that the TOC represents only the totally oxidable carbon. Defined this way, the total organic carbon represents the amount of carbon included in an organic compound.

In the sedimentary environment, TOC derives from the decomposing of natural organic matter. The humic acid, the fulvic acid, the amines and the urea are types of natural organic matter. The organic carbon represents an element conserved in the leftovers' sedimentary rocks and the previous biotic activities, as a consequence of the bacterial degradation and chemical processes, modified afterwards by pressure, temperature and time. The following stage, called thermal maturation, is a history function of the containing rock-sediment burying (depth) and proximity of the heat sources. The maturation thus offers the necessary chemical reactions for creating the gas, the petrol, the bitumen, the pyrobitumen, respectively the graphite (pure carbon), elements that we can find during geological investigations. The organic carbon is mostly associated with clays and marls, but is also present in many carbonatic rocks.

Thus, the total organic carbonate (TOC) can be used in this context for evaluating the quality and the degree of contamination with organic substance, in the case of raw materials in the cement industry.

3. Comparative data on the genesis and quality of the two clay deposits used successively as raw materials

The first type of clay used in the production process and taken into account in this study, presents a high content of pyritic sulphur, respectively TOC, elements which have generated very high SO₂ and VOC emissions throughout the exploitation period. This clayish material has been used in the manufacturing of the clinker for a long time, starting from 1970, until 2008.

The deposit is represented by an alternation of clays, gray clay schists and dark grey clays, sometimes mildly sandy, with thin fine gray sands intercalations of 2-5 m, the whole package being very rich in organic substance. However, this reference level is recognized as a source of the petroleum deposits in the Southern areas of Romania. This materials, dating from the Oligocene are known as „associated disodilic schists and menillites” and were formed in marine-restrictive, lagoon conditions, thus conserving relevant quantities of organic matter. The

alternanță de argile, argile cenușii șistoase, și argile cenușii negricioase, uneori slab nisipoase cu intercalații subțiri de 2-5 m de nisipuri fine cenușii, întregul pachet fiind bogat în substanță organică. De altfel acest nivel reper este recunoscut ca sursă a zăcămintelor de petrol din zona sudică a României. Aceste materiale de vârstă Oligocen sunt cunoscute sub numele de „șisturi disodilice și menilite asociate” și s-au format în condiții marin restrictive, lagunare, în consecință conservând cantități relevante de materie organică. Transformarea diagentică a materiei organice, și în special procesele de degradare microbiană a acesteia au facilitat formarea masivă a piritului sedimentar.

Variațiile de conținut în sulf piritic sunt mari, fiind cuprinse între 0,21% și 2,50%, cu o deviație standard de 0,42, respectiv valoarea medie pe zăcământ fiind de aproximativ 1,75%. În ceea ce privește conținutul de TOC, variabilitatea zăcământului este și mai mare, valorile fiind cuprinse între 1,4% până la 11,6%, cu o deviație standard de 3,2, respectiv o valoare medie de 6,5%.

Urmare a modificărilor legislației de mediu, respectiv a reducerii semnificative a limitelor de emisie pentru SO₂ și VOC, primul tip de material argilos-nisipos, a fost înlocuit progresiv cu un al doilea tip de argilă.

Formațiunile geologice care alcătuiesc noul zăcământ de argilă și nisipuri aparțin Cretacului superior. Lucrările geologice au pus în evidență prezența unei succesiuni complete din Albianul superior până în Turonianul inferior, începând cu gresii și siltite în partea inferioară, urmate de siltite argiloase cenușii.

Tranziția Cenomanian-Turonian este realizată de argile negre șistoase, în timp ce partea inferioară a Turonianului este reprezentată de alternanțe de argile roșii și cenușii. Din punct de vedere genetic, sedimentația siliciclastică a avut loc în condițiile unei pante bazinale, cu un caracter de fliș cu evantaie turbiditice dezvoltate la diferite nivele, și este reprezentată prin serii de siltite, argile, argile siltice cu alternanțe de gresii dezvoltate în nivele subțiri de până la 30 cm. Într-un astfel de mediu cu dinamică ridicată, substanța organică este conservată în cantități reduse, fiind consumată în procese de oxidare și/sau redistribuită bazinal. Variațiile de conținut în sulf piritic sunt reduse, fiind cuprinse între 0,05% și 0,56%, cu o deviație standard de 0,12, respectiv valoarea medie pe zăcământ fiind de aproximativ 0,28%.

