



KOMISJA EUROPEJSKA

Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC)

**Dokument Referencyjny dla najlepszych dostępnych technik
w przemyśle cementowo-wapienniczym**

grudzień 2001

MINISTERSTWO ŚRODOWISKA
Warszawa, styczeń 2004

Tytuł oryginału:

Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries

Dokument ten, zatwierdzony przez Komisję Europejską w grudniu 2001r., jest rezultatem wymiany informacji zorganizowanej na mocy art. 16 (2) Dyrektywy Rady 96/61/EC z dnia 24 września 1996r. w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń w ramach prac Technicznej Grupy Roboczej, działającej przy Europejskim Biurze IPPC w Sewilli.

Niniejszy „**Dokument referencyjny dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle cementowo-wapienniczym**” służy celom informacyjnym i nie jest przepisem prawa. Może być pomocny przy określaniu wymogów najlepszych dostępnych technik (BAT) dla instalacji do produkcji cementu i wapna oraz przesłanką do podejmowania decyzji odnośnie warunków pozwolenia zintegrowanego dla tych instalacji.

Tłumaczenie wykonano w ramach IV Programu Indykatoryjnego „Wsparcie Ministerstwa Środowiska w procesie integracji Polski z Unią Europejską i w dostosowaniu prawa oraz administracji ochrony środowiska do wymogów członkostwa w Unii Europejskiej”, finansowanego ze środków Ekologicznego Funduszu Partnerskiego Phare.

Tłumaczenie dokumentu zostało zweryfikowane merytorycznie przez ekspertów i tłumaczy: doc. dr inż. Jerzy Duda, dr inż. Franciszek Śląderek.

Tłumaczenie uzyskało aprobatę Technicznej Grupy Roboczej ds. produkcji cementu i wapna działającej przy Ministerstwie Środowiska.

W przypadku wątpliwości interpretacyjnych należy posłużyć się dokumentem oryginalnym: **Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries** dostępnym na stronie internetowej Europejskiego Biura IPPC w Sewilli (<http://eippcb.jrc.es>)

STRESZCZENIE

Niniejszy dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik BAT (*Best Available Techniques*) w przemyśle cementowym i wapienniczym odzwierciedla wymianę informacji przeprowadzoną zgodnie z art. 16 ust. 2 dyrektywy Rady 96/61/WE. Dokument ten powinien być rozpatrywany w świetle wstępu, który określa jego cele i sposób wykorzystania.

Niniejszy dokument referencyjny BAT składa się z dwóch części, jednej dla przemysłu cementowego i drugiej dla przemysłu wapienniczego; każda z części składa się z 7 rozdziałów zgodnie z planem ogólnym.

Przemysł cementowy

Cement to podstawowy materiał w konstrukcjach budowlanych oraz w inżynierii lądowej. Produkcja w przemyśle cementowym jest bezpośrednio związana z ogólnym stanem budownictwa, a co za tym idzie, pozostaje w ścisłym związku z ogólną sytuacją gospodarczą. Produkcja cementu w krajach Unii Europejskiej w 1995 r. utrzymywała się na poziomie 172 milionów ton, co stanowiło 12% produkcji światowej.

Po wydobyciu, przemiale i homogenizacji surowców pierwszą operacją w procesie produkcji cementu jest kalcynacja węgla wapnia. Potem następuje spiekanie w wysokich temperaturach otrzymanego tlenku wapnia z krzemionką, tlenkiem glinu i tlenkiem żelaza w celu otrzymania klinkieru. Następnie klinkier przemiera się z gipsem i innymi składnikami w celu wytworzenia cementu.

Złóża wapienne występujące naturalnie w przyrodzie, takie jak kamień wapienny, margiel lub kreda, stanowią źródło węgla wapnia. Krzemionka, tlenek żelaza i tlenek glinu znajdują się w różnych rudach i minerałach, takich jak piasek, łupek, glina i ruda żelaza. Częściowymi substytutami surowców naturalnych mogą być także popioły z elektrowni, żużel wielkopiecowy i inne pozostałości procesów przemysłowych.

Do wyprodukowania 1 tony klinkieru w UE zużywa się przeciętnie 1,57 tony surowców. Największa strata w bilansie pochodzi z procesu emisji dwutlenku węgla do atmosfery podczas reakcji kalcynacji ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Przemysł cementowy jest branżą energochłonną. Koszty energii stanowią 30-40% kosztów produkcji (tj. kosztów z wyłączeniem nakładów inwestycyjnych). Do wytworzenia ciepła potrzebnego w procesie produkcji cementu można używać różnych paliw. W roku 1995 najczęściej używanymi paliwami były: koks ponaftowy (39%) i węgiel kamienny (36%), a także różnego rodzaju odpady (10%), paliwa olejowe (7%), węgiel brunatny (6%) i gaz (2%).

W 1995 r. w Unii Europejskiej istniały 252 instalacje produkujące klinkier cementowy i cement gotowy, wyposażone łącznie w 437 pieców, jednak nie wszystkie one działały. Istniało ponadto 68 przemiałowni (młynów) bez pieców. W ostatnich latach wydajność typowego pieca doszła do poziomu ok. 3000 ton klinkieru dziennie.

Klinkier wypala się w piecu obrotowym, który może stanowić część instalacji do wypalania metodą mokrą lub suchą w długim piecu, instalacji do wypalania metodą półmokrą lub półsuchą w piecu z podgrzewaczem rusztowym (Lepol), instalacji wypalania metodą suchą z wymiennikiem lub z

wymiennikiem/prekalcynatorem. Uważa się, że najlepszą dostępną techniką BAT⁽¹⁾ produkcji klinkieru cementowego jest piec metody suchej z wielostopniowym podgrzewaczem i prekalcynatorem. Bilans cieplny BAT dla tej metody wynosi 3000 MJ/tonę klinkieru.

Obecnie około 78% europejskiej produkcji cementu pochodzi z pieców działających metodą suchą, 16% cementu wytwarza się w piecach pracujących metodą półsuchą i półmokrą, a reszta produkowanego w Europie cementu, około 6%, pochodzi z pieców działających metodą mokrą. Generalnie przewiduje się, że działające w Europie piece metody mokrej zostaną w ramach modernizacji przekształcone w instalacje pracujące metodą suchą, podobnie jak piece metody półsuchej i półmokrej.

Wypalanie klinkieru ma największe znaczenie dla kwestii ochrony środowiska powiązanych z produkcją cementu; tj. zużycia energii i emisji do atmosfery. Głównymi substancjami emitowanymi do środowiska są tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO₂) i pyły. O ile ograniczanie emisji pyłów to zagadnienie szeroko podejmowane od ponad 50 lat, a ograniczenie emisji SO₂ jest sprawą o charakterze specyficznym dla danego zakładu, to ograniczenie emisji NO_x stanowi w przemyśle cementowym zagadnienie stosunkowo nowe.

Wiele cementowni podjęło w związku z tym podstawowe działania technologiczne, takie jak: optymalizacja sterowania procesem, zastosowanie nowoczesnych, grawimetrycznych metod dozowania paliw stałych, zoptymalizowane połączenia z chłodnikami oraz zastosowanie systemów zarządzania energią. Działania te podejmuje się zazwyczaj w celu poprawienia jakości klinkieru i obniżenia kosztów produkcji, ale przyczyniają się one także do zmniejszenia zużycia energii i emisji do atmosfery.

Najlepsze dostępne techniki BAT⁽¹⁾ ograniczania emisji NO_x są połączeniem podstawowych działań technologicznych z podstawowymi działaniami, mającymi na celu obniżanie emisji NO_x, opalaniem etapowym i selektywną redukcją niekatalityczną (SNCR). Poziom emisji odpowiadający BAT⁽²⁾, uzyskiwany przy zastosowaniu tych technik, wynosi 200-500 mg NO_x/m³ (w przeliczeniu na NO₂). Ten poziom emisji może być rozpatrywany w kontekście podawanego obecnie zakresu emisji <200-3000 mg NO_x/m³ i faktu, iż po wprowadzeniu podstawowych działań technologicznych w większości pieców w Państwach Unii Europejskiej można uzyskać emisje na poziomie poniżej 1200 mg/m³.

O ile powyższe najlepsze dostępne techniki BAT zyskały poparcie w dziedzinie obniżania emisji NO_x, to jednak wśród członków Technicznej Grupy Roboczej (TWG) powstał inny pogląd⁽³⁾ mówiący, że poziom emisji odpowiadający BAT wynosi 500-800 mg NO_x/m³ (w przeliczeniu na NO₂). Wyrażano także opinie⁽³⁾, iż najlepszą dostępną techniką BAT jest selektywna redukcja katalityczna (SCR), przy której poziom emisji wynosi 100-200 mg NO_x/m³ (w przeliczeniu na NO₂).

Najlepsze dostępne techniki BAT⁽¹⁾ ograniczania emisji SO₂ są połączeniem podstawowych działań technologicznych z dodawaniem absorbentu/adsorbentu w przypadku początkowego poziomu emisji nie przekraczającego ok. 1200 mg SO₂/m³ oraz z mokrą lub suchą płuczką w przypadku początkowego poziomu emisji powyżej 1200 mg SO₂/m³. Poziom emisji BAT⁽²⁾ uzyskiwany przy zastosowaniu tych metod wynosi 200-400 mg SO₂/m³. O ilości emitowanego przez cementownie

¹ Kwalifikacje dotyczące stosowalności i wykonalności patrz rozdział 1.5.

² Poziomy emisji są wyrażone jako dzienne wartości średnie w warunkach standardowych: 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu, dla suchego gazu.

³ Szczegóły i uzasadnienie rozbieżnych poglądów przedstawiono w rozdziale 1.5.

SO₂ decyduje przede wszystkim zawartość lotnej siarki w surowcach używanych do produkcji. Piece, w których używa się surowców o niewielkiej lub zerowej zawartości lotnej siarki, odznaczają się poziomami emisji znacznie niższymi bez stosowania technik ograniczających emisję tych zanieczyszczeń. Podawane obecnie poziomy emisji mieszczą się w zakresie <10-3500 mg SO₂/m³.

Najlepsze dostępne techniki BAT ograniczania emisji pyłów są połączeniem podstawowych działań technologicznych z efektywnym usuwaniem materiałów pylistych, pochodzących ze źródeł punktowych, poprzez zastosowanie elektrofiltrów i/lub odpylaczy tkaninowych. Poziom emisji BAT⁽²⁾ uzyskiwany przy zastosowaniu tych technik wynosi 20-30 mg pyłu/m³. Podawany obecnie zakres emisji wynosi 5-200 mg pyłu/m³ dla źródeł punktowych. Najlepsze dostępne techniki BAT obejmują także ograniczanie do minimum i zapobieganie niezorganizowanej emisji pyłów, zgodnie z opisem w rozdziale 1.4.7.3.

Najlepszą dostępną techniką BAT ograniczania ilości odpadów jest zawracanie wychwyconych materiałów pylistych do procesu wszędzie tam, gdzie jest to praktycznie możliwe. Jeśli wychwyconych pyłów nie można poddać recyklingowi, za metodę BAT uznaje się wykorzystanie tych pyłów w innych produktach komercyjnych.

Zaleca się aktualizację niniejszego dokumentu referencyjnego BAT ok. 2005 r., szczególnie w odniesieniu do ograniczania emisji NO_x (rozwój technologii SCR i wysokoefektywnej SNCR). Do zagadnień, które nie zostały ujęte w pełni w niniejszym dokumencie, a które można byłoby uwzględnić /omówić w przeglądzie, należą:

- szersza informacja na temat dodatków chemicznych działających jako upłynniacze szlamu,
- informacje liczbowe na temat dopuszczalnej częstości i czasu trwania pików CO, oraz
- odpowiadające BAT wielkości emisji lotnych związków organicznych (VOC)⁴, metali, HCL, HF, CO i dioksyn / furanów (PCDD/Fs).

Przemysł wapienniczy

Wapno jest składnikiem wielu produktów. Stosuje się je np. jako topnik w procesie oczyszczania stali, jako spoiwo w budownictwie, a także jako materiał do wytrącania zanieczyszczeń w procesach uzdatniania wody. Wapna używa się również często do neutralizowania kwaśnych składników ścieków przemysłowych i gazów spalinowych. Roczna produkcja krajów UE na poziomie ok. 20 milionów ton wapna stanowi ok. 15% sprzedawanej światowej produkcji wapna.

Proces wytwarzania wapna polega na wypalaniu węgla wapnia i/lub węgla magnezu w celu uwolnienia dwutlenku węgla i uzyskania odpowiedniego tlenku ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Przed przetransportowaniem do silosu magazynowego wytworzony w piecu tlenek wapnia poddaje się kruszeniu, mieleniu i/lub przesiewaniu. Z silosu wapno palone jest dostarczane odbiorcom do stosowania jako wapno niegaszone lub jest przekazywane do zakładu hydratyzowania, gdzie w reakcji z wodą produkuje się wapno gaszone.

Pojęcie „wapno” obejmuje wapno palone i wapno gaszone i jest synonimem pojęcia „produkty wapiennicze”. Wapno niegaszone lub wapno palone jest tlenkiem wapnia (CaO). Wapno gaszone składa się głównie z wodorotlenku wapnia (Ca(OH)₂) i obejmuje wapno hydratyzowane

⁴ Przypis tłumacza. Na termin lotne związki organiczne jest już stosowana polska wersja skrótu (LZO), np. w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 4 sierpnia 2003 r. (Dz.U. Nr 163, poz.1584) w sprawie standardów emisyjnych, w zał.11. Skrót tam użyty dla lotnych związków organicznych, to LZO (a nie VOC), jednak na życzenie Ministerstwa Środowiska tłumacz zastosował konsekwentnie w całym niniejszym dokumencie skrót VOC.

(wodorotlenek wapnia w postaci suchego proszku), mleko wapienne i ciasto wapienne (zawiesina cząstek wodorotlenku wapnia w wodzie).

W procesie produkcji wapna zużywa się zazwyczaj od 1,4 do 2,2 tony wapienia na tonę przeznaczonego do sprzedaży wapna palonego. Zużycie zależy od rodzaju produktu, czystości wapienia, stopnia kalcynacji i ilości odpadów. Większość strat bilansowych stanowi emisja dwutlenku węgla do atmosfery.

Przemysł wapienniczy jest branżą bardzo energochłonną, a koszty energii stanowią do 50% całkowitych kosztów produkcji. Piece opala się paliwami stałymi, ciekłymi lub gazowymi. W ciągu ostatnich kilku lat znacznie wzrosło zastosowanie gazu ziemnego. W 1995 r. najczęściej stosowanymi paliwami były: gaz ziemny (48%), węgiel, w tym węgiel kamienny, koks, węgiel brunatny i koks ponaftowy (36%), dalej olej (15%) oraz inne paliwa (1 %).

W 1995 r. w Unii Europejskiej istniało około 240 instalacji do produkcji wapna (z wyłączeniem produkcji wapna na własne potrzeby), obejmujących łącznie ok. 450 pieców. Większość z nich stanowią piece szybowe i współprądowo-regeneracyjne. Typowa wydajność pieców leży w przedziale od 50 do 500 ton wapna dziennie.

Kluczowe zagadnienia z zakresu ochrony środowiska, związane z produkcją wapna to zanieczyszczenie powietrza i zużycie energii. Proces wypalania wapna jest głównym źródłem emisji i zasadniczym konsumentem energii. Wtórny proces gaszenia i mielenia wapna może mieć także istotne znaczenie. Głównymi substancjami emitowanymi do środowiska są pyły, tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2) i tlenek węgla (CO).

Wiele zakładów wapienniczych podjęło podstawowe działania technologiczne, takie jak optymalizacja sterowania procesem. Działania te podejmuje się zazwyczaj w celu poprawienia jakości produktów i obniżenia kosztów produkcji, ale przyczyniają się one także do zmniejszenia zużycia energii i emisji do atmosfery.

Najlepsze dostępne techniki BAT ograniczania emisji pyłów są połączeniem podstawowych działań technologicznych z efektywnym usuwaniem materiałów pylistych ze źródeł punktowych poprzez zastosowanie odpylaczy tkaninowych, elektrofiltrów i/lub płuczek mokrych. Poziom emisji odpowiadający BAT⁽⁵⁾ wynosi 50 mg pyłu/m³. Do najlepszych dostępnych technik BAT zalicza się także ograniczanie do minimum i zapobieganie nieorganizowanej emisji pyłów, zgodnie z opisem w rozdziale 1.4.7.3.

Najlepszymi dostępnymi technikami BAT zmniejszania ilości odpadów jest odzysk pyłów oraz pozajakościowego wapna palonego i hydratyzowanego w wybranych produktach handlowych.

Wielkość emisji NO_x zależy głównie od jakości produkowanego wapna i konstrukcji pieca. Palniki o niskiej emisji NO_x zainstalowano w niewielu piecach obrotowych. Innych technologii ograniczania emisji NO_x w przemyśle wapienniczym nie zastosowano.

Wielkość emisji SO_2 , głównie z pieców obrotowych, zależy od zawartości siarki w paliwie, konstrukcji pieca i wymaganej zawartości siarki w wyprodukowanym wapnie. Z tego względu wybór paliw o niskiej zawartości siarki może ograniczyć emisje SO_2 , podobnie jak produkcja wapna o wyższej zawartości siarki. Dostępne są techniki dodawania absorbentów, choć obecnie nie stosuje się ich w przemyśle wapienniczym.

⁵ Poziomą emisję podaje się jako dzienne wartości średnie w warunkach standardowych: 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu, dla suchego gazu, z wyjątkiem instalacji hydratyzacji, dla których warunki są takie jak dla emisji

Przed dokonaniem aktualizacji niniejszego dokumentu referencyjnego BAT użyteczne mogłoby być przeprowadzenie przeglądu stosowanych obecnie technik ograniczania emisji zanieczyszczeń i zużycia, a także monitoring w przemyśle wapienniczym.

Weryfikacji dokonali:

Jerzy Duda

Franciszek Ślădeczek

Institut Mineralnych MateriałŃw Budowlanych w Opolu

WSTĘP

1. Status niniejszego dokumentu

O ile nie zaznaczono inaczej, termin „dyrektywa” oznacza w niniejszym dokumencie dyrektywę Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC). Niniejszy dokument stanowi część z serii prezentującej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi UE i poszczególnymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik (BAT - ang. *Best Available Techniques*), wspólnego monitoringu i ich rozwoju. Został on opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z postanowieniami art. 16 ust. 2 dyrektywy i dlatego, zgodnie z załącznikiem IV do dyrektywy, musi być brany pod uwagę przy określaniu „najlepszych dostępnych technik”.

2. Istotne zobowiązania prawne wynikające z dyrektywy IPPC oraz definicja najlepszych dostępnych technik BAT

Aby ułatwić czytelnikowi zrozumienie kontekstu prawnego, w jakim usytuowany jest niniejszy dokument, we wstępie tym przedstawiono niektóre najważniejsze postanowienia dyrektywy IPPC, w tym definicję terminu „najlepsze dostępne techniki”. Prezentacja ta jest z konieczności niepełna i ma wyłącznie charakter informacyjny. Nie posiada ona mocy prawnej i w żaden sposób nie zmienia ani nie szkodzi obowiązującym postanowieniom dyrektywy.

Celem niniejszej dyrektywy jest osiągnięcie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń powstających w wyniku działań wymienionych w załączniku I, prowadzącego do wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Podstawa prawna dyrektywy związana jest z ochroną środowiska naturalnego. Jej realizacja powinna przebiegać również w oparciu o inne cele Wspólnoty takie, jak na przykład konkurencyjność przemysłu wspólnotowego, przyczyniając się przez to do zrównoważonego rozwoju.

Uściślając, dyrektywa ta przewiduje stworzenie systemu pozwoleń dla pewnych kategorii instalacji przemysłowych i wymaga zarówno od ich użytkowników, jak i od tworzących przepisy przyjęcia zintegrowanego, całościowego podejścia do potencjału danej instalacji w zakresie zanieczyszczeń i zużycia. Ogólnym celem takiego podejścia musi być poprawa zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, która zapewni wysoki poziom ochrony środowiska jako całości. Kluczowe znaczenie dla tego podejścia ma ogólna zasada przedstawiona w art. 3, zgodnie z którą użytkownicy powinni podjąć wszystkie właściwe działania zapobiegające zanieczyszczeniom, w szczególności poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik umożliwiających im osiągnięcie lepszych wyników w zakresie ochrony środowiska.

Określenie „najlepsze dostępne techniki” zostało zdefiniowane w art. 2 ust. 11 dyrektywy jako „najbardziej skuteczne i zaawansowane stadium rozwoju działalności i metod eksploatacji, wskazujące na praktyczną przydatność poszczególnych technik jako podstawy dla określenia granicznych wielkości emisyjnych służących zapobieganiu, a gdy nie jest to możliwe, ogólnie ograniczaniu emisji i wpływu na środowisko jako całość”. W art. 2 ust. 11 definicja ta zostaje dodatkowo wyjaśniona w następujący sposób:

„techniki” obejmują zarówno stosowaną technologię, jak i sposób zaprojektowania, budowy, utrzymania, eksploatacji i wycofania z użycia danej instalacji;

„dostępne” techniki są to techniki, które zostały rozwinięte w skali umożliwiającej ich wdrożenie w danych sektorach przemysłowych na warunkach opłacalnych z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia, przy uwzględnieniu kosztów i korzyści dla środowiska, niezależnie od tego, czy techniki te są stosowane lub wytwarzane w danym Państwie Członkowskim, o ile są one racjonalnie dostępne dla użytkownika;

„najlepsze” oznacza najskuteczniejsze w osiągnięciu ogólnie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Ponadto, załącznik IV dyrektywy zawiera wykaz „okoliczności, które należy uwzględnić generalnie lub w poszczególnych przypadkach, przy określaniu najlepszych dostępnych technik, biorąc pod uwagę prawdopodobne koszty i korzyści dla środowiska związane z zastosowaniem danego środka oraz zasady ostrożności i zapobiegania”. Okoliczności te obejmują informacje publikowane przez Komisję zgodnie z art. 16 ust. 2.

Właściwe organy odpowiedzialne za wydawanie pozwoleń przy określaniu warunków pozwolenia muszą brać pod uwagę ogólne zasady podane w art. 3. Warunki te muszą obejmować graniczne wielkości emisji, które w uzasadnionych przypadkach zostaną uzupełnione lub zastąpione przez równoważne parametry lub środki techniczne. Zgodnie z art. 9 ust. 4 dyrektywy te graniczne wielkości emisji, równoważne parametry i środki techniczne muszą – bez uszczerbku dla standardów jakości środowiska – opierać się na najlepszych dostępnych technikach, bez zalecania stosowania jakiegokolwiek techniki lub konkretnej technologii, lecz przy uwzględnieniu właściwości technicznych danej instalacji, jej lokalizacji geograficznej oraz lokalnych warunków środowiska. W każdych okolicznościach warunki pozwolenia muszą obejmować postanowienia dotyczące minimalizacji emisji zanieczyszczeń o dalekim zasięgu oraz zanieczyszczeń transgranicznych i muszą gwarantować wysoki poziom ochrony środowiska jako całości.

Zgodnie z art. 11 dyrektywy, Państwa Członkowskie mają obowiązek zapewnić, by właściwe organy zapoznawały się z rozwojem najlepszych dostępnych technik lub były o nim informowane.

3. Cele niniejszego dokumentu

Art. 16 ust. 2 dyrektywy zobowiązuje Komisję do organizowania „wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi oraz zainteresowanymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik, związanego z nimi monitorowania oraz ich rozwoju” oraz do publikowania wyników takiej wymiany informacji.

Cele tej wymiany informacji przedstawiono w wyszczególnieniu nr 25 do dyrektywy, w którym stwierdzono, że „opracowanie i wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik na szczeblu wspólnotowym pomoże w niwelowaniu nierównowagi technologicznej w obrębie Wspólnoty, przyczyni się do upowszechniania na całym świecie granicznych wielkości emisji i technik stosowanych we Wspólnocie oraz pomoże Państwom Członkowskim w skutecznej realizacji niniejszej dyrektywy.”

Aby pomóc w wykonywaniu zadań przewidzianych w art. 16 ust. 2 Komisja (Dyrekcja Generalna ds. Środowiska) utworzyła forum wymiany informacji (IEF), w obrębie którego utworzono szereg Technicznych Grup Roboczych. Zarówno w IEF, jak i w Technicznych Grupach Roboczych uczestniczą przedstawiciele Państw Członkowskich i przedstawiciele przemysłu, zgodnie z wymaganiami art. 16 ust. 2.

Celem tej serii dokumentów jest wierne przedstawienie wymiany informacji, która odbyła się zgodnie z wymogami art. 16 ust. 2 oraz dostarczenie organom udzielającym pozwoleń informacji, które zostaną uwzględnione przy określaniu warunków pozwoleń. Dostarczając odpowiednich

informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny spełniać rolę wartościowych narzędzi wpływających na wyniki w zakresie ochrony środowiska.

4. Źródła informacji

Niniejszy dokument stanowi zestawienie informacji zaczerpniętych z wielu źródeł, w tym w szczególności wiadomości opracowanych przez grupy utworzone w celu wspierania Komisji w jej pracach, poddane weryfikacji przez służby Komisji. Wyrażamy wdzięczność za wkład wniesiony przez wszystkie strony.

5. Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument?

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie mają być wykorzystywane jako materiał źródłowy przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT w poszczególnych przypadkach. Podczas określania najlepszych dostępnych technik BAT i ustalania warunków pozwoleń opartych na BAT należy zawsze brać pod uwagę ogólny cel, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

W dalszej części wstępu opisano różne rodzaje informacji przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszego dokumentu.

W rozdziałach 1.1, 1.2, 2.1 i 2.2 przedstawiono ogólne informacje na temat danej gałęzi przemysłu i stosowanych w niej procesów. W rozdziałach 1.3 i 2.3 przedstawiono dane na temat bieżących poziomów emisji i zużycia, odzwierciedlające sytuację w istniejących instalacjach w momencie pisania tego materiału.

W rozdziałach 1.4 i 2.4 opisano bardziej szczegółowo techniki ograniczania emisji i inne techniki, które uważa się za najważniejsze przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT oraz opartych na BAT warunków pozwoleń. Informacje te obejmują poziomy zużycia i emisji uważane za osiągalne przy zastosowaniu danej techniki, szacunkowe koszty i kwestie oddziaływania na środowisko związane z daną techniką oraz zakres, w jakim możliwe jest zastosowanie danej techniki w różnych instalacjach wymagających pozwoleń IPPC, na przykład w instalacjach nowych, istniejących, dużych lub małych. Techniki, które powszechnie uważa się za przestarzałe, nie zostały uwzględnione.

W rozdziałach 1.5 i 2.5 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które generalnie uważa się za zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami BAT. Celem tej części jest podanie ogólnych wskazówek dotyczących poziomów zużycia i emisji, które można traktować jako punkt odniesienia przy określaniu warunków pozwoleń opartych na BAT lub przy ustalaniu ogólnych zasad wiążących na mocy art. 9 ust. 8. Należy jednak podkreślić, że w niniejszym dokumencie nie proponuje się granicznych wielkości emisji. Przy określaniu odpowiednich warunków pozwoleń trzeba będzie wziąć pod uwagę czynniki lokalne, specyficzne dla danego miejsca, takie jak charakterystyka techniczna danej instalacji, jej lokalizacja geograficzna oraz lokalne warunki środowiska. W przypadku instalacji istniejących należy również rozważyć sensowność ich ulepszania z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia. Nawet tak oczywisty cel, jakim jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości, będzie często wymagał wyważenia ocen różnych oddziaływań na środowisko, zaś na ostateczną ocenę często będzie miała wpływ sytuacja lokalna.

Chociaż podjęto próbę omówienia niektórych z tych kwestii, nie jest możliwe ich pełne rozważenie w niniejszym dokumencie. Z tego względu techniki i poziomy przedstawiane w rozdziałach 1.5 i 2.5 nie muszą być odpowiednie dla wszystkich instalacji. Z kolei obowiązek zagwarantowania wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacji emisji zanieczyszczeń na dużą odległość i zanieczyszczeń transgranicznych powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalane wyłącznie na podstawie czynników lokalnych. Tak więc kwestią najwyższej wagi jest to, aby organy wydające pozwolenia w pełni uwzględniły informacje zawarte w niniejszym dokumencie.

Ponieważ najlepsze dostępne techniki BAT zmieniają się z biegiem czasu, niniejszy dokument w razie potrzeby podlegać będzie rewizji i aktualizacji. Wszystkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC w Instytucie Przyszłościowych Badań Technologicznych (Institute for Prospective Technological Studies) pod następujący adres:

Edificio Expo-WTC, Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Seville - Spain

Telefon: +34 95 4488 284

Faks: +34 95 4488 426

e-mail: eippcb@jrc.es

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Spis treści

STRESZCZENIE	I
WSTĘP	VI
ZAKRES	XV
1 Przemysł cementowy	1
1.1 Ogólne informacje o przemyśle cementowym	1
1.2 Stosowane procesy i technologie	6
1.2.1 Pozyskiwanie surowców	7
1.2.2 Składowanie i przygotowanie surowców	7
1.2.2.1 Składowanie surowców	8
1.2.2.2 Przemiał surowców	8
1.2.3 Paliwo, składowanie i przygotowanie	9
1.2.3.1 Składowanie paliw	10
1.2.3.2 Przygotowanie paliw	10
1.2.3.3 Stosowanie odpadów jako paliwa	11
1.2.4 Wypalanie klinkieru	12
1.2.4.1 Długie piece obrotowe	14
1.2.4.2 Piece obrotowe wyposażone w zewnętrzne podgrzewacze	14
1.2.4.3 Piece obrotowe z podgrzewaczami i precalcynatorami	17
1.2.4.4 Piece szybowe	17
1.2.4.5 Gazy odlotowe z pieca	18
1.2.4.6 Chłodniki klinkieru	18
1.2.5 Przemiał i magazynowanie cementu	21
1.2.5.1 Składowanie klinkieru	21
1.2.5.2 Przemiał cementu	21
1.2.5.3 Magazynowanie cementu	23
1.2.6 Pakowanie i wysyłka cementu	23
1.3 Obecne poziomy zużycia/emisji	24
1.3.1 Zużycie surowców	24
1.3.2 Zużycie energii	25
1.3.3 Emisje	25
1.3.3.1 Tlenki azotu	27
1.3.3.2 Dwutlenek siarki	28
1.3.3.3 Pyły	29
1.3.3.4 Tlenki węgla (CO ₂ , CO)	29
1.3.3.5 Lotne związki organiczne	29
1.3.3.6 Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF)	30
1.3.3.7 Metale i ich związki	30
1.3.4 Odpady	31
1.3.5 Hałas	31
1.3.6 Odór	32
1.3.7 Prawodawstwo	32
1.3.8 Monitoring	32
1.4 Techniki, brane pod uwagę przy doborze najlepszych dostępnych technik BAT	34
1.4.1 Zużycie surowców	34
1.4.2 Zużycie energii	34
1.4.3 Wybór technologii	35
1.4.4 Podstawowe techniki	35
1.4.4.1 Optymalizacja procesu technologicznego	35
1.4.4.2 Dobór paliw i surowców	36
1.4.5 Techniki ograniczające emisję NO _x	36
1.4.5.1 Podstawowe działania ograniczające emisję NO _x	37
1.4.5.2 Opalanie etapowe	38
1.4.5.3 Opalanie wewnątrzpiecowe	39

1.4.5.4	Mineralizacja klinkieru.....	40
1.4.5.5	Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR).....	40
1.4.5.6	Selektywna redukcja katalityczna (SCR).....	41
1.4.6	Techniki ograniczające emisję SO ₂	43
1.4.6.1	Dodatek absorbentu.....	44
1.4.6.2	Płuczka sucha.....	45
1.4.6.3	Płuczka mokra.....	45
1.4.6.4	Węgiel aktywny.....	46
1.4.7	Techniki ograniczające emisję pyłów.....	46
1.4.7.1	Elektrofiltry.....	47
1.4.7.2	Filtry tkaninowe.....	49
1.4.7.3	Ograniczanie emisji niezorganizowanej.....	49
1.4.8	Techniki ograniczające inne formy emisji.....	50
1.4.8.1	Tlenki węgla (CO, CO ₂).....	50
1.4.8.2	Lotne związki organiczne (VOC) oraz PCDD/PCDF.....	50
1.4.8.3	Metale.....	51
1.4.9	Odpady.....	51
1.4.10	Hałas.....	51
1.4.11	Odór.....	51
1.5	Najlepsze dostępne techniki BAT dla przemysłu cementowego.....	52
1.6	Nowo powstające techniki w produkcji cementu.....	57
1.6.1	Technologia złoża fluidalnego.....	57
1.6.2	Opalanie etapowe połączone z selektywną redukcją niekatalityczną (SNCR).....	59
1.7	Wnioski i zalecenia.....	60
2	Przemysł wapienniczy.....	61
2.1	Ogólne informacje o przemyśle wapienniczym.....	61
2.2	Stosowane procesy i technologie w produkcji wapna.....	67
2.2.1	Pozyskiwanie wapienia.....	67
2.2.2	Przygotowanie i składowanie wapienia.....	67
2.2.3	Paliwa, składowanie i przygotowanie.....	69
2.2.4	Kalcynacja wapienia.....	70
2.2.4.1	Piece szybowe.....	72
2.2.4.2	Piece obrotowe.....	78
2.2.4.3	Inne piece.....	80
2.2.5	Przetwarzanie wapna palonego.....	82
2.2.6	Produkcja wapna gaszonego.....	83
2.2.7	Magazynowanie i transport.....	85
2.2.8	Inne rodzaje wapna.....	87
2.2.8.1	Produkcja skalcyonowanego dolomitu.....	87
2.2.8.2	Produkcja wapna hydraulicznego.....	87
2.2.9	Piece wapiennicze produkujące na potrzeby własne.....	88
2.2.9.1	Piece wapiennicze w hutnictwie żelaza i stali.....	88
2.2.9.2	Piece wapiennicze w przemyśle papierniczym.....	88
2.2.9.3	Piece wapiennicze w przemyśle cukrowniczym.....	88
2.3	Obecne poziomy zużycia / emisji.....	89
2.3.1	Zużycie wapienia.....	89
2.3.2	Zużycie energii.....	89
2.3.3	Emisje.....	90
2.3.3.1	Tlenki azotu.....	91
2.3.3.2	Dwutlenek siarki.....	92
2.3.3.3	Pył.....	92
2.3.3.4	Tlenki węgla.....	93
2.3.3.5	Inne substancje.....	94
2.3.4	Odpady.....	95
2.3.5	Hałas.....	95
2.3.6	Prawodawstwo.....	96

2.3.7	Monitorowanie	96
2.4	Techniki brane pod uwagę przy doborze najlepszych dostępnych technik BAT	97
2.4.1	Zużycie wapienia	97
2.4.2	Zużycie energii	98
2.4.3	Optymalizacja kontroli procesu	99
2.4.4	Wybór paliwa	99
2.4.5	Techniki obniżania emisji NO _x	99
2.4.6	Techniki obniżania emisji SO ₂	99
2.4.7	Techniki obniżania emisji pyłu	100
2.4.7.1	Cyklony	101
2.4.7.2	Elektrofiltry (EF)	101
2.4.7.3	Filtry tkaninowe	101
2.4.7.4	Płuczki mokre	102
2.4.7.5	Obniżanie emisji niezorganizowanej	102
2.4.8	Odpady	102
2.5	Najlepsze dostępne techniki BAT dla przemysłu wapienniczego	104
2.6	Nowo powstające techniki w przemyśle wapienniczym	107
2.6.1	Kalcynacja w złożu fluidalnym	107
2.6.2	Prekalcynator/podgrzewacz w stanie zawieszenia	107
2.6.3	Dodatek absorbentu dla redukcji emisji SO ₂	108
2.6.4	Zarządzanie pikami CO	108
2.6.5	Filtry ceramiczne	108
2.7	Wnioski i zalecenia	109
Bibliografia		110
SŁOWNIK		115
ZAŁĄCZNIK A: ISTNIEJĄCE PRZEPISY KRAJOWE I MIĘDZYNARODOWE		118
ZAŁĄCZNIK B: OGRANICZANIE EMISJI NO_x I SO₂ W PRZEMYŚLE CEMENTOWYM		122

Spis rysunków

Rysunek 1.1: Produkcja cementu w krajach UE i na świecie w latach 1950-1995.....	1
Rysunek 1.2: Oszacowane zatrudnienie w przemyśle cementowym w krajach UE, 1975-1995	2
Rysunek 1.3: Produkcja cementu (wraz z eksportem klinkieru) i zużycie cementu w krajach UE, 1995.....	3
Rysunek 1.4: Schemat typowego procesu metody suchej z prekalcyntorem.	6
Rysunek 1.5: Długi piec obrotowy metody mokrej ze strefą łańcuchową	12
Rysunek 1.6: Schemat różnego typu podgrzewaczy	15
Rysunek 1.7: Bilans materiałowy produkcji 1 kg cementu.	24
Rysunek 1.8: Agregat fluidalny do produkcji cementu.....	58
Rysunek 2.1: Produkcja wapna sprzedanego na świecie i w Unii Europejskiej w latach 1960 i 1984-1995..	62
Rysunek 2.2: Sprzedaż wapna w krajach UE w 1995 roku.....	62
Rysunek 2.3: Schemat procesu produkcji wapna	68
Rysunek 2.4: Piec szybowy pionowy	72
Rysunek 2.5: Piec szybowy dwuskośny	75
Rysunek 2.6: a) Piec szybowy pierścieniowy; b) piec współprądowo-regeneracyjny.	76
Rysunek 2.7: Piec obrotowy z podgrzewaczem	79
Rysunek 2.8: Proces kalcynacji w stanie zawieszenia.....	81
Rysunek 2.9: Schemat działania trzystopniowego hydratora wapna.....	84
Rysunek 2.10: Rozkład ziarnowy – nadawa piecowa – typy pieców.....	98
Rysunek 2.11: Piec ze złożem fluidalnym.....	107

Spis tabel

Tabela 1.1: Światowa produkcja cementu w regionach geograficznych w 1995 roku.....	2
Tabela 1.2: Ilość zakładów cementowych w krajach UE, 1995	4
Tabela 1.3: Udział krajowych dostaw wg rodzajów cementu w UE i Europejskiej Strefie Ekonomicznej	4
Tabela 1.4: Zużycie paliw w europejskim przemyśle cementowym	5
Tabela 1.5: Typy odpadów najczęściej używanych jako surowce w europejskim przemyśle cementowym....	7
Tabela 1.6: Rodzaje odpadów najczęściej używanych jako paliwa w europejskim przemyśle cementowym	12
Tabela 1.7: Zużycie surowców w produkcji cementu	24
Tabela 1.8: Dane dotyczące zakresu emisji z europejskich pieców cementowych.	26
Tabela 1.9: Wyniki pomiarów emisji NO _x prowadzonych w Niemczech w latach 80-tych.....	27
Tabela 1.10: Przegląd technik ograniczających emisję NO _x	37
Tabela 1.11: Przegląd technik ograniczających emisję SO ₂	44
Tabela 1.12: Przegląd technik ograniczających emisję pyłów	47
Tabela 2.1: Zużycie wapna według sektorów w krajach UE w 1995 roku (bez produkcji na własne potrzeby)	63
Tabela 2.2: Liczba zakładów komercyjnych produkujących wapno w Państwach Członkowskich UE w 1995 roku.....	64
Tabela 2.3: Liczba pracujących pieców wapienniczych, bez pieców na wewnętrzne potrzeby, w Państwach Członkowskich UE w 1995 roku.....	65
Tabela 2.4: Szacowany udział procentowy różnych rodzajów wapna w UE w 1995 roku.....	65
Tabela 2.5: Udział rodzajów paliw w europejskim przemyśle wapienniczym w 1995 roku	66
Tabela 2.6: Paliwa stosowane przy wypalaniu wapna	69
Tabela 2.7: Charakterystyka niektórych typów pieców wapienniczych	71
Tabela 2.8: Typowe zużycie ciepła i energii w różnych typach pieców wapienniczych	90
Tabela 2.9: Typowe emisje NO _x z niektórych typów pieców wapienniczych [EuLA].....	91
Tabela 2.10: Typowe emisje SO ₂ z niektórych typów pieców wapienniczych	92
Tabela 2.11: Typowe emisje CO z niektórych typów pieców wapienniczych.....	94
Tabela 2.12: Przegląd technik obniżania emisji stosowanych w przemyśle wapienniczym	97
Tabela 2.13: Przegląd technik obniżania emisji pyłu z procesu produkcji wapna	100

ZAKRES

Niniejszy dokument referencyjny BREF opisuje procesy stosowane w produkcji cementu i wapna.

Główne operacje objęte tym opisem to:

- Składowanie i przygotowanie surowców
- Składowanie i przygotowanie paliw
- Systemy piecowe
- Składowanie i przygotowanie produktów
- Pakowanie i wysyłka

Dokument nie omawia operacji wydobycia kamienia oraz produkcji klinkieru w szybowych piecach cementowych.

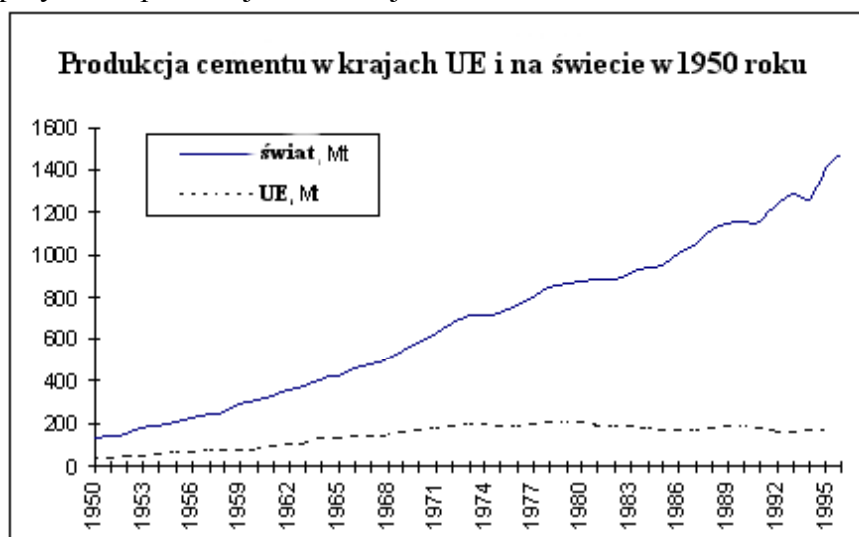
1 Przemysł cementowy

1.1 Ogólne informacje o przemyśle cementowym

Cement jest drobno zmielonym, niemetalicznym, nieorganicznym proszkiem, który po zmieszaniu z wodą tworzy tężącą i twardniejącą masę. Proces hydraulicznego twardnienia jest spowodowany przede wszystkim tworzeniem się uwodnionego krzemianu wapnia w wyniku reakcji wody ze składnikami cementu. W przypadku cementu glinowego proces twardnienia obejmuje formowanie się uwodnionego glinianu wapnia.

Cement jest podstawowym materiałem konstrukcyjnym w budownictwie i inżynierii lądowej. W Europie zastosowanie cementu i betonu (mieszanki cementu, kruszywa, piasku i wody) w robotach budowlanych sięga czasów starożytnych. Cement portlandzki, najczęściej używany rodzaj cementu w konstrukcjach betonowych, został opatentowany w 1824 roku. Ogólny stan budownictwa bezpośrednio wpływa na produkcję cementu, dlatego ta produkcja jest ściśle powiązana z sytuacją gospodarczą.

Rysunek 1.1 pokazuje, że od początku lat 50-tych światowa produkcja cementu stale rosła, wraz ze wzrostem w krajach rozwijających się, szczególnie azjatyckich, które mają największy udział w przyroście produkcji światowej w latach 90.



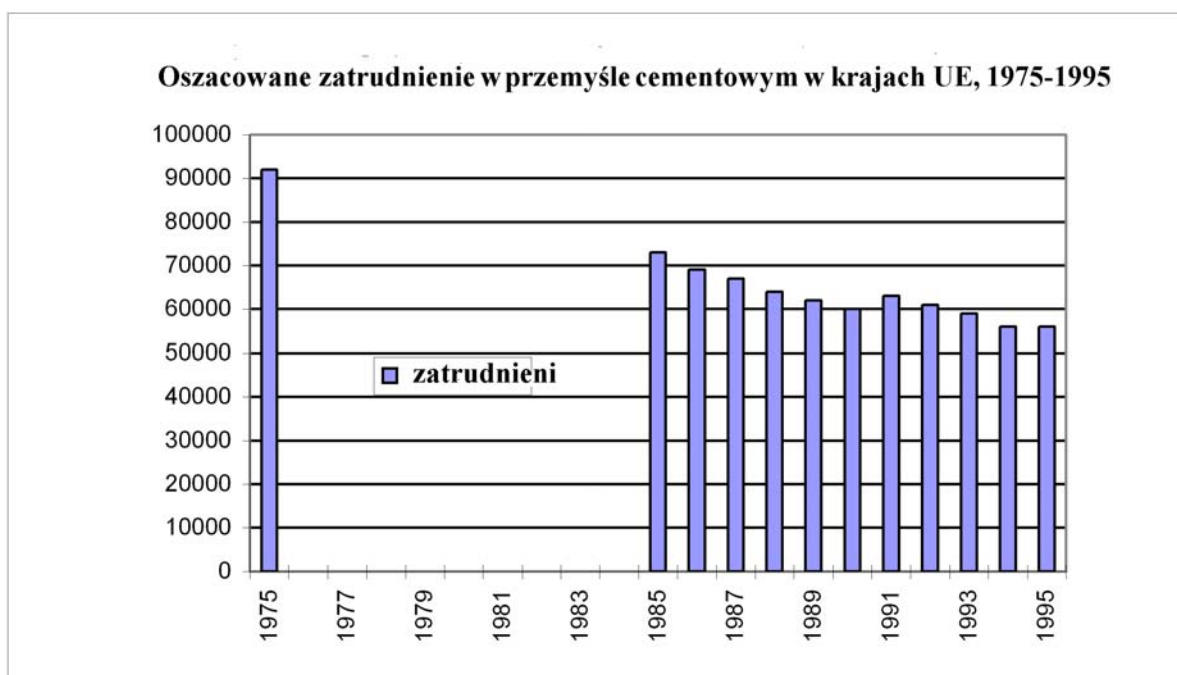
Rysunek 1.1: Produkcja cementu w krajach UE i na świecie w latach 1950-1995
[Cembureau]

W 1995 roku światowa produkcja cementu wyniosła 1420 milionów ton. Tabela 1.1 ilustruje udział poszczególnych regionów geograficznych w światowej produkcji cementu.

	1995		1995
Chiny	30%	USA	5%
Japonia	7%	Pozostałe kraje obu Ameryk	8%
Inne kraje azjatyckie	23%	Afryka	4%
Unia Europejska	12%	Kraje byłego ZSRR	4%
Inne kraje europejskie	6%	Oceania	1%

Tabela 1.1: Światowa produkcja cementu w regionach geograficznych w 1995 roku
[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Producenci z krajów Unii Europejskiej zdołali zwiększyć roczną produkcję cementu na jednego pracownika z 1700 ton w 1970 roku do 3500 w roku 1991. Ten wzrost wydajności jest rezultatem wprowadzenia większych jednostek produkcyjnych. Wykorzystują one zaawansowane techniki automatyzacji, dlatego wymagają mniejszej liczby pracowników, ale bardziej wykwalifikowanych. Liczba osób zatrudnionych w przemyśle cementowym w krajach Unii Europejskiej wynosi obecnie poniżej 60 000. Rysunek 1.2 przedstawia szacunkową liczbę zatrudnionych w przemyśle cementowym w 15 krajach UE w latach 1975-1995.



Rysunek 1.2: Oszacowane zatrudnienie w przemyśle cementowym w krajach UE, 1975-1995
(dane sprzed 1991 roku nie uwzględniają zatrudnienia w byłym NRD)
[Cembureau]

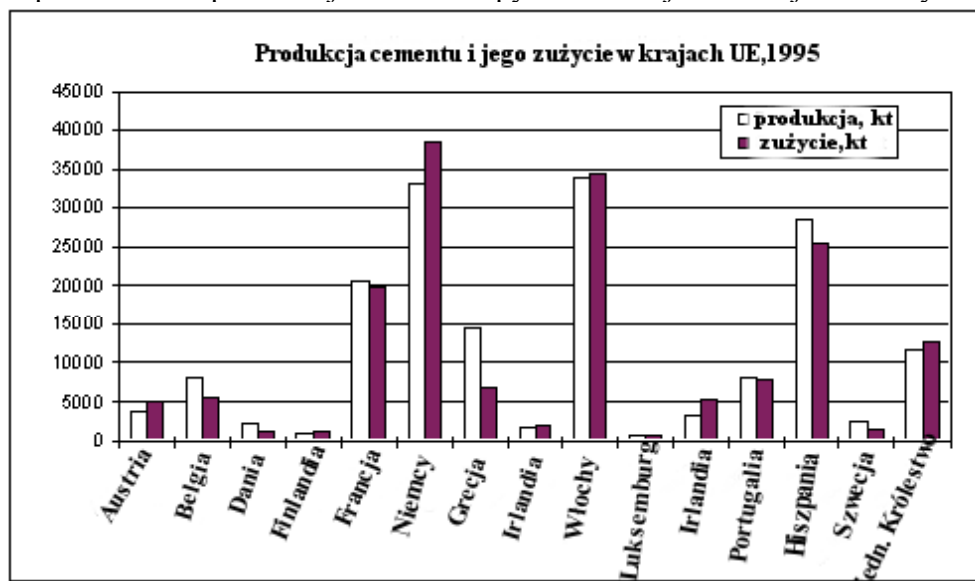
W 1995 roku całkowita produkcja cementu w krajach Unii Europejskiej wyniosła 172 miliony ton, a zużycie 168 milionów ton. Importowano 23 miliony ton, eksportowano 27 milionów ton. Dane te uwzględniają wymianę handlową między krajami Unii Europejskiej.

Generalnie import lub eksport cementu jest niewielki, głównie ze względu na wysoki koszt transportu drogowego. Światowy handel cementem stanowi wciąż tylko około 6-7 % jego produkcji, z czego większa część transportowana jest drogą morską. Dostawy cementu transportem drogowym nie przekraczają odległości 150 km. W konsekwencji, jak pokazano na rysunku 1.3, w

wielu Państwach Członkowskich UE zużycie cementu jest równe jego produkcji z wyjątkiem Grecji i Danii, które eksportują około 50% swojej produkcji.

Do pięciu największych światowych producentów cementu zalicza się cztery zachodnio-europejskie grupy; Holderbank, Lafarge, Heidelberger i Italcementi oraz Cemex z Meksyku. Oprócz produkcji cementu spółki te rozszerzyły swoją ofertę na kilka innych sektorów materiałów budowlanych, takich jak kruszywa, prefabrykaty betonowe, płyty gipsowe, itd.

Koszt transportu sprawia, że rynek cementu ma przeważnie zasięg lokalny. Jednakże istnieje też globalny handel i w pewnych przypadkach opłacalny jest morski transport w skali światowej. Międzynarodowa konkurencja stanowi główne zagrożenie dla pojedynczych zakładów, a rosnący import cementu przez kraje UE z Europy Środkowej oddziałuje na ich rynki lokalne.



Rysunek 1.3: Produkcja cementu (wraz z eksportem klinkieru) i zużycie cementu w krajach UE, 1995

[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997], [Göller]

W 1995 r. w krajach UE działały 252 zakłady produkujące klinkier cementowy i gotowy cement. Dodatkowo istniało 68 przemysłowni (młynowni) bez instalacji piecowych. Patrz tabela 1.2.

Kraj	Cementownie (z piecami)	Cementownie (tylko przemiałownie)
Austria	11	1
Belgia	5	3
Dania	1	-
Finlandia	2	-
Francja	38	5
Niemcy	50	20
Grecja	8	-
Irlandia	2	-
Włochy	64	29
Luksemburg	1	1
Holandia	1	2
Portugalia	6	1
Hiszpania	37	5
Szwecja	3	-
Zjednoczone Królestwo	23	1
Ogółem	252	68

Tabela 1.2: Ilość zakładów cementowych w krajach UE, 1995

[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997], [Schneider]

W krajach UE istnieje ogółem 437 pieców, ale nie wszystkie aktualnie pracują. W ostatnich latach typowa wydajność pieca doszła do ok. 3000 ton/dobę i chociaż istnieją piece o różnej wydajności i w różnym wieku, to tylko niewielka ich liczba ma wydajności poniżej 500 ton/dobę.

W chwili obecnej około 78% produkcji cementu w Europie pochodzi z pieców metody suchej, dalsze 16% stanowią piece metody półsuchej i półmokrej, zaś pozostała część europejskiej produkcji – około 6% – pochodzi obecnie z metody mokrej. Dobór metody wytwarzania jest motywowany przede wszystkim właściwościami dostępnych surowców.

Projekt normy europejskiej (prEN 197-1) dla zwykłych cementów wylicza 27 różnych rodzajów cementu portlandzkiego w 5 grupach. Dodatkowo wyróżnia się asortyment cementów specjalnych produkowanych dla szczególnych zastosowań. Tabela 1.3 prezentuje udział procentowy każdego z rodzajów cementu w dostawach na rynkach krajowych w 1994 roku.

	1994
Cement portlandzki kompozytowy	44%
Cement portlandzki	43%
Cement hutniczy	7%
Cement pucolanowy	5%
Inne rodzaje cementu	1%

Tabela 1.3: Udział krajowych dostaw wg rodzajów cementu w UE i Europejskiej Strefie Ekonomicznej

[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Przemysł cementowy jest przemysłem energochłonnym z typowym udziałem energii stanowiącym 30-40% kosztów produkcji (bez kosztów inwestycyjnych). Podstawowym stosowanym paliwem jest tradycyjnie węgiel. Stosuje się także cały asortyment innych paliw, w tym koks ponaftowy, gaz ziemny i olej. Dodatkowo, oprócz tych rodzajów paliw, od ponad 10 lat w przemyśle cementowym wykorzystuje się różnego rodzaju odpady jako paliwa.

	1995
Koks ponaftowy	39%
Węgiel kamienny	36%
Olej opałowy	7%
Węgiel brunatny	6%
Gaz ziemny	2%
Różne rodzaje odpadów	10%

Tabela 1.4: Zużycie paliw w europejskim przemyśle cementowym
[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Emisjami z cementowni, które mogą powodować największe obawy są tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2) i pyły. Inne emisje brane pod uwagę to tlenki węgla (CO , CO_2), lotne związki organiczne (VOC), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF), metale oraz hałas.

Przemysł cementowy jest przemysłem kapitałochłonnym. Koszt budowy nowej cementowni stanowi ekwiwalent 3-letnich obrotów, co stawia przemysł cementowy wśród najbardziej kapitałochłonnych przemysłów. Zyskowność produkcji cementu wynosi około 10% w stosunku do obrotów (liczone od zysku brutto przed spłatą odsetek).

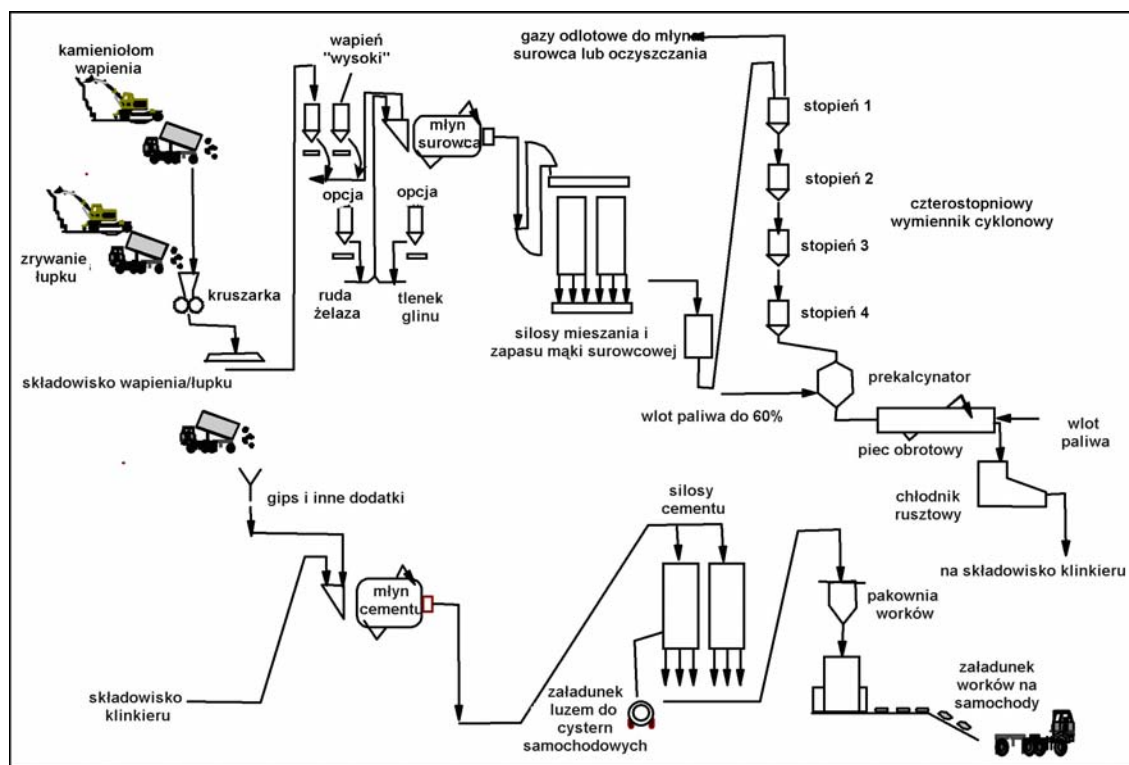
1.2 Stosowane procesy i technologie

Podstawowe procesy chemiczne wytwarzania cementu rozpoczynają się rozkładem węglańca wapnia (CaCO_3) w temperaturze około 900 C z pozostawieniem tlenku wapnia (CaO , wapno) i uwolnieniem dwutlenku węgla (CO_2); proces ten jest znany jako kalcynacja. Dalej następuje proces klinkieryzacji, w którym tlenek wapnia reaguje w wysokiej temperaturze (zwykle 1400-1500 °C) z tlenkami krzemu, glinu i żelaza, tworząc krzemiany, gliniany i żelaziany wapnia, które stanowią klinkier. Następnie klinkier jest mielony razem z gipsem i innymi dodatkami tworząc cement.

Istnieją cztery podstawowe metody wytwarzania cementu: sucha, półsucha, półmokra i mokra.

- W **metodzie suchej** surowce są rozdrabniane i suszone do mąki surowcowej w postaci płynnego proszku. Sucha mąka surowcowa jest podawana do pieca z wymiennikiem ciepła lub prekalcyntorem, rzadziej do długiego pieca metody suchej.
- W **metodzie półsuchej** sucha mąka surowcowa jest granulowana z udziałem wody i podawana na podgrzewacz rusztowy przed piecem lub do długiego pieca z krzyżakami.
- W **metodzie półmokrej** szlam jest najpierw odwadniany na prasach filtracyjnych. Placek pofiltracyjny jest formowany na kawalki i podawany albo do podgrzewacza rusztowego, albo bezpośrednio do suszarni placka dla utworzenia mąki surowcowej.
- W **metodzie mokrej** surowce (często o dużej zawartości wody) są mielone z wodą i tworzą dający się pompować szlam. Szlam surowcowy podawany jest albo bezpośrednio do pieca, albo najpierw do suszarni szlamu.

Rysunek 1.4 pokazuje schemat technologiczny metody suchej z prekalcyntorem.



Rysunek 1.4: Schemat typowego procesu metody suchej z prekalcyntorem.

W oparciu o rysunek z [UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996]

Wybór procesu technologicznego jest w dużym stopniu uzależniony od stanu surowców (suche lub mokre). Duża część światowej produkcji klinkieru w dalszym ciągu bazuje na metodzie mokrej. Jednakże w Europie ponad 75% produkcji cementu opiera się na metodzie suchej dzięki

dostępności suchych surowców. Metoda mokra jest bardziej energochłonna, a zatem bardziej kosztowna. Cementownie pracujące metodą półsuchą prawdopodobnie przejdą na metodę suchą, jeśli wymagana będzie rozbudowa lub znaczna modernizacja. Cementownie pracujące metodą półmokrą i mokrą z reguły mają dostęp wyłącznie do surowców o dużej wilgotności, tak jak to ma miejsce w Danii i Belgii oraz, do pewnego stopnia, w Zjednoczonym Królestwie WB i IP.

Wszystkie metody obejmują następujące wspólne procesy:

- pozyskiwanie surowców,
- składowanie i przygotowanie surowców,
- składowanie i przygotowanie paliwa,
- wypalanie klinkieru,
- przemiał i magazynowanie cementu,
- pakowanie i wysyłka cementu.

1.2.1 Pozyskiwanie surowców

Naturalnie występujące złoża wapienne, takie jak wapień, margiel lub kreda, stanowią źródło węgla wapnia. Tlenki krzemu, żelaza i glinu znajdują się w różnych rudach i minerałach, takich jak piaski, łupki, gliny oraz ruda żelaza. Surowce naturalne mogą być częściowo zastępowane przez popioły z elektrowni, żużel wielkopiecowy i inne pozostałości procesowe, zależnie od ich przydatności ze względu na skład chemiczny. W tabeli 1.5 podano najczęstsze typy odpadów używane do produkcji cementu w Europie.

Popioły lotne	Żużle wielkopiecowe	Pyły krzemionki
Żużle żelazowe	Masy papierowe	Wypałki pirytowe
Fosfogipsy (z instalacji odsiarczania spalin oraz produkcji kwasu fosforowego)		

Tabela 1.5: Typy odpadów najczęściej używanych jako surowce w europejskim przemyśle cementowym.

[Cembureau]

Prawie wszystkie surowce naturalne są pozyskiwane w kamieniołomach lub kopalniach. Najczęściej materiały uzyskuje się z odkrywkowych kamieniołomów. Wymaganymi procesami są tutaj wiercenia, prace strzałowe, wydobywanie, dostawa i kruszenie.

Główne surowce, takie jak wapienie, kreda, margle, łupki czy gliny wydobywane są w kamieniołomach. W większości przypadków zlokalizowane one są w pobliżu cementowni. Po wstępnym kruszeniu surowce są transportowane do cementowni celem składowania i dalszej przeróbki. Inne surowce, takie jak boksyty, rudy żelaza, żużle wielkopiecowe i piaski formierskie są sprowadzane z zewnątrz.

1.2.2 Składowanie i przygotowanie surowców

Przygotowanie surowców jest bardzo ważne dla późniejszego procesu technologicznego, zarówno dla uzyskania odpowiedniego składu chemicznego, jak i zapewnienia wystarczającego rozdrobnienia nadawy.

1.2.2.1 Składowanie surowców

Potrzeba użycia zadaszonych składowisk surowców zależy od warunków klimatycznych oraz udziału drobnych frakcji w materiale opuszczającym instalację kruszenia. W przypadku cementowni o wydajności 3000 ton/dobę, takie hale mogą magazynować od 20 000 do 40 000 ton materiału.

Surowiec podawany do pieca powinien być możliwie chemicznie homogeniczny. Uzyskuje się to przez kontrolę surowców dozowanych do młyna. Jeżeli dostarczany z kamieniołomu materiał jest zmiennej jakości, można wprowadzić wstępne homogenizowanie poprzez składowanie materiału w warstwach lub rzędach wzdłuż (lub po obwodzie) składowiska i wybieranie z przyzmy w przekroju poprzecznym. Jeżeli surowce z kamieniołomu są wystarczająco homogeniczne, można stosować prostsze metody usypywania i wybierania.

Surowce używane w stosunkowo małych ilościach, np. dodatki mineralne, mogą ewentualnie być składowane w silosach lub zbiornikach. Jakikolwiek surowce o potencjalnie szkodliwych własnościach, takie jak popioły lotne lub fosfogipsy, muszą być składowane i przygotowywane zgodnie z odpowiednimi wymogami.

1.2.2.2 Przemiał surowców

Dokładne ważenie i dozowanie każdego ze składników nadawy do młyna jest ważne dla uzyskania odpowiedniego składu chemicznego. Jest to istotne dla stabilnej pracy pieca i wysokiej jakości produktu. Ważenie i dozowanie jest także ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność energetyczną układu przemiału. Dominującym systemem ważąco-dozującym dla nadawy surowców do młyna jest zasilacz płytowy w połączeniu z taśmową wagą dozującą.

Przemiał surowców, metoda sucha i półsucha

Surowce, w kontrolowanych proporcjach, są razem przemielane i mieszane dla uzyskania homogenicznej mieszaniny o wymaganym składzie chemicznym. W metodzie suchej i półsuchej składniki są mielone i suszone do drobnego pyłu, głównie z wykorzystaniem gazów odlotowych z pieca i/lub powietrza nadmiarowego z chłodnika. Dla surowców o stosunkowo wysokiej wilgotności oraz podczas rozruchu może okazać się potrzebne pomocnicze palenisko dostarczające dodatkowe ciepło.

Typowymi stosowanymi układami przemiału są:

- młyny rurowe z centralnym wylotem,
- młyny rurowe z odbiorem pneumatycznym,
- młyny misowo-rolowe pionowe,
- młyny rolowe poziome (w ruchu jak na razie tylko kilka instalacji).

Inne układy wykorzystywane są w mniejszym stopniu. Są to:

- młyny rurowe z końcowym wylotem w obiegu zamkniętym,
- młyny autogeniczne,
- prasy rolowe, z kruszarko-suszarką lub bez niej.

Stopień rozdrobnienia i rozkład ziarnowy produktu opuszczającego młyn mają duże znaczenie dla późniejszego procesu wypalania. Uzyskanie założonych parametrów zapewnia się przez odpowiednią regulację separatorów stosowanych do rozdziału frakcji materiału opuszczającego

młyn. W przypadku materiałów suchych stosuje się separatory powietrzne. Separatory najnowszej generacji, dynamiczne z wirnikiem klatkowym, mają szereg istotnych zalet. Są to:

- mniejsze jednostkowe zużycie energii układu przemiału (ograniczenie nadmiernego rozdrobnienia),
- wyższa wydajność systemu (skuteczność rozdziału frakcji),
- bardziej korzystny rozkład ziarnowy i jednorodny produkt.

Przemiał surowca, metoda mokra i półmokra

Przemiał surowców na mokro stosuje się wyłącznie w powiązaniu z metodą mokrą i półmokrą. Poszczególne składniki surowca są mielone z dodatkiem wody tworząc szlam. Głównym układem zapewniającym odpowiednie rozdrobnienie szlamu, zgodnie z najnowszymi wymogami jakościowymi, są młynownie pracujące w obiegu zamkniętym.

Metodę mokrą stosuje się z reguły wówczas, gdy wilgotność surowców przekracza 20% wagowo. Takie surowce jak kreda, margiel czy glina, które są lepkie i mają znaczną naturalną zawartość wody, są także miękkie, a zatem w pierwszej fazie obróbki mogą być rozdrabniane w szlamatorze. Do szlamatora podawany jest materiał, który jest kruszony wraz z wodą i rozbijany do postaci szlamu przez siły ścierające i udarowe, przekazywane przez obracające się brony. Kiedy szlam jest dostatecznie rozdrobniony, materiał przedostaje się przez otwory sitowe w ścianie szlamatora i jest pompowany do zbiornika magazynowego. Aby uzyskać dostateczne rozdrobnienie szlamu, wymagany jest zwykle dalszy przemiał w młynie rurowym. Dodawane są inne składniki, takie jak piasek.

Aby zmniejszyć zużycie paliwa, kontroluje się ilość wody dodawanej w trakcie rozdrabniania surowców tak, by jej ilość była koniecznym minimum dla uzyskania odpowiedniej płynności szlamu i podatności na przepompowywanie (32 do 40% wagowo). Dodatki chemiczne mogą działać jako upłynniacze szlamu, co pozwala zredukować zawartość wody.

Homogenizacja i magazynowanie mączki surowcowej lub szlamu

Mączka surowcowa lub szlam z procesu przemiału surowca wymagają dalszej homogenizacji/mieszania, aby uzyskać optymalną konsystencję mieszaniny surowcowej przed jej podaniem do pieca obrotowego każdego typu. Homogenizacja i składowanie mąki surowcowej odbywa się w silosach, zaś szlamu w zbiornikach lub basenach.

Do transportu mączki surowcowej do silosów zapasu stosuje się systemy pneumatyczne lub mechaniczne. Przenośniki mechaniczne z reguły wymagają wyższych nakładów inwestycyjnych, ale ich koszty eksploatacyjne są znacznie niższe od przenośników pneumatycznych. W chwili obecnej najbardziej powszechnie stosowany system transportu to połączenie rynien pneumatycznych z przenośnikami ślimakowymi/łańcuchowymi i elewatorami kubełkowymi z taśmą gumową.

1.2.3 Paliwo, składowanie i przygotowanie

Różne paliwa mogą być stosowane celem dostarczenia ciepła wymaganego w procesie. Do opalania pieców obrotowych stosuje się głównie trzy różne rodzaje paliw; w kolejności ich ważności są to:

- pył węglowy lub koks ponaftowy
- (ciężki) olej opałowy
- gaz ziemny.

Głównymi składnikami popiołu z tych paliw są związki krzemu i glinu. Łączą się one z surowcami i stają się częścią klinkieru. Wymaga to uwzględnienia przy obliczaniu udziału składników zestawu surowcowego, stąd też wskazane jest stosowanie paliwa o stałej, choć niekoniecznie niskiej zawartości popiołu.

Głównymi paliwami stosowanymi w cementowniach europejskich są: koks ponaftowy i węgiel (kamienny i brunatny). Zwykle koszty wykluczają użycie gazu ziemnego lub oleju, ale wybór paliwa zależy od warunków lokalnych (takich jak dostępność krajowego węgla). Wysoka temperatura i długi czas przebywania w piecach obrotowych stwarzają korzystne potencjalne warunki dla rozkładu substancji organicznych. Daje to możliwości wykorzystania mniej kosztowych paliw, szczególnie różnych typów odpadów.

Aby utrzymywać minimalne straty ciepła, piece cementowe pracują przy najniższym możliwym poziomie nadmiaru tlenu. Wymaga to jednak bardzo stabilnego i niezawodnego dozowania oraz występowania paliwa w formie umożliwiającej łatwe i całkowite spalanie. Warunki te są spełnione przez wszystkie paliwa ciekłe i gazowe. W przypadku sproszkowanych paliw stałych, dla spełnienia powyższych warunków istotne są właściwe konstrukcje zbiorników, przenośników oraz dozowników. Zasadnicza ilość paliwa (65-85%) musi być w łatwopalnej formie, podczas gdy pozostałe 15-35 % można podawać w postaci grubo pokruszonej lub kawałkowej.

1.2.3.1 Składowanie paliw

Surowy węgiel i koks ponaftowy są składowane w podobny sposób jak surowce; a zatem najczęściej na zadaszonych składach. Składowanie na otwartej przestrzeni w dużych, dobrze ubitych przyzmach stosuje się dla zapasów długoterminowych. Tego typu hałdy można obsadzić trawą celem ograniczenia erozji wodą deszczową i wiatrem. Problemem otwartych składowisk okazał się drenaż wody do gruntu. Jednakże szczelne, betonowe podłoże pod przyzmaci umożliwia zbieranie i oczyszczanie zdrenowanych wód. Należy przestrzegać odpowiednich praktyk dotyczących upakowania i wysokości przyzmy celem uniknięcia ryzyka samozapłonu dla składowisk długoterminowych.

Sproszkowany węgiel i koks ponaftowy są składowane wyłącznie w silosach. Ze względów bezpieczeństwa (tj. zagrożeń eksplozją zainicjowaną obecnością otwartego ognia lub iskier elektrostatycznych), silosy te muszą posiadać wybieranie typu wypływu masy oraz być wyposażone w standardowe urządzenia zabezpieczające.

Oleje są przechowywane w pionowych zbiornikach stalowych. Zbiorniki te są często izolowane termicznie, aby zapewnić temperaturę paliwa umożliwiającą jego przepompowywanie (50-60 °C). Mogą być także zaopatrzone w podgrzewane punkty zasysania, umożliwiające lokalne utrzymywanie właściwej temperatury oleju.

Gaz ziemny nie jest magazynowany na terenie cementowni. Jako urządzenie magazynujące gaz ziemny służy wysokociśnieniowa międzynarodowa sieć dystrybucji.

1.2.3.2 Przygotowanie paliw

Przygotowanie paliw stałych (kruszenie, przemiał i suszenie) ma miejsce zwykle w zakładzie. Węgiel i koks ponaftowy są rozdrabniane do rozmiarów zbliżonych do surowca w przemiałowniach podobnych do działu przemiału surowca. Stopień rozdrobnienia paliwa jest bardzo istotny. Jeżeli pył jest zbyt drobny, temperatura płomienia może być zbyt wysoka, jeżeli pył jest za gruby, może

wystąpić złe spalanie. Przy niskiej lotności lub niższej zawartości części lotnych w paliwach stałych wymagany jest drobniejszy przemiał. Jeżeli ilość ciepła gazów do suszenia z pieca obrotowego lub chłodnika nie jest wystarczająca, potrzebne jest dodatkowe palenisko. Układ wymaga specjalnych zabezpieczeń, chroniących sprzęt od pożaru lub wybuchu.

Do rozdrabniania i przemiału węgla stosuje się trzy podstawowe układy:

- młyny rurowe z przewietrzaniem,
- pionowe młyny misowo-rolowe lub misowo-kulowe,
- młyny udarowe.

Rozdrobnione paliwo stałe może być doprowadzane bezpośrednio do pieca obrotowego, ale w nowoczesnych instalacjach pył węglowy jest z reguły przechowywany w silosach, co pozwala na użycie bardziej efektywnych termicznie palników (opalania pośredniego) przy małej ilości powietrza pierwotnego.

Urządzenia do przemiału, przechowywania i transportu paliwa stałego muszą być zaprojektowane i obsługiwane tak, aby uniknąć ryzyka wybuchu lub pożaru. Główne wymagania to: odpowiednia kontrola temperatur powietrza oraz zapobieganie gromadzeniu się drobnego materiału w martwych punktach wystawionych na działanie ciepła.

Przygotowanie paliw płynnych: aby ułatwić dozowanie i spalanie, olej doprowadza się do temperatury 120-140 C, co pozwala na obniżenie lepkości do poziomu 10-20 cSt. Dodatkowo zwiększa się ciśnienie paliwa do 20-40 barów.

Przygotowanie gazu ziemnego: Przed spalaniem gaz ziemny musi mieć obniżone ciśnienie z 30-80 barów w sieci przesyłowej do 3-10 barów w sieci zakładowej i ponownie do ciśnienia podawania na palnik około 1 bara (nadciśnienia). Pierwszy etap redukcji ciśnienia jest realizowany w stacji przesyłowej, gdzie następuje także pomiar zużycia gazu. Aby uniknąć zamrażania sprzętu w rezultacie efektu Joule'a-Thomsona, gaz ziemny poddawany jest wstępnemu podgrzaniu przed zaworem redukcyjnym.

Alternatywnie, redukcja ciśnienia może być realizowana przez przepuszczenie gazu przez turbinę rozprężną połączoną z generatorem mocy. Pozwala to na częściowy odzysk energii potrzebnej do sprężania gazu.

1.2.3.3 Stosowanie odpadów jako paliwa

Odpady podawane przez główny palnik ulegną rozkładowi w strefie spiekania w temperaturze do 2000 C. Odpady podawane przez wtórny palnik (dopalacz) do wymiennika ciepła lub prekalcyntora są spalane w niższych temperaturach, które czasem nie są wystarczające dla destrukcji chlorowcopochodnych substancji organicznych.