În ceea ce privește conținutul de TOC, variabilitatea zăcământului este nesemnificativă, valorile fiind cuprinse între 0,19% până la 0,42%, cu o deviație standard de 0,2, respectiv o valoare medie de 0,3%.

4. Evoluția emisiilor de SO₂ și VOC

Așa cum menționam mai sus, o sursă

diagenetic transformation of organic matter and especially its microbial degradation processes have facilitated the massive formation of sedimentary pyrite.

The content variations of pyritic Sulphur are high, scoring between 0.21% and 2.50%, and with a standard variation of 0.42, respectively the average value per deposit being approximately 1.75%. Regarding the TOC content, the variability of the deposit is even higher, the values scoring between 1.4% and 11.6%, with a standard deviation of 3.2, respectively an average value of 6.5%.

As a consequence of the modification of the environment laws, respectively the significant reduction of the emission limit for SO₂ and VOC, the first type of sandy-clayish material was progressively replaced with another type of clay.

The geologic formations compose a new clay and sand deposit, dating from the superior Cretaceous period. The geological works have revealed the presence of a complete succession from the superior Albian, until the inferior Turonian, starting with sandstones and siltites in the inferior side and followed by grey clay siltites.

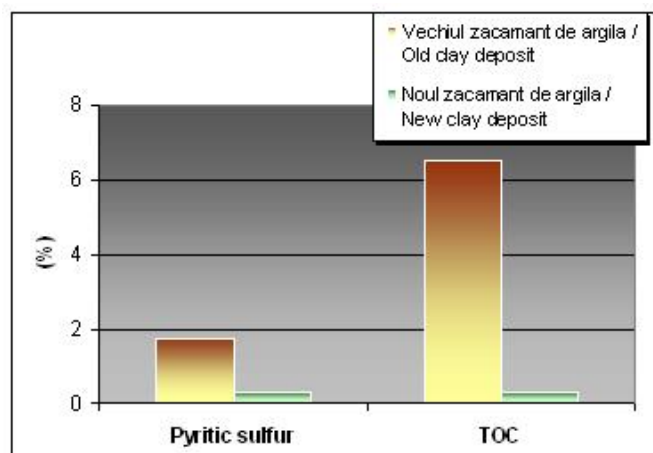


Fig. 2 - Ilustrare comparativă a conținutului de sulf piritic și TOC din cele două zăcaminte studiate / Comparison of pyritic sulphur and TOC content between two studied deposits.

The Cenomanian-Turonian transition is made by black schist clays, while the inferior period of the Turonian is represented by alternances of red and grey clays. From the genetic point of view, the siliciclastic sedimentation took place in the conditions of a basinal slope, with a flysch character, with turbiditic fans developed at various levels, and is represented by series of siltstones, clays, siltstone clays with alternances of sandstones, developed in shallow levels of under 30 cm. In such a high dynamics environment, the organic substances is conserved in low quantities, being consumed in oxidation processes and/or redistributed through basinal processes.

The content variations in in pyritic sulphur are low, scoring between 0.05% and 0.56%, with a standard deviation of approximately 0.28%. Regarding the TOC content, the deposit variability of the deposit is insignificant, the values being

relevanță pentru formarea emisiilor de SO₂ este sulfurul din materia primă care intră în sistemul cuptorului în majoritatea cazurilor sub formă de sulfuri (piritul).

Sulfurile se descompun la temperaturi cuprinse între 400-600°C, formând SO₂. Aproximativ 70% din SO₂ reacționează imediat cu CaCO₃ din făina de alimentare a cuptorului pentru a forma CaSO₃, care în final, la temperaturi mai mari se transformă în CaSO₄. Restul de 30% din SO₂ este absorbit de către fluxul de gaze care merge spre coș, în special în moara de făină și respectiv turnul de răcire. Totuși, o anumită fracție din SO₂ este în final emisă la coș, aceasta depinzând de funcționalitatea sistemului cuptor-moară de făină.

between 0.19% and 0.42%, with a standard deviation of 0.2, respectively an average value of 0.3%.

4. The evolution of the SO₂ and VOC emissions

As mentioned above, a relevant source for the formation of SO₂ emissions is the sulphur from the raw material entering the furnace system, usually as sulphites (pyrite).