Lotne składniki materiału podawanego w części wlotowej pieca lub paliwa kawałkowego mogą odparowywać. Składniki te nie przechodzą przez strefę spiekania i mogą nie ulegać rozkładowi ani wiązaniu z klinkierem. Dlatego stosowanie odpadów zawierających lotne metale (rtęć, tal) lub lotne związki organiczne może, przy nieodpowiednim użyciu, zwiększyć emisje rtęci, talu oraz lotnych związków organicznych (VOC).

Tabela 1.6 podaje rodzaje odpadów najczęściej wykorzystywanych obecnie jako paliwa w Europie.

Osady ściekowe	Zużyte opony	Zużyte oleje
----------------	--------------	--------------

Plastiki	Guma	Drewno odpadowe
Zużyte rozpuszczalniki	Makulatura	Masa papierowa

Tabela 1.6: Rodzaje odpadów najczęściej używanych jako paliwa w europejskim przemyśle cementowym
[Cembureau]

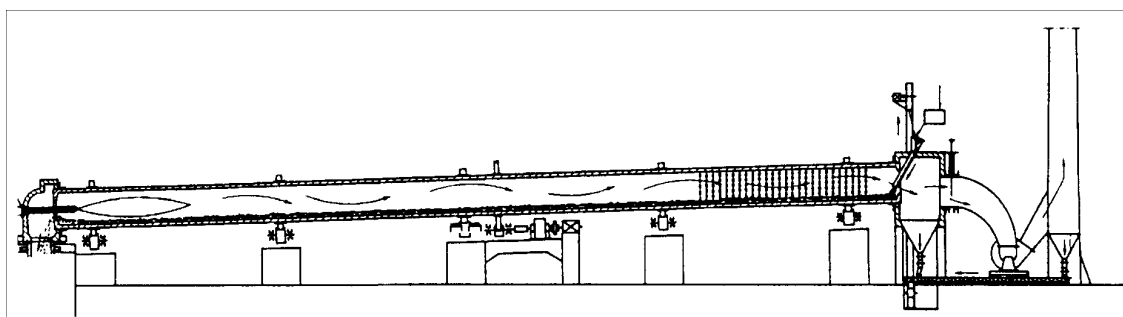
Przetwarzanie różnych rodzajów odpadów do stosowania jako paliwa zwykle odbywa się poza cementownią, realizowane jest przez dostawców odpadów lub specjalistyczne firmy zajmujące się ich przeróbką. Oznacza to, że odpady wymagają w cementowni jedynie składowania, a następnie dozowania wagowo do pieca. Ponieważ dostawy odpadów odpowiednich do stosowania jako paliwa są zróżnicowane, a rynek materiałów odpadowych gwałtownie się rozwija, wskazane jest projektowanie instalacji składowania/przygotowania jako wielofunkcyjnych.

1.2.4 Wypalanie klinkieru

Ta część procesu jest najważniejsza ze względu na potencjalne emisje oraz jakość produktu i koszty. W procesie wypalania klinkieru mąka surowcowa (lub szlam w przypadku metody mokrej) jest wprowadzana do linii pieca obrotowego, gdzie jest suszona, wstępnie podgrzewana, kalcynowana i spiekana tworząc klinkier cementowy. Klinkier jest chłodzony powietrzem, a następnie składowany.

W procesie wypalania klinkieru istotne jest utrzymywanie temperatury wsadu w zakresie 1400–1500 C oraz temperatury gazów na poziomie około 2000 C. Ponadto klinkier wymaga wypalania w atmosferze utleniającej. Z tego powodu wymagany jest nadmiar powietrza w strefie spiekania pieca cementowego.

Piece obrotowe, od czasu ich wprowadzenia około 1895 roku, stanowią do dzisiaj główną część każdej nowoczesnej instalacji produkcji klinkieru. Pionowe piece są w dalszym ciągu używane do produkcji wapna, tylko w niewielu krajach używa się ich do produkcji klinkieru i w tych przypadkach są to piece o małych wydajnościach.



Rysunek 1.5: Długi piec obrotowy metody mokrej ze strefą łańcuchową
[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Pierwszymi piecami obrotowymi były długie piece metody mokrej, jak pokazano na rysunku 1.5, gdzie całkowity odbiór ciepła dla procesu termicznego odbywa się w samym piecu. Wraz z wprowadzeniem metody suchej, optymalizacja doprowadziła do technologii umożliwiających suszenie, podgrzewanie i kalcynację w urządzeniach stacjonarnych, a nie w tylko piecu obrotowym. Piec obrotowy składa się ze stalowej rury o stosunku długości do średnicy między 10:1 i 38:1. Rura podparta jest na dwóch do siedmiu zespołach rolek nośnych (lub więcej), ma pochycenie od 2,5 do

4,5%, a napęd obraca piec wokół osi z prędkością od 0,5 do 4,5 obr/min. Pochylenie rury w połączeniu z obrotami powoduje powolny transport materiału wzdłuż pieca. W celu ochrony przed działaniem bardzo wysokich temperatur wewnątrz całego pieca wykładane jest ogniotrwałą cegłą (wymurówką). Wszystkie piece długie i niektóre krótkie wyposażone są w elementy wewnętrzne (strefy łańcuchowe, krzyżaki, podnośniki), poprawiające wymianę ciepła.

Przejściowe narosty materiału mogą pojawiać się na wewnętrznych ścianach pieca obrotowego w zależności od procesu, surowców itd. Zwane są one pierścieniami i mogą się formować na wlocie do pieca (pierścienie siarczanowe), w pobliżu strefy spiekania (pierścienie klinkierowe) oraz na wylocie z pieca (pierścienie popiołowe). Dwa ostatnie rodzaje pierścieni mogą się niespodziewanie oderwać, co powoduje nagły wzrost ilości gorącego materiału o niskiej jakości opuszczającego piec, który może być poddany ponownej obróbce lub usunięty jako odpad. Obiektami powstawania narostów mogą być także cyklony i podgrzewacze rusztowe, co może prowadzić do blokady przepływu materiału.

Opalanie pieców obrotowych

Paliwo podawane przez główny palnik tworzy główny płomień o temperaturze około 2000 C. Dla potrzeb optymalizacji procesu płomień musi być regulowany w wymaganym zakresie. W nowoczesnych palnikach przy opalaniu pośrednim płomień jest kształtowany i regulowany powietrzem pierwotnym (stanowiącym 10-15% całkowitego powietrza spalania).

Potencjalnymi punktami podawania paliwa do linii piecowej są:

- główny palnik umieszczony w głowicy pieca,
- rynna zsykowa w komorze wlotowej pieca (paliwo kawałkowe),
- palniki wtórne (dopalacze) do przewodu wzniosowego,
- palniki prekalcytacji do prekalcytatora,
- rynna zsykowa do prekalcytatora (paliwo kawałkowe),
- śluza w części środkowej pieca dla pieców długich metody suchej lub mokrej (paliwo kawałkowe).

Instalacje opalania pyłem węglowym/koksowym mogą działać w układzie bezpośrednim lub pośrednim. Instalacje opalania bezpośredniego pracują bez urządzeń do składowania i dozowania pyłu węglowego. Sproszkowane paliwo jest wdmuchiwane do pieca bezpośrednio z młyna węgla wraz z powietrzem przewietrzającym działającym jako nośnik pyłu oraz jako (kształtujące płomień) powietrze pierwotne. Opalanie bezpośrednie ma szereg wad. W szczególności przez takie opalanie straty ciepła z układu piecowego wynoszą około 200-250 MJ/tonę klinkieru (6-8% więcej niż w nowoczesnych układach). Stąd też opalanie bezpośrednie stosuje się dzisiaj rzadko.

Paliwo olejowe, o odpowiedniej lepkości i ciśnieniu, jest wprowadzane przez dysze rozpylające do wnętrza pieca tworząc np. główny płomień. Płomień kształtują przede wszystkim palniki wielokanałowe z głowicą rozpylającą olej umieszczoną centralnie.

Palniki na gaz ziemny są również projektowane zgodnie z zasadą wielu kanałów, tym samym gaz pozwala zastępować nie tylko pył węglowy i olej, ale także powietrze pierwotne.

1.2.4.1 Długie piece obrotowe

Długie piece obrotowe (rysunek 1.5) mogą być zasilane szlamem, rozdrobnionym plackiem pofiltracyjnym, granulatem lub suchą mąką i dlatego też można je wykorzystywać w każdej technologii. Największe długie piece mają stosunek długości do średnicy 38:1 i długość nawet ponad 200 m. Te potężne jednostki produkują około 3600 ton klinkieru dziennie stosując metodą moką (Belgia, USA, kraje byłego ZSRR). Długie piece są zaprojektowane do suszenia, podgrzewania, kalcynacji i spiekania, a zatem wymagają uzupełnienia jedynie o układ dozowania oraz o chłodnik klinkieru. Wlotowa część długiego pieca wyposażona jest w strefę łańcuchową i elementy stałe, które poprawiają wymianę ciepła.

Piece pracujące metodą moką, stosowane od 1895 roku, są najstarszymi typami pieców obrotowych, używanych do produkcji klinkieru cementowego. Metodę moką stosowano początkowo, dlatego że homogenizacja płynnego materiału była łatwiejsza. Nadawa do pieców metody mokrej zawiera najczęściej od 32% do 40% wody. Jest to niezbędne dla zachowania płynności nadawy. Woda ta musi być odparowana w specjalnie zaprojektowanej strefie suszenia w części wlotowej pieca, gdzie wykorzystywana jest znaczna część ciepła ze spalania paliwa. Technologia ta charakteryzuje się wysokim zużyciem ciepła prowadzącym do emisji znacznych ilości gazów spalinowych i pary wodnej.

Technologia długich pieców metody suchej została rozwinięta w USA w oparciu o okresowe systemy homogenizacji surowców. Z uwagi na wysokie zużycie paliwa tylko kilka tego typu pieców zainstalowano w Europie.

1.2.4.2 Piece obrotowe wyposażone w zewnętrzne podgrzewacze

Piece obrotowe wyposażone w zewnętrzne podgrzewacze mają typowo stosunek długości do średnicy pomiędzy 10:1 i 17:1. Stosuje się dwa typy podgrzewaczy: podgrzewacze rusztowe i podgrzewacze w stanie zawieszenia.

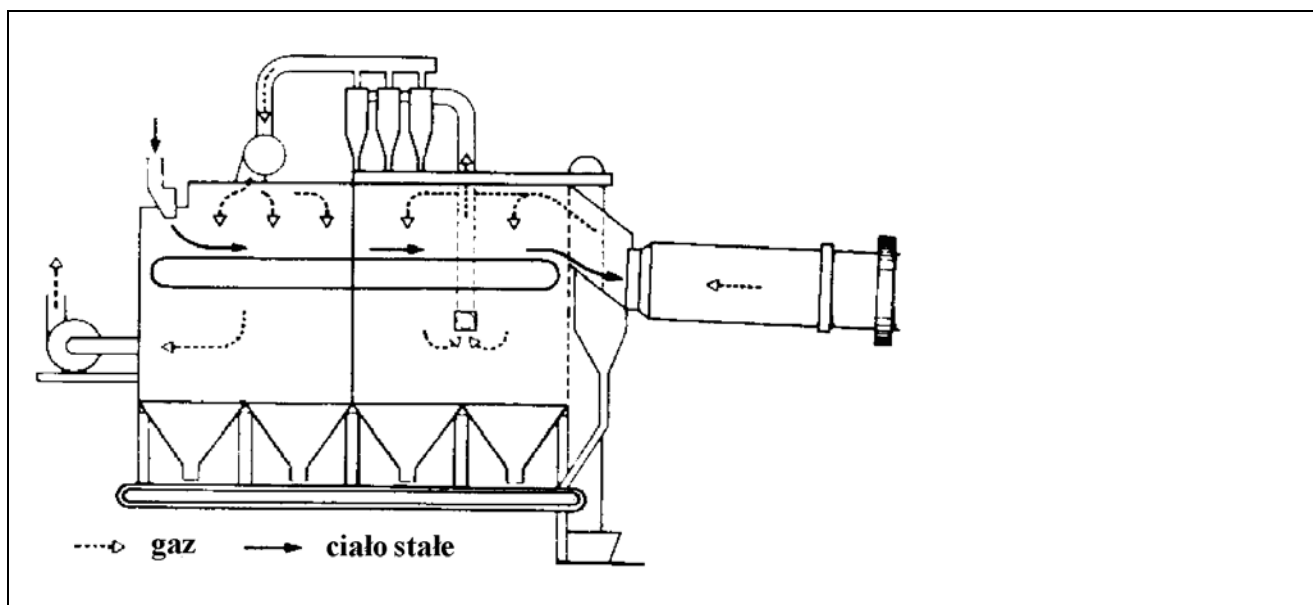
Technologia podgrzewaczy rusztowych

Technologia podgrzewaczy rusztowych, bardziej znana pod nazwą pieca Lepola, opracowana została w 1928 roku. Było to pierwsze rozwiązanie pozwalające na przeniesienie części procesu wypalania klinkieru na zewnątrz pieca. Dzięki niemu można było skrócić piec, tym samym zmniejszając straty ciepłone i podnosząc efektywność energetyczną.

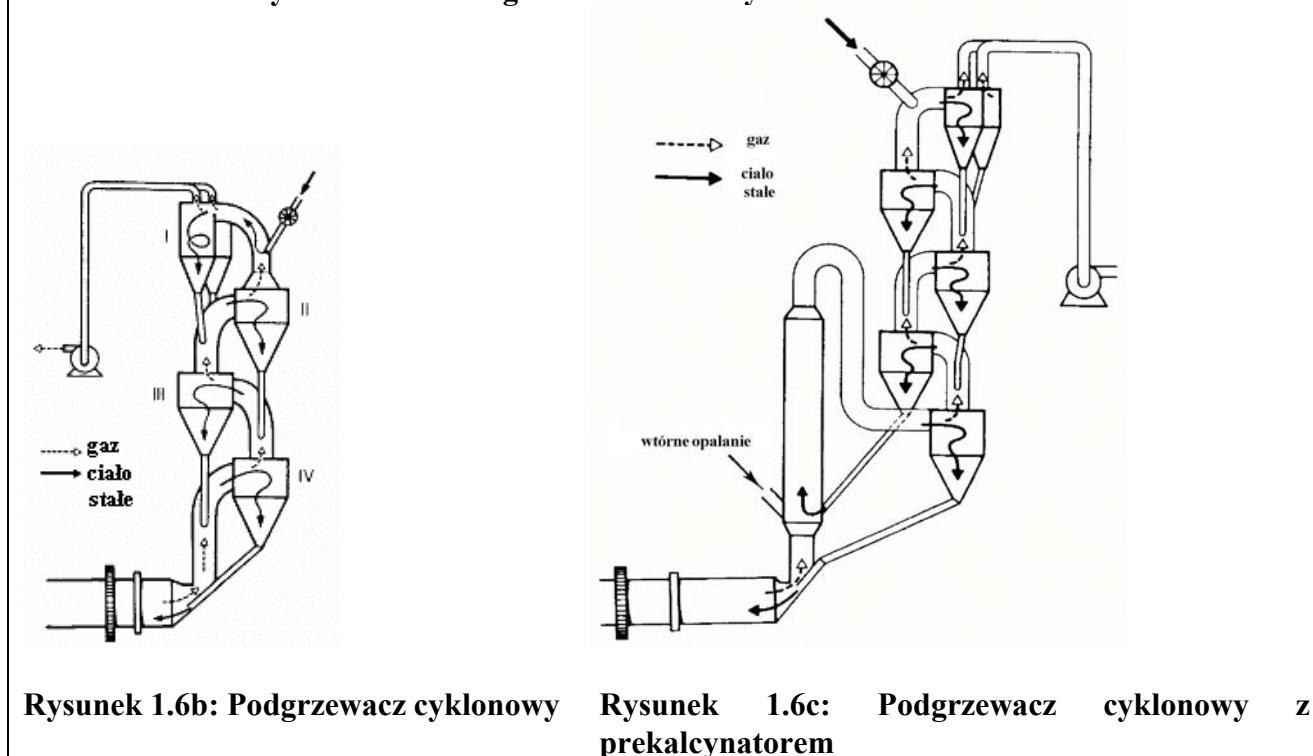
W podgrzewaczu rusztowym (patrz rysunek 1.6a) granule powstałe z suchej mąki na granulatorach talerzowych (metoda półsucha) lub rozdrobnionego placka po filtracji szlamu (metoda półmokra) wprowadza się na poziomy ruszt wędrowny, poruszający się w zamkniętym tunelu. Tunel podzielony jest na komorę gorących gazów i komorę suszącą za pomocą przegrody z otworem na ruszt. Gazy odlotowe z pieca obrotowego są odciągane wentylatorem do górnej części podgrzewacza, a następnie w dół przez warstwę granul pośredniego odpylacza cyklonowego. W cyklonach usuwane są duże ziarna pyłu, które mogłyby powodować zużycie wentylatora. Kolejny wentylator odciąga gazy od góry komory suszenia poprzez warstwę mokrych granul, a następnie tłoczy je na zewnątrz do odpylacza. Aby uzyskać optymalną sprawność cieplną, podgrzewacze rusztowe w metodzie półmokrej mogą być wyposażane w potrójny układ przepływu gazu, a do suszenia surowca wykorzystuje się odpadowe powietrze z chłodnika. Największa wybudowana jednostka z podgrzewaczem rusztowym ma wydajność 3300 ton/dobę i pracuje metodą półmokrą.

Gazy odlotowe z pieca na wejściu do podgrzewacza mają temperaturę 1000-1100 C. Po przejściu przez warstwę materiału w komorze gorących gazów schładzają się do 250-300 C, a opuszczają

komorę suszącą w temperaturze 90-150 C. Materiał do wypalania ma temperaturę około 150 C w komorze suszącej i 700-800 C w komorze gorących gazów.



Rysunek 1.6a: Podgrzewacz rusztowy



Rysunek 1.6b: Podgrzewacz cyklonowy

Rysunek 1.6c: Podgrzewacz cyklonowy z prekalcytorem

Rysunek 1.6: Schemat różnego typu podgrzewaczy

[Ullmann's, 1986]

Technologia podgrzewaczy w stanie zawieszenia

Opracowanie technologii podgrzewania w stanie zawieszenia w latach 30-tych stanowiło znaczący postęp. Wstępne podgrzewanie, a nawet częściowa kalcynacja suchej mąki surowcowej (metoda sucha/półmokra), ma miejsce dzięki utrzymywaniu mąki w zawieszeniu w gorących gazach odlotowych z pieca obrotowego. Znacznie zwiększona powierzchnia kontaktu pozwala, przynajmniej w teorii, na prawie całkowitą wymianę ciepła.

Dostępne są różne typy podgrzewaczy w stanie zawieszenia. Mają one zwykle od czterech do sześciu stopni cyklonów, które umieszczono jeden nad drugim w wieży o wysokości 50-120 m. Najwyższy, górny poziom może składać się z dwóch równoległych cyklonów dla lepszej separacji pyłów. Gazy odlotowe z pieca przepływają od spodu ku górze poprzez kolejne stopnie cyklonów. Sucha mąka surowcowa podawana jest do podgrzewacza przed najwyższym stopniem cyklonów. Tutaj jest oddzielana od strumienia gazów, po czym łączy się z nim przed cyklonem następnego stopnia. Proces ten powtarza się na każdym kolejnym stopniu, aż w końcu materiał oddzielony w ostatnim stopniu trafia do pieca obrotowego. Ten naprzemienny proces mieszania, separacji i powtórnego mieszania w wyższej temperaturze jest konieczny dla optymalnej wymiany ciepła.

Podgrzewacze szybowe

Po wprowadzeniu technologii w stanie zawieszenia wybudowano znaczną ilość podgrzewaczy o konstrukcji szybowej, zapewniających teoretycznie lepszą wymianę ciepła. Jednak trudności w zapewnieniu równomiernego rozkładu mąki w strumieniu gazów sprawiły, że rzeczywiste rezultaty okazały się znacznie gorsze od oczekiwanych. W związku z tym zarzucono technologię podgrzewaczy szybowych, preferując rozwiązania hybrydowe z dodatkowymi stopniami cyklonów lub z kompletnymi podgrzewaczami cyklonowymi. Niektóre z tych układów hybrydowych pracują do dziś, niemniej większość przebudowano całkowicie na podgrzewacze cyklonowe.

Stopień szybowy jest znacznie mniej wrażliwy na problemy narostu materiału niż stopień cyklonowy, co może być jego zaletą w dolnym stopniu w przypadku nadmiernej zawartości składników lotnych (chlorków, siarki, alkaliów). Wymienniki hybrydowe z dolnym stopniem szybowym są wciąż stosowane w nowo budowanych cementowniach.

Typowa wydajność pieców z podgrzewaczami szybowymi nie przekraczała 1500 ton/dobę, podczas gdy w układzie hybrydowym mogą uzyskiwać 3000 ton/dobę lub więcej.

Czterostopniowe podgrzewacze cyklonowe

Układ piecowy z czterostopniowym podgrzewaczem cyklonowym (patrz rysunek 1.6b) był standardową technologią w latach 70-tych, kiedy budowano wiele cementowni o wydajności w zakresie 1000 do 3000 ton/dobę. Gazy odlotowe o temperaturze około 330 C standardowo wykorzystuje się do suszenia surowca.

Mąka surowcowa wchodząca do pieca jest już w około 30% skalcynowana. W przeszłości napotymano poważne problemy w eksploatacji czterostopniowych podgrzewaczy w przypadkach dużego wpływu składników lotnych (chlorków, siarki, alkaliów), pochodzących z nadawy i/lub paliwa. Zwiększony obieg tych składników prowadził do tworzenia narostów w cyklonach i na ścianach przewodów, co powodowało częste blokady materiału i kilkudniowe postoje pieca. Najczęstszym rozwiązaniem tego problemu jest by-pass części gazów odlotowych bogatych w pył i wyprowadzanie ich poza układ cyklonów. Gazy by-passu są schładzane w celu kondensacji alkaliów, a następnie, przed wylotem do atmosfery, skierowane do odpylacza. Jeśli w niektórych rejonach konieczne jest utrzymywanie niskiego poziomu alkaliów w klinkierze, pył by-passu wraz z częścią pyłów piecowych jest wysyłany na wysypisko. We wszystkich innych przypadkach wraca do procesu produkcji.

Niemal wszystkie czterostopniowe podgrzewacze cyklonowe współpracują z piecami obrotowymi usytuowanymi na trzech podporach. Jest to rozwiązanie standardowe od lat 70-tych. Piece o średnicy 3,5 do 6m konstruowane były przy stosunku długości do średnicy od 13:1 do 16:1.

Mechanicznie prostsze od pieców długich metody suchej lub mokrej, są dzisiaj prawdopodobnie najbardziej rozpowszechnionymi układami piecowymi.

1.2.4.3 Piece obrotowe z podgrzewaczami i prekalcyntorami

Technologia wstępnej kalcynacji w przemyśle cementowym jest dostępna od około 1970 roku. W tym procesie doprowadzenie ciepła jest rozdzielone na dwa punkty. Podstawowe spalanie paliwa ma miejsce w strefie spiekania pieca obrotowego. Wtórne spalanie (dopalanie) odbywa się w specjalnej komorze, ulokowanej między piecem obrotowym, a wymiennikiem ciepła. W komorze tej spalaniu ulega nawet do 60% całkowitego paliwa, użytego w procesie wypalania z prekalcyntacją. Energia ta jest zasadniczo zużyta na kalcynację mąki surowcowej, która jest prawie całkowicie skalcyntowana przed wejściem do pieca. Gorące powietrze do spalania jest doprowadzane z chłodnika klinkieru. Materiał opuszcza wstępny kalcynator w temperaturze około 870 C.

Rysunek 1.6c przedstawia schemat tego procesu zastosowany w układzie pieca obrotowego z podgrzewaczem cyklonowym. W zasadzie opalanie wtórne można stosować także w układzie pieca z podgrzewaczem rusztowym. Przy danej wielkości pieca prekalcyntacja zwiększa wydajność klinkieru.

Linia piecowa z pięciostopniowym podgrzewaczem cyklonowym i prekalcyntorem jest uznawana za standardową technologię dla nowych zakładów.

Wydajność nowej linii jest przede wszystkim określana na podstawie prognoz rozwojowych rynku, ale także kosztów przedsięwzięcia. Typowa wydajność jednostki piecowej w nowych cementowniach europejskich wynosi od 3000 do 5000ton/dobę. Technicznie możliwe są większe jednostki o wydajności do 15000 ton/dobę. Trzy jednostki, o wydajności 10000 ton/dobę każda, pracują na rynku azjatyckim.

Wcześniejsze prekalcyntory posiadały tylko cztery stopnie wymiennika cyklonowego z odpowiednio wyższą temperaturą gazów odlotowych i większym zużyciem paliwa. Tam, gdzie naturalna wilgotność surowców jest niska, preferowany może być wybór sześciostopniowych podgrzewaczy, zwłaszcza w połączeniu z odpylaczami workowymi.

Jeżeli występuje nadmierny wpływ składników lotnych, wymagany jest układ by-passu części gazów odlotowych dla utrzymania ciągłej pracy pieca. Jednak z powodu różnej charakterystyki przepływowej gazów, by-pass w piecu z prekalcyntorem jest znacznie bardziej efektywny niż w piecu tylko z podgrzewaczem.

Mimo faktu, że mąka trafia do pieca zdekarbonizowana w 75-95%, większość pieców z prekalcyntorem w dalszym ciągu posiada wewnętrzną strefę kalcynacji, tj. stosunek długości do średnicy od 13:1 do 16:1, podobnie jak piece tylko z podgrzewaczem.

1.2.4.4 Piece szybowe

W Europie funkcjonuje kilka cementowych pieców szybowych. Tego typu piece składają się z pionowego cylindra stalowego o średnicy 2-3m i wysokości 8-10m, wyłożonego wymurówką ogniotrwałą. Są zasilane od góry mąką w postaci granul i pyłem węglowym lub koksem. Materiał poddawany wypalaniu wędruje przez krótką strefę spiekania w górnej, lekko poszerzonej części

pieca. Następnie jest chłodzony powietrzem spalania wdmuchiwanym od spodu i jako gotowy klinkier opuszcza piec w dolnej jego części poprzez ruszt rozładowniczy.

Piece szybowe produkują mniej niż 300 ton klinkieru na dobę. Są one opłacalne tylko dla małych cementowni, z tego powodu ich ilość zmalała.

1.2.4.5 Gazy odlotowe z pieca

We wszystkich typach instalacji piecowych gazy odlotowe przed wlotem do głównego komina trafiają do urządzeń obniżających zanieczyszczenie powietrza (elektrofiltrów lub filtrów workowych), gdzie następuje ich odpylenie.

W metodzie suchej gazy odlotowe mają stosunkowo wysoką temperaturę i mogą dostarczać ciepło do młyna surowca w czasie jego ruchu (powiązana praca pieca). Jeżeli młyn nie działa (bezpośrednia praca pieca), gazy odlotowe chłodzone są wtryskiem wodnym w wieży stabilizacyjnej przed odpylaczem, zarówno dla zmniejszenia ich objętości, jak i polepszenia podatności do wytrącania pyłów.

Piki CO

Tlenek węgla może powstawać z każdego organicznego składnika zawartego w surowcach i, czasami, z powodu niezupełnego spalania paliwa. CO pochodzące z surowca wskutek podgrzewania jest odciągane razem z gazami odlotowymi z pieca.

Kontrola poziomu CO jest niezwykle istotna w piecach cementowych (i wapienniczych), które do odpylania gazów używają elektrofiltrów, gdyż jego koncentracja musi być utrzymywana znacznie poniżej dolnej granicy wybuchowości. Jeżeli poziom CO w elektrofiltrze wzrasta (zwykle do 0,5% objętości), wtedy system elektryczny wyłącza się samoczynnie, aby uniknąć ryzyka eksplozji. Prowadzi to do emisji niewytrąconych pyłów piecowych. Piki CO mogą wynikać z niestabilnej pracy układu spalania paliwa. Taka sytuacja występuje czasami przy dozowaniu paliw stałych, dlatego też układy podające paliwo stałe muszą być tak zaprojektowane, aby zapobiegać jego przrzutom przez palnik. Szczególnie niebezpieczna jest zawartość wilgoci w paliwie stałym, dlatego musi być uważnie kontrolowana, aby zapobiec tworzeniu się narostów i blokad w układzie przygotowania i podawania paliwa.

1.2.4.6 Chłodniki klinkieru

Chłodnik klinkieru jest integralną częścią układu piecowego i ma decydujący wpływ na wskaźniki i oszczędności procesu obróbki termicznej. Chłodnik spełnia dwa zadania: (a) odzyskuje jak najwięcej ciepła z gorącego klinkieru (1450 C), które jest następnie zwracane do procesu oraz (b) obniża temperaturę klinkieru do poziomu odpowiedniego dla urządzeń w dalszej przeróbce.

Ciepło jest odzyskiwane przez podgrzewanie powietrza spalania dla podstawowego i wtórnego opalania, możliwie jak najbliżej granicy termodynamicznej. Jednakże jest to utrudnione przez wysokie temperatury, ekstremalne własności ściernie klinkieru oraz jego znaczną rozpiętość granulometryczną. Gwałtowne chłodzenie utrwala skład mineralny klinkieru poprawia jego mielność i optymalizuje reaktywność cementu.

Typowe problemy związane z chłodnikami to duże obciążenie cieplne, erozja, nieprawidłowy rozkład powietrza i słaba dyspozycyjność. Stosowane są obecnie dwa główne typy chłodników: obrotowe i rusztowe.

Chłodniki obrotowe

Chłodnik rurowy

Chłodnik rurowy działa na tej samej zasadzie co piec obrotowy, przy odwrotnym kierunku wymiany ciepła. Druga obrotowa rura, wyposażona w osobny napęd, instalowana jest u wylotu pieca, często w przeciwnym kierunku, tj. pod piecem. Po opuszczeniu pieca klinkier wpada do pośredniej głowicy, a stamtąd do chłodnika, który wyposażony jest w elementy podnoszące, rozpraszające materiał w strumieniu powietrza. Ilość chłodzącego powietrza jest określona wymaganą ilością powietrza do spalania. Oprócz prędkości obrotowej, na efektywność pracy chłodnika wpływa wewnętrzna zabudowa. Optymalizacja elementów podnoszących musi uwzględniać zarówno wymianę ciepła (efekt dyspersji), jak i zawrót pyłów do pieca.

Chłodnik planetarny (satelitarny)

Chłodnik planetarny (satelitarny) jest specjalnym typem chłodnika obrotowego. Składa się on z kilkunastu rur chłodzących, najczęściej 9 do 11, przytwierdzonych do płaszcza pieca przy jego wylocie. Gorący klinkier dostaje się do chłodnika przez kołowe otwory wlotowe w miejscach umocowania każdego z walczków. Ilość chłodzącego powietrza jest określona wymaganiami powietrza potrzebnego do spalania paliwa; powietrze dopływa do walczków od strony ich wylotu umożliwiając wymianę ciepła w przeciwnym kierunku. Podobnie jak w chłodnikach rurowych istotne są tutaj wewnętrzne elementy dla podnoszenia i dyspersji klinkieru. Parametry pracy tego chłodnika nie zmieniają się. Znaczne ścieranie oraz szoki termiczne w połączeniu z obiegiem pyłów oznaczają wysoką temperaturę końcową klinkieru i zazwyczaj nieoptymalny odzysk ciepła. Temperatura końcowa klinkieru może być obniżona tylko przez wtrysk wody do walczków lub na płaszczyznę.

Ponieważ praktycznie nie jest możliwy odciąg powietrza trzeciego, chłodniki planetarne nie nadają się do układów z prekalcyfikacją. Jednakże możliwe jest wtórne opalenie w ilości do 25% paliwa wprowadzanego do komory wzniosowej pieca.

Chłodniki rusztowe

Chłodzenie w chłodnikach rusztowych osiąga się przez przejście strumienia powietrza od dołu do góry przez warstwę klinkieru (złóżko klinkieru), leżącą na przepuszczającym powietrze ruszcie. Stosuje się dwie metody transportu klinkieru w chłodniku: ruszt wędrowny oraz ruszt posuwisto-zwrotny (schodki z popychającymi krawędziami).

Ponieważ gorące powietrze ze strefy dochładzania nie jest wykorzystywane do spalania, można je używać do celów suszenia, np. surowców, dodatków do cementu lub węgla. Jeżeli nie wykorzystuje się go do suszenia, to jako powietrze odpadowe z chłodnika musi być należycie odpyłone.

Chłodnik z rusztem wędrownym

W chłodnikach tego typu klinkier transportowany jest przez ruszt wędrowny. Ruszt ten ma podobne cechy konstrukcji co podgrzewacz rusztowy (Lepola). Powietrze chłodzące wdmuchiwane jest wentylatorami do komór podrusztowych. Zaletami tego rozwiązania są równomierne złożo klinkieru (brak stopni) oraz możliwość wymiany płyt bez zatrzymywania pieca. Z uwagi na

skomplikowany mechanicznie układ i stosunkowo niski odzysk ciepła, wynikający z ograniczenia grubości warstwy klinkieru (spowodowanego trudnością zapewnienia efektywnego uszczelnienia między rusztem a ścianami), konstrukcję tę zaprzestano stosować w nowych instalacjach około roku 1980.

Chłodnik z rusztem posuwisto-zwrotnym, konwencjonalny

Transport klinkieru w chłodnikach z rusztem posuwisto-zwrotnym dokonuje się przez schodkowy, popychający ruch przednich krawędzi ruchomych rzędów płyt. Względny ruch przednich krawędzi wytwarzany jest przez napęd hydrauliczny lub mechaniczny (wały korbowe) powiązany z co drugim rzędem płyt. Przesuwa się jedynie klinkier od wlotu do wylotu, ale nie ruszt.

Płyty rusztu wykonane są z żaroodpornych odlewów stalowych zwykle o szerokości 300 mm i zaopatrzone w otwory przepuszczające powietrze.

Powietrze chłodzące jest wdmuchiwane wentylatorami o sprężu 300-1000mm H₂O przez komory umieszczone pod rusztem. Komory te oddzielone są przegrodami w celu utrzymania właściwego rozkładu ciśnień. Wyróżnia się dwie strefy chłodzenia:

- strefa odzysku ciepła, z której gorące powietrze jest wykorzystywane do spalania paliwa w palniku głównym (powietrze wtórne) oraz w kalcynatorze (powietrze trzecie);
- strefa dochładzania, gdzie dodatkowe powietrze schładzające chłodzi klinkier do niższych temperatur.

Największe z używanych obecnie jednostek mają powierzchnię aktywną około 280 m² i chłodzą 10000 ton klinkieru na dobę. Typowe problemy związane z tymi chłodnikami to segregacja i nierównomierny rozkład klinkieru, prowadzące do zaburzeń bilansu powietrze-klinkier, fluidyzacji drobnego klinkieru (czerwona rzeka), tworzenia się narostów (bałwany) oraz krótszej żywotności płyt rusztowych.

Chłodnik z rusztem posuwisto-zwrotnym, nowoczesny

Wprowadzenie i rozwój nowoczesnych chłodników posuwisto-zwrotnych klinkieru miało miejsce około 1983 roku. Celem tej konstrukcji było wyeliminowanie problemów związanych z konwencjonalnymi chłodnikami, czyniąc dalszy krok na drodze do optymalizacji wymiany ciepła, a także bardziej zwartej konstrukcji zużywającej mniej powietrza chłodzącego i mniejszych układów odpylania.

Kluczowe cechy nowoczesnej technologii chłodzenia klinkieru to (w zależności od dostawcy):

- nowoczesne płyty rusztowe o zmiennym lub stałym spadku ciśnienia, przepuszczalne dla powietrza ale nie dla klinkieru,
- wymuszona aeracja płyt poprzez kanały i belki,
- indywidualnie regulowane strefy podmuchu,
- stały ruszt wlotowy,
- szersze płyty, mniejsza ilość,
- kruszarka walcowa,
- ekrany ciepłne.

Chłodniki pionowe

Niepylący dodatkowy chłodnik zwany chłodnikiem grawitacyjnym (G-cooler) opracowano dla instalowania za chłodnikami planetarnymi lub krótkimi chłodnikami rusztowymi. Powietrze

chłodzące nie styka się tutaj w ogóle z klinkierem, ponieważ wymiana ciepła jest spowodowana ruchem w dół klinkieru poprzez poprzecznie rozmieszczone w złożu stalowe rury, przez które z kolei tłoczone jest powietrze chłodzące.

1.2.5 Przemiał i magazynowanie cementu

1.2.5.1 Składowanie klinkieru

Klinkier i inne składniki cementu są magazynowane w silosach lub zamkniętych halach. Większe zapasy można składować na otwartej przestrzeni, pod warunkiem zabezpieczenia przed pyleniem.

Najczęściej stosowane systemy składowania klinkieru to:

- podłużny skład z rozładunkiem grawitacyjnym (złożo stabilne),
- kołowy skład z rozładunkiem grawitacyjnym (złożo stabilne),
- silosy klinkieru (złożo mało stabilne, przy odprowadzaniu klinkieru z niektórych poziomów silosów mogą powstawać drgania gruntu),
- magazyny zadane (złożo stabilne).

1.2.5.2 Przemiał cementu

Cement portlandzki uzyskuje się przez przemiał klinkieru cementowego z siarczanami, takimi jak gips lub anhydryt. Cementy mieszane (cementy kompozytowe) zawierają inne dodatki, takie jak żużel wielkopiecowy, naturalne lub sztuczne pucolany, kamień wapienny lub inertne wypełniacze. Mogą one być mielone wraz z klinkierem lub mogą wymagać suszenia i osobnego przemiału (przemiałownie mogą być usytuowane oddzielnie od zakładu produkcji klinkieru).

Rodzaj procesu przemiału cementu i wybór koncepcji danej przemiałowni zależą od gatunku produkowanego cementu. Szczególnie ważna jest mielność, wilgotność oraz własności ścierne składników wytwarzanego cementu.

Większość młynów pracuje w obiegu zamkniętym, co oznacza, że można oddzielać cement o wymaganym uziarnieniu z przemielanego materiału i zwracać grubsze ziarna do młyna.