The sulphites decompose at temperatures between 400 and 600°C, creating SO₂. Approximately 70% of the SO₂ immediately reacts with the CaCO₃ from the furnace feeding powder, creating CaSO₃, finally transforming into CaSO₄, at high temperatures. The remaining 30% of the

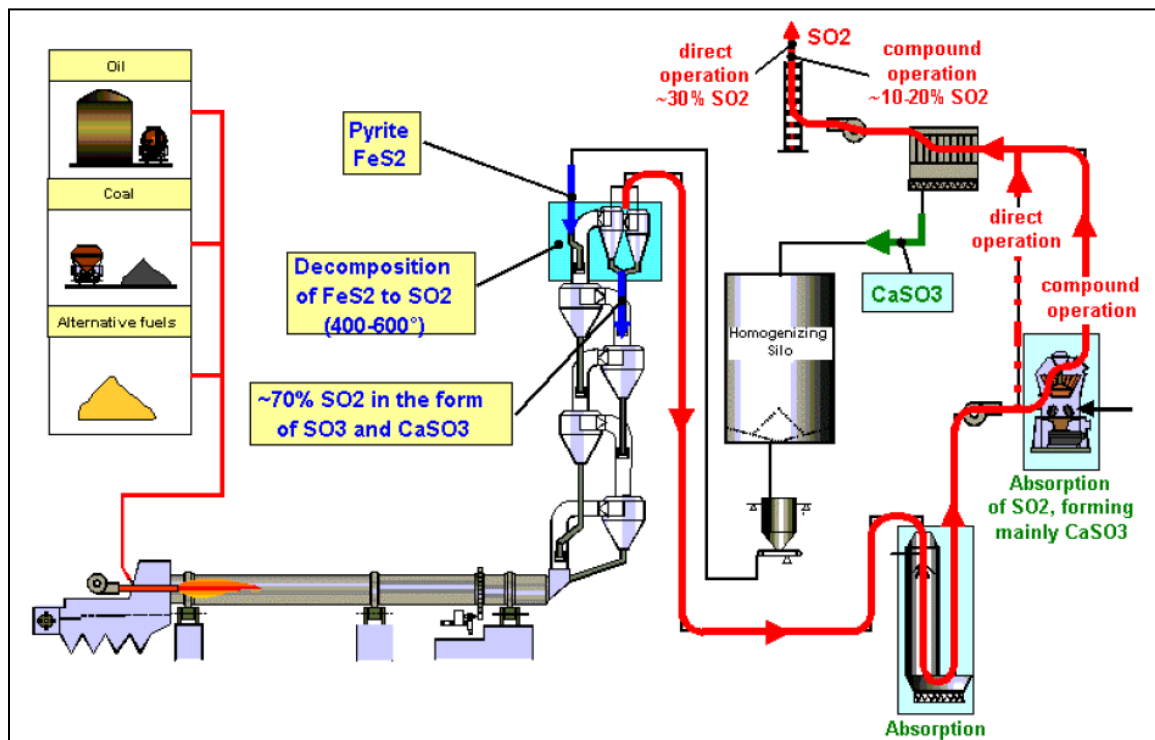


Fig. 3 - Formarea emisiilor de SO₂ în cazul prezenței sulfurilor în materia primă / SO₂ emissions formation in case of sulphides presence in the raw material.

Așa cum am menționat anterior, materiile prime naturale conțin și compuși organici de tip kerogen, nivelul acestora depinzând de condițiile geologice în care s-a format depozitul. O mare parte din acești compuși organici sunt volatilizați în cuptor chiar de la temperaturi moderate între 400-600°C. Diferite teste interne efectuate pe făina de diferite origini au demonstrat că aproximativ 85-95% din compușii organici în materiile prime sunt transformați în CO₂ în prezența a 3% oxigen în exces în gazele de cuptor, și restul de 5-15% sunt transformați în CO. O proporție foarte mică, de obicei sub 1% din conținutul de carbon organic total (TOC) poate fi eliberat sub formă de compuși organici volatili (VOC).

Nivelul emisiilor de compuși organici volatili la coșul cuptorului de clincher este de obicei între 10 și 100 mg/Nm, iar concentrația CO în gaze

SO₂ is absorbed by the gas flow going to the furnace, especially in the powder mill and the cooling tower. However, a certain fraction of the SO₂ is finally emitted to the stack, depending on the functionality of the furnace-powder mill system.