Ważenie i dozowanie nadawy

Dokładność i niezawodność ważenia i dozowania poszczególnych składników nadawy młyna mają bardzo duże znaczenie dla zapewnienia wysokiej sprawności energetycznej układu przemiału. Najczęściej stosowanymi urządzeniami ważąco-dozującymi nadawy młyna są taśmowe wagi dozujące.

Przemiał cementu

Z uwagi na różnorodność wymaganych na rynku gatunków cementu, przemiałownie najnowszej generacji wyposażone są przeważnie w dynamiczne separatory powietrzne.

Powszechnie stosuje się następujące układy przemiału końcowego:

- młyn rurowy, obieg zamknięty (udział dodatków mineralnych raczej ograniczony, jeśli nie są suche lub wstępnie suszone);

- młyn misowo-rolowy pionowy (najlepiej przystosowany do dużego udziału dodatków mineralnych z uwagi na dobrą wydajność suszenia, przydatny do oddzielnego przemiału dodatków mineralnych);
- prasa rolowa (udział dodatków mineralnych ograniczony, jeśli nie są suche lub wstępnie suszone).

Innymi układami końcowego przemiału są:

- młyn rurowy, z wylotem końcowym w obiegu otwartym;
- młyn rurowy, z wylotem końcowym w obiegu zamkniętym, z mechanicznym separatorem lub separatorem cyklonowym starszej generacji
- młyn rolowy poziomy

Zasada pracy *młyna misowo-rolowego pionowego* opiera się na działaniu od 2 do 4 rolek mielących zamocowanych zawiasowo na ramionach i jeżdżących po poziomej płycie lub misie. Urządzenia tego typu są szczególnie przydatne do jednoczesnego przemiału i suszenia składników cementu i żużlu, ponieważ młyny misowo-rolowe radzą sobie z nadawą o stosunkowo dużej zawartości wody. Czas przebywania materiału w młynie jest na tyle krótki, że zapobiega wstępnej hydratacji klinkieru, np. w przypadku przemiału z żużlem.

Prasa dwurołowa o wysokim docisku wymaga jeszcze stosunkowo częstej konserwacji. Prasy dwurołowe o wysokim docisku są często używane w połączeniu z młynem kulowym.

Najnowszym rozwiązaniem w przemiale cementu jest *młyn rolowy poziomy*. Urządzenie to składa się z krótkiego poziomego walczaka podpartego na łożyskach hydrodynamicznych lub hydrostatycznych. Walczak jest obracany poprzez wieniec zębaty. Wewnątrz walczaka umieszczony jest poziomo walec swobodnie obracający się i dociskany hydraulicznie do płaszcza. Nadawa podawana jest z jednego lub z obu końców walczaka i przechodzi kilkakrotnie pomiędzy walcem i płaszczem. Rozdrobniony materiał opuszczający młyn transportowany jest do separatora, a cząstki o uziarnieniu większym od wymaganego są zwracane do przemiału.

Przemiał dodatków mineralnych

Dodatki mineralne są zwykle mielone wraz z klinkierem i gipsem. Decyzja o oddzielnym przemiale zasadniczo zależy od następujących czynników:

- udziału procentowego dodatków mineralnych w końcowym produkcie i ogólnie w cemencie,
- dostępności zapasowego układu młynowego,
- znaczącej różnicy w mielności klinkieru i dodatków mineralnych,
- wilgotności dodatków mineralnych.

Jeżeli dodatki mineralne wymagają wstępnego suszenia, można zastosować układ suszenia wykorzystujący albo gazy odlotowe z pieca i/lub powietrze nadmiarowe z chłodnika, albo gorące gazy z niezależnego źródła.

Układy jednoczesnego przemiału

Każdy z opisanych układów suchego/półsuchego przemiału surowców może być użyty do jednoczesnego przemiału dodatków mineralnych z klinkierem i gipsem. Jednak większość tych układów ustala limit wilgotności dozowanej mieszaniny - 2% maksymalnie lub 4% przy użyciu źródła gorących gazów. Przy wyższych wilgotnościach wymagane jest wstępne suszenie dodatków mineralnych w suszarni. Wyjątkiem jest tu młyn misowo-rolowy pionowy, który jest w stanie przyjąć wilgotność do 20%, ale wymagane jest także źródło gorących gazów.

Oddzielny przemiał

Do oddzielnego przemiału dodatków mineralnych można stosować układy jak dla suchego/półsuchego przemiału surowca. Obowiązują tu jednak takie same zasady jak poprzednio, jeśli idzie o wilgotność mieszaniny dodatków, może być także wymagane wstępne suszenie.

Separacja wg rozkładu ziarnowego

Rozkład ziarnowy produktu opuszczającego układy przemiałowe cementu ma wielkie znaczenie dla jakości cementu. Uzyskanie tych parametrów osiąga się przez regulację separatora. Separatory najnowszej generacji z wirnikiem klatkowym mają szereg przewag nad poprzednimi konstrukcjami, np.:

- mniejsze zużycie energii (mniej nadmiernego rozdrobnienia),
- większą wydajność układu (skuteczność rozdziału),
- możliwość schładzania produktu,
- większą elastyczność regulacji uziarnienia produktu,
- lepszą kontrolę rozkładu ziarnowego, lepszą jednorodność produktu.

1.2.5.3 Magazynowanie cementu

Do transportu cementu do silosów magazynowych można stosować zarówno układy przenośników mechanicznych, jak i pneumatycznych. Układy mechaniczne mają zwykle wyższe koszty inwestycyjne, ale dużo niższe koszty eksploatacyjne niż układy pneumatyczne. W chwili obecnej najbardziej powszechny system transportu to połączenie rynien pneumatycznych z przenośnikami ślimakowymi/łańcuchowymi i elewatorami kubelkowymi z taśmą gumową.

Różne gatunki cementu magazynowane są w oddzielnych silosach. Jednak nowe konstrukcje silosów pozwalają na jednoczesne składowanie kilku gatunków cementu w jednym z nich. Obecnie stosowane są silosy o następujących konfiguracjach:

- silos jednokomorowy z lejem rozładowniczym,
- silos jednokomorowy z centralnym stożkiem,
- silos wielokomorowy,
- silos kopułowy z centralnym stożkiem.

Do zapoczątkowania i utrzymania procesu opróżniania cementu z silosów stosuje się aerację sprężonym powietrzem poprzez płyty umieszczone na dnie silosu.

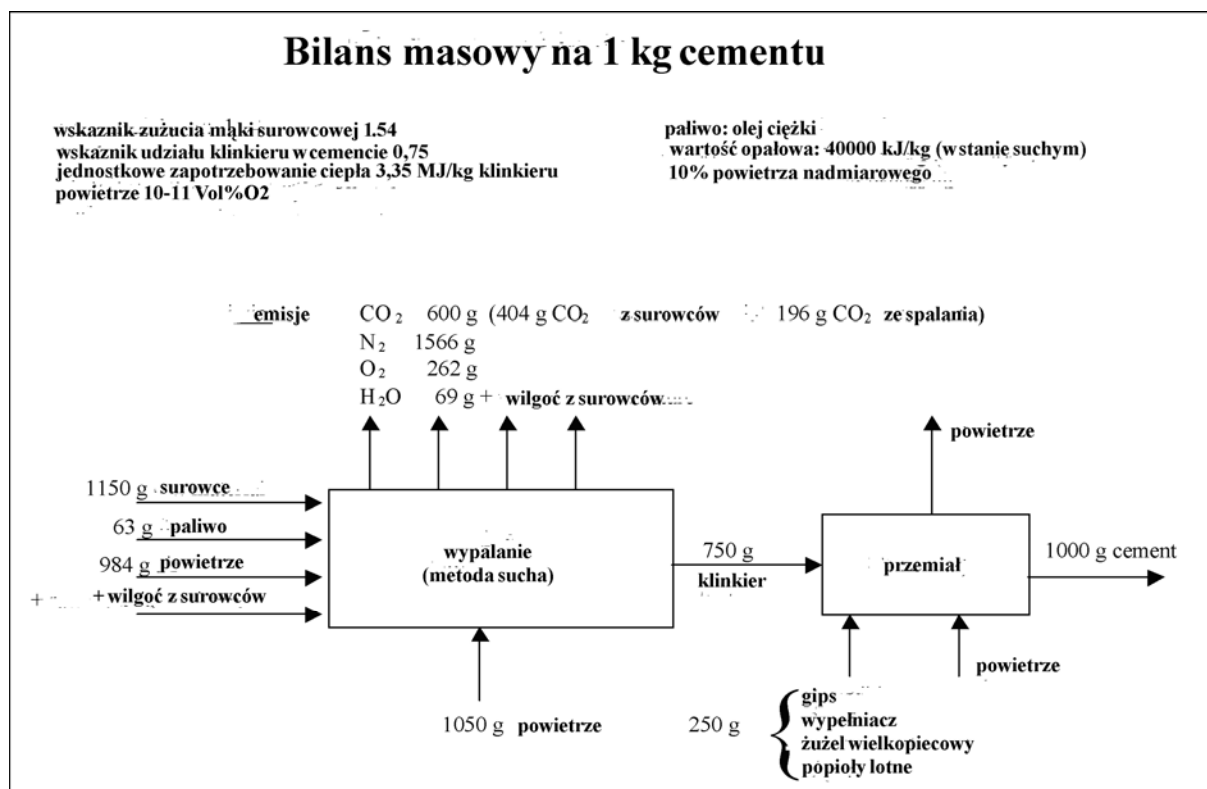
1.2.6 Pakowanie i wysyłka cementu

Cement jest przekazywany z silosu albo bezpośrednio do cystern samochodowych lub kolejowych (statków cystern), albo do linii pakowania do worków.

1.3 Obecne poziomy zużycia/emisji

Głównym problemem dla środowiska związanym z produkcją cementu jest emisja do atmosfery oraz zużycie energii. Odprowadzane ścieki ograniczają się zwykle do wypływów powierzchniowych i wody chłodzącej i nie stanowią poważnego zagrożenia dla zanieczyszczenia wód. Potencjalnym źródłem zanieczyszczeń gleby i wód gruntowych są składowiska i transport paliw.

Bilans materiałowy produkcji 1 kg cementu metodą suchą przy wykorzystaniu jako paliwa ciężkiego oleju przedstawiono na rysunku 1.7.



Rysunek 1.7: Bilans materiałowy produkcji 1 kg cementu.

W oparciu o rysunek z [Austrian BAT-proposal, 1996 - austriacki projekt BAT, 1996]

1.3.1 Zużycie surowców

Wytwarzanie cementu jest procesem masowym. Wielkości w tabeli 1.7 pokazują typowe średnie zużycie surowców do produkcji cementu w krajach Unii Europejskiej. Liczby w ostatniej kolumnie odnoszą się do cementowni produkującej 3000 ton klinkieru na dobę lub 1 milion ton rocznie, co odpowiada 1,23 miliona ton cementu rocznie, przyjmując średni udział klinkieru w cemencie europejskim.

Składniki (suchej masy)	na tonę klinkieru	na tonę cementu	rocznie na Mt klinkieru
Wapień, glina, łupek, margiel, inne	1,57 t	1,27 t	1568000 t
Gips, anhydryt	-	0,05 t	61000 t
Dodatki mineralne	-	0,14 t	172000 t

Tabela 1.7: Zużycie surowców w produkcji cementu

[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.3.2 Zużycie energii

Dominujące dla zużycia energii cieplnej w produkcji cementu jest paliwo do opalania pieca. Głównymi odbiornikami energii elektrycznej są młyny (przemiał klinkieru i surowca) oraz wentylatory wyciągowe (piec/młyn surowca i młyn cementu), które łącznie zużywają ponad 80% całkowitego poboru energii elektrycznej. Koszty energii – w postaci paliwa i energii elektrycznej – stanowią średnio około 50% całkowitych kosztów związanych z produkcją jednej tony cementu. Energia elektryczna stanowi około 20% tego całkowitego zapotrzebowania na energię. [Int.Cem.Rev, Jan/96]

Teoretyczne zużycie energii cieplnej w procesie wypalania (reakcje chemiczne) wynosi około 1700-1800MJ/tonę klinkieru. Rzeczywiste zużycie energii cieplnej dla różnych systemów piecowych zawiera się w następujących przedziałach (MJ/tonę klinkieru):

około 3000	metoda sucha, piece z wielostopniowym podgrzewaczem cyklonowym i prekalcynatorem,
3100-4200	metoda sucha, piece obrotowe wyposażone w podgrzewacze cyklonowe,
3300-4500	metody półsuche/półmokra (piec Lepola),
do 5000	piece obrotowe długie metody suchej,
5000-6000	piece obrotowe długie metody mokrej,
(3100-4200	piec szybowy).

Zużycie energii elektrycznej wynosi średnio 90-130 kWh/tonę cementu.

1.3.3 Emisje

Dyrektywa dotycząca zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPCC) zawiera ogólną listę wskazującą główne substancje zanieczyszczające powietrze, które należy brać pod uwagę, jeżeli są one istotne dla ustalenia granicznych wielkości emisji. Istotne w odniesieniu do produkcji cementu są:

- tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu;
- dwutlenek siarki (SO_2) i inne związki siarki;
- pyły.

Technologia produkcji cementu i literatura fachowa dotycząca zanieczyszczenia powietrza i technik ich obniżania koncentrują się głównie na tych trzech grupach zanieczyszczeń.

Następujące zanieczyszczenia związane z produkcją cementu z listy IPCC powinny być także rozpatrywane:

- tlenek węgla (CO)
- lotne związki organiczne (VOC).

Inne zanieczyszczenia z listy rozpatrywane w odniesieniu do produkcji cementu to:

- polichlorowane dibenzodioksyny i dibenzofurany (PCDD i PCDF);
- metale i ich związki;
- HF
- HCl.

Dwutlenek węgla (CO_2) nie został uwzględniony na tej liście, lecz jest on uważany za istotny w produkcji cementu. Pozostałe emisje, których wpływ jest normalnie niewielki i/lub lokalny to odpady, hałas i odór.

Główne emisje z produkcji cementu kierowane są z systemów piecowych do atmosfery. Wywodzą się one z reakcji fizycznych i chemicznych związanych z surowcami i spalaniem paliw. Głównymi składnikami gazów odlotowych z pieca do produkcji klinkieru są: azot z powietrza spalania; CO₂ z kalcynacji CaCO₃ i spalania paliwa; para wodna z procesu spalania i z surowców oraz nadmiarowy tlen.

We wszystkich systemach piecowych materiał stały przesuwany przeciwnie do gorących gazów spalinowych. Ten przeciwnie przepływ wpływa na uwalnianie się zanieczyszczeń, ponieważ w piecu tworzy się cyrkulujące złożo fluidalne. Wiele substancji pochodzących z procesu spalania paliwa bądź z przemiany surowców w klinkier pozostaje w fazie gazowej jedynie do momentu, kiedy ulegają adsorpcji lub kondensacji na materiale przepływającym przeciwnie.

Zdolności adsorpcyjne materiału są różne w zależności od jego stanu fizycznego i chemicznego. Te zaś z kolei zależą od usytuowania w systemie piecowym. Przykładowo, materiał opuszczający strefę kalcynacji pieca ma dużą zawartość tlenu wapnia i w konsekwencji silne własności absorpcji kwasowych frakcji, takich jak: HCl, HF i SO₂.

Tabela 1.8 podaje dane emisji zanieczyszczeń z działających obecnie pieców. Zakresy emisji z tych pieców zależą w dużym stopniu od natury surowców, paliw, wieku i konstrukcji instalacji, a także od wymagań ustanowionych przez organ udzielający pozwolenia.

Zakresy emisji zanieczyszczeń z europejskich pieców cementowych			
	<u>mg/Nm³</u>	<u>kg/tonę klinkieru</u>	<u>ton/rok</u>
NO _x (jako NO ₂)	< 200 – 3000	< 0,4 – 6	400 – 6000
SO ₂	< 10 – 3500	< 0,02 – 7	< 20 – 7000
Pyły	5 – 200	0,01 – 0,4	10 – 400
CO	500 – 2000	1 – 4	1000 – 4000
CO ₂	400 – 520 g/Nm ³	800 - 1040	0,8 – 1,04 milion
TOC	5 – 500	0,01 – 1	10 – 1000
HF	< 0,4 – 5	< 0,8 – 10 g/t	< 0,8 – 10
HCl	< 1 – 25	< 2 – 50 g/t	< 2 – 50
PCCD/F	< 0,1 – 0,5 ng/Nm ³	< 200 – 1000 ng/t	< 0,2 – 1 g/rok
Metale:			
(Hg, Cd, Tl)	0,01 – 0,3 (głównie Hg)	20 – 600 mg/t	20 – 600 kg/rok
(As, Co, Ni, Se, Te)	0,001 – 0,1	2 – 200 mg/t	2 – 200 kg/rok
(Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0,005 – 0,3	10 – 600 mg/t	10 – 600 kg/rok

Uwaga: Wartości obliczono przyjmując 2000 m³/tonę klinkieru oraz 1 milion ton klinkieru/rok. Zakresy emisji są średnimi rocznymi a wartości uzyskano w oparciu o różne techniki pomiarowe. Zawartość O₂ wynosi normalnie 10%.

Tabela 1.8: Dane dotyczące zakresu emisji z europejskich pieców cementowych.

W oparciu o [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997], [Cembureau], [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997], [Haug], [Lohse]

Typowa objętość emitowanych spalin wyrażona w m³/tonę klinkieru (suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K) wynosi od 1700 do 2500 dla wszystkich typów pieców [Cembureau]. Systemy piecowe wyposażone w wymiennik cyklonowy i wstępny kalcynator wydają normalnie około 2000 m³ spalin na tonę klinkieru (suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K).

Istnieje także emisja cząstek stałych ze wszystkich procesów przemiałowych, tj. przemiału surowców, paliw stałych i produktu. Potencjalna emisja cząstek stałych może także pochodzić z każdego otwartego składowiska surowców i paliw stałych, jak również z instalacji transportujących, w tym z załadunku cementu. Rozmiary tych emisji mogą być znaczne, jeżeli systemy te nie są dobrze zaprojektowane i eksploatowane, a niewielka emisja może prowadzić lokalnie do problemów.

1.3.3.1 Tlenki azotu

Tlenki azotu (NO_x) mają wielkie znaczenie ze względu na zanieczyszczanie powietrza przez zakłady produkujące cement. Europejskie piece cementowe emitują średnio około 1300 mg NO_x/m³ (jako NO₂, suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂) [Ökopol report, 1998 – raport Ökopol, 1998]. Pomiar emisji NO_x przeprowadzone na ponad 50 piecach obrotowych z wymiennikami cyklonowymi wykazały średnią wartość 2,1 g NO₂/kg klinkieru, co odpowiada 1050 mg NO₂/m³ w gazach odlotowych (suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂) w spalinach [Int.Cem.Rev, Jan/96]. W badaniach austriackich średnie emisje w roku kalendarzowym wyliczono dla każdego pieca ze średnich wartości ½-godzinnych uzyskanych z pomiarów ciągłych. Średnie wartości wahały się od 371 do 964 mg NO_x/m³. We wszystkich piecach w Austrii wprowadzono podstawowe działania, 1 piec posiada opalenie etapowe, 1 piec stosuje mineralizatory. Średnia emisja NO_x dla wszystkich pieców w Austrii wynosiła 680 mg NO_x/m³ (11 pieców, w tym 9 z wymiennikami cyklonowymi, 2 z rusztem Lepola). [Austrian study, 1997 – badanie austriackie, 1997] Emisja NO_x zależy od rodzaju procesu technologicznego. Tabela 1.9 przedstawia wyniki pomiarów emisji przeprowadzonych w Republice Federalnej Niemiec przez Instytut Badawczy Przemysłu Cementowego w latach 80-tych. [Karlsruhe I, 1996]

Rodzaj procesu	Wskaźnik emisji NO _x [g NO ₂ /tonę klinkieru]	Stężenie NO _x ¹ [mg NO ₂ /m ³]
Podgrzewacz cyklonowy z odzyskiem ciepła	600 – 3100	300 – 1400
Podgrzewacz cyklonowy bez odzysku ciepła	800 – 3500	500 – 2000
Podgrzewacz rusztowy	800 - 4100	400 - 2100

W odniesieniu do suchego gazu, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂

Tabela 1.9: Wyniki pomiarów emisji NO_x prowadzonych w Niemczech w latach 80-tych.
[Karlsruhe I, 1996]

Dominującymi tlenkami azotu w gazach odlotowych z pieców cementowych są NO i NO₂ (NO > 90% tlenków azotu). Istnieją dwa główne źródła tworzenia NO_x:

- Termiczne NO_x: część azotu z powietrza spalania reaguje z tlenem tworząc różne tlenki azotu
- Paliwowe NO_x: związki zawierające azot chemicznie związane w paliwie reagują z tlenem z powietrza tworząc tlenki azotu

Termiczne NO_x tworzą się w temperaturze powyżej 1200 C i wymagają reakcji cząstek azotu i tlenu z powietrza spalania. Termiczne NO_x powstają przede wszystkim w strefie spiekania pieca, gdzie temperatura jest wystarczająco wysoka dla uzyskania tej reakcji. Ilość termicznych NO_x tworzących się w strefie spiekania zależy zarówno od temperatury w strefie, jak i ilości tlenu (współczynnik

nadmiaru powietrza). Szybkość reakcji dla termicznych NO_x rośnie wraz z temperaturą, stąd dla zestawów trudnosiekalnych, które wymagają bardziej gorącej strefy spiekania, istnieje tendencja do tworzenia większej ilości NO_x niż dla pieców z łatwiej siekalnymi mieszaninami surowcowymi. Szybkość reakcji rośnie także wraz ze wzrostem ilości tlenu (współczynnik nadmiaru powietrza). Prowadzenie tego samego pieca z wyższą zawartością tlenu na jego wylocie (współczynnikiem nadmiaru powietrza) spowoduje tworzenie większej ilości termicznych NO_x w strefie spiekania (choć emisje SO_2 i/lub CO mogą być niższe).

Paliwowe NO_x powstaje w wyniku spalania azotu zawartego w paliwie. Azot z paliwa albo łączy się z innymi atomami azotu tworząc gazowy N_2 , albo reaguje z tlenem tworząc paliwowe NO_x . W prekalcyntorze panuje temperatura w zakresie 850-950°C, która jest niewystarczająca do tworzenia termicznych NO_x , ale może pojawić się paliwowe NO_x . Podobnie inne rodzaje wtórnego opalania na wlocie pieców, takie jak w komorze wznosu pieca z podgrzewaczem cyklonowym lub w komorze kalcynacji podgrzewacza rusztowego, mogą prowadzić do wzrostu paliwowego NO_x . Dlatego w piecach z prekalcyntorem, gdzie nawet do 60% paliwa może być spalane w kalcynatorze, tworzące się tam paliwowe NO_x mają znaczny udział w ogólnej emisji NO_x . Tworzenie się termicznych NO_x w tych systemach jest znacznie mniejsze niż w piecach, w których całe paliwo spalane jest w strefie spiekania.

Oprócz temperatury i zawartości tlenu (współczynnik nadmiaru powietrza), na tworzenie się NO_x może mieć wpływ także kształt i temperatura płomienia, geometria komory spalania, reaktywność i zawartość azotu w paliwie, obecność wilgoci, dostępny czas reakcji oraz konstrukcja palnika.

1.3.3.2 Dwutlenek siarki

Emisja SO_2 z cementowni zależy przede wszystkim od ilości lotnej siarki w surowcach. Piece stosujące surowce o niskiej lub zerowej zawartości lotnej siarki mają niewielkie problemy z emisją SO_2 . Koncentracja dwutlenku siarki w emitowanych gazach dla niektórych pieców wynosi mniej niż 10 mg SO_2/m^3 bez stosowania technik redukcji. Koncentracja emisji SO_2 rośnie ze wzrostem zawartości lotnej siarki w stosowanych surowcach.

Tam, gdzie wykorzystuje się surowce zawierające siarkę w postaci związków organicznych lub pirytu (FeS), emisja SO_2 może być wysoka. SO_2 jest głównym (99%) uwalnianym związkiem siarki, chociaż tworzy się także pewna ilość SO_3 oraz, w warunkach redukcyjnych, może pojawić się H_2S . Siarka zawarta w surowcach w formie siarczków i organicznie związanej siarki odparowuje, stąd też 30% lub więcej może być emitowane z pierwszego stopnia wymiennika. Gazy z wymiennika mogą być emitowane albo bezpośrednio do atmosfery, albo kierowane do młyna surowca, jeśli pracuje. W młynie surowca 20-70% SO_2 jest wychwytywane przez drobno zmielony surowiec. Z tego względu ważna jest taka optymalizacja pracy młyna surowca, aby instalacja przemiałowa mogła działać jako urządzenia obniżające emisję SO_2 z pieca.

Siarka zawarta w paliwie dozowanym do pieców wyposażonych w podgrzewacze nie prowadzi do znacznej emisji SO_2 , z uwagi na silnie alkaliczny odczyn w strefie spiekania, w strefie kalcynacji i w dolnych stopniach podgrzewacza. Ta siarka będzie związana z klinkierem. Nadmiarowy tlen (utrzymuje się 1-3% O_2 na wlocie pieca dla uzyskania zadowalającej jakości cementu) zwykle powoduje natychmiastowe utlenienie uwolnionych siarczków do SO_2 . W długich piecach kontakt między SO_2 i alkalicznym materiałem nie jest tak dobry, dlatego też siarka zawarta w paliwie może w nich prowadzić do znacznej emisji SO_2 .

Mimo, że większość siarki pozostaje w klinkierze jako siarczany, emisja SO_2 z surowców o dużej zawartości lotnej siarki może być znaczna i może być uznana za główne zanieczyszczenie.

1.3.3.3 Pyły

Emisja pyłów, zwłaszcza z kominów, była tradycyjnie uznawana za główne zagrożenie dla środowiska ze strony przemysłu cementowego. Głównymi źródłami emisji pyłów są piece obrotowe, młyny surowca, chłodniki klinkieru oraz młyny cementu. We wszystkich tych procesach duże ilości gazów przepływają przez pyliste materiały. Konstrukcja i niezawodność nowoczesnych elektrofiltrów i filtrów workowych zapewnia redukcję emisji pyłów do takiego poziomu, że przestają one być znaczące; w niektórych instalacjach uzyskano poziom emisji 10 mg/m^3 .

Emisja niezorganizowana może powstawać podczas składowania i transportu materiałów i paliw stałych oraz z powierzchni dróg. Wydzielanie cząstek stałych z pakowni i wysyłki cementu może być również znaczne. Emisja niezorganizowana może powodować wzrost poziomu zapylenia na skalę lokalną, natomiast procesowe emisje pyłów (generalnie z wysokich kominów), mogą wywierać wpływ na jakość powietrza na znacznie większym obszarze.

1.3.3.4 Tlenki węgla (CO_2 , CO)

Emisja CO_2 szacowana jest na 900-1000 kg/tonę klinkieru, przy zapotrzebowaniu ciepła rzędu 3500 do 5000 MJ/tonę klinkieru, ale jest także zależna od rodzaju paliwa. Dzięki przemiałowi klinkieru z dodatkami mineralnymi obniża się emisja CO_2 na tonę cementu (por. rysunek 1.7). Około 60% emisji pochodzi z procesu kalcynacji, zaś pozostałe 40% związane jest ze spalaniem paliw. Emisja CO_2 będąca wynikiem spalania węgla zawartego w paliwie jest wprost proporcjonalna do zapotrzebowania ciepła oraz stosunku zawartości węgla do wartości opałowej paliwa. Przykładowo, przy zapotrzebowaniu ciepła rzędu 3000 MJ/tonę klinkieru i stosowaniu węgla kamiennego o wartości kalorycznej 30 MJ/kg i średniej zawartości węgla 88% uzyskujemy emisję CO_2 rzędu 0,32 tony na każdą tonę klinkieru, przy uwzględnieniu jedynie emisji ze spalania paliwa. Użycie gazu ziemnego zamiast węgla obniża ten poziom o około 25%. [Austrian report, 1997 – raport austriacki, 1997] W ciągu ostatnich 25 lat emisja CO_2 ze spalania systematycznie spada. Głównie dzięki wprowadzeniu bardziej efektywnych procesów cieplnych, uzyskano ograniczenie emisji CO_2 rzędu ok. 30%.

Emisja CO jest związana z zawartością frakcji organicznych w surowcach, ale może także wynikać z niezupełnego spalania, jeżeli regulacja podawania paliwa stałego jest nieoptymalna. W zależności od składu chemicznego złóż surowców, wraz z podawanym surowcem do procesu wprowadza się od 1,5 do 6 g węgla/tonę klinkieru w postaci związków organicznych. Według danych Cembureau, badania mąki surowcowej różnego pochodzenia wykazały, że 85-95% związków organicznych zawartych w surowcach ulega przekształceniu w CO_2 w obecności 3% tlenu, a jednocześnie 5-15% tych związków zamieniane jest w CO. Udział emisji w postaci lotnych związków organicznych (VOC) był w tych warunkach znacznie poniżej 1%. Stężenie CO może sięgać 1000 mg/Nm^3 , a w niektórych przypadkach może nawet przekraczać wartość 2000 mg/Nm^3 . [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Dobrze rozwiązanie zbiornika zasypowego, przenośników i dozownika jest istotne dla zapewnienia stabilnego dozowania paliwa stałego i minimalizacji pików CO. W przeciwnym wypadku może pojawić się spalanie podstechiometryczne, które prowadzi do chwilowych pików CO powyżej 0,5%. Powoduje to dodatkowy problem w postaci konieczności automatycznego wyłączenia elektrofiltrów dla uniknięcia eksplozji.

1.3.3.5 Lotne związki organiczne

W procesach cieplnych (spalania) pojawienie się lotnych związków organicznych (a także tlenu węgla) ma często związek z niezupełnym spalaniem paliwa. W piecach cementowych, pracujących w normalnych, stabilnych warunkach emisja jest niska, ze względu na długi czas przebywania gazów w piecu w warunkach wysokiej temperatury oraz nadmiar tlenu. Stężenie może być wyższe podczas rozruchu pieca lub przy zaburzeniach jego pracy. Takie sytuacje zdarzają się z różną częstotliwością, przykładowo od jednego czy dwóch przypadków na tydzień do jednego przypadku na dwa lub trzy miesiące.

Do emisji lotnych związków organicznych (VOC) może dochodzić w początkowych fazach procesu (podgrzewacz, prekalcynator), kiedy substancje organiczne zawarte w surowcu ulatniają się przy podgrzewaniu nadawy (patrz także punkt 1.2.3.3 Stosowanie odpadów jako paliwa). Substancje organiczne uwalniają się w temperaturach 400-600 C. Zawartość VOC w gazach odlotowych z pieców cementowych typowo leży pomiędzy 10 a 100mg/Nm³, w rzadkich przypadkach może przekroczyć 500mg/Nm³ z powodu cech surowca. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.3.3.6 Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF)

Każde pojawienie się chloru w obecności materiału organicznego może potencjalnie prowadzić do formowania się polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDD) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) w procesie obróbki cieplnej (spalania). PCDD i PCDF mogą tworzyć się w/po wymienniku ciepła oraz w instalacjach zmniejszających zanieczyszczenie powietrza, jeżeli ilość prekursorów chlorowych i węglowodorowych z surowców jest dostępna w wystarczającej ilości (patrz także sekcja 1.2.3.3 Stosowanie odpadów jako paliwa). Znane jest ponowne formowanie się dioksyn i furanów, które może występować w wyniku syntezy *de novo* podczas chłodzenia w temperaturach od 450 do 200 C. Stąd ważne jest, aby gazy opuszczające instalację piecową były szybko schładzane w tym zakresie temperatur. W praktyce ma to właśnie miejsce w systemach z podgrzewaczem, gdzie podawane surowce są podgrzewane przez gazy piecowe.

Z powodu długiego czasu przebywania w piecu i wysokich temperatur, emisja PCDD i PCDF przy stabilnej pracy pieca jest generalnie niska. W Europie produkcja cementu rzadko bywa znaczącym źródłem emisji PCDD/F. Niemniej jednak, z danych opublikowanych w dokumencie „Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe” („Wskazanie istotnych przemysłowych źródeł emisji dioksyn i furanów w Europie”), poziom emisji dioksyn wydaje się być w znacznej mierze nieznany. [Materialien, 1997]

Publikowane dane wskazują, że większość pieców cementowych spełnia wymagania emisji dla stężenia 0,1ngTEQ/Nm³, które jest wartością graniczną w europejskich przepisach dla spalarni odpadów niebezpiecznych (dyrektywa Rady 94/67/WE). Niemieckie pomiary na 16 piecach cementowych (piece z podgrzewaczem w stanie zawieszenia i piece Lepola) wykonane w ciągu ostatnich 10 lat wykazują, że średnie stężenie wynosi około 0,02 ngTE/m³. [Schneider, 1996]

1.3.3.7 Metale i ich związki

Surowce oraz paliwa zawsze zawierają metale. Ich koncentracja waha się znacznie w zależności od miejsca. Związki metali można sklasyfikować w trzech grupach w oparciu o lotność metali oraz ich soli:

1. Metale i ich związki ogniotrwałe lub nielotne: Ba, Be, Cr, As, Ni, V, Al, Ti, Ca, Fe, Mn, Cu oraz Ag;
2. Metale i ich związki o ograniczonej lotności: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K oraz Na;

3. Metale i ich związki o dużej lotności: Hg oraz Tl.

[Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Zachowanie się tych metali w procesie wypalania zależy od ich lotności. Nielotne związki metali pozostają w procesie i opuszczają piec jako składniki klinkieru cementowego. Związki metali o ograniczonej lotności są częściowo zabierane przez fazę gazową w temperaturach spiekania, a następnie kondensują na surowcu w chłodniejszych częściach instalacji piecowej. Prowadzi to do cyklicznego procesu w obrębie pieca (cykl wewnętrzny), który narasta do pewnego punktu, w którym tworzy się i utrzymuje równowaga między wejściem a wyjściem z klinkierem cementowym. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Lotne związki metali kondensują na cząstkach surowca w niższych temperaturach i potencjalnie tworzą cykle wewnętrzne lub zewnętrzne, jeśli nie opuszczają pieca z gazami odlotowymi. Szczególnie łatwo lotne są tal, rtęć i ich związki oraz, w mniejszym stopniu, kadm, ołów, selen i ich związki. Związki łatwo lotnych metali tworzą cykl wewnętrzny, gdy reagują z kalcynowanym materiałem lub wytrącają się na nim w chłodniejszych częściach komory kalcynacji, w podgrzewaczu lub, w dalszej kolejności, w urządzeniach suszących. Metale tworzą cykl zewnętrzny, w którym pył razem ze skondensowanymi lotnymi związkami zostaje wytrącony w odpylaczach i zawracany do mąki surowcowej. [Karlsruhe II, 1996]

Pyły z produkcji cementu zawierają niewielkie ilości związków takich metali jak arsen (As), kadm (Cd), rtęć (Hg), ołów (Pb), tal (Tl) i cynk (Zn). Głównym źródłem bogatych w metale pyłów jest instalacja piecowa, włączając podgrzewacze, prekalcynatory, piece obrotowe i chłodniki klinkieru. Stężenie metali zależy od rodzaju obrabianego materiału i od recyrkulacji w instalacji piecowej. W szczególności przychód metali do procesu może wzrastać przy stosowaniu węgla i paliw z odpadów. Ponieważ metale wchodzące do pieca mają różną lotność, a także z uwagi na wysoką temperaturę, gorące gazy w piecu cementowym zawierają także gazowe związki metali. Pomiar bilansowe wskazują na niewielkie zatrzymanie pierwiastków o wysokiej lotności w klinkierze, co powoduje akumulację tych substancji w systemie piecowym. [Karlsruhe II, 1996]

1.3.4 Odpady

Odpady z procesu produkcji klinkieru, które nie podlegają recyrkulacji, składają się głównie z nieużytecznego kamienia odrzuconego z surowca w trakcie przygotowywania mąki surowcowej oraz pyłu piecowego usuniętego z instalacji by-passu i komina.

Filtrat z pras filtracyjnych stosowanych w metodzie półmokrej jest mocno alkaliczny i zawiera zawieszony cząstki stałe.

1.3.5 Hałas

Ciężki sprzęt oraz duże wentylatory stosowane w produkcji cementu mogą powodować wzrost emisji hałasu i/lub wibracji.

1.3.6 Odór

Emisja odoru rzadko stanowi problem w dobrze pracującej cementowni. Jeżeli surowiec zawiera palne składniki (kerogeny), które nie spalają się podczas podgrzewania w wymienniku, lecz następuje ich pyroliza, zdarza się emisja węglowodorów. Emisja ta może być zauważona ponad kominem w postaci „błękitnych oparów” lub słupa dymu i przy niesprzyjających warunkach atmosferycznych może powodować wokół nieprzyjemny zapach.

Spalanie paliw bogatych w siarkę i/lub stosowanie surowców o dużej zawartości siarki może prowadzić do emisji odoru (problem ten pojawia się szczególnie w piecach szybowych).

1.3.7 Prawodawstwo

Ogólnie graniczne wielkości emisji z zakładów cementowych odnoszą się do trzech głównych zanieczyszczeń, tj. NO_x , SO_2 i pyłów. Niektóre kraje mają dodatkowe ograniczenia dla metali, HCl, HF, związków organicznych i PCDD/F. Przegląd obowiązujących przepisów w państwach Unii Europejskiej przedstawiono w załączniku A.

Graniczne emisje dla przemysłu cementowego wyrażane są najczęściej jako średnie dobowe i/lub 30-minutowe wartości i ogólnie odnoszą się do stabilnych warunków pracy.