As mentioned above, the natural raw materials also contain kerogen type organic compounds, their level depending on the geological conditions in which the geological deposit was formed. Most of these organic compounds are volatilized in the furnace, starting from moderate temperatures, between 400 and 600°C. Various internal tests performed on powder of different origins have proved that approximately 85-95% of the organic compounds in the raw material are converted into CO₂ in the presence of a 3% excess oxygen in the furnace gases; the rest of 5-15% is converted into CO. A very low share,

după ieşirea din filtru poate fi între 1000-2000 mg.Nmc. În consecinţă, monoxidul de carbon (CO) şi conţinutul de hidrocarburi măsurate în gazele de la coşul cuptorului de clincher sunt determinate în mod esenţial de către conţinutul de compuşi organici volatili din materia primă, şi prin urmare nu este un indicator pentru arderea incompletă a combustibililor tradiţionali sau alternativi. Conţinutul de compuşi organici volatili care este introdus prin arzător şi precalcinator este distrus complet din cauza temperaturilor ridicate şi a timpului lung de retenţie a gazelor de ardere.

În cazul studiat, evoluţia emisiilor de sulf şi a compuşilor organici volatili a fost influenţată de rata de substituire în timp a materialului argilos vechi cu cel nou. Procesul de înlocuire progresivă s-a desfăşurat pe o perioadă mai lungă de timp, aproximativ doi ani, controlată de dezvoltarea noii cariere de argilă. Prezentând un grad mare de contaminare cu sulf piritic şi substanţă organică şi implicit emisii ridicate de SO₂ şi VOC, înlocuirea acestui material cu noul material a condus la o reducere de aproximativ 70% a emisiilor de VOC şi respectiv 90% a emisiei de SO₂.

usually under 1% of the total organic carbon content (TOC) can be exited as volatile organic compounds (VOC).

The emission level of volatile organic compounds at the clinker kiln stack is usually between 10 and 100 mg/Nm, and the CO concentration in gasses, after exiting the filter, can be between 1000 and 2000 mg.Nmc. Thus, the carbon monoxide (CO) and the measured hydrocarbon content in the gases from the clinker kiln stack are essentially determined by the content of volatile organic compounds in the raw material, and is not an indicator for the incomplete burn of traditional or alternative fuels. The content of organic volatile compounds inserted through the burner and precalcinated is completely destroyed, because of the high temperatures and long retention time of the burning gases.

In the studied case, the evolution of the sulfur emissions and volatile organic compounds was influenced by the ratio of substitution in time of the old and new clayish material. The process of progressive replacement took place over a longer period of time, approximately two years, controlled

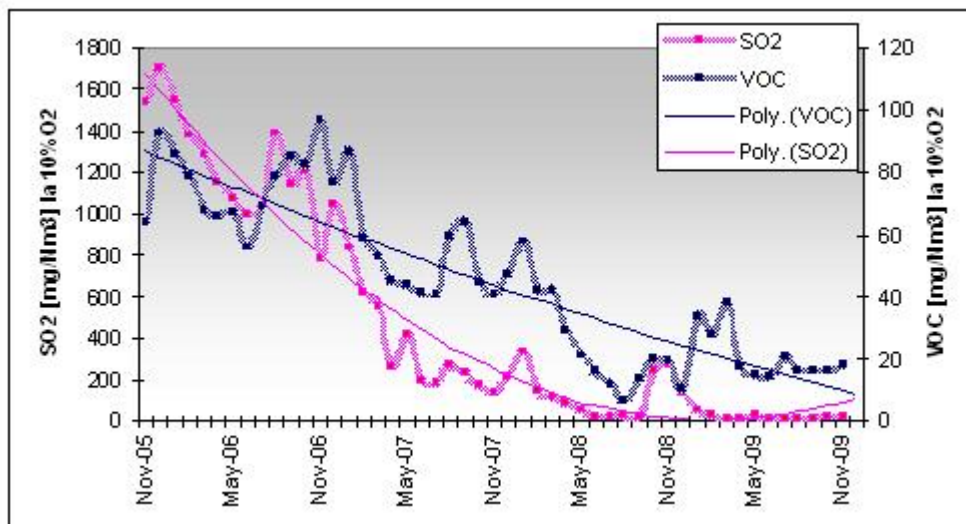


Fig. 4 - Evoluţia emisiilor totale de SO₂ şi VOC urmare a procesului de substituire progresivă a celor două tipuri de materiale argiloase
SO₂ and VOC total emissions evolution due to the progressive substitution of two types of clayish materials.