1.3.8 Monitoring

W celu kontroli procesu wypalania, zaleca się ciągły pomiar następujących parametrów:

- ciśnienia,
- temperatury,
- stężenia O_2 ,
- NO_x ,
- CO oraz, ewentualnie, gdy stężenie SO_x jest wysokie,
- SO_2 (jest to ulepszana obecnie technika optymalizacji CO za pomocą NO_x i SO_2)

W celu dokładnego oznaczania wartości emisji zaleca się przeprowadzanie ciągłych pomiarów następujących parametrów (mogą one wymagać powtórnych pomiarów, jeżeli wartość tych parametrów może się zmieniać za punktem pomiaru kontrolnego):

- objętości spalin (może być obliczeniowa, chociaż przez niektórych uznawana jest za skomplikowaną),
- wilgotności (może być obliczeniowa, chociaż przez niektórych uznawana jest za skomplikowaną),
- temperatury,
- stężenia pyłu,
- O_2 ,
- NO_x
- SO_2 oraz
- CO.

Regularne okresowe pomiary są odpowiednie dla kontroli następujących substancji:

- metali i ich związków,
- całkowitego węgla organicznego (TOC),
- HCl,
- HF,
- NH₃ oraz
- PCDD/F.

Pomiar emisji następujących substancji może być czasami wymagany w szczególnych warunkach pracy:

- BTX (benzen, toluen, ksylen),
- WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) i
- inne zanieczyszczenia organiczne (np. chlorobenzeny, PCB (polichlorowane bifenyle) łącznie z pochodnymi, chloronaftaleny, itd.).

Szczególnie ważne jest prowadzenie pomiarów emisji metali, jeżeli odpady o podwyższonej zawartości metali stosowane są jako paliwa lub surowce.

Stosowne jest przeprowadzenie wszystkich powyższych pomiarów co najmniej raz, by dostarczyć dane wymagane przy ubieganiu się o pierwsze zintegrowane pozwolenie IPPC.

1.4 Techniki, brane pod uwagę przy doborze najlepszych dostępnych technik BAT

W tym rozdziale omawiane są techniki, które mogą mieć pozytywny wpływ na emisje (tj. na ich obniżenie) powstające podczas produkcji cementu. Tam gdzie było to możliwe/wskazane, zostały podane krótki opis, możliwość zastosowania, ogólne poziomy emisji (lub potencjał ich redukcji) oraz informacje dotyczące kosztów. Dodatkowo, oprócz technik ograniczających emisje, opisano proces zużycia surowców i energii.

Jedną z technik zmniejszenia zużycia energii i emisji w przemyśle cementowym, odniesionych do jednostki masy cementu, jest ograniczenie udziału klinkieru w gotowym produkcie. Można to osiągnąć przez dodanie na etapie przemiału klinkieru wypełniaczy takich, jak piasek, żużel, kamień wapienny, popioły lotne lub pucolana. W Europie średni udział klinkieru w cemencie wynosi 80-85%. Wielu wytwórców cementu pracuje nad rozwojem i wdrożeniem technik pozwalających na dalsze obniżenie udziału klinkieru. Jedną z przedstawionych technik zakłada zastąpienie 50% klinkieru przy zachowaniu jakości/właściwości produktu i bez zwiększenia kosztów produkcji. Normy dla produkcji cementu określają gatunki cementu o zawartości klinkieru mniejszej niż 20% zastąpionego przez żużel wielkopiecowy.

1.4.1 Zużycie surowców

Zawrót do procesu wychwyconych pyłów pozwala na obniżenie całkowitego zużycia surowców. Zawrót może nastąpić bezpośrednio do pieca lub nadawy piecowej (czynnikiem ograniczającym jest udział metali alkalicznych), lub przez mieszanie z gotowym produktem cementowym.

Wykorzystanie jako surowca odpowiednich odpadów pozwala ograniczyć wkład surowców naturalnych, jednak musi być ono zawsze przeprowadzane z należytą kontrolą materiału podawanego do pieca.

1.4.2 Zużycie energii

Za standard dla nowo budowanych zakładów cementowych uznaje się systemy piecowe z 5-stopniowym podgrzewaczem cyklonowym i prekalcynatorem, systemy takie zużywają 2900-3200MJ/tonę klinkieru [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]. Dla zoptymalizowania zużycia energii w innych systemach istnieje możliwość zmiany konfiguracji pieca do krótkiego pieca pracującego metodą suchą, z wielostopniowym podgrzewaczem i prekalcynatorem. Z reguły to rozwiązanie nie może być zastosowane, za wyjątkiem kiedy stanowi część ogólnej modernizacji systemu wraz ze zwiększeniem produkcji. Przykładami metod pozwalających obniżyć podstawowe zużycie energii jest wprowadzenie najnowszej generacji chłodników klinkieru i, na tyle na ile to możliwe, odzysk ciepła odpadowego, wykorzystanego w procesach suszenia i wstępnego podgrzewania.

Zużycie energii elektrycznej można ograniczyć przez wprowadzenie systemów zarządzania energią oraz przez wykorzystanie urządzeń efektywnych energetycznie, takich jak wysokociśnieniowe prasy rolowe do przemiału klinkieru i napędy wentylatorów z regulacją prędkości obrotowej.

Zużycie energii będzie rosło przy wprowadzaniu większości technik oczyszczania na wyjściu (tzw. end-of-pipe). Niektóre techniki opisane poniżej mają także pozytywny wpływ na zużycie energii, np. optymalizacja procesu sterowania.

1.4.3 Wybór technologii

Wybrana technologia ma wpływ na emisję wszystkich rodzajów zanieczyszczeń, a także znaczenie dla zużycia energii. Za najbardziej nowoczesne rozwiązanie dla nowo budowanych zakładów oraz zasadniczych modernizacji uważa się obecnie piec obrotowy pracujący metodą suchą, wyposażony w wielostopniowy podgrzewacz cyklonowy i prekalcyntor. Generalnie oczekuje się, że europejskie piece pracujące metodą moką zostaną w trakcie modernizacji przekształcone w piece krótkie metody suchej [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997], podobnie jak piece metody półsuchej i półmokrej.

1.4.4 Podstawowe techniki

1.4.4.1 Optymalizacja procesu technologicznego

Optymalizacja procesu wypalania klinkieru zwykle prowadzi do ograniczenia zużycia ciepła, poprawy jakości klinkieru i zwiększenia żywotności wyposażenia (np. wykładziny ogniotrwałej) przez stabilizację parametrów procesu. Wtórne efekty tej optymalizacji to ograniczenie emisji zanieczyszczeń, takich jak NO_x , SO_2 i pyły. Spokojna i stabilna praca pieca, bliska projektowym wartościom parametrów procesu, jest korzystna dla wszystkich typów emisji. Optymalizacja dotyczy takich działań, jak homogenizacja surowca, zapewnienie równomiernego dozowania węgla oraz poprawienie pracy chłodnika. Dla zapewnienia równomiernego dozowania paliwa stałego z minimalną ilością pików istotna jest prawidłowa konstrukcja zbiornika, przenośnika i dozownika takiego, jak nowoczesny grawimetryczny układ dozowania paliw stałych.

Obniżenie emisji NO_x uzyskuje się przez zmniejszenie temperatur płomienia i wypalania oraz ograniczenie zużycia paliwa, a także przez wprowadzenie stref z atmosferą redukcyjną w systemie piecowym. Istotna dla kontroli emisji NO_x jest kontrola zawartości tlenu (nadmiaru powietrza). Generalnie im mniejsza zawartość tlenu (nadmiaru powietrza) na wylocie z pieca, tym mniej powstaje NO_x . Jednak musi to być bilansowane ze wzrostem stężenia CO i SO_2 przy zmniejszonej zawartości tlenu [UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996]. Odnotowano spadki emisji NO_x nawet do 30% [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Ograniczenie emisji SO_2 osiąga się dzięki zmniejszonej lotności SO_2 w niższych temperaturach płomienia i wypalania oraz utleniającej atmosferze w piecu, łącznie ze stabilną pracą pieca. Wpływ optymalizacji procesu na emisję SO_2 jest znaczący w przypadku pieców długich metody mokrej i suchej i marginalny dla pieców z podgrzewaczami. Odnotowano spadki emisji SO_2 nawet do 50% [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Unikanie zakłóceń pracy pieca i pików CO, gdy stosowane są elektrofiltry, obniża emisję pyłów, a co za tym idzie, także wszelkich substancji adsorbowanych przez pyły, np. metali. Nowoczesne systemy sterowania wyposażone w szybsze urządzenia kontrolno-pomiarowe pozwalają uzyskać lepsze kryteria wyłączeń niż typowo stosowane 0,5% CO, tym samym ograniczając ilość pików CO.

Optymalizację procesu technologicznego można przeprowadzić dla wszystkich pieców. Może ona zawierać różne elementy, od instrukcji/szkolenia operatorów pieca po wprowadzenie nowych urządzeń, takich jak systemy dozujące, silosy homogenizacyjne, wstępna homogenizacja i nowoczesne chłodniki klinkieru. Koszt tych przedsięwzięć waha się od 0 do około 5 milionów euro [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Niektórzy dostawcy urządzeń do produkcji cementu oferują eksperckie systemy automatycznego sterowania, oparte zwykle na kontroli procesu wypalania poprzez monitorowanie poziomu NO_x [UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996]. Nakłady inwestycyjne niezbędne dla komputerowego systemu wysokiego poziomu automatycznego sterowania wynoszą około 300000 euro. Dodatkowe koszty mogą być konieczne, aby zainstalować w zakładzie nowe wymagane urządzenia pomiarowe i dozujące [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Optymalizacja procesu technologicznego prowadzona jest głównie po to, aby ograniczyć koszty i poprawić jakość produktu. Koszt eksploatacji zoptymalizowanego pieca jest z reguły niższy niż w przypadku stanu bez optymalizacji. Oprócz innych czynników oszczędności wynikają z obniżenia zużycia paliwa i wymurówki, zmniejszenia kosztów obsługi i wzrostu wydajności [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

1.4.4.2 Dobór paliw i surowców

Staranna selekcja i kontrola substancji podawanych do pieca może ograniczyć emisje. Przykładowo użycie paliwa i surowców o ograniczonej zawartości siarki może obniżyć uwalnianie się SO_2 . To samo dotyczy surowców i paliw zawierających inne substancje, np. azot, metale i związki organiczne. Istnieją jednak pewne różnice dla różnych typów pieca i punktów dozowania. Przykładowo, użycie dla siarki paliwowej pieców metody suchej z podgrzewaczem i prekalcyntorem nie stanowi problemu, wszystkie związki organiczne z paliwa podawanego na główny palnik ulegną całkowitemu rozkładowi.

Ograniczenie zawartości chloru w materiałach wejściowych zmniejsza tworzenie chlorków alkalicznych (i chlorków innych metali), które mogą powodować tworzenie narostów i zakłóceń pracy pieca, a co za tym idzie pogarszać działanie elektrofiltrów elektrostatycznych. To z kolei powoduje wzrost emisji pyłów. Surowce wysoko alkaliczne dla uniknięcia wysokiego stężenia alkaliów w gotowym produkcie wymagają raczej częściowego usuwania pyłów z procesu niż zwracania do pieca. Użycie nisko alkalicznych surowców może w tym przypadku spowodować zwrot pyłów do pieca, co ogranicza ilość odpadów powstających w procesie.

1.4.5 Techniki ograniczające emisję NO_x

Tabela 1.10 zawiera przegląd technik mających pozytywny wpływ na, np. ograniczenie emisji NO_x powstającego w procesie wytwarzania cementu. Tabela ma charakter zbiorczy i należy ją odczytywać w połączeniu z odpowiednimi punktami opisanymi poniżej.

Technika	Zastosowanie w systemach piecowych	Stopień redukcji	Zgłoszone emisje		Zgłoszone koszty ³	
			mg/m ³ ¹	kg/tonę ²	inwestycji	eksploatacji
Chłodzenie płomienia	Wszystkie	0 – 50%			0,0 – 0,2	0,0 – 0,5
Palnik niskoemisyjny NO _x	Wszystkie	0 – 30%	400 -	0,8 -	0,15 – 0,8	0
Opalanie etapowe	Prekalcynator	10 – 50%	< 500 –	< 1,0 –	0,1 - 2	0
	Podgrzewacz		1000	2,0	1 - 4	0
Opalanie wewnątrzpiecowe	Piece długie	20 – 40%	Brak danych	-	0,8 – 1,7	Brak danych
Mineralizacja klinkieru	Wszystkie	10 – 15%	Brak danych	-	Brak danych	Brak danych
Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)	Podgrzewacz i prekalcynator	10 – 85%	200 – 800	0,4 – 1,6	0,5 – 1,5	0,3 – 0,5
Selektywna redukcja katalityczna (SCR) – pilotażowa instalacja	Prawdopodobnie wszystkie	85 – 95%	100 - 200	0,2 – 0,4	ok. 2,5 ⁴	0,2-0,4 ⁴
					3,5-4,5 ⁵	Brak danych ⁵

- 1) typowa średnia emisja dobową, suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂
- 2) kg/tonę klinkieru, obliczone dla 2000 m³/tonę klinkieru
- 3) koszt inwestycji w 10⁶ euro, koszt eksploatacji w euro/tonę klinkieru, obliczone dla wydajności 3000 ton klinkieru na dobę i początkowej emisji do 2000mg NO_x/m³
- 4) koszt wg szacunków Ökopool dla instalacji przemysłowych (wydajność pieców od 1000 do 5000 ton klinkieru na dobę i dla początkowej emisji od 1300 do 2000 mg NO_x/m³), koszt eksploatacji ok. 25% niższy niż w przypadku selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR)
- 5) koszt wg szacunków Cembureau dla instalacji przemysłowej

Tabela 1.10: Przegląd technik ograniczających emisję NO_x

1.4.5.1 Podstawowe działania ograniczające emisję NO_x

Wiele cementowni podjęło podstawowe technologiczne działania optymalizacyjne, takie jak sterowanie procesem, poprawa techniki spalania, optymalizacja obiegu gazów z chłodnika oraz dobór paliwa. Zabiegi te także ograniczają emisję NO_x.

Niektóre z dobrze zoptymalizowanych systemów piecowych z podgrzewaczem lub z podgrzewaczem /prekalcynatorem bądź w połączeniu z opalaniem etapowym osiągają przez podstawowe działania emisję NO_x poniżej 500 mg NO_x/m³. Przeszkodami w osiągnięciu takiego poziomu emisji mogą być jakość surowców (spiekalność mączki surowcowej) oraz konstrukcja układu piecowego.

Chłodzenie płomienia

Dodanie wody do paliwa lub podanie jej bezpośrednio do płomienia obniża temperaturę oraz podwyższa stężenia rodników hydroksylowych. Może to mieć pozytywny wpływ na redukcję NO_x w strefie spiekania, zgłoszono efektywność redukcji od 0 do 50%. Do odparowania wody potrzeba dodatkowego ciepła, które powoduje niewielki wzrost emisji CO₂ (rzędu 0,1- 1,5%) w stosunku do

całkowitego poziomu emisji CO₂ z pieca [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]. Wtrysk wody może powodować problemy w prowadzeniu pieca.

Koszty inwestycyjne dla pieca o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę szacuje się na 0,0-0,2 miliona euro, natomiast koszty eksploatacyjne wynoszą 0,0-0,5 euro na tonę klinkieru [Cembureau].

Palnik niskoemisyjny NO_x

Rozwiązania konstrukcyjne palników niskoemisyjnych różnią się szczegółami, ale zasadniczo pył węglowy (paliwo) i powietrze wprowadzane są do pieca poprzez koncentryczne rury. Udział powietrza pierwotnego zmniejszony jest do około 6-10% zapotrzebowania stechiometrycznego (w porównaniu do 20-25% w tradycyjnych palnikach). Powietrze osiowe podawane jest z dużym pędem przez kanał zewnętrzny. Pył węglowy może być wdmuchiwany przez centralny przewód lub kanał pośredni. Trzeci kanał używany jest dla powietrza zawirowanego – efekt zawirowania wywołują łopatki umieszczone na wylocie palnika lub tuż za nim.

Efektom takiej konstrukcji palnika jest bardzo wczesny zapłon, szczególnie części lotnych paliwa, w warunkach niedoboru tlenu, co sprzyja ograniczeniu tworzenia NO_x. Przy odpowiedniej instalacji można osiągnąć nawet 30-procentowy spadek emisji NO_x [Int.Cem.Rev, Oct/97], jednak wprowadzenie palników redukcyjnych nie zawsze prowadzi do spadku emisji NO_x. Palniki redukcyjne można instalować we wszystkich typach pieców obrotowych oraz w prekalcyntorach. Dane dla tego typu rozwiązań dokumentują poziom emisji rzędu 600-1000 mg/Nm³ [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]. Koszt inwestycji w przypadku nowego palnika redukcyjnego wynosi około 150000-350000 euro dla pieca o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]. Jeżeli piec wyposażony jest w układ opalania bezpośredniego, należy zastąpić go układem opalania pośredniego, aby umożliwić spalanie przy małej ilości powietrza pierwotnego – oznacza to koszt 600000-800000 euro dla pieca o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

1.4.5.2 Opalanie etapowe

Opalanie etapowe stosuje się w piecach wyposażonych w kilka stopni opalania. Technika ta jest z reguły stosowana w specjalnie zaprojektowanych prekalcyntorach. Pierwszy etap opalania zachodzi w piecu obrotowym w warunkach optymalnych dla procesu wypalania klinkieru. Drugim etapem opalania jest palnik na wlocie pieca, wytwarzający atmosferę redukcyjną, która rozkłada część tlenków azotu powstałych w strefie spiekania. Wysoka temperatura w tej strefie jest szczególnie korzystna dla rekonwersji NO_x w azot. Na trzecim etapie opalania część paliwa podawana jest do prekalcyntora wraz z częścią trzeciego powietrza, wytwarzając atmosferę redukcyjną w komorze prekalcyntora. Ten układ sprzyja obniżeniu powstawania NO_x z paliwa oraz obniża także zawartość NO_x w gazach odlotowych z pieca. W czwartym, ostatnim etapie opalania pozostała część powietrza trzeciego podawana jest do układu jako „górne powietrze”, dla końcowego spalania [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997].

Stosowane obecnie kalcyntory różnią się istotnie pod względem lokalizacji punktu wlotu paliwa, sposobu dystrybucji paliwa, nadawy i powietrza trzeciego oraz kształtu geometrycznego [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997].

Technologia opalania etapowego ma zastosowanie praktycznie tylko w piecach wyposażonych w prekalcyntor. Piece z podgrzewaczem cyklonowym bez prekalcyntora wymagają istotnych

modyfikacji. Jeżeli tego rodzaju modyfikacji nie da się połączyć ze wzrostem produkcji, można skorzystać z rozwiązania oferowanego przez niektórych producentów, tzw. „małego” rurociągu powietrza trzeciego oraz kalcynatora. W tym przypadku przez kalcynator przechodzi jedynie mała część wymaganego ciepła (około 10-25%), ale ilość ta wystarcza do wytworzenia atmosfery redukującej dla rozkładu tlenków azotu [ZKG, 10/1996].

Niektóre nowe dobrze zoptymalizowane zakłady uzyskują poziom emisji poniżej 500 mg NO_x/Nm³ przy opalaniu wieloetapowym. Jeżeli w kalcynatorze proces spalania jest niecałkowity, może wzrosnąć emisja CO i SO₂ [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997], zgłaszano także problemy z CO i zarastaniem przewodów przy próbach zwiększania wydajności [Cembureau]. Producenci różnych systemów opalania etapowego podają możliwość ograniczenia emisji NO_x nawet do 50%. Trudno jest jednak utrzymać gwarantowane wartości obniżenia emisji NO_x przy jednoczesnym ograniczeniu emisji CO [ZKG, 10/1996].

Koszty inwestycyjne zainstalowania systemu opalania etapowego dla pieca z prekalcynatorem wynoszą 0,1-2 milionów euro, w zależności od typu istniejącego kalcynatora [Cembureau]. Koszt instalacji prekalcynatora i rurociągu powietrza trzeciego pieca o wydajności 3000 ton na dobę z podgrzewaczem i chłodnikiem rusztowym, wynosi około 1-4 milionów euro. Koszt przeróbki pieca z podgrzewaczem i chłodnikiem planetarnym o wydajności 3000 ton na dobę na piec z prekalcynatorem i chłodnikiem rusztowym wynosi 15-20 milionów euro [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Możliwym wariantem techniki opalania etapowego jest użycie paliwa kawałkowego (np. zużytych opon), ponieważ przy spalaniu kawałkowych paliw tworzy się atmosfera redukcyjna. W piecu z podgrzewaczem /prekalcynatorem paliwo kawałkowe może być podawane na wlocie pieca lub do prekalcynatora. Opisany jest pozytywny wpływ opalania paliwem kawałkowym na ograniczenie emisji NO_x. Jednak przy spalaniu paliw kawałkowych trudno jest utrzymać kontrolowaną atmosferę redukcyjną [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

1.4.5.3 Opalanie wewnątrzpiecowe

Opalanie paliwem kawałkowym w piecach długich pracujących metodą suchą lub mokrą może, przez wytworzenie atmosfery redukcyjnej, ograniczyć emisję NO_x. Z racji tego, że w piecach długich nie ma dostępu do strefy o temperaturze 900-1000 °C, instaluje się w nich system opalania wewnątrzpiecowego umożliwiający spalanie paliw odpadowych, których nie można podawać przez palnik główny (np. zużyte opony) [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Mechaniczne względy konstrukcyjne pozwalają na podawanie paliwa tylko okresowo – raz na każdy obrót pieca. Dla utrzymania ciągłości podawania ciepła stałe, wolno spalające się paliwa, takie jak opony i inne paliwa odpadowe mogą być dozowane w pojemnikach. Działa kilka takich instalacji i odnotowano redukcję emisji NO_x w niektórych wypadkach rzędu 20-40%. Czynnikiem decydującym w tym rozwiązaniu może być szybkość spalania odpadów. Jeżeli jest ona zbyt mała, atmosfera redukcyjna może pojawić się w strefie spiekania, co ma poważny wpływ na jakość produktu. Jeżeli szybkość spalania jest zbyt duża, może dochodzić do przegrzewania strefy łańcuchowej, co powoduje wypalanie się łańcuchów [Int.Cem.Rev, Oct/97].

Koszt inwestycyjny modernizacji pieca i instalacji dozowania paliwa waha się w granicach 0,8-1,7 miliona euro; koszt eksploatacji i robocizny w skali rocznej może być tego samego rzędu [Int.Cem.Rev, Oct/97].

1.4.5.4 Mineralizacja klinkieru

Dodatek mineralizatorów do surowca to technika pozwalająca na poprawę jakości produktu i obniżenie temperatury w strefie spiekania. Poprzez obniżenie temperatury wypalania tworzenie się NO_x jest mniejsze. Ograniczenie emisji NO_x może osiągać średnio 10-15%, ale istnieją dane o ograniczeniu nawet do 50% [Cementa AB, 1994].

Przykładem mineralizatora jest fluorek wapnia, jednak jego nadmierny udział może prowadzić do wzrostu emisji HF.

1.4.5.5 Selektowna redukcja niekatalityczna (SNCR)

Selekowna redukcja niekatalityczna (SNCR) polega na wtryskiwaniu związków $\text{NH}_2\text{-X}$ do gazów odlotowych w celu redukcji NO do N_2 . Reakcja osiąga optimum w zakresie temperatur 800-1000°C, przy zachowaniu odpowiednio długiego czasu przebywania pozwalającego czynnikiowi na reakcję z NO . Odpowiedni zakres temperatur można łatwo osiągnąć w piecach z podgrzewaczem cyklonowym, w piecach z prekalcyntorem i prawdopodobnie w niektórych piecach Lepola. Do tej pory nie istnieje żadna przemysłowa instalacja SNCR dla pieców z rusztem Lepola, ale znane są bardzo obiecujące wyniki z pilotażowej instalacji w Niemczech [Göller]. Dla długich pieców metody suchej i mokrej uzyskanie odpowiednich temperatur i wymaganego czasu przebywania może być bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Najbardziej powszechnym czynnikiem $\text{NH}_2\text{-X}$ jest woda amoniakalna zawierająca około 25% NH_3 [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]. Innymi czynnikiemi redukującymi, które można zastosować na skalę przemysłową, są gazowy amoniak, roztwór mocznika, wapno azotowe, cyjanamid i inne podobne substancje [Int.Cem.Rev, Jan/96]. Doświadczenie pokazuje, że w większości zastosowań woda amoniakalna jest najlepszym czynnikiem w instalacjach SNCR dla pieców z podgrzewaczem i prekalcyntorem [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

Dalszy postęp w stosowaniu techniki SNCR jest konieczny dla instalacji wyposażonych w system opalania etapowego. Jednoczesne wykorzystanie obu tych technik wymaga odpowiedniego dopasowania temperatur, czasów przebywania oraz atmosfery gazowej w strefie reakcji [ZKG, 10/1996].

W chwili obecnej w krajach UE i EFTA działa 18 przemysłowych instalacji SNCR, jak przedstawiono w załączniku B.

Większość działających obecnie instalacji SNCR jest zaprojektowana i/lub działa ze stopniem redukcji NO_x rzędu 10-50% (przy stosunku molarnym NH_3/NO_2 w zakresie 0,5-0,9) oraz poziomem emisji rzędu 500-800 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, co wystarcza do spełnienia wymogów legislacyjnych w niektórych krajach. Instalacje zaprojektowane i/lub działające z większym stopniem redukcji są bardziej skuteczne. Dwa zakłady, szczegółowo omówione poniżej, wyposażone w instalacje SNCR pochodzące od dwóch różnych dostawców, o gwarantowanej redukcji 80%, osiągają poziom rzędu 80-85%, co odpowiada emisji poniżej 200 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$. Przy instalacjach SNCR osiągających redukcję rzędu 80-85% możliwe jest teoretycznie ograniczenie średniej dziennej emisji poniżej 500 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, także gdy początkowy poziom przekracza 2000 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$.

Szczególnie istotne jest utrzymywanie zakresu temperatury podanego powyżej. Jeżeli temperatura spada poniżej tego poziomu emitowany jest nie przereagowany amoniak (tzw. wyciek NH_3), natomiast przy podwyższonych temperaturach amoniak utlenia się do NO_x . Wyciek NH_3 może także wystąpić przy podwyższonym stosunku molarnym NH_3/NO_2 (tj. 1,0-1,2). W innych sektorach przemysłowych wyciek NH_3 prowadzi do formowania się aerozoli chlorków i siarczanów amonu,

które przechodzą przez odpylacz i stają się widoczne w postaci białego pióropusza nad kominem. Badania dowodzą, że w przemyśle cementowym powstaje znacznie mniejsza ilość tych aerozoli [World Cement, March 1992]. Niewykorzystany amoniak może ulegać utlenieniu i przechodzić w NO_x w atmosferze, a wyciek NH_3 może powodować wzbogacanie w amoniak pyłów, które nie mogą być zawracane do młynów cementu [Cembureau]. Potencjalny wyciek NH_3 powinien być uwzględniony przy projektowaniu instalacji SNCR. Mogą także wystąpić emisje tlenu węgla (CO) i podtlenku azotu (N_2O) [World Cement, March 1992]. Do odparowania wody z czynnika potrzeba dodatkowego ciepła, co powoduje nieznaczny wzrost emisji CO_2 . Transport i składowanie amoniaku stwarza potencjalne zagrożenie dla środowiska i wymaga dodatkowych zabezpieczeń. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Stosując wodę amoniakalną o stężeniu 25% można uniknąć niektórych problemów z amoniakiem.

Efektywność redukcji emisji NO_x rośnie wraz ze wzrostem stosunku molarnego NH_3/NO_2 . Jednak stopnia redukcji NO_x nie można dowolnie podwyższać, ponieważ zwiększenie dozowania powoduje wyciek NH_3 . W jednym z zakładów, wyposażonym w piec z czterostopniowym podgrzewaczem cyklonowym o maksymalnej wydajności 2000 ton klinkieru na dobę, przy stosunku molarnym NH_3/NO_2 około 1,0 osiągnięto ponad 80% redukcję emisji NO_x bez wycieku NH_3 . Właściwe działanie systemu SNCR (odpowiedni system sterowania, optymalizacja wtrysku wody amoniakalnej) nie pociąga za sobą większej emisji amoniaku niż normalnie. [Int.Cem.Rev, Jan/96]

W dwóch zakładach szwedzkich w latach 1996/97 zainstalowano system SNCR na piecach metody suchej, wyposażonych w podgrzewacz cyklonowy i prekalcyntor. Na obu piecach uzyskano redukcję 80-85% przy stosunku molarnym NH_3/NO 1,0-1,1 i jak dotąd nastąpił jedynie nieznaczny wzrost emisji NH_3 , nie stwierdzono obecności N_2O ani żadnego wzrostu emisji CO oraz nie znaleziono śladów NH_3 w cemencie. Jeden z omawianych pieców ma 20 lat, pracuje z wydajnością 5800 ton klinkieru na dobę, początkowy poziom emisji NO_x wynosił około 1100 mg/Nm^3 (jako NO_2 , gaz suchy). Nakłady inwestycyjne były rzędu 1,1 miliona euro (0,55 miliona euro na instalację SNCR i 0,55 miliona euro na składowanie wody amoniakalnej), koszt eksploatacji wynosi około 0,55 euro na tonę klinkieru. Koszt całkowity (inwestycja + eksploatacja) wynosi poniżej 0,6 euro na tonę klinkieru. Drugi z pieców ma wydajność 1900 ton klinkieru na dobę i początkowy poziom emisji NO_x rzędu $750\text{-}1350 \text{ mg/Nm}^3$ (jako NO_2), koszty inwestycyjne wyniosły około 0,55 miliona euro a koszty eksploatacyjne są rzędu 0,3 euro na tonę klinkieru. [Cementa AB] [Junker]

Motywacją dla tych zakładów do inwestowania w wysokosprawny system SNCR była szwedzka polityka dotycząca emisji NO_x . Zgodnie z tą polityką za uzasadnione uważa się wszelkie inwestycje w systemy oczyszczania, których koszt całkowity (inwestycja + eksploatacja) nie przekracza 4,5 euro (40 SEK) na każdy kilogram zredukowanego NO_x (jako NO_2).

Dla pieca z podgrzewaczem o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę, o początkowej emisji NO_x do 2000 mg/m^3 , przy redukcji emisji do 65% (tj. $700 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$), koszt inwestycji w system SNCR z wodą amoniakalną jako czynnikiem wynosi 0,5-1,5 miliona euro, duży wpływ na koszt mają lokalne przepisy dotyczące składowania wody amoniakalnej. Koszt eksploatacji dla tego pieca wynosi 0,3-0,5 euro na tonę klinkieru i decyduje o nim głównie cena wody amoniakalnej. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.4.5.6 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)

Selektywna redukcja katalityczna (SRC) redukuje NO i NO_2 do N_2 przy pomocy NH_3 oraz katalizatora w zakresie temperatur około 300-400 C. Technologia ta jest szeroko używana do obniżenia emisji NO_x w innych gałęziach przemysłu (elektrownie opalane węglem, spalarnie

odpadów). W przemyśle cementowym rozważa się zasadniczo użycie dwóch systemów: obróbki gazów odlotowych o niskiej i wysokiej zawartości pyłów. Gazy o niskiej zawartości pyłów wymagają dodatkowego podgrzania za odpylaczem, co powoduje dodatkowe koszty. Ze względów technicznych i ekonomicznych preferuje się system obróbki gazów o wysokiej zawartości pyłu. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Do tej pory system SCR testowano wyłącznie na piecu z podgrzewaczem i piecu metody półsuchej (Lepol), ale może on też nadawać się do zastosowania w innych systemach piecowych.

Potencjalnie większą redukcję emisji NO_x można osiągnąć przy użyciu systemu SCR dla gazów o dużym zapyleniu (85-95%). [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Pilotażowe próby wykonane na małych próbkach (3%) gazów odlotowych w Austrii, Niemczech, Szwecji i we Włoszech dały obiecujące wyniki. Poziomy emisji NO_x wyniosły około 100-200 mg/m^3 bez utraty aktywności katalizatora, z wyjątkiem niedawnej próby w Austrii, gdzie wykazano znaczne ścieranie katalizatora po upływie około 5000 godzin, co oznacza skrócenie żywotności tego typu katalizatora poniżej jednego roku. [Göller] Dla usunięcia wątpliwości technicznych i ekonomicznych związanych z powiększeniem skali techniki SCR, trzeba będzie przeprowadzić próby przy pełnej wydajności. Główne wątpliwości dotyczą wysokiego stężenia pyłów w gazach (do 500 g/Nm^3), metod usuwania pyłu z katalizatora, żywotności katalizatora oraz całkowitych kosztów inwestycyjnych. [Cembureau]

Ponieważ katalizatory usuwają także węglowodory, instalacja SCR daje także ograniczenie emisji VOC i PCDD/F. Jeden z dostawców pracuje w skali pilotażowej nad udoskonaleniem instalacji redukcji NO_x z zastosowaniem właściwych katalizatorów obniżających emisje VOC i CO. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Biorąc pod uwagę wysoki potencjał redukcji, pomyślne wyniki w instalacjach pilotażowych oraz fakt, że SCR jest bardzo nowoczesnym rozwiązaniem w porównaniu z innymi, SCR wydaje się interesującą techniką dla zakładów cementowych. Przynajmniej trzech dostawców w Europie oferuje systemy SCR dla przemysłu cementowego z rezultatami rzędu 100-200 mg/m^3 . Jednak całkowity koszt instalacji SCR jest w dalszym ciągu wyższy niż porównywalnej instalacji SNCR. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Studium wykonalności dla SCR wykonano np. w Austrii, Niemczech, Holandii i Szwecji. Szacunkowe koszty instalacji SCR dla cementowni różnią się znacznie, zwłaszcza w odniesieniu do kosztów wykonania oraz żywotności katalizatorów. W Niemczech, przy udziale środków z budżetu państwa, budowana jest w pełnej skali instalacja eksperymentalna. Ta pierwsza w skali przemysłowej instalacja (Solnhofer Zementwerke) zostanie uruchomiona na koniec 1999 roku. Instalacja SCR w skali przemysłowej, również finansowana z budżetu państwa, rozważana jest w Austrii [Göller].

W raporcie austriackiego UBA całkowity koszt uzyskania poziomu emisji 100-200 mg/Nm^3 w odniesieniu do 10% O_2 szacowany jest na mniej niż 2,3 euro na tonę klinkieru dla pieca o wydajności 850 ton klinkieru na dobę. [Austrian report, 1998 – raport austriacki, 1998]

Holenderskie studium pokazuje, że instalacja SCR w holenderskiej cementowni kosztowałaby około 2500 euro na tonę zredukowanego NO_x . Wytyczne holenderskie uznają za uzasadnione inwestycje, których koszt nie przekracza 5000 euro na tonę zredukowanego NO_x . Zgodnie z tym Holandia uznaje SCR za efektywną technikę obniżania emisji NO_x w przemyśle cementowym. [de Jonge]

Cementa AB w Slite (Szwecja) wyposażona jest w piec metody suchej, z podgrzewaczem cyklonowym/prekalcynatorem, o wydajności 5800 ton klinkieru na dobę. Eksploatowano tam

przez około rok pilotażową instalację SCR na gazach zapyłonych, w ciągu za instalacją SNCR, w celu zbadania, jakie będą koszty instalacji SCR w pełnej skali zainstalowanej potokowo z SNCR (oznacza to początkowy poziom emisji NO_x na wejściu do SCR poniżej 200 mg/m^3). Szacowany koszt inwestycyjny wynosi około 11,2 miliona euro, a koszt eksploatacji około 1,3 euro na tonę klinkieru, co daje sumaryczny koszt rzędu 3,2 euro na tonę klinkieru. Koszt na każdy dodatkowy kilogram zredukowanego NO_x dla systemu SCR wynosiłby 5,5-7,3 euro. Zdaniem spółki taki koszt jest zbyt wysoki i nieracjonalny. Jednak szwedzkie EPA argumentuje, że średni koszt liczony na kilogram zredukowanego NO_x dla połączonych instalacji SNCR i SCR wyniósłby mniej niż 4,5 euro. Zgodnie z założeniami polityki Szwecji dotyczącej obniżania emisji NO_x , wydatek tego rzędu jest do zaakceptowania. [Junker]

W raporcie opracowanym przez Ökopol dla DG XI całkowity koszt uzyskania emisji rzędu 200 mg/Nm^3 szacuje się od 0,75 euro na tonę klinkieru (piec 5000 ton klinkieru na dobę, początkowa emisja NO_x 1300 mg/Nm^3) do 1,87 euro na tonę klinkieru (piec 1000 ton klinkieru na dobę, początkowa emisja NO_x 2000 mg/Nm^3). Obliczenia te oparto na założeniu kosztów inwestycji około 2,5 miliona euro i kosztów eksploatacji 25% niższych niż dla SNCR, na bazie danych dostarczonych przez dostawców i operatorów instalacji pilotażowych. W obliczeniach założono także wymianę katalizatora po 5 latach eksploatacji [Ökopol report, 1998 – raport Ökopol, 1998].

Cembureau szacuje koszt instalacji dla pieca z wymiennikiem cyklonowym o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę na 3,5-4,5 miliona euro, zaznaczając, że opiera się jedynie na danych uzyskanych od dostawców, nie włączając kosztów modyfikacji pieca. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Według jednego z dostawców całkowity koszt (inwestycja + eksploatacja) systemu SCR dla gazów zapyłonych wynosi 1,5-2,5 euro na tonę klinkieru. Dla SCR pracującej na gazach odpyłonych koszt całkowity wynosi około 5 euro na tonę klinkieru [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997].

1.4.6 Techniki ograniczające emisję SO_2

Pierwszym krokiem związanym z ograniczaniem emisji SO_2 powinno być rozważenie podstawowych działań dla optymalizacji procesu, w tym zapewnienie płynnej pracy pieca, dobór odpowiedniego stężenia tlenu oraz paliw i surowców. Zwiększenie udziału O_2 w piecach długich zmniejsza poziom emisji SO_2 , ale jednocześnie zwiększa emisję NO_x . Dla ochrony środowiska należy szukać równowagi przez optymalizację emisji $\text{NO}_x/\text{SO}_2/\text{CO}$ regulując stężenie O_2 na wylocie pieca. W przypadkach, kiedy te działania okażą się niewystarczające, mogą być podjęte dodatkowe działania oczyszczania na wyjściu (end-of-pipe). Tabela 1.11 zawiera przegląd technik, które mają pozytywny wpływ, tzn. ograniczają emisję SO_2 powstającego w procesie produkcji cementu. Tabela ma charakter zbiorczy i należy ją odczytywać w połączeniu z odpowiednimi odnośnikami poniżej.

Technika	Zastosowanie w systemach piecowych	Stopień redukcji	Zgłoszone emisje		Koszty ³	
			mg/m ³ ¹	kg/tonę ²	inwestycji	eksploatacji
Dodatek absorbentu	wszystkie	60 - 80%	400	0,8	0,2 – 0,3	0,1 – 0,4
Płuczka sucha	metoda sucha	do 90%	< 400	< 0,8	11	1,4 – 1,6
Płuczka mokra	wszystkie	> 90%	< 200	< 0,4	6 - 10	0,5 - 1
Węgiel aktywny	metoda sucha	do 95%	< 50	< 0,1	15 ⁴	Brak danych

1) typowa średnia emisja dobową, suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂

2) kg/tonę klinkieru, obliczone dla 2000 m³/tonę klinkieru

3) koszt inwestycji w 10⁶ euro, koszt eksploatacji w euro/tonę klinkieru

4) ten koszt obejmuje także proces selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) i odnosi się do pieca wydajności 2000 ton klinkieru na dobę i wstępnej emisji od 50 do 600 mg SO₂/m³

Tabela 1.11: Przegląd technik ograniczających emisję SO₂

1.4.6.1 Dodatek absorbentu

Dodatek absorbentów, takich jak wapno gaszone (Ca(OH)₂), wapno palone (CaO) lub aktywny popiół lotny o wysokiej zawartości CaO do gazów odlotowych z pieca może absorbować część SO₂. Absorbent może być wtryskiwany w postaci suchej lub mokrej. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Stwierdzono, że dla pieców z wymiennikiem bezpośredni wtrysk wapna gaszonego do gazów odlotowych jest mniej efektywny niż dodanie wapna gaszonego do nadawy piecowej. SO₂ reaguje z wapnem do CaSO₃ i CaSO₄, które są podawane do procesu wraz z surowcem i przechodzą do klinkieru. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Technika ta nadaje się do oczyszczania gazów odlotowych o nieznacznym stężeniu SO₂ i może być stosowana w temperaturach powyżej 400 C. Najwyższy stopień redukcji można osiągnąć w temperaturach powyżej 600 C. Zaleca się używanie absorbentu na bazie Ca(OH)₂ o dużej powierzchni właściwej i dużej porowatości. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Reaktywność wapna gaszonego jest niska, dlatego należy używać stosunku molowego Ca(OH)₂/SO₂ od 3 do 6. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] Gazy odlotowe o stosunkowo dużym stężeniu SO₂ wymagają 6-7-krotnie większej ilości absorbentu niż stechiometryczna, co powoduje wysokie koszty eksploatacji. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Wtrysk absorbentu umożliwia ograniczenie emisji SO₂ o 60-80% w piecach z podgrzewaczem cyklonowym. Przy początkowym poziomie emisji nie wyższym niż 400 mg/m³ teoretycznie możliwe jest uzyskanie emisji rzędu 100 mg/m³. Takiej skuteczności nie udało się jak dotąd uzyskać w żadnym zakładzie. W większości zakładów w Europie dopuszczalne wartości emisji są takie jak bieżące, dlatego oczyszczanie gazów nie jest wymagane. Przy początkowej emisji do 1200 mg/m³ możliwe jest uzyskanie emisji 400 mg/m³ przez dodatek absorbentu. Jeżeli początkowy poziom emisji przekracza 1200 mg/m³, dodawanie wapna gaszonego do surowca jest ekonomicznie nieopłacalne. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Przy zastosowaniu tej techniki powstaje ryzyko zwiększonej recyrkulacji siarki oraz niestabilnej pracy pieca wynikającej z zawrotu większej ilości siarki do procesu. [Cembureau]

Dodatek absorbentu można zasadniczo stosować we wszystkich typach pieców [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997], chociaż najczęściej jest używany w piecach z podgrzewaczami w stanie zawieszenia. Działa przynajmniej jeden piec długi metody mokrej, w którym wprowadza się suchy NaHCO₃ do gazów odlotowych przed elektrofiltrem w celu zmniejszenia pików emisji SO₂.

[Marchal] Dodatek wapna do nadawy piecowej powoduje obniżenie jakości granul/noduli i powoduje zaburzenia przepływu materiału w piecach z rusztem Lepola.

Dodatek absorbentu jest stosowany w kilku zakładach dla zapewnienia nieprzekraczania limitu emisji w sytuacjach wystąpienia pików. Oznacza to, że technika ta nie jest stosowana w sposób ciągły, lecz tylko, gdy wymagają tego szczególne okoliczności. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Przy początkowym stężeniu SO_2 nie przekraczającym 3000 mg/Nm^3 , redukcji do 65% i cenie wapna gaszonego rzędu 85 euro za tonę, koszt inwestycji dla pieca z wymiennikiem 3000 ton klinkieru na dobę wynosi około 0,2-0,3 miliona euro, zaś koszt eksploatacji kształtuje się w granicach 0,1-0,4 euro na tonę klinkieru [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997].

1.4.6.2 Płuczka sucha

Do obniżenia wysokiej emisji SO_2 (powyżej 1500 mg/Nm^3) wymagane jest zastosowanie oddzielnej płuczki. Jeden z typów płuczki suchej stosuje kolumnowy reaktor Venturiego wytwarzający złożo fluidalne mieszaniny wapna gaszonego i mączki surowcowej. Intensywny kontakt między gazami odlotowymi i absorbentem, długi czas przebywania i niska temperatura (bliska punktowi rosy) pozwala na efektywną absorpcję SO_2 . Gazy opuszczające zwężkę Venturiego zawierają absorbent, który jest wychwytywany w elektrofiltrze. Część wychwyconego absorbentu powraca do płuczki, reszta zaś podawana jest na wlot pieca, ulegając przemianom w klinkierze. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Możliwe jest osiągnięcie redukcji SO_2 do 90%, co odpowiada $300 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ w oczyszczonym gazie, przy początkowym stężeniu SO_2 równym 3000 mg/m^3 . Sucha płuczka redukuje także emisje HCl i HF. Suche płuczki można instalować we wszystkich typach pieców. Przy początkowym stężeniu SO_2 nie przekraczającym 3000 mg/Nm^3 i cenie wapna gaszonego 85 euro za tonę, koszt inwestycji dla pieca z podgrzewaczem 3000 ton klinkieru na dobę wynosi około 11 milionów euro, zaś koszt eksploatacji wynosi około 1,6 euro na tonę klinkieru. Dodatkowa zawartość siarki w klinkierze pozwala ograniczyć ilość gipsu wymaganego przez młyn cementu. Uwzględniając oszczędność wynikającą z zastąpienia części gipsu pyłami, koszt eksploatacji zmniejsza się do około 1,4 euro na tonę klinkieru. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

W Europie (a być może na całym świecie) tylko jedna cementownia eksploatuje suchą płuczkę – HCB-Untervaz w Szwajcarii. Piec z czterostopniowym podgrzewaczem cyklonowym oraz chłodnikiem planetarnym ma maksymalną wydajność 2000 ton klinkieru na dobę. Poziom emisji bez redukcji wynosiłby około $2500 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$ (suchy gaz, 10% O_2) przy postoju młyna surowca i około $2000 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$ podczas pracy młyna. Przy redukcji średni poziom emisji w 1998 roku wyniósł $385 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3$. [Cembureau]

1.4.6.3 Płuczka mokra

Płuczka mokra jest najbardziej powszechną techniką odsiarczania stosowaną w elektrowniach opalanych węglem. SO_x pochłaniane są przez ciecz/szlam w postaci sprayu w wieży natryskowej lub w wyniku bąbelkowania gazów w warstwie cieczy/szlamu. Jako absorbent można stosować węgiel, kwaśny węgiel lub tlenek wapnia. Obecnie w europejskich cementowniach działa pięć instalacji płuczek mokrych – wszystkie z wieżami natryskowymi. Szlam wtryskiwany jest w przeciwnym kierunku do gazów odlotowych, a następnie łapany w dolnym zbiorniku recykulacyjnym, gdzie powstałe siarczyny utleniane są w powietrzu do siarczanów, tworząc dwuwodzian siarczanu wapnia. Dwuwodzian jest oddzielany i wykorzystywany jako gips przy przemiale klinkieru, zaś

woda jest zawracana do płuczki. [Cembureau] [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] [Cementa AB, 1994] [Coulburn]

Redukcja SO₂ w płuczce wodnej może przekraczać 90%. W Cementa AB pracuje piec z wymiennikiem o wydajności 5800 ton klinkieru na dobę o początkowej zawartości SO₂ rzędu 1200-1800 mg/m³, w Castle Cement działa piec z wymiennikiem o wydajności 2500 ton klinkieru na dobę o początkowej zawartości SO₂ 800-1400 mg/m³ jako średnia dobowa i przy pikach przekraczających 2000 mg/m³. W obu zakładach przy pracy płuczek stężenie SO₂ spada poniżej 200 mg/m³. [Cembureau] [Cementa AB] [Junker]

Płuczka mokra także znacznie obniża emisje HCl, resztkowe pyły, metale i NH₃ [Cementa AB, 1994]. Płuczka mokra może być instalowana we wszystkich typach pieców. Koszt instalacji płuczki mokrej w Castle Cement (łącznie z modyfikacjami pieca) wyniósł 7 milionów euro, koszty eksploatacji około 0,9 euro na tonę klinkieru. [Cembureau] W przypadku Cementa AB koszt instalacji wyniósł około 10 milionów euro, zaś koszty eksploatacji około 0,5 euro na tonę klinkieru [Cementa AB]. Przy początkowym stężeniu 3000 mg SO₂/Nm³ i wydajności pieca 3000 ton klinkieru na dobę koszt inwestycji szacuje się na 6-10 milionów euro, przy kosztach eksploatacji od 0,5 do 1 euro na tonę klinkieru [Cembureau].

1.4.6.4 Węgiel aktywny

Zanieczyszczenia takie jak SO₂, związki organiczne, metale, NH₃, związki NH₄, HCl, HF i pozostałości pyłów (z filtrów elektrostatycznych lub filtrów tkaninowych) mogą być usuwane ze spalin przez adsorpcję węglem aktywnym. Przy obecności (lub przy dodawaniu) NH₃ filtr także pochłania NO_x. Filtr z węglem aktywnym jest skonstruowany z modułów wypełnionych złożem węgla, oddzielonych ścianami działowymi. Budowa modułowa pozwala na dostosowanie filtra do różnych ilości przepływu gazów i wydajności pieców. Zużyty węgiel jest okresowo usuwany do oddzielnego silosu i zastępowany nowym, świeżym adsorbentem. Przez wykorzystanie zużytego adsorbentu jako paliwa do opalania pieca wychwycone substancje są zawracane do procesu i w dużym stopniu ulegają związaniu z klinkierem cementowym. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997], [Cementa AB, 1994], [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Jedyny filtr z węglem aktywnym w Europie jest zainstalowany w cementowni szwajcarskiej Siggenthal. Piec w Siggenthal wyposażony w czterostopniowy podgrzewacz cyklonowy ma wydajność 2000 ton klinkieru na dobę. Pomiar wykazały dużą efektywność filtra dla SO₂, metali i PCDD/F. W trakcie 100-dniowych testów stężenie SO₂ na wejściu do filtra wahało się od 50 do 600 mg/m³, podczas gdy za filtrem wartości te były zawsze znacznie poniżej 50 mg/m³. Stężenie pyłów spadło z 30 mg/m³ do znacznie poniżej 10 mg/m³. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Filtry z węglem aktywnym mogą być instalowane we wszystkich typach pieców. Instalacja w Siggenthal obejmuje także układ SNCR, a 30% całkowitych nakładów inwestycyjnych, rzędu 15 milionów euro, zostało sfinansowane z budżetu miasta Zurych. Inwestycja w ten układ redukcji zanieczyszczeń miała na celu umożliwienie zakładowi stosowania osadów ściekowych jako paliwa alternatywnego. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] [Cementa AB, 1994]

1.4.7 Techniki ograniczające emisję pyłów

Istnieją trzy główne źródła emisji pyłów w przemyśle cementowym. Są to piece, chłodniki klinkieru oraz młyny cementu. W przeszłości używano różnych typów urządzeń odpylających dla tych źródeł emisji, ale obecnie stosuje się wyłącznie elektrofiltry lub filtry tkaninowe. Jednakże

emisja niezorganizowana z transporterów i składowisk oraz z urządzeń do kruszenia i przemiału surowców i paliw może również być znacząca. Tabela 1.12 zawiera przegląd dostępnych danych dotyczących emisji pyłów. Tabela ma charakter zbiorczy i należy ją odczytywać w połączeniu z odpowiednimi odnośnikami poniżej.

Elektrofiltry i filtry tkaninowe mają swoje zalety i wady. Oba typy, w normalnych warunkach eksploatacji, posiadają wysoką sprawność odpylania. Przy nietypowych warunkach, takich jak wysokie stężenie CO, rozruch i zatrzymywanie pieca lub przejście z układu pośredniego (praca młyna surowca) na bezpośredni (postój młyna surowca) sprawność elektrofiltrów może się znacząco obniżyć, podczas gdy nie ma to wpływu na efektywność filtrów tkaninowych. A zatem filtry tkaninowe mają wyższą ogólną sprawność, pod warunkiem właściwej eksploatacji i okresowej wymiany worków. Wadą filtrów tkaninowych jest to, że zużyte worki filtrowe stanowią odpad przemysłowy i muszą być usuwane zgodnie z obowiązującymi normami krajowymi. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Technika	Zastosowanie	Publikowane emisje		Koszty ³	
		mg/m ³ ¹	kg/tonę ²	inwestycji	eksploatacji
Elektrofiltry	wszystkie piece,	5 – 50	0,01 – 0,1	2,1 – 4,6	0,1 – 0,2
	chłodniki	5 – 50	0,01 – 0,1	0,8 – 1,2	0,09 – 0,18
	klinkieru, młyny cementu	5 – 50	0,01 – 0,1	0,8 – 1,2	0,09 – 0,18
Filtry tkaninowe	wszystkie piece,	5 – 50	0,01 – 0,1	2,1 – 4,3	0,15 – 0,35
	chłodniki	5 – 50	0,01 – 0,1	1,0 – 1,4	0,1 – 0,15
	klinkieru, młyny cementu	5 – 50	0,01 – 0,1	0,3 – 0,5	0,03 – 0,04
Ograniczanie emisji niezorganizowanej	wszystkie zakłady	-	-	-	-

1) typowa średnia emisja dobową, suchy gaz, 101,3 kPa, 273 K, 10% O₂

2) kg/tonę klinkieru, obliczone dla 2000 m³/tonę klinkieru

3) koszt inwestycji w 10⁶ euro, koszty eksploatacji w euro/tonę klinkieru przy redukcji emisji do 10-50 mg/m³, obliczone dla wydajności 3000 ton klinkieru na dobę i początkowej emisji do 500 g/m³ pyłów

Tabela 1.12: Przegląd technik ograniczających emisję pyłów

1.4.7.1 Elektrofiltry

Elektrofiltry (EF) wytwarzają pole elektrostatyczne na drodze cząstek pyłów niesionych w strumieniu gazów. Cząstki ulegają ujemnemu naładowaniu i migrują w kierunku dodatnio naładowanych elektrod zbiorczych. Elektrody zbiorcze są okresowo obstukiwane lub wibrowane i zrzucają odebrany materiał do lejów zsypanych. Istotna dla EF jest optymalizacja częstotliwości obstukiwania elektrod zbiorczych, aby zminimalizować zawrót odebranych cząstek i tym samym obniżyć potencjalny efekt widoczności dymu. EF cechują się zdolnością działania w warunkach podwyższonej temperatury (do 400 C) i wilgotności.

Czynnikami wpływającymi na efektywność elektrofiltrów są: prędkość przepływu gazów, natężenie pola elektrostatycznego, koncentracja pyłów, stężenie SO₂, wilgotność gazów oraz powierzchnia i kształt elektrod. W szczególności sprawność może być obniżona przez narastanie pyłów tworzących warstwę izolacyjną na elektrodach zbiorczych i obniżających natężenie pola

elektrostatycznego. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Taka sytuacja może powstać w przypadku dużej zawartości chloru i siarki we wsadzie do pieca, tworzących alkaliczne chlorki i siarczany metali. Alkaliczne chlorki metali mają postać bardzo drobnego pyłu (0,1-1 μm) o wysokiej oporności właściwej (pomiędzy 10^{12} - 10^{13} Ω), tworzącego izolującą warstwę na płytach i prowadzącego do problemów odbioru pyłu. Zostało to zaobserwowane i zbadane szczegółowo w przemyśle żelaza i stali. Problem dużej oporności właściwej pyłów można rozwiązać przez wtrysk wody do zbiorników odparowujących. [Karlsruhe II, 1996] Innym sposobem rozwiązania tego problemu jest użycie filtrów tkaninowych.

Formowanie się drobnoziarnistego, alkalicznego pyłu chlorków metali w spiekalniach (huty żelaza i stali) jest przyczyną niezyskiwania, mimo użycia dobrze zaprojektowanych i właściwie eksploatowanych elektrofiltrów, poziomu emisji pyłów poniżej 100-150 mg/m^3 . Z tym samym problemem spadku efektywności i niesprawności elektrofiltrów z powodu alkalicznych chlorków metali spotkano się w jednej z cementowni austriackich, w przypadku stosowania wstępnie przetworzonych odpadów z tworzyw sztucznych (1,3% Cl) jako paliwa alternatywnego.

Odpowiednio zwymiarowane elektrofiltry, w połączeniu z dobrym kondycjonowaniem gazów i zoptymalizowanym reżimem oczyszczania, mogą obniżyć emisję pyłów do 5-15 mg/m^3 (średnia miesięczna, suchy gaz, 273 K, 10% O_2). [Austrian report, 1997 – raport austriacki, 1997] Istniejące elektrofiltry można z reguły zmodernizować bez konieczności ich usunięcia, co pozwala ograniczyć koszty. Można to przeprowadzić przez użycie nowoczesnych elektrod lub wprowadzenie automatycznej kontroli napięcia w starszych urządzeniach. Dodatkowo można poprawić przepływ gazów przez elektrofiltr lub uzupełnić o dodatkowe sekcje. W jednej z cementowni elektrofiltry zainstalowane w 1979 roku, osiągające poziom redukcji do 50 mg/m^3 , po modernizacji uzyskują obecnie poniżej 30 mg/m^3 . [Cementa AB] Oprócz pyłów, elektrofiltry usuwają także substancje adsorbowane na powierzchni cząstek pyłów, jak dioksydy i metale, jeśli występują.

Dla całkowitej efektywnej pracy elektrofiltrów ważne jest unikanie pików CO. Patrz punkt 1.4.4.1 Optymalizacja procesu technologicznego.

Dostępna literatura nie podaje żadnych ograniczeń dla stosowania elektrofiltrów w różnych procesach w produkcji cementu. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Zaprzestano jednak instalowania filtrów elektrostatycznych do odpylania młynów cementu z uwagi na stosunkowo dużą emisję przy rozruchu i zatrzymaniu młyna.

Koszt inwestycji nowego elektrofiltra dla pieca o wydajności 3000 ton na dobę przy początkowej emisji poniżej 500 g/m^3 i zapyleniu oczyszczonych gazów rzędu 10-50 mg/m^3 wynosi około 1,5-3,8 miliona euro oraz dodatkowo, jeśli jest to wymagane, 0,6-0,8 miliona euro na wieżę schładzającą i wentylator wyciągowy. Koszty eksploatacji dla tego samego EF wynoszą około 0,1-0,2 euro na tonę klinkieru. Dla chłodnika klinkieru linii o wydajności 3000 ton na dobę, przy początkowej emisji poniżej 20 g/m^3 i zapyleniu oczyszczonego gazu rzędu 10-50 mg/m^3 , oraz młyna cementu o wydajności 160 ton cementu na godzinę, przy początkowej emisji poniżej 300 g/m^3 i zapyleniu oczyszczonego gazu w zakresie 10-50 mg/m^3 , koszt inwestycji nowych elektrofiltrów wynosi około 0,8-1,2 miliona euro, zaś koszt eksploatacji 0,09-0,18 euro na tonę klinkieru. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.4.7.2 Filtry tkaninowe

Podstawowa zasada filtracji tkaninowej polega na wykorzystaniu membrany tkaninowej, która przepuszcza gaz, a zatrzymuje pył. Początkowo pyły osadzają się na powierzchni włókien i wewnątrz tkaniny, ale w miarę narastania warstwy pyłu dominującym medium filtracyjnym staje się sam pył. Gazy do oczyszczenia mogą przepływać od środka worka filtracyjnego na zewnątrz lub w kierunku przeciwnym. W miarę narastania warstwy pyłowej rośnie opór przepływu gazów. Dlatego konieczne jest okresowe oczyszczanie medium filtrującego dla kontroli spadku ciśnienia gazów na filtrze. Najpowszechniej stosowanymi metodami oczyszczania filtrów są rewersyjny przepływ gazów, mechaniczne wstrząsanie, wibracja i pulsacje sprężonym powietrzem. Filtr tkaninowy powinien posiadać wiele sekcji, które można indywidualnie wyłączać w przypadku uszkodzenia worka, zapewniając przy tym prawidłową pracę odpylacza nawet w przypadku, gdy któraś sekcja jest zatrzymana. Każda sekcja powinna być zaopatrzona w układ sygnalizacji uszkodzenia worków wskazujący na konieczność ich wymiany.

Stosowanie nowoczesnych filtrów tkaninowych pozwala ograniczyć emisję pyłów poniżej 5 mg/m^3 (suchy gaz, 273 K, 10% O_2). [Austrian report, 1997 – raport austriacki, 1997] Oprócz pyłów, filtry tkaninowe usuwają także substancje adsorbowane na powierzchni cząstek pyłów, jak dioksyny i metale, jeśli występują.

Dostępna literatura nie podaje żadnych ograniczeń dla stosowania filtrów tkaninowych w różnych procesach w produkcji cementu. [Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997] Występowanie wysokich temperatur wymaga użycia specjalnych tkanin, innych niż normalnie stosowane. Jednakże dostępny jest szeroki asortyment takich specjalnych materiałów.

Koszty inwestycyjne wymagane dla zainstalowania nowego filtra tkaninowego do pieca o wydajności 3000 ton na dobę, początkowej emisji poniżej 500 g/m^3 i zakładanym zapyleniu oczyszczonych gazów rzędu $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$, wynosi około 1,5-3,5 miliona euro oraz dodatkowo, jeśli jest to wymagane, 0,6-0,8 miliona euro na wieżę schładzającą i wentylator wyciągowy. Wieże schładzające wymagane są jedynie dla uzyskania niższej temperatury gazów dla urządzeń wyposażonych np. w worki z poliaktylonitrylu. Koszty eksploatacji dla takiego tkaninowego filtra piecowego wynoszą około 0,15-0,35 euro na tonę klinkieru. Koszt inwestycji filtra tkaninowego pulsacyjnego z wymiennikiem ciepła powietrze-powietrze i wentylatorem wyciągowym dla chłodnika rusztowego linii o wydajności 3000 ton na dobę, przy początkowej emisji poniżej 20 g/m^3 i zapyleniu oczyszczonego powietrza rzędu $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$, wynosi około 1,0-1,4 miliona euro, koszt eksploatacji około 0,10-0,15 euro na tonę klinkieru. Dla młyna kulowego cementu o wydajności 160 ton cementu na godzinę, przy początkowej emisji poniżej 300 g/m^3 i zapyleniu oczyszczonego gazu rzędu $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$, koszt inwestycji nowego filtra tkaninowego pulsacyjnego wynosi około 0,3-0,5 miliona euro włączając wentylator, zaś koszty eksploatacji to 0,03-0,04 euro na tonę klinkieru. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.4.7.3 Ograniczanie emisji niezorganizowanej

Głównymi źródłami emisji niezorganizowanej są otwarte składowiska i transportery surowców, paliw i klinkieru oraz ruch samochodowy na terenie zakładu. Dla zminimalizowania możliwych źródeł emisji niezorganizowanej zalecany jest prosty i liniowy rozkład terenu zakładu. Także właściwa i całkowita konserwacja instalacji pośrednio minimalizuje niezorganizowane zapylenie przez ograniczenie punktów wypływu i strat powietrza. Stosowanie zautomatyzowanych urządzeń i systemów sterowania także pomaga w redukowaniu emisji niezorganizowanej, jak również w zapewnieniu ciągłej bezawaryjnej pracy. [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Niektóre techniki ograniczania emisji niezorganizowanej pyłów to:

- Ochrona otwartych pryzm przed wiatrem. Dla zewnętrznie składowanych pryzm materiałów pylistych, jeśli takie istnieją, można ograniczyć pylenie niezorganizowane przez zastosowanie właściwie zaprojektowanych barier chroniących przed wiatrem.
- Zraszanie wodą i chemiczne środki ograniczające pylenie. Jeżeli źródło zapylenia jest odpowiednio zlokalizowane, można zainstalować system zraszania wodą. Zawilgocenie cząstek pyłów sprzyja ich aglomeracji i wspomaga osadzanie. Dostępny jest szeroki asortyment środków chemicznych dla polepszenia efektywności zraszania wodnego.
- Utwardzanie i zraszanie dróg, utrzymywanie porządku. Trasy dojazdowe dla ciężarówek powinny być w miarę możliwości utwardzone i utrzymywane w czystości. Pylenie z dróg można ograniczyć przez zraszanie ich wodą, szczególnie w okresie suchej pogody. Praktyka utrzymywania porządku jest sposobem utrzymywania zapylenia wtórnego na minimalnym poziomie.
- Ruchome i stacjonarne odkurzanie. W trakcie prac konserwacyjnych oraz w przypadku awarii systemów transportujących może mieć miejsce wysyp materiałów. Aby zapobiec pyleniu niezorganizowanemu podczas usuwania tych materiałów, można wykorzystać systemy odkurzania. W nowych budynkach można łatwo zainstalować stacjonarne układy odkurzania, natomiast istniejące zabudowania lepiej jest wyposażyć w urządzenia mobilne i elastyczne połączenia.
- Wentylacja i wychwytywanie w odpylaczach tkaninowych. Tam, gdzie to możliwe, wszystkie transporty materiałów sypkich należy przeprowadzać w układach zamkniętych z podciśnieniem. Zasysane dla tego celu powietrze przed wypuszczeniem do atmosfery jest odpylane w filtrach tkaninowych.
- Zamknięte składowiska z automatycznym systemem transportu. Silosy klinkieru i zamknięte, w pełni zautomatyzowane składowiska surowca są najbardziej efektywnym rozwiązaniem problemu emisji niezorganizowanej pyłów ze składowisk o dużej objętości. Te typy składowisk zaopatrzone są w jeden lub więcej odpylaczy tkaninowych zapobiegających emisji niezorganizowanej pyłów przy operacjach załadunku i rozładunku.[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

1.4.8 Techniki ograniczające inne formy emisji

1.4.8.1 Tlenki węgla (CO, CO₂)

Wszelkie zabiegi ograniczające zużycie paliwa zmniejszają także emisję CO₂. Dobór, w miarę możliwości, surowców o niskiej zawartości związków organicznych oraz paliw o niskim udziale węgla do wartości kalorycznej ogranicza emisję CO₂.

Dobór, w miarę możliwości, surowca o niskiej zawartości związków organicznych także ogranicza emisję CO.

1.4.8.2 Lotne związki organiczne (VOC) oraz PCDD/PCDF

W normalnych warunkach eksploatacji emisja lotnych związków organicznych (VOC) oraz PCDD/PCDF jest generalnie niska. Materiał o wysokiej zawartości lotnych związków organicznych nie powinien być, jeżeli to możliwe, podawany tą samą drogą co reszta surowca. Paliwa o dużej zawartości chlorowców nie powinny być używane do opalania wtórnego. Aby ograniczyć możliwość wtórnego formowania się PCDD/F należy możliwie szybko schładzać gazy odlotowe w

zakresie 450-200 C. Przy podwyższonym poziomie VOC i PCDD/F, można rozważyć użycie filtrów z węglem aktywnym.

1.4.8.3 Metale

Należy unikać podawania do pieca surowców o dużej zawartości lotnych metali.

Nagromadzenie metali, zwłaszcza talu, w wewnętrznych i zewnętrznych obiegach pieca obrotowego prowadzi do wzrostu emisji w miarę wydłużania czasu pracy pieca. Efekt ten można zredukować przez częściowe lub całkowite przerwanie tych obiegów. Jednak z racji bliskiej zależności między cyklem zewnętrznym i wewnętrznym, wystarczy przerwać tylko cykl zewnętrzny. Można to uzyskać przez usunięcie pyłów zebranych w odpylaczu, zamiast ich zwrotu do maki surowcowej. Jeżeli skład chemiczny pyłów jest odpowiedni, ten zebrany pył z pieca cementowego może być dodawany bezpośrednio w stadium mielenia cementu. [Karlsruhe II, 1996] Ponieważ emitowane metale (z wyjątkiem części rtęci) są w dużym stopniu związane z cząstkami pyłów, ograniczanie emisji metali można uzyskać tymi samymi metodami jakimi obniża się emisję pyłów. Jedną z metod ograniczania emisji rtęci jest obniżanie temperatury gazów odlotowych. Pierwiastki nielotne pozostają w procesie i opuszczają piec jako część składowa klinkieru cementowego. W przypadku występowania dużego stężenia lotnych metali (zwłaszcza rtęci), można zastosować opcję absorpcji węglem aktywnym.

1.4.9 Odpady

Wychwycone pyły powinny być zawrócone do procesu produkcyjnego, tam gdzie jest to możliwe. Ten zawrót może mieć miejsce bezpośrednio do pieca lub nadawy piecowej (czynnikiem ograniczającym jest tutaj zawartość alkalicznych metali) bądź przez mieszanie z gotowym produktem końcowym (cementem). Dla materiałów, które nie mogą być zawrócone można znaleźć alternatywne zastosowanie.

1.4.10 Hałas

Najlepsze dostępne techniki ograniczania emisji hałasu nie będą opisywane w niniejszym dokumencie.

1.4.11 Odór

Nieprzyjemnych zapachów spowodowanych emisją węglowodorów można uniknąć przez dopalanie gazów, wykorzystanie filtrów z węglem aktywnym lub dozowanie surowca odpowiedzialnego za odór do strefy spiekania pieca.

Jeżeli odór jest rezultatem emisji związków siarki, rozwiązaniem może być zmiana paliwa i/lub surowca; patrz także punkt 1.4.6.

1.5 Najlepsze dostępne techniki BAT dla przemysłu cementowego

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz odpowiadające im poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; w produkcji cementu są to zużycie energii i emisje do atmosfery. Emisje do atmosfery z zakładów cementowych zawierają tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2), i pyły;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w unii europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane, takich jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz odpowiadających im poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem IV do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych etapów, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla danego sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT” oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia odpowiadające BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów odpowiadających BAT” od określenia „osiągalny poziom” stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, w którym poziom jest opisany jako „osiągalny” przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów.

Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia, ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT” dla danej instalacji. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy odpowiadające BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów odpowiadających BAT bądź osiągać lepsze wyniki.

Dokumenty referencyjne BREF wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacje stanowiące wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

Poziomy emisji przedstawione poniżej wyrażone są jako średnia dzienna przy warunkach odniesienia 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu i dla suchego gazu.

Wybór procesu

Wybór procesu ma znaczący wpływ na zużycie energii i poziom emisji z procesu wytwarzania klinkieru cementowego.

- Dla nowych zakładów i instalacji podlegających znaczniejszej modernizacji za najlepszą dostępną technikę BAT produkcji klinkieru cementowego uważa się piec pracujący metodą suchą wyposażony w wielostopniowy podgrzewacz cyklonowy i prekalcyntor. Odpowiadająca BAT wartość bilansu cieplnego wynosi 3000 MJ na tonę klinkieru.

Podstawowe działania technologiczne

Najlepsze dostępne techniki w produkcji cementu obejmują następujące podstawowe działania technologiczne:

- Równomierną i stabilną pracę pieca, działającego w pobliżu ustalonych parametrów procesu, która jest korzystna zarówno dla poziomu emisji jak i zużycia energii. Można to osiągnąć stosując:
 - Optymalizację kontroli procesu, włączając komputerowy system automatycznego sterowania,
 - Nowoczesny, grawimetryczny system dozowania paliwa stałego.
- Minimalizację zużycia energii cieplnej poprzez:
 - Polepszenie podgrzewania i prekalcyntacji na ile to możliwe, biorąc pod uwagę istniejący układ instalacji piecowej,
 - Stosowanie nowoczesnych chłodników klinkieru umożliwiających maksymalny odzysk ciepła,

- Odzysk ciepła z gazów odlotowych.
- Minimalizację zużycia energii elektrycznej poprzez:
 - Systemy zarządzania energią,
 - Stosowanie wysokoefektywnych energetycznie urządzeń przemysłowych i innych zasilanych elektrycznie.
- Staranny dobór i kontrolę substancji podawanych do pieca mogących zredukować emisje.
 - W miarę możliwości należy wybierać surowce i paliwa z niską zawartością siarki, azotu i chloru, metali i lotnych związków organicznych.

Tlenki azotu

Najlepsze dostępne techniki ograniczania emisji NO_x są połączeniem opisanych powyżej podstawowych działań technologicznych oraz:

- Podstawowych działań ograniczających emisję NO_x
 - chłodzenie płomienia
 - palnik niskoemisyjny
- Opalania etapowego
- Selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR)

Przy ograniczaniu emisji NO_x nie stosuje się jeszcze równocześnie etapowego opalania w połączeniu z techniką SNCR.

Uważa się, że poziom emisji odpowiadający BAT mieści się w granicach 200-500 mg NO_x/m³ wyrażony jako NO₂ na podstawie średniej dziennej. (Patrz komentarz poniżej dotyczący konsensusu osiągniętego w ramach Technicznej Grupy Roboczej (TWG)). Stopień łatwości osiągania poziomów emisji w tym zakresie dla poszczególnych instalacji może się znacznie różnić – co zostało omówione poniżej – dlatego też nie zakłada się, że wszystkie piece mogą lub powinny uzyskać ten poziom emisji w określonym przedziale czasowym. Zastosowanie SNCR wprowadza aktywny mechanizm kontroli, w wyniku którego można oczekiwać mniejszych wahań poziomów emisji w czasie, podczas gdy w piecach bez SNCR poziom ten można osiągnąć jedynie jako uśredniony w dłuższych okresach czasu.

Niektóre nowoczesne, dobrze zoptymalizowane piece z podgrzewaczem cyklonowym i podgrzewaczem cyklonowym/prekalcynatorem osiągają poziom emisji NO_x poniżej 500 mg/m³ tylko w wyniku zastosowania podstawowych działań technologicznych lub w ich połączeniu z opalaniem etapowym. Jakość surowców i konstrukcja systemu piecowego mogą być przyczyną nie uzyskania takiego poziomu emisji.

Przy zastosowaniu SNCR osiągalny poziom emisji NO_x może w najlepszych przypadkach wynosić poniżej 200 mg/m³, jeżeli początkowa emisja nie przekracza 1000-1300 mg/m³ (redukcja 80-85%), chociaż większość instalacji eksploatowanych w chwili obecnej osiąga poziom emisji 500-800 mg/m³ (redukcja 10-50%). Przy projektowaniu instalacji SNCR należy uwzględnić możliwy wzrost emisji NH₃.

Można powiedzieć, że na poziomie całego sektora większość pieców pracujących w krajach Unii Europejskiej jest w stanie uzyskać emisje poniżej 1200 mg/m³ w wyniku zastosowania podstawowych działań technologicznych. Wprowadzenie instalacji SNCR o umiarkowanej efektywności redukcji około 60% może ograniczyć emisję NO_x do poziomu poniżej 500 mg/m³.

Aby zainstalować SNCR musi być osiągalny odpowiedni przedział temperaturowy. Właściwy przedział można uzyskać stosunkowo łatwo w piecach z podgrzewaczem cyklonowym i z podgrzewaczem cyklonowym/prekalcynatorem oraz, prawdopodobnie, w niektórych piecach z rusztem Lepola. W chwili obecnej nie działa żadna przemysłowa instalacja SNCR w piecu z rusztem Lepola, ale dane z instalacji pilotażowych są obiecujące. W przypadku pieców długich metody suchej lub mokrej uzyskanie odpowiedniego zakresu temperatur i czasu przebywania może być bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. W chwili obecnej około 78% produkcji cementu w Europie pochodzi z metody suchej i przytłaczająca większość tych urządzeń to piece z podgrzewaczem cyklonowym i z podgrzewaczem cyklonowym/prekalcynatorem.

W ramach Technicznej Grupy Roboczej (TWG) udało się uzyskać konsensus odnośnie najlepszych dostępnych technik ograniczania emisji NO_x . Pomimo istniejącego poparcia dla wnioskowanych powyżej najlepszych dostępnych technik BAT istniał także przeciwstawny pogląd, iż poziom emisji odpowiadający BAT wynosi 500-800 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2). Mimo, że 15 pieców pracujących z instalacją SNCR o stosunkowo niskiej sprawności uzyskuje poziomy emisji poniżej 800 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, pogląd ten opiera się na ograniczonych doświadczeniach instalacji SNCR o wyższej efektywności i w konsekwencji powoduje niepewność odnośnie wzrostu emisji amoniaku, która może wystąpić przy zwiększonym wtrysku wody amoniakalnej. Występują obawy, że uwalnianie amoniaku może prowadzić do widocznej i uporczywej emisji pyłów w formie siarczanów i chlorków amonu. Dodatkowo, niewykorzystany amoniak może z kolei ulegać przekształceniu w NO_x w atmosferze i uniemożliwić zawrót odzyskanego pyłu do cementu. Chociaż niektóre nowoczesne cementownie są w stanie uzyskać w długich okresach poziomy emisji poniżej 500 mg/m^3 , pogląd przemysłu na poziomie sektora jest taki, że zakłady powinny łączyć podstawowe działania technologiczne z techniką opalania etapowego lub SNCR dla osiągnięcia poziomu emisji poniżej 800 mg/m^3 , przy czym techniki te mogą być zastosowane tylko w niektórych typach pieców.