5. Concluzii

Materiile prime naturale conţin de obicei cantităţi reduse de compuşi cu sulf şi respectiv organici, în special argilele. Atunci când cantitatea acestor compuşi devine relevantă, impactul acestora asupra emisiilor devine semnificativ.

Emisiile de SO₂, şi VOC generate de materiile prime se formează în partea superioară a turnului schimbătorului de caldură datorită volatilităţii ridicate a sulfului în stare redusă prezent sub formă de sulfuri, şi respectiv a descompunerii termice a materiei organice.

Având în vedere evoluţia constrângerilor de mediu, posibilităţile de reacţie ale industriei cimentului relativ la reducerea nivelului acestor

by the development of the new clay quarry. Presenting a high contamination degree with pyrite sulphur and organic substance and implicitly high emissions of SO₂ and VOC, replacing this material with the new one has lead to 70% of the VOC emissions, respectively a 90% of the SO₂ emission.

5. Conclusions

The natural raw materials usually contain low quantities of sulphur compounds, respectively organic compounds, especially the clays. When the quantity of these compounds becomes relevant, their impact on the emissions becomes significant.

The SO₂ and VOC generated by raw

emisiile sunt limitate: fie o gestiune adecvată a materiei prime, a combustibililor și controlul elementelor de proces, fie investiții masive în echipamente și tehnologii de depoluare.

În cazul studiat, posibilitatea deschiderii unui nou zăcămint cu condiții logistice și respectiv costuri acceptabile a generat decizia de a înlocui complet vechiul component argilos din materia primă. Rezultatul acestui demers a fost o reducere de aproximativ 70% a emisiilor de VOC și respectiv 90% a emisiei de SO₂.

REFERENCES

1. R.A. Berner, Sedimentary pyrite formation. American Journal. SCI. 1970, **268**, 1.
2. R.A. Berner, Principles of chemical sedimentology. New York: McGraw-Hill Book Company, 1971.
3. R.A. Berner, Sedimentary pyrite formation: an update. Geochim Cosmochim Acta 1984, **48**, 605.
4. R.A. Berner, Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget in Dyrssen D. and Jagner, D., editors. The changing chemistry of the oceans, Stockholm, Almquist and Wiksell, 1972, 347.
5. D.T. Rickard, Sedimentary iron sulfide formation. In: Proceedings of the International Symposium on Acid Sulfate Soils, 13- 20 August 1973, **1**, Wageningen, 28.
6. R.W. FITZPATRICK, E. FRITSCH, Self PG Australias unique saline acid sulfate soils associated with drzland salinitz. In: Bush R., editor. Proceedings of the National Conference on Acid Sulfate Soils. Coolagatta, 24-25 June 1993, 41.

materials are formed in the superior side of the heat exchanger's tower, because of the sulphur's high volatility in reduced state, present as sulphides, respectively the thermal decomposition of organic matter.

Considering the evolution of the environment related constraints, the reaction possibilities of the cement industry regarding the reduction of these emissions are limited: either an appropriate management of the raw material, fuels and the control of the process elements, either massive investments in depollution equipment and technology.

In the studied case, the possibility of opening a new deposit with acceptable logistic conditions and costs has generated the decision of completely replacing the old clayish component in the raw material. The result of this action was a reduction of approximately 70% of the VOC emissions and 90% of the SO₂ emission.

7. J.R. Postgate, The sulfate-reducing bacteria. Cambridge University Press, 1979, p.151
8. C. Boesen, POSTMA D (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. American Journal of Science 1988, **288** (6), 575.

* Cement Manufacturing Cours, Holcim, 2005
* Internal geological reports

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



The conference will be hosted by the Section of Materials and Environment, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, and will be held in April, 11-13, 2012.

The aim of the conference is to invite the leading experts from around the world to present the recent research achievements, share the latest developments and address new challenges and innovative developments in view of enhancing the durability of concrete structures.

Contact: <http://microdurability.tudelft.nl/Introduction.php>