Pojawił się także pogląd, że najlepszą dostępną techniką BAT stanowi również technika selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) przy odpowiadającej jej poziomie emisji 100-200 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2). Pogląd ten opiera się na założeniu, że SCR jest uważana za dostępną i ekonomicznie opłacalną technikę. Wniosek ten nasunął się w oparciu o wyniki studiów wykonalności oraz pomyślnych rezultatów uzyskanych w instalacjach pilotażowych. W Europie jest co najmniej trzech dostawców oferujących przemysłowe instalacje SCR dla sektora cementowego, pozwalające uzyskać poziom emisji rzędu 100-200 mg/m^3 . Należy jednak uwzględnić fakt, że rozruch pierwszej pełnowymiarowej instalacji SCR w przemyśle cementowym nastąpił dopiero pod koniec 1999 roku.

Tlenki siarki

Najlepsze dostępne techniki ograniczania emisji SO_x stanowią połączenie opisanych wyżej podstawowych działań technologicznych oraz:

- Dla początkowej emisji nie wyższej niż ok. 1200 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$:
 - dodatku absorbentu
- Dla początkowej emisji powyżej 1200 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$:
 - płuczki mokrej
 - płuczki suchej

Poziom emisji odpowiadający BAT mieści się w zakresie 200-400 mg/m^3 wyrażony jako średnia dobowo emisji SO_2 .

Emisja SO₂ z zakładów cementowych zależy przede wszystkim od zawartości lotnej siarki w surowcach. Piece pracujące w oparciu o surowce o niskiej zawartości lub braku lotnej siarki osiągają wyniki emisji znacznie poniżej tego poziomu, bez stosowania technik obniżania emisji.

Przy początkowej emisji nie wyższej niż 1200 mg SO₂/m³ można uzyskać poziom około 400 mg/m³ przy zastosowaniu dodatku absorbentów. Dodatek absorbentów można w zasadzie stosować we wszystkich typach pieców, chociaż głównie ma zastosowanie dla pieców z wymiennikami cyklonowymi.

Techniki płuczki mokrej lub suchej udowodniły swoją efektywność w kilku cementowniach pracujących na surowcach o dużej zawartości lotnej siarki. Koszt tych rozwiązań jest stosunkowo wysoki, więc jest to decyzja lokalna czy korzyści dla środowiska uzasadniają ponoszenie takich wydatków. Płuczka mokra pozwala na uzyskanie poziomu emisji poniżej 200 mg SO₂/m³, niezależnie od początkowego stężenia. Ograniczenie emisji SO₂ w przypadku płuczki suchej sięga 90%, co odpowiada stężeniu 300 mg SO₂/m³ przy początkowym stężeniu 3000 mg SO₂/m³. Płuczki mokrej można instalować we wszystkich typach pieców, natomiast płuczki suchej we wszystkich piecach metody suchej.

Pył

Najlepsze dostępne techniki ograniczania emisji pyłu są połączeniem opisanych wyżej podstawowych działań technologicznych oraz:

- Minimalizacji lub zapobiegania emisji niezorganizowanej jak opisano w punkcie 1.4.7.3
- Skutecznego zwrotu cząstek stałych ze źródeł punktowych poprzez zastosowanie:
 - Elektrofiltrów wyposażonych w szybkie urządzenia kontrolno-pomiarowe pozwalające na ograniczenie ilości pików CO,
 - Filtrów tkaninowych o budowie modułowej wyposażonych w sygnalizację uszkodzenia worków.

Poziom emisji odpowiadający BAT mieści się w zakresie 20-30 mg/m³ wyrażony jako średnia dobowa. Ten poziom można uzyskać przez zastosowanie elektrofiltrów i/lub filtrów tkaninowych w różnych typach instalacji w przemyśle cementowym.

Odpady

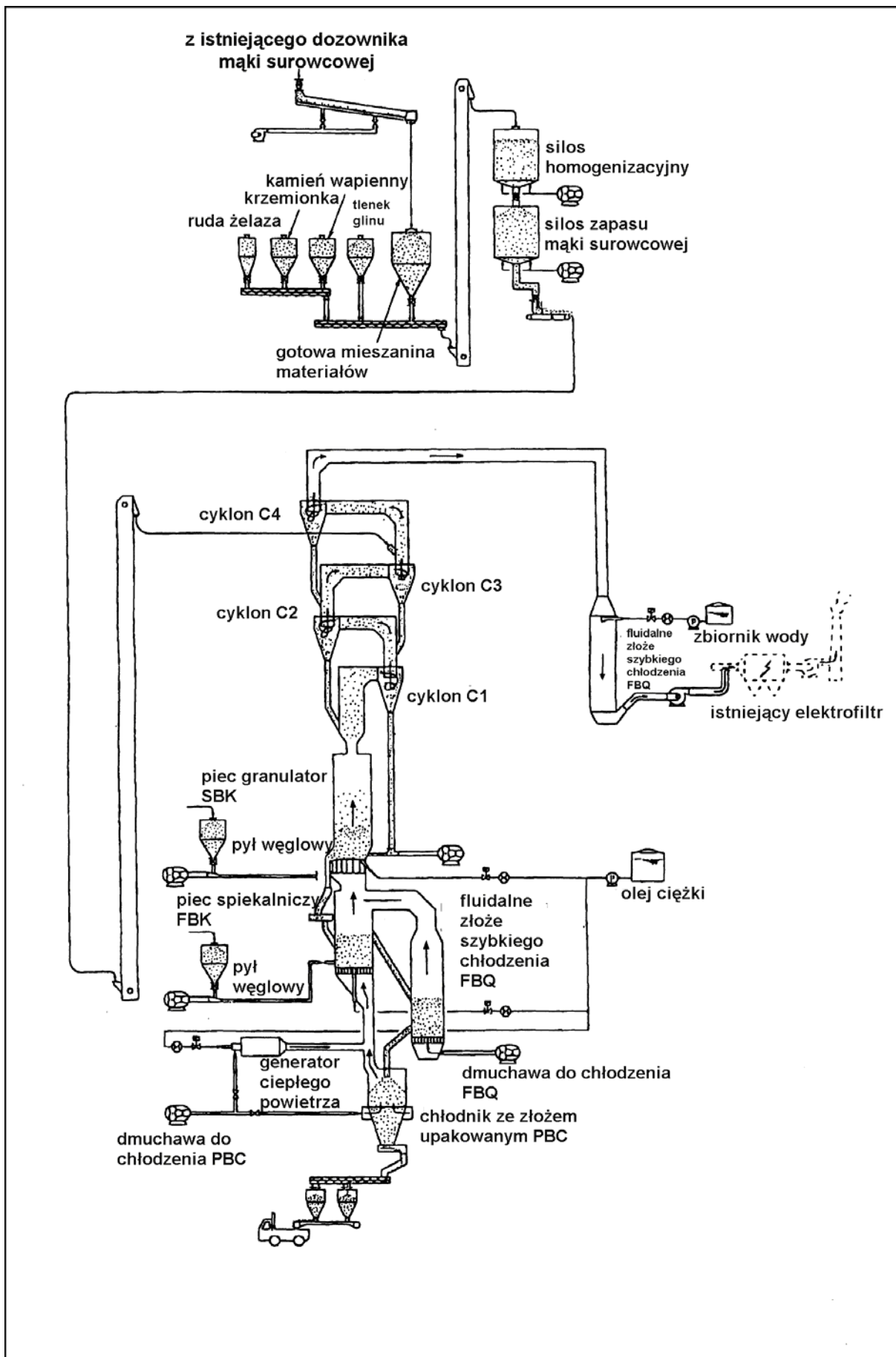
Odzysk wychwyconych cząstek stałych do procesu, tam gdzie jest to możliwe, stanowi najlepszą dostępną technikę BAT. Jeżeli zebrane pyły nie nadają się do zwrotu, odzysk tych pyłów w innych produktach komercyjnych, tam gdzie to możliwe, uważany jest za najlepszą dostępną technikę BAT.

1.6 Nowo powstające techniki w produkcji cementu

1.6.1 Technologia złoża fluidalnego

Od 1986 roku japońskie Ministerstwo Handlu Zagranicznego i Przemysłu subsydiuje projekt nowej technologii spiekania klinkieru w systemie piecowym z wykorzystaniem złoża fluidalnego. Przez sześć lat, pomiędzy 1989 a 1995 r., w Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd. w zakładach Toshigi w Japonii eksploatowano pilotażową instalację o wydajności 20 ton klinkieru na dobę. Pod koniec 1995 roku zbudowano dużą instalację pilotażową o wydajności 200 ton na dobę.

Rysunek 1.8 przedstawia schemat technologiczny pieca fluidalnego o wydajności 20 ton na dobę. Układ składa się z wymiennika w stanie zawieszenia (SP), pieca granulatora ze złożem przelewowym (SBK), pieca spiekalniczego ze złożem fluidalnym (FBK), fluidalnego złoża szybkiego chłodzenia (FBQ) oraz chłodnika ze złożem upakowanym (PBC).



Rysunek 1.8: Agregat fluidalny do produkcji cementu

[Japan Cement Association, 1996 – Japońskie Stowarzyszenie Cementu, 1996]

Podgrzewacz w stanie zawieszenia jest konwencjonalnym czterostopniowym podgrzewaczem cyklonowym, który podgrzewa i kalcynuje mąkę surowcową. Piec granulator przekształca mąkę w granule o średnicy około 1,5-2,5 mm w temperaturze 1300 C. W piecu spiekalniczym następuje ostateczne spiekanie granul w temperaturze 1400 C. Fluidalny chłodnik schładza gwałtownie klinkier z 1400 do 1000 C. Końcowy proces chłodzenia klinkieru do temperatury około 100 C odbywa się w chłodniku ze złożem upakowanym.

Klinkier cementowy uzyskiwany w piecu ze złożem fluidalnym ma jakość porównywalną lub wyższą od klinkieru produkowanego w zakładach komercyjnych. Emisja NO_x wynosi 115-190 mg/m^3 w przypadku opalania olejem ciężkim oraz 440-515 mg/m^3 w przypadku opalania pyłem węglowym (w przeliczeniu na 10% O_2). Zgodnie ze studium wykonalności instalacji o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę zapotrzebowanie ciepła może być niższe o około 10-12% w porównaniu z piecem obrotowym z wymiennikiem cyklonowym i chłodnikiem rusztowym, co pozwala oczekiwać, że emisja CO_2 będzie niższa o 10-12%.

Założenia docelowe dla technologii spiekania klinkieru w systemie piecowym z wykorzystaniem złoża fluidalnego (zgodnie ze studium wykonalności dla instalacji o wydajności 3000 ton klinkieru na dobę oraz w oparciu o wyniki prób pilotowych dla zakładu o wydajności 20 ton na dobę) są następujące:

1. Ograniczenie zapotrzebowania ciepła o 10-12%,
2. Ograniczenie emisji CO_2 o 10-12%,
3. Poziom emisji NO_x nie wyższy niż 380 mg/m^3 (w przeliczeniu na 10% O_2),
4. Utrzymanie bieżącego poziomu emisji SO_x ,
5. Obniżenie kosztów instalacji o 30%,
6. Zmniejszenie powierzchni instalacji o 30%.

1.6.2 Opalanie etapowe połączone z selektywną redukcją niekatalityczną (SNCR)

Teoretycznie efekty działania instalacji łączącej opalanie etapowe z selektywną redukcją niekatalityczną (SNCR) mogą być porównywalne z systemem selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), co oznacza poziom emisji NO_x rzędu 100-200 mg/m^3 . Ta kombinacja jest uznawana przez dostawców za obiecującą, ale nie jest jeszcze potwierdzona.

1.7 Wnioski i zalecenia

Wszyscy eksperci nominowani do Technicznej Grupy Roboczej (TWG) przez Państwa Członkowskie Unii Europejskiej, Norwegię, Europejskie Biuro Środowiska i przemysł europejski (Cembureau – Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu), wzięli udział w tej wymianie informacji.

Istnieje wiele dostępnych ogólnych informacji dotyczących produkcji cementu. Nie było żadnych problemów ze zgromadzeniem ogólnych poziomów emisji i zużycia oraz stosowanych technologii produkcji i technik obniżania emisji. Znacznie trudniejsze lub wręcz niemożliwe było uzyskanie dokładniejszych informacji bądź danych z zakładów uzyskujących najlepsze i/lub najgorsze wskaźniki.

Dostępne są pewne dane dotyczące kosztów, ale ogólnie nie jest wiadome, co one dokładnie obejmują oraz jak zostały skalkulowane. Stąd też koszty podawane w tym dokumencie określają bardziej rząd wielkości niż dokładne liczby.

Technologia SCR jest bliska wdrożenia w przemyśle cementowym. Pierwsza instalacja w pełnej skali będzie uruchomiona pod koniec 1999 roku w Niemczech, a jedna jest rozważana w Austrii. Pod koniec 2000 roku, zgodnie z bieżącym harmonogramem, będą znane wyniki rozruchu i długookresowych prób przemysłowych z instalacji niemieckiej.

Zaleca się aktualizację niniejszego dokumentu referencyjnego BAT około 2005 roku, w szczególności danych dotyczących technik ograniczania emisji NO_x (rozwój technik SCR i wysokosprawnych SNCR). Inne zagadnienia, które nie zostały wyczerpująco potraktowane w niniejszym dokumencie, a powinny być rozważane/omawiane w zrewidowanej wersji to:

- więcej danych dotyczących dodatków chemicznych działających jako upłynniacze szlamu,
- dane liczbowe dotyczące dopuszczalnej częstotliwości i czasu trwania pików CO, oraz
- wartości emisji związanych z BAT dla VOC, metali, HCl, HF, CO oraz PCDD/F.

2 Przemysł wapienniczy

2.1 Ogólne informacje o przemyśle wapienniczym

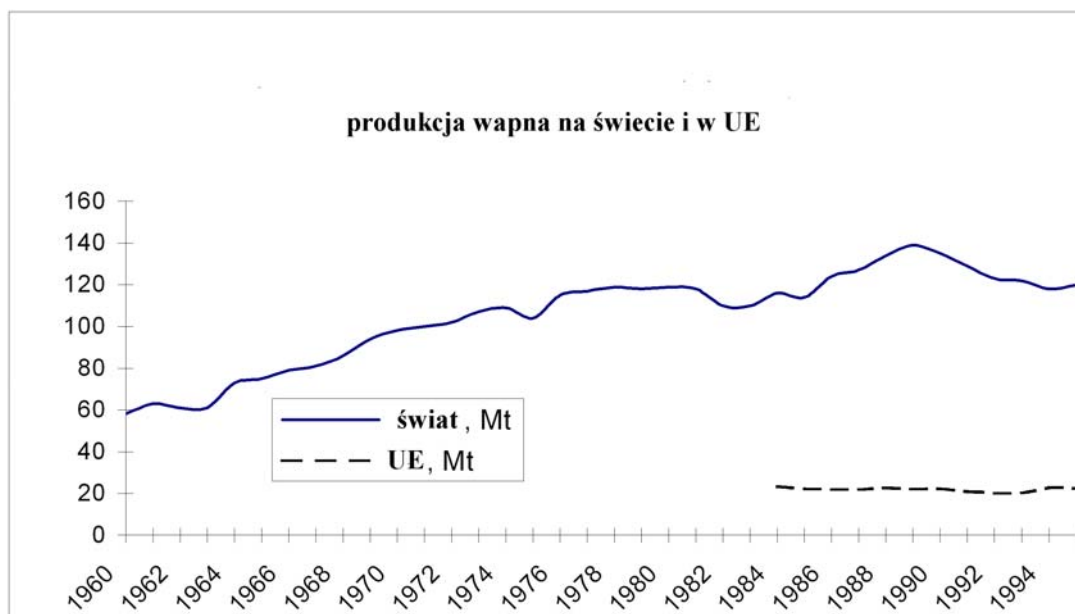
Wapno jest używane w szerokiej grupie produktów, z których każdy dostosowany jest do szczególnych wymogów rynkowych. Na przykład wapno i jego pochodne wykorzystywane są jako topnik przy uszlachetnianiu stali, jako spoiwa w budownictwie i konstrukcjach oraz przy uzdatnianiu wody do osadzania zanieczyszczeń. Wapno używane jest także na dużą skalę do neutralizacji kwaśnych składników ścieków przemysłowych i gazów odlotowych.

Istnieją dowody wskazujące na to, że stosowanie wapna palonego i hydratyzowanego do celów budowlanych było szeroko rozpowszechnione już w roku 1000 p.n.e. wśród wielu cywilizacji, m.in. Greków, Egipcjan, Rzymian, Majów, Inków, Chińczyków i Hindusów. Rzymianie znali chemiczne właściwości wapna i używali go np. do wybielania lnu i w medycynie jako wodę wapienną.

Wapno palone jest tlenkiem wapnia (CaO) uzyskanym przez dekarbonizację kamienia wapiennego (CaCO_3). Wapno gaszone jest wytwarzane przez reakcję, bądź „gaszenie”, wapna palonego z wodą i składa się głównie z wodorotlenku wapnia (Ca(OH)_2). Wapno gaszone obejmuje hydratyzowane wapno (suchy proszek wodorotlenku wapniowego), mleczko wapienne i ciasto wapienne (zdyspergowane cząstki wodorotlenku wapniowego w wodzie). Termin „wapno” obejmuje zarówno wapno palone jak i gaszone i jest synonimem dla wyrobów wapienniczych. Jednakże czasami terminu „wapno” używa się do opisu wyrobów wapiennych, co jest często powodem nieporozumień.

Światowa produkcja wapna od 1960 r., gdy wynosiła prawie 60 milionów ton, stale rosła osiągając rekordowy poziom około 140 milionów ton w roku 1989. Produkcja wapna spadła w połowie lat 70-tych i na początku 80-tych z powodu panującej w owym czasie powszechnej recesji gospodarczej. Ostatnia recesja doprowadziła do spadku produkcji do 120 milionów ton w roku 1995. Zmiany te ilustruje rysunek 2.1. Przedstawione liczby nie dają pełnego obrazu, ponieważ znaczną część całkowitej produkcji wapna wytwarza się w miejscu jego użycia (tj. produkcja wapna na potrzeby własne, między innymi w przemyśle żelaza i stali, celulozowo-papierniczym i cukrowniczym) i nie występuje ona na rynku.

Europejskie Stowarzyszenie Wapna, EuLA, ocenia całkowitą światową produkcję wapna, łącznie z produkcją na potrzeby własne, na 300 milionów ton.

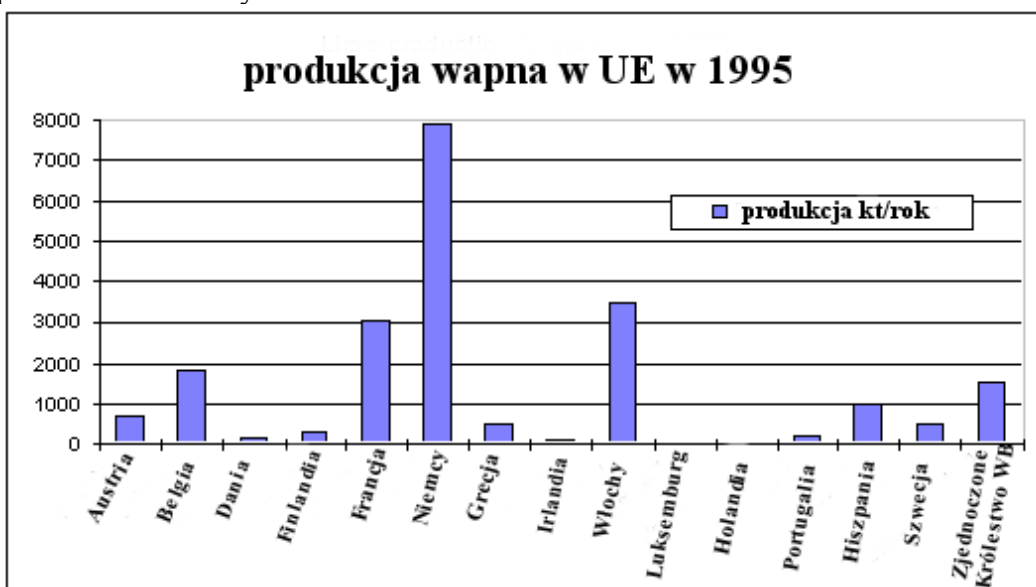


Rysunek 2.1: Produkcja wapna sprzedanego na świecie i w Unii Europejskiej w latach 1960 i 1984-1995

[EC Mineral Yearbook, 1995 i 1997]

Przy rocznej produkcji rzędu 20 milionów ton, kraje UE wytwarzają około 15% światowej produkcji sprzedanej. W większości krajów UE przemysł wapienniczy opiera się na małych i średnich przedsiębiorstwach. W ostatnich latach pojawiła się jednak rosnąca tendencja do koncentracji, dzięki której kilka międzynarodowych firm uzyskało znaczące udziały w rynku. Pomimo to w UE nadal działa ponad stu producentów wapna.

Niemcy, Włochy i Francja są największymi producentami wapna w UE wytwarzającymi łącznie dwie trzecie całkowitej unijnej produkcji. Produkcję wapna w poszczególnych krajach UE przedstawiono na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2: Sprzedaż wapna w krajach UE w 1995 roku

[EC Mineral Yearbook, 1997], [EuLA]

Produkcja wapna w krajach UE spadła pod koniec lat 80-tych i ponownie wzrosła na początku 1994 roku. Było to konsekwencją zmian we wzorcach zastosowań. Jeden z głównych użytkowników wapna – przemysł żelaza i stali – ograniczył jednostkowe zużycie wapna ze 100 do 40 kg na tonę stali. Jednakże w połowie lat 90-tych wzrost zapotrzebowania wapna dla celów ochrony środowiska zaowocował ponownym wzrostem sprzedaży.

Całkowite zużycie wapna w krajach UE przestało rosnąć, ponieważ sektory o zwiększającym się zapotrzebowaniu wapna, na przykład uzdatnianie wody i odsiarczanie spalin, tylko częściowo kompensują spadek popytu w tradycyjnych gałęziach stali i metalurgii. W średnim okresie rynek wapna w UE powinien utrzymywać się na stałym poziomie, lecz w przyszłości może na niego wpłynąć import z Europy Wschodniej.

Zużycie wapna sprzedanego w krajach UE przez poszczególne sektory przedstawiono w tabeli 2.1. Szczegółowe dane dotyczące produkcji wapna na potrzeby własne nie są dostępne, jednak oszacowane całkowite zużycie wapna w Europie w 1996 r. przez największych użytkowników wyniosło:

Hutnictwo i żelaza i stali	6-10 milionów ton rocznie
Przemysł celulozowo-papierniczy	4 miliony ton rocznie
Przemysł cukrowniczy	2 miliony ton rocznie

Wapno jest produktem niedrogim, ale zajmującym dużo miejsca, dlatego zazwyczaj transportuje się je na względnie krótkie odległości. Eksport wapna z UE osiąga tylko kilka procent całkowitej produkcji. Głównym eksporterem jest Belgia, która wysłała prawie 50% swojej produkcji.

	1995
Produkcja stali i przeróbka metali nieżelaznych	40% ca.
Budownictwo i inżynieria lądowa	20%
Rolnictwo	12%
Chemia i petrochemia	10%
Zastosowania w ochronie środowiska	8%
Cukrownictwo	5%
Stabilizacja gruntu w budownictwie	3%
Przemysł papierniczy i kartonowy	2%

Tabela 2.1: Zużycie wapna według sektorów w krajach UE w 1995 roku (bez produkcji na własne potrzeby)

[EC Mineral Yearbook, 1997]

W UE istnieje 240 zakładów produkujących wapno (poza produkcją na potrzeby własne), których rozkład w poszczególnych Państwach Członkowskich przedstawiono w tabeli 2.2.

Kraj	Zakłady wapiennicze
Austria	
Belgia	7
Dania	6
Finlandia	2
Francja	4
Niemcy	19
Grecja	67
Irlandia	44
Włochy	4
Luksemburg	32
Holandia	0
Portugalia	0
Hiszpania	12
Szwecja	26
Zjednoczone Królestwo WB i IP	6
	9
Razem	238

Tabela 2.2: Liczba zakładów komercyjnych produkujących wapno w Państwach Członkowskich UE w 1995 roku

[EuLA], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Gölle], [Junker], [Jørgensen].

W UE pracuje w przybliżeniu około 450 pieców (nie licząc pieców na potrzeby własne), z których większość to różne piece szybowe i piece szybowe współprądowo-regeneracyjne (patrz tabela 2.3). Typowa wydajność pieca mieści się w przedziale 50 do 500 ton dziennie. Tylko około 10% pieców ma mniejszą wydajność niż 50 lub większą niż 500 ton dziennie.

Kraj	Obrotowe	Szybowe kręgowie	Szybowe regeneracyjne	Inne szybowe	Inne piece	Suma
Austria	0	2	6	3	1	12
Belgia	8	5	14	0	2	29
Dania	2	0	0	0	0	2
Finlandia	5	0	0	0	0	5
Francja	4	21	20	18	1	64
Niemcy	7	31	12	74	12	136
Grecja	1	2	1	39	1	44
Irlandia	1	0	1	3	0	5
Włochy	0	5	25	30	0	60
Luksemburg	0	0	0	0	0	0
Holandia	0	0	0	0	0	0
Portugalia	0	0	2	1	9	12
Hiszpania	4	1	21	16	0	42
Szwecja	5	0	3	2	0	10
Zjednoczone Królestwo	8	0	7	10	1	26
Razem	45	67	114	196	27	449

Tabela 2.3: Liczba pracujących pieców wapienniczych, bez pieców na wewnętrzne potrzeby, w Państwach Członkowskich UE w 1995 roku

[EuLA], [Aspelund], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Junker], [Slavin].

Dla różnych zastosowań używa się różnych rodzajów wapna. Rozróżnia się wapna wapieniowe, wapna dolomitowe i wapna hydrauliczne. Wapno wapieniowe to największa kategoria; dostarcza się je w kawałkach, zmielone lub hydratyzowane. Wapna dolomitowe to produkty bardziej specjalistyczne, które są dostarczane w mniejszych ilościach w formie kawałków, zmielone, hydratyzowane i jako wapno przepalone. Wapna hydrauliczne są częściowo uwodnione i zawierają związki cementowe; używa się ich wyłącznie w budownictwie. Szacunkowy rozkład procentowy różnych rodzajów wapna palonego w odniesieniu do całkowitej produkcji w 1995 roku został przedstawiony w tabeli 2.4.

	1995
Wapno drobno mielone	50%
Wapno w kawałkach	30%
Wapno hydratyzowane	16%
Przepalone wapno dolomitowe	2,5%
Wapno hydrauliczne	1,5%

Tabela 2.4: Szacowany udział procentowy różnych rodzajów wapna w UE w 1995 roku
[EuLA].

Każdy rodzaj wapna ma swoją określoną reaktywność i wybór wapna zależy od wymogów konkretnego zastosowania i specyfiki procesu. Rozróżnia się wapno mocno, średnio i słabo palone. Wapna słabo palone mają najwyższą reaktywność. Właściwości wapna zależą także od wsadu kamienia wapiennego, rodzaju pieca i paliwa. Na przykład piece szybowe opalane koksem

zazwyczaj wytwarzają wapno palone o średniej do niskiej reaktywności, podczas gdy piece współradowo-regeneracyjne opalane gazem zwykle wypalają wapno o wysokiej reaktywności.

Przemysł wapienniczy jest wysoce energochłonny: koszty energii osiągają 50% całkowitych kosztów produkcji. Piece są opalane paliwem stałym, ciekłym lub gazowym. W ostatnich latach znacznie wzrosło zużycie gazu ziemnego. Tabela 2.5 przedstawia rozkład typów paliw używanych w UE w 1995 roku.

	1995
Gaz ziemny	48%
Węgiel ¹⁾	36%
Olej	15%
Inne	1%

1) w tym węgiel kamienny, brunatny, koks i koks ponafkowy

Tabela 2.5: Udział rodzajów paliw w europejskim przemyśle wapienniczym w 1995 roku
[EuLA]

Główne emisje powstające podczas produkcji wapna to emisje z pieca do atmosfery. Wynikają one ze szczególnego składu chemicznego surowców i stosowanych paliw. Niemniej jednak, znaczne emisje pyłu mogą pojawić się z każdego punktu procesu, zwłaszcza z hydratora. Potencjalnie znaczące emisje z zakładów wapienniczych zawierają tlenki węgla (CO, CO₂), tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO₂) i pył.

2.2 Stosowane procesy i technologie w produkcji wapna

Na proces produkcji wapna składa się wypalanie węgla wapnia i/lub magnezu w temperaturach pomiędzy 900°C a 1500°C, które są wystarczająco wysokie do uwolnienia dwutlenku węgla i uzyskania tlenku wapnia ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). W niektórych procesach wymagana jest znacznie wyższa temperatura, na przykład dla przepalonego wapna dolomitowego.

Tlenek wapnia powstający w piecu jest generalnie kruszony, mielony i/lub przesiewany przed transportem do silosu zapasu. Z silosu wypalone wapno jest albo dostarczone do końcowego odbiorcy do wykorzystania jako wapno palone lub przekazywane do zakładu hydratacji, gdzie poddaje się je reakcji z wodą w celu uzyskania wapna hydratyzowanego lub gaszonego.

Proces produkcji wapna zawiera następujące podstawowe etapy, które zilustrowano na rysunek 2.3:

- pozyskiwanie wapienia
- składowanie i przygotowanie wapienia
- składowanie i przygotowanie paliwa
- kalcynacja wapienia
- wypalanie wapna
- hydratyacja i gaszenie wapna palonego
- składowanie, transport i wysyłka

Punkty 2.2.1-2.2.8 opierają się w znacznym stopniu na informacjach uzyskanych z [TO, 1997].

2.2.1 Pozyskiwanie wapienia

Surowcem do produkcji wapna jest wapień lub, w mniejszym stopniu, dolomit lub wapień dolomitowy. Dolomit i wapień dolomitowy to mieszanki węgla wapnia i do 44% węgla magnezu. Chociaż złoża wapienia są stosunkowo obfite w wielu krajach, tylko niewielka część nadaje się do komercyjnego wydobywania.

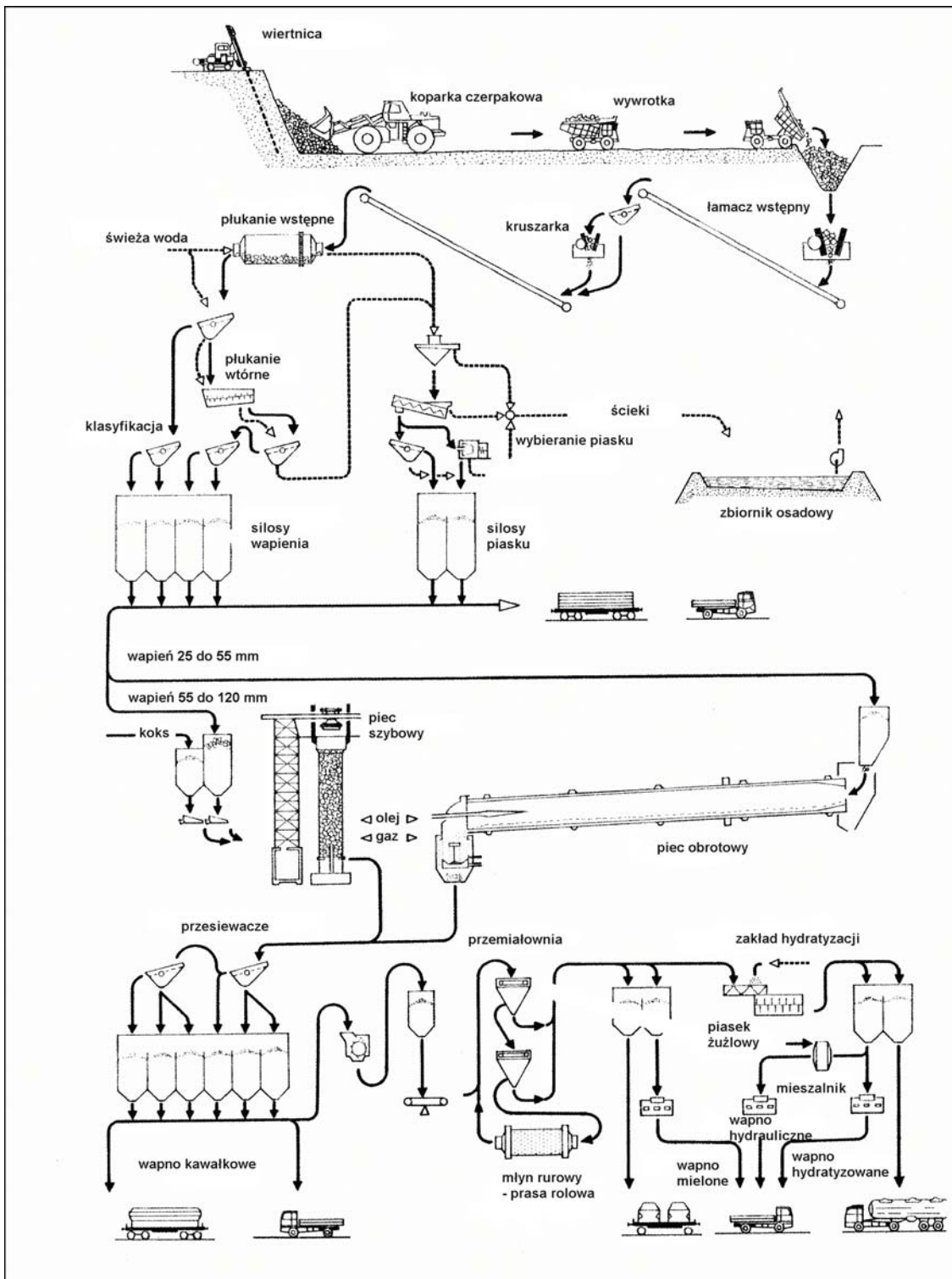
Wysokiej czystości wapień lub dolomit jest wydobywany w kamieniołomie, kruszony i w niektórych przypadkach, przemywany. Następnie przesiewa się go i transportuje do pieca. Wapień zwykle wydobywa się w kamieniołomach odkrywkowych, zazwyczaj sąsiadujących z zakładem wapienniczym, jednak w niektórych przypadkach pozyskuje się go z dna morskiego lub podziemnych kopalni. Typowy proces wydobywania obejmuje:

- Usunięcie nadkładu (tj. gleby, gliny lub kamieni przykrywających złożę)
- Urabianie skały
- Załadunek i transport urobku do instalacji kruszenia i przesiewania

2.2.2 Przygotowanie i składowanie wapienia

Wapień kruszy się do wymaganych rozmiarów, zwykle od 5 do 200 mm, zależnie od typu stosowanego pieca. Do kruszarek wstępnych trafiają odłamki wapienia nawet o średnicy 1 m. Są tam redukowane do wymiarów 100-250 mm. Kamień rozdrobniony w kruszarce wstępnej transportuje się przenośnikami na sita wibracyjne, gdzie większe kawałki oddziela się i zawraca, podczas gdy mniejsze stanowią załadunek pieca lub do kruszarek drugiego stopnia umieszczonych w dalszej części linii technologicznej.

W kruszarkach drugiego stopnia uzyskuje się kawałki wielkości 10 do 50 mm, które po przesianiu transportuje się przenośnikami taśmowymi i/lub kubałkowymi do silosów lub przedziałów składowych przed podaniem do suszarni lub pieca.



Rysunek 2.3: Schemat procesu produkcji wapna
[EuLA]

W zależności od rodzaju skały (twardość, uwarstwienie, rozmiar itd.), stosuje się różne rodzaje wstępnych kruszarek, takich jak kruszarki szczękowe, kruszarki stożkowe lub udarowe. Ponieważ wsad do pieca nie musi być bardzo drobny, kruszarki szczękowe i udarowe, a także młotkowe, stosuje się także jako kruszarki drugiego stopnia. Czasem instalacje kruszenia są samojezdne i wtedy umieszcza się je w kamieniołomie.

Rozkład ziarnowy musi być zgodny z wymaganiami pieca. Ogólnie rzecz biorąc, potrzebne jest dokładne odsianie kamienia dla uzyskania rozkładu wymiarów w stosunku 2 do 1 lub, co najwyżej, 3 do 1.

Czasem stosowane jest przemywanie dla usunięcia naturalnych zanieczyszczeń, takich jak krzemionka, glina i bardzo drobne cząstki wapienia. Przemywanie wspomaga proces wypalania przez pozostawienie wolnych przestrzeni między kawałkami wapienia dla cyrkulacji powietrza spalania, zatem redukuje ilość powietrza nadmiarowego i zmniejsza zużycie energii elektrycznej. Opracowano specjalne metody układania wapienia dla jego lepszego oczyszczania.

Odsiane kawałki wapienia składa się w bunkrach i na odkrytych przyzmach. Drobne ziarna zwykle przechowuje się w zamkniętych bunkrach.

Tylko w niektórych instalacjach (na przykład, gdy tlenek wapnia występuje w formie osadu lub placka filtracyjnego), konieczne jest suszenie wsadu. Suszenie zwykle odbywa się z wykorzystaniem ciepła nadmiarowego z gazów piecowych.

2.2.3 Paliwa, składowanie i przygotowanie

Przy wypalaniu wapna paliwo dostarcza energii niezbędnej do kalcynacji wapna. Oddziałuje też na proces, zaś produkty spalania reagują z wapnem palonym. W piecach wapienniczych stosuje się wiele różnych rodzajów paliwa. W UE najbardziej powszechny jest gaz ziemny, jednak węgiel, koks i oleje są też szeroko stosowane. Tabela 2.6 przedstawia rodzaje paliw stosowanych do wypalania wapna. Większość pieców może pracować z więcej niż jednym rodzajem paliwa, jednak w pewnych piecach nie można stosować niektórych paliw. Paliwa wyraźnie wpływają na zużycie ciepła, wydajność i jakość produktu. Niektóre paliwa wymagają specjalnej wykładziny ogniotrwałej pieca.

Rodzaj paliwa	Szeroko stosowane	Czasem stosowane	Rzadko stosowane
Stałe	Węgiel kamienny Koks	Antracyt Węgiel brunatny Koks ponaftowy	Torf Łupek naftowy
Ciekłe	Olej ciężki (mazut)	Olej średni	Olej lekki
Gazowe	Gaz ziemny	Butan / propan Gaz generatorowy	Gaz miejski
Niekonwencjonalne		Drewno/trociny Stare opony, papier, plastik, itd.	Biomasa, odpadowe paliwa ciekłe i stałe

Tabela 2.6: Paliwa stosowane przy wypalaniu wapna
[EuLA]

Wybór paliwa (paliw) w procesie wypalania wapna jest ważny z następujących powodów:

- a) koszt paliwa na tonę wapna może stanowić 40 do 50% kosztów produkcji
- b) niewłaściwe paliwo może przyczynić się do znacznego zwiększenia kosztów eksploatacji, oraz
- c) paliwo może wpływać na jakość wapna, zwłaszcza na poziom resztkowego CO₂, reaktywność i zawartości siarki.

Poza tym, wybór paliwa może mieć wpływ na poziomy emisji dwutlenku węgla, tlenku węgla, dymu, pyłu, dwutlenku siarki i tlenków azotu, czyli wszystkich substancji mających wpływ na środowisko.

Paliwo powinno być przygotowane zgodnie z wymogami układu wtrysku, który może być bezpośredni lub pośredni. W przypadku paliw stałych dotyczy to dostawy cząstek odpowiednich rozmiarów dla zainstalowanego systemu podawania. W przypadku paliw ciekłych i gazowych należy utrzymywać odpowiednie ciśnienie i (jeśli wymagane) temperaturę.

2.2.4 Kalcynacja wapienia

Typowy proces wypalania wapna wymaga:

1. dostarczania odpowiedniej ilości ciepła w temperaturze powyżej 800°C dla podgrzania wapienia i spowodowania jego dekarbonizacji, oraz
2. utrzymywania wapna palonego przez odpowiedni czas w wystarczająco wysokiej temperaturze (zwykle w zakresie 1200°C do 1300°C) dla uzyskania odpowiedniej reaktywności.

Na przestrzeni wieków na całym świecie stosowano wiele rozmaitych technologii i typów pieców. Chociaż sprzedaż pieców w ostatnich latach została zdominowana przez stosunkowo niewielką liczbę konstrukcji, dostępne są liczne wersje, które są szczególnie odpowiednie dla specyficznych zastosowań. Przy wyborze technologii wypalania należy brać też pod uwagę właściwości kamienia, takie jak wytrzymałość przed i po wypaleniu, tworzenie pyłu i jakość produktu. Wielu producentów wapna eksploatuje dwa lub więcej typów pieców, stosując wsad o różnych rozmiarach kamienia i produkując różne gatunki wapna. Główne cechy niektórych typów pieców wapienniczych zostały zebrane w tabeli 2.7.

Typ pieca	Paliwa ^a	Zakres wydajności (tona na dobę)	Zakres rozmiarów kamienia wsadu (mm)
Szybowy			
Wsad mieszany	S	60 – 200	20 – 200
Dwuskośny	G, C, S	10 – 160	20 – 100
Wielokomorowy	G, C, S	40 – 225	20 – 150
Pierścieniowy	G, C, S	80 – 600	10 – 250
Współprądowo-regeneracyjny (standard)	G, C, S	100 – 600	25 – 200
Współprądowo-regeneracyjny (drobny wsad)	G, S	100 – 300	10 – 30
Inne szybowe	centralny palnik	G, S	40 – 80
	zewnętrzne komory	G, C	40 – 120
	palnik wiązkowy	G, C, S	50 – 800
	wewnętrzny łuk	G, C, S	15 - 250
Obrotowy			
Długi	G, C, S	160 – 1500	Pył – 60
Wymiennik ciepła	G, C, S	150 - 1500	0 – 60 ^b
Inne piece			
Wędrowny ruszt	G, C, S	80 – 130	15 – 45
„Top shaped”	G, C, S	30 – 100	5 – 40
Złoże fluidalne	G, C	30 – 150	0 – 2
Prekalcynator	G, C	300 – 1500	0 – 2
Obrotowe palenisko	G, C, S	100 - 300	10 - 40

^a C=ciekły, G=gazowy, S=stały

^b wymiennik cyklonowy 0-2 mm, szybowy podgrzewacz 10-60 mm, rusztowy podgrzewacz 10-50 mm.

Tabela 2.7: Charakterystyka niektórych typów pieców wapienniczych
[EuLA], [UK Report, 1996 – raport Zjednoczonego Królestwa WB i IP, 1996]

Po „kryzysie naftowym” w 1972 roku zaczęto naciskać na producentów wapna w kwestii wymiany istniejących pieców, zwłaszcza z powodu:

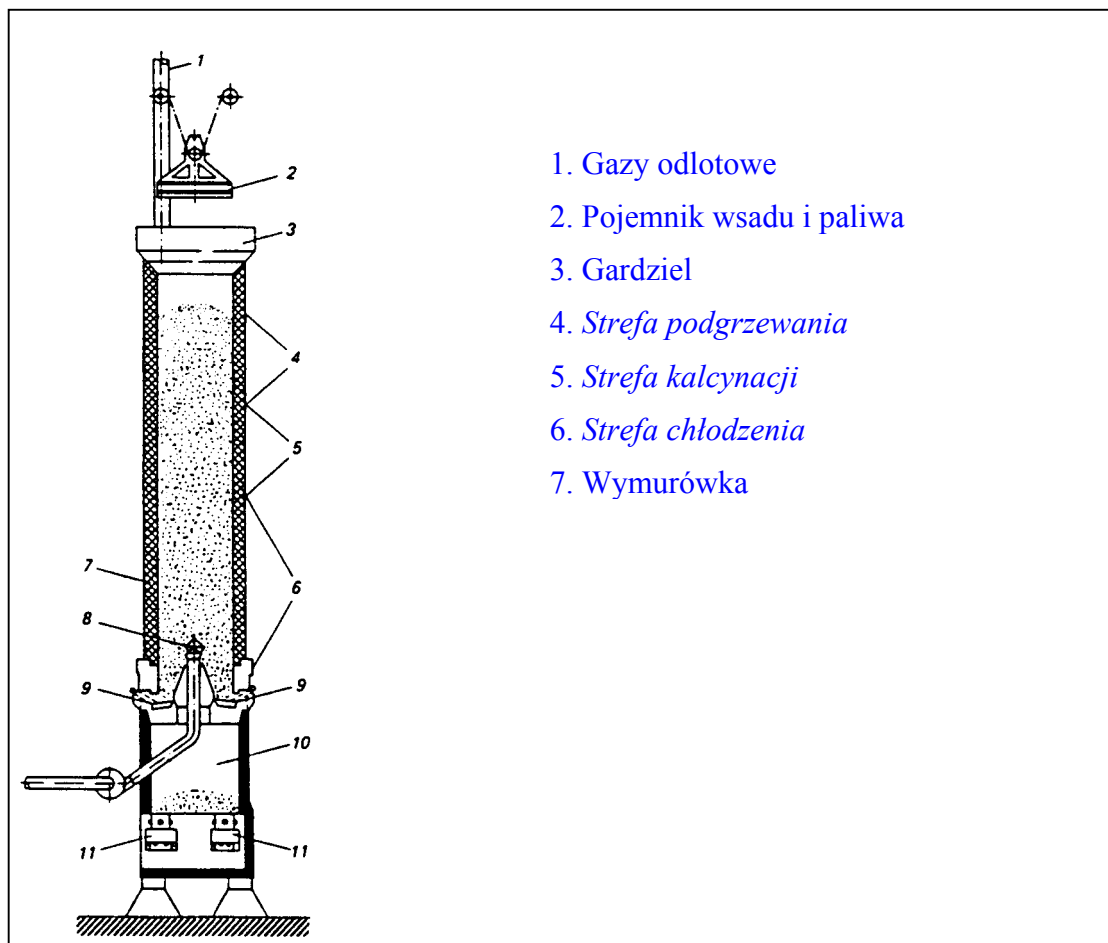
- zmiennych i okresowo wysokich cen paliw
- ostrej konkurencji (wynikającej z wolnej mocy przerobowej), która wymusiła obniżenie rynkowych cen wapna
- preferencji dla wapna palonego o ustalonej jakości i o wysokiej reaktywności, z niską zawartością CaCO₃ i siarki, oraz
- zaostrzających się standardów ochrony środowiska zarówno dla stanowisk pracy jak i emisji do atmosfery.

Wymianę ciepła w procesie wypalania wapna można podzielić na trzy etapy:

- Strefa podgrzewania wstępnego.* Wapień jest podgrzewany od temperatury otoczenia do ponad 800°C przez bezpośredni kontakt z gazami opuszczającymi strefę kalcynacji (czyli z produktami spalania, nadmiarem powietrza i CO₂ z kalcynacji)
- Strefa kalcynacji.* Paliwo spala się w powietrzu wstępnie podgrzanym w strefie chłodzenia i (w zależności od typu) w dodatkowym powietrzu “spalania” podawanym razem z paliwem. Powstaje temperatura powyżej 900°C, w której wapień ulega dysocjacji na wapno palone i dwutlenek węgla.

- c) *Strefa chłodzenia*. Wapno palone wychodzące ze strefy kalcynacji w temperaturze 900°C jest chłodzone przez bezpośredni kontakt z powietrzem chłodzącym, częścią lub całym powietrzem wspomagającym spalania, które w ten sposób się wstępnie podgrzewa.

Strefy procesu zilustrowano na rysunek 2.4 dla pieca z szybem pionowym



Rysunek 2.4: Piec szybowy pionowy
[VDI Draft Guidelines 2583, 1984].

Większość pieców obecnie stosowanych opiera się na konstrukcji typu szybowego lub obrotowego. Istnieje niewiele konstrukcji opartych na innych zasadach. Projekty wszystkich typów oparte są na koncepcji trzech stref. Piece szybowe zwykle posiadają strefę podgrzewania, zaś niektóre inne piece wapiennicze, mianowicie obrotowe i ze złożem fluidalnym, pracują obecnie w połączeniu z oddzielnym podgrzewaczem wstępnym. Stosowane są dwa główne typy podgrzewaczy: pionowy szyb i wędrowny ruszt.

Większość układów piecowych cechuje przeciwprądowy przepływ materiału i gazów, który ma związek z ilością emitowanych zanieczyszczeń.

2.2.4.1 Piece szybowe

Rysunek 2.4 przedstawia schemat technologiczny pieca szybowego. Głównym problemem dla tradycyjnych pieców szybowych jest uzyskanie jednolitego rozkładu ciepła i przesuwu wsadu wzdłuż szybu. Paliwo wprowadzane przy ścianie zazwyczaj nie przenika w głąb materiału dalej niż na 1 m. Ogranicza to szerokość (lub średnicę) pieca do 2 m. Jednolite rozkłady ciepła można osiągnąć w większych szybach poprzez:

- stosowanie techniki mieszanego wsadu,
- stosowanie centralnych palników lub lanc,
- wtrysk paliwa przez dysze, które penetrują na głębokość 1 m do pieca,
- wtrysk paliwa pod sklepieniami, lub
- wdmuchiwanie powietrza lub recyrkulacyjnego gazu piecowego ponad paliwem.

Ogólnie piece szybowe mają stosunkowo niskie zużycie ciepła z powodu efektywnej wymiany ciepła pomiędzy gazami i upakowanym złożem. Jednak zatrzymują większość siarki paliwowej, tak więc, aby uzyskać produkt o niskiej zawartości siarki, wymagane jest paliwo o małym jej udziale. W starszych typach pieców często wytwarza się wapno palone o niskiej do słabej reaktywności i stosunkowo wysokiej zawartości CaCO_3 . Nowoczesne piece są tak skonstruowane, aby można było produkować wysoko reaktywne wapno o niskim poziomie CaCO_3 .

Przed szczegółowym opisem rozwiązań dla pieców szybowych pionowych, należy omówić trzy ważne cechy wspólne dla wszystkich konstrukcji, mianowicie: załadunek, wyładunek oraz spalanie.

Załadunek surowca

Jednopunktowy załadunek kawałkowego surowca, zwłaszcza do pieców szybowych, może sprawiać problemy z prowadzeniem pieca. Większe kawałki często staczają się ze stożkowej sterty w kierunku ścian, podczas gdy mniejsze frakcje skupiają się wzdłuż osi pieca. W rezultacie następuje stopniowanie oporów przepływu gazów piecowych od znacznego oporu wokół osi pieca do coraz niższego oporu w kierunku ścian. Powoduje to znacznie mniejszy przepływ gazów przez środkową część pieca i dlatego część wsadu pozostanie niedopalona.

Opracowano wiele rozwiązań, aby złagodzić ten efekt i zminimalizować asymetrię metody załadunku. W układzie ze stałym talerzem i stożkiem, usytuowanie stożka i talerza zgarniającego w stosunku do rynny zsykowej i do siebie nawzajem może być regulowane, dając bardziej lub mniej jednolity profil w przekroju pieca. Nieuchronna jest koncentracja drobniejszych kawałków po bokach rynny zsykowej, jednak ma to niewielki wpływ na pracę pieca. Obrotowy lej rozładowniczy z układem dzwonowym jest bardziej skomplikowany i zapewnia zarówno bardziej jednolity profil, jak i lepszy rozkład drobnych kawałków w formie pierścienia w przekroju pieca.

Dla pieców z mieszanym wsadem ważne jest, aby paliwo było jednolicie rozprowadzone w przekroju pieca. Dlatego stosuje się obrotowy lej rozładowniczy i układ dzwonowy, w którym dzwon może być wyposażony w podciąg i zazwyczaj składa się z czterech ćwiartek, z których jedna odchyła część wsadu w stronę środka pieca, druga dalej od środka, zaś trzecia i czwarta ćwiartka odchylają wsad stopniowo coraz dalej od osi pieca. Po każdym załadunku lej i fartuch obracają się o część obrotu, dzięki czemu uzyskuje się równomierny rozkład materiału.

Wyładunek wapna

W większości przypadków system wyładunku określa prędkość przesuwu wsadu przez piec. System wyładunku powinien zapewniać jednolity ruch wsadu. Proste układy, stosujące pojedynczy punkt uciążu i stożkowy talerz działają poprawnie, dopóki ładunek przesuwa się swobodnie. Jeżeli jednak w części pieca pojawia się problem klejenia się materiału lub zrastających się kawałków wapna zawieszających się między płytą a ścianą strefy chłodzenia, wapno łatwiej uciąża się z części pieca o swobodnym przepływie, co prowadzi do dalszego przegrzewania w obszarze, gdzie jest problem z transportem.

Lepszy system stosuje cztery punkty odbioru bez centralnego talerza. Jeżeli materiał ma tendencję w jakiejś części pieca do klejenia się, wybieracz(e) z tej części może/mogą pracować z większą prędkością niż pozostałe, aby pomóc przywrócić swobodny wypływ. Podobnie, jeżeli jeden z wybieraczy zablokuje się, można podjąć odpowiednie działania. Wielopunktowy rozładunek wspomaga także diagnozowanie problemów występujących w piecu. Poprzez uruchamianie każdego punktu po kolei, można analizować oddzielnie wapno z różnych części by sprawdzić, czy jest ono w poszczególnych punktach niedopalone lub przepalone.

W użyciu znajdują się także bardziej zautomatyzowane mechanizmy wyładunku wapna:

- a) ćwiartki z napędem hydraulicznym,
- b) mimośrodowy obrotowy talerz, oraz
- c) obrotowy spiralny stożek ze stopniami i pochyleniem zaprojektowanym tak, by uciągać wapno równomiernie na przekroju szybu. Ta konstrukcja jest stosowana w niektórych piecach z mieszanym wsadem.

Spalanie

We wszystkich procesach spalania określony jest optymalny stosunek ilości powietrza do paliwa, zapewniający największą efektywność spalania. Stosunek niższy od optimum powoduje niezupełne spalanie i zwiększa poziom tlenu węgla, podczas gdy stosunek wyższy powoduje rozcieńczanie produktów spalania i wychładzanie przez dodatkową ilość powietrza.

Spalanie w złożu upakowanym w pionowych piecach wapienniczych jest szczególnie problematyczne, ponieważ mieszanie zgazyfikowanego paliwa z powietrzem jest w takich warunkach trudniejsze. Z punktu widzenia efektywności spalania paliwo i powietrze powinny być, w idealnym układzie, równomiernie rozłożone w całym przekroju szybu. Jednakże, niezależnie od układu opalania, stosunek powietrze-paliwo ulega wahaniom.

Istnieje wiele metod obniżania temperatury w strefie kalcynacji. Stosowanie ogólnego niedoboru powietrza jest skuteczne, jednak zwiększa zużycie paliwa i może spowodować emisję ciemnego dymu. W niektórych piecach wprowadza się recyrkulację gazów piecowych w celu obniżenia temperatury, zwłaszcza w okolicy ścian. W piecach szybowych kręgowych i współprądowo-regeneracyjnych część lub wszystkie gazy spalinowe przepływają przez dolną część pieca w przeciwnym kierunku do wapna. Skutkuje to stosunkowo niską temperaturą w końcowym odcinku strefy kalcynacji.

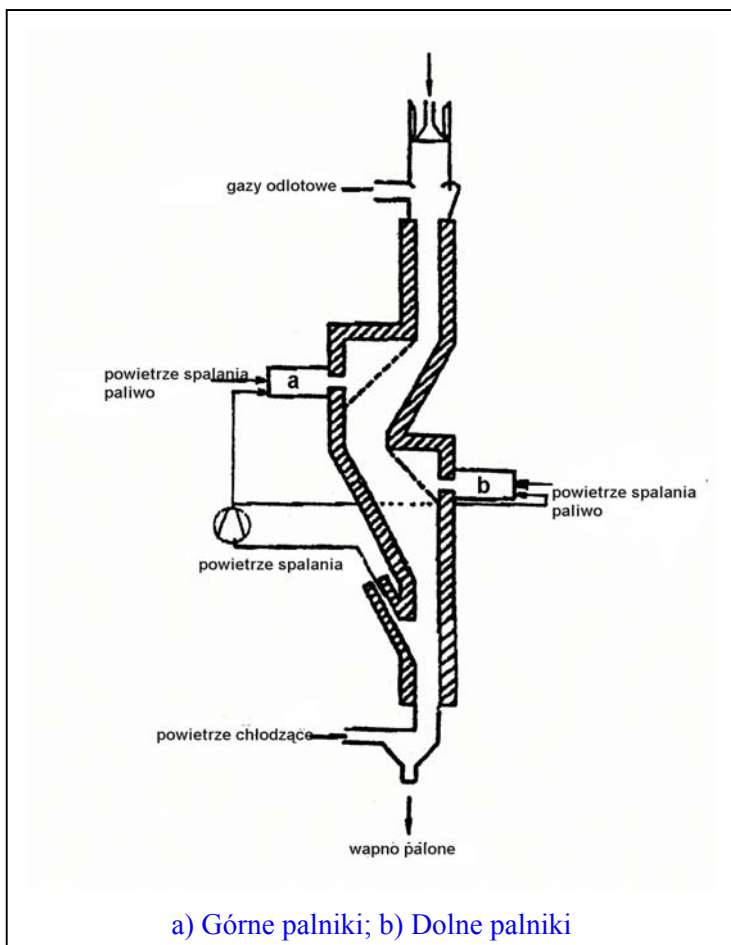
Piec szybowy z mieszanym wsadem

Nowoczesne piece z mieszanym wsadem stosują kawałki wapienia o maksymalnej wielkości od 50 do 150 mm i o stosunku wymiarów około 2:1. Najszerzej stosowanym paliwem jest koks odporny na kruszenie o niskiej reaktywności i niskiej zawartości popiołu. Rozmiar koksu jest tylko nieznacznie mniejszy od kawałków kamienia, zatem koks porusza się raczej razem z wapieniem, niż przesypuje się szczelinami. Kamień i koks są ładowane do pieca w taki sposób, aby zminimalizować ich segregację.

Jakość wapna palonego jest raczej umiarkowana, przy reaktywności znacznie niższej niż uzyskiwanej w piecach obrotowych przy tym samym poziomie CaCO_3 . Zatrzymanie siarki z paliwa jest znaczne.

Piec szybowy dwuskośny

Piec szybowy dwuskośny przedstawiony jest na rysunku 2.5. Jest on zasadniczo prostokątny w przekroju poprzecznym, jednak wewnątrz zawiera dwa skośne odcinki w strefie kalcynacji. Naprzeciw każdego skośnego odcinka odsunięte sklepienia tworzą przestrzenie, w których poprzez komory spalania spalane jest paliwo w podgrzanym powietrzu.



Rysunek 2.5: Piec szybowy dwuskośny.

W oparciu o rysunek w [Ullmann's, 1990]

Powietrze chłodzące wlatuje od spodu pieca, gdzie jest podgrzewane, odciągane i wprowadzone ponownie do pieca poprzez komory spalania. Kręta droga przejścia dla gazów i wsadu, powiązana z dwustronnym opalaniem, zapewnia efektywny rozkład ciepła. Można stosować różne paliwa stałe, ciekłe i gazowe, lecz należy je starannie dobierać dla uniknięcia nadmiernego zarastania, spowodowanego obecnością popiołu paliwowego i siarczanu wapnia.

Ten piec wytwarza reaktywny produkt o niskiej zawartości węglanów.

Piec szybowy wielokomorowy

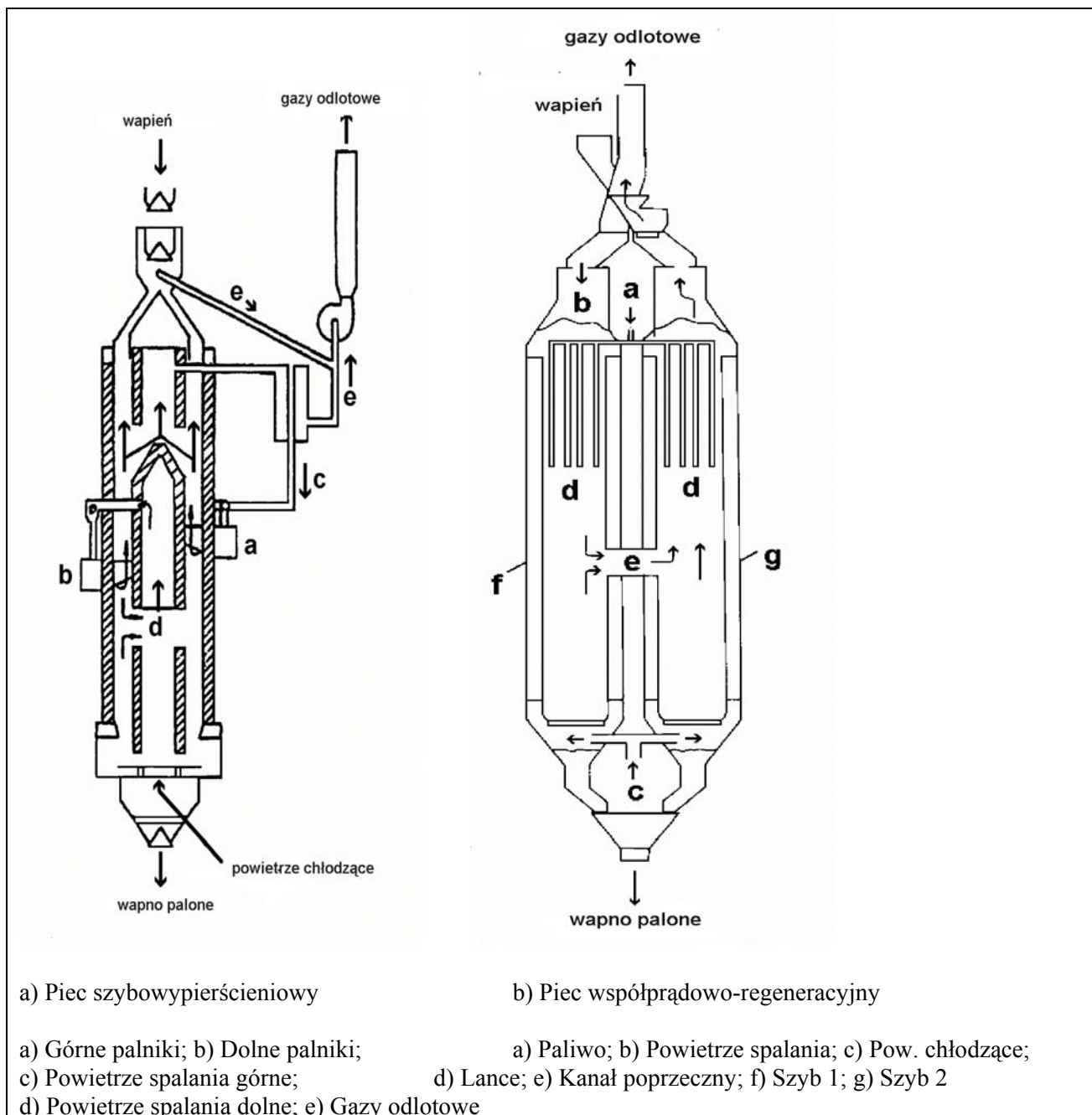
Ten typ pieca jest bardziej rozwiniętą konstrukcją pieca dwuskośnego. Składa się on z 4 lub 6 naprzemiennie pochylnych odcinków w strefie kalcynacji z położonymi naprzeciwko każdego z nich sklepieniami. Sklepienia te spełniają taką samą funkcję jak w piecu dwuskośnym.

Powietrze chłodzące jest podgrzewane w strefie chłodzenia. Następnie jest odciągane, odpylane i ponownie wprowadzone do pieca poprzez komory spalania.

Szczególną cechą tego pieca jest to, że temperatura w dolnych komorach spalania może być zmienna dla regulowania reaktywności wapna w szerokim zakresie. Piec ten może być opalany paliwem stałym, ciekłym i gazowym (lub mieszaniną).

Piec szybowy pierścieniowy

Główną cechą pieca szybowego pierścieniowego, rysunek 2.6 a, jest centralny cylinder ograniczający szerokość pierścienia, który razem ze sklepieniami do dystrybucji gazów spalinowych zapewnia dobry rozkład ciepła. Centralna kolumna umożliwia także odciąganie części gazów spalinowych z dolnych palników w dół szybu, by ponownie wprowadzić je do dolnej komory.



Rysunek 2.6: a) Piec szybowy pierścieniowy; b) piec współprądowo-regeneracyjny.

W oparciu o rysunki w: [Ullmann's, 1990].

Ta recyrkulacja obniża temperaturę na dolnych palnikach i zapewnia przebieg ostatniej fazy kalcynacji przy niskiej temperaturze. Pomaga to zapewnić produkt o niskim poziomie CaCO_3 i

wysokiej reaktywności. Piec szybowy pierścieniowy może być opalany gazem, ropą lub paliwem stałym. Gazy odlotowe mają wysokie stężenie CO₂.

Piec współprądowo-regeneracyjny

Piec współprądowo-regeneracyjny (lub piec Maerz'a) jest przedstawiony na rysunku 2.6 b. Jego cechą charakterystyczną jest to, że składa się z dwóch połączonych ze sobą cylindrycznych szybów. Niektóre wczesne typy posiadały trzy szyby, inne miały szyby prostokątne, jednak zasady działania są te same.

Partie wapienia załadowywane są na przemian do każdego szybu i przesuwają się w dół przez podgrzewającą/regeneracyjną strefę wymiany ciepła, obok lanc paliwowych i do strefy kalcynacji. Ze strefy kalcynacji przesuwają się do strefy chłodzenia.

Praca pieca składa się z dwóch równej długości okresów, które trwają od 8 do 15 minut przy pełnej wydajności.

W pierwszym okresie paliwo jest wtryskiwane przez lance w szybie 1 spalając się w powietrzu spalania wdmuchiwanym w dół szybu. Wytwarzane ciepło jest częściowo pochłaniane przez kalcynację wapienia w szybie 1. Od spodu każdego szybu wdmuchiwane jest powietrze dla chłodzenia wapna. Powietrze chłodzące z szybu 1 o temperaturze ok. 1050°C przechodzi razem z gazami spalinowymi i dwutlenkiem węgla z procesu kalcynacji przez poprzeczny kanał łączący do szybu 2. W szybie 2 gazy z szybu 1 mieszają się z powietrzem chłodzącym wdmuchiwanym od spodu szybu 2 i przechodzą w górę. W ten sposób ogrzewają one kamień w strefie podgrzewania w szybie 2.

Gdyby tego typu działanie trwało dłużej, temperatura gazów odlotowych wzrosłaby znacznie powyżej 500°C. Jednak po upływie około 8 do 15 minut dopływ paliwa i powietrza do szybu 1 jest zatrzymany i następuje odwrócenie cyklu. Po załadunku wapienia do szybu 1, paliwo i powietrze są wprowadzane do szybu 2, zaś gazy odlotowe wylatują z górnej części szybu 1.

Opisana powyżej metoda działania opiera się na dwóch głównych zasadach:

- a) Załadowana kamieniem strefa podgrzewania w każdym szybie działa jako regeneracyjny wymiennik ciepła, oprócz podgrzewania kamienia do temperatury kalcynacji. Nadmiar ciepła z gazów jest przekazywany do kamienia w szybie 2 w pierwszym etapie procesu. Następnie ciepło jest przekazywane z kamienia do powietrza spalania w drugim etapie. W efekcie, powietrze spalania jest wstępnie podgrzane do ok. 800°C.
- b) Kalcynacja wapna palonego zostaje zakończona na wysokości kanału poprzecznego przy umiarkowanej temperaturze ok. 1100°C. Preferuje to produkcję bardzo wysoko reaktywnego wapna palonego, które może, jeśli takie są wymagania, być wytwarzane z niską zawartością CaCO₃.

Ponieważ piec jest zaprojektowany do pracy przy wysokim poziomie nadmiaru powietrza (powietrze chłodzące nie jest potrzebne do spalania), poziom CO₂ w gazach wylotowych jest niski - około 20% objętościowo (gaz suchy).

Piec może być opalany gazem, ropą lub paliwem stałym (w przypadku paliw stałych należy je starannie dobierać). Zmodyfikowana konstrukcja (piec dla „drobnego wapna”) może przyjmować kawałki wsadu wielkości od 10 do 30 mm, jeżeli wapień jest odpowiedniej jakości.

Inne piece szybowe

Grupa ta zwiera kilka konstrukcji nie opisanych powyżej. W tych rozwiązaniach paliwo wprowadza się poprzez ściany pieca, spalanie następuje w strefie kalcynacji, a produkty spalania przesuwają się ku górze w przeciwnym kierunku do wapna i kamienia wapiennego.

W niektórych typach pieców paliwo jest częściowo spalane w zewnętrznych generatorach gazu. W innych wprowadzane jest przez takie urządzenia jak centralny palnik, boczny palnik lub wtłukiwane poniżej wewnętrznych sklepień.

2.2.4.2 Piece obrotowe

Długi piec obrotowy

Tradycyjny/długi piec obrotowy składa się z obrotowego walcza (długości do 140 m) pochylonego pod kątem od 1 do 4 stopni do poziomu. Wapień dozowany jest do górnego końca, zaś paliwo razem z powietrzem – do dolnego. Wapno palone przechodzi z pieca do chłodnika wapna, gdzie jest wykorzystane do podgrzewania powietrza spalania. Stosuje się różne konstrukcje chłodników, włączając „planetarne”, zamontowane wokół płaszcza pieca, ruszty wędrówne i różne typy chłodników szybowych przeciwnych.

Wiele pieców ma wewnętrzne elementy do odzysku ciepła z gazów piecowych i do wstępnego podgrzania wapienia. Posiadają one:

- a) strefy łańcuchowe (w piecach zasilanych osadem węgla wapnia)
- b) metalowe rozdzielacze i ogniotrwałe rozety, które efektywnie dzielą piec na mniejsze rury,
- c) podnośniki powodujące ruch kaskadowy kamienia poprzez gaz, i
- d) wewnętrzne ogniotrwałe zapory, które wydłużają czas przebywania wsadu.

Budowa palnika jest ważna dla efektywnej i niezawodnej pracy pieca. Płomień powinien mieć określoną długość. Jeśli jest zbyt krótki, powoduje podwyższenie temperatury i uszkodzenia wymurówki, jeśli zbyt długi, nie przekazuje dostatecznej ilości ciepła promieniowania w strefie kalcynacji, przez co rośnie temperatura na wylocie pieca, a sprawność cieplna spada. Płomień nie powinien stykać się z wymurówką.

Piec obrotowy może przyjmować szeroki zakres rozmiarów kamienia, od 60 mm aż do pyłu. Ciekawą cechą toczącego się w piecu złoża jest to, że większe kamienie przesuwają się w kierunku na zewnątrz złoża, podczas gdy mniejsze ziarna koncentrują się w jego centrum. W wyniku tego, większe kawałki są wystawione na działanie wyższej temperatury niż mniejsze, dzięki czemu unika się nadmiernej kalcynacji drobnych frakcji. I rzeczywiście, często konieczne jest wprowadzenie „mieszalników” lub stopni w wymurówce w celu mieszania złoża tak, aby mniejsze frakcje zostały całkowicie skalcynowane. Z powodu łatwości, z jaką regulowane są piece obrotowe, mogą one wytwarzać wapno o szerokim zakresie reaktywności i niższej zawartości CaCO_3 , niż piece szybowe. Jednak zmienność reaktywności wydaje się być wyższa niż w piecach szybowych. Stosunkowo słabe kamienie, takie jak złoża łupkowe lub łamliwy wapień, które nie nadają się jako wsad do pieców szybowych, mogą się sprawdzić jako odpowiednie dla pieców obrotowych.

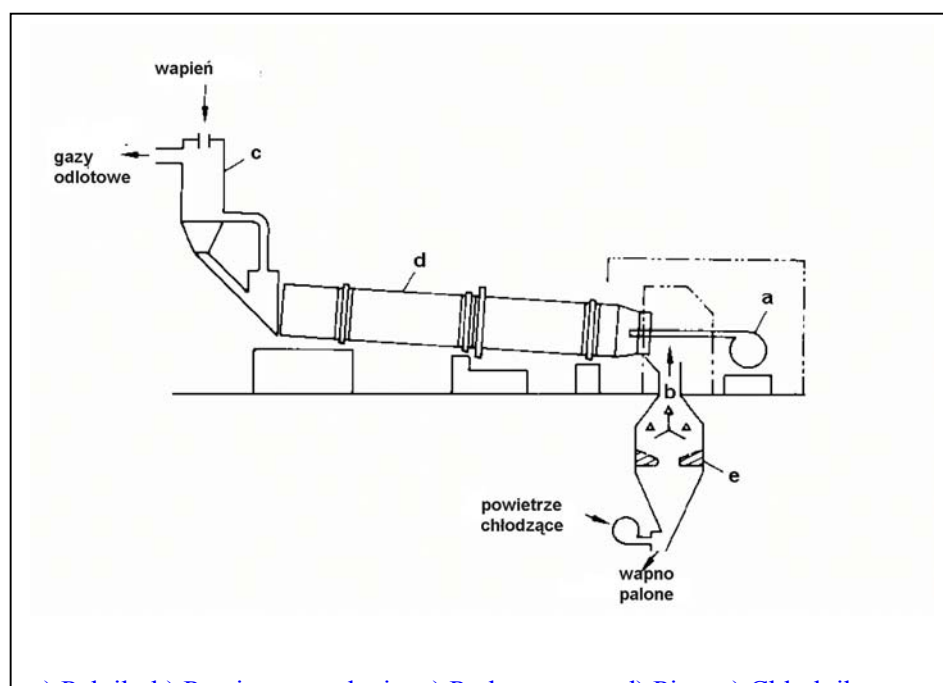
Piece obrotowe mogą być opalane wieloma rodzajami paliw. Ponieważ wymiana ciepła w strefie kalcynacji odbywa się głównie przez promieniowanie, a emisyjność w podczerwieni wzrasta w układzie gaz – ropa - paliwo stałe, dobór paliwa może mieć znaczny wpływ na zużycie ciepła. Wartości sięgające 9200 MJ/tonę wapna palonego były notowane w zwykłych piecach opalanych gazem, podczas gdy podobne piece opalane węglem mogą osiągać zużycie ciepła 7500 MJ/tonę wapna palonego. Zastosowanie wewnętrznych elementów może zredukować zużycie ciepła do 6700 MJ/tonę wapna palonego. Straty promieniowania i konwekcji z pieca obrotowego są stosunkowo duże w porównaniu z innymi typami pieców wapienniczych.

Cechą pieców obrotowych jest tworzenie „pierścieni”. Są to nagromadzenia materiału na wymurówce w części pieca mającej wystarczającą temperaturę do tworzenia fazy półciekłej. Takie pierścienie mogą formować się z popiołu w piecach opalanych węglem i z pozostałości siarczanu wapnia. Alkalia (tlenki sodu i potasu), glina i wapno mogą przyczynić się do tworzenia narostów, co może być kłopotliwe. W przypadku opalania węglem, drobny przemiał paliwa może znacznie zredukować tempo narastania.

Inną cechą pieców obrotowych jest to, że siarka z paliwa oraz w mniejszym stopniu z wapienia, może być wydalana z pieca z gazami piecowymi poprzez połączenie regulacji temperatury i zawartości CO w strefie kalcynacji. Zatem można produkować wapno o niskiej zawartości siarki z użyciem zasiarczonych paliw, jednak bez limitu dopuszczalnej zawartości SO₂ w gazach odlotowych.

Piec obrotowy z podgrzewaczem

Nowoczesne piece obrotowe są wyposażone w podgrzewacze (patrz rysunek 2.7.) i są generalnie znacznie krótsze niż zwykle piece obrotowe (np. od 40 do 90 m). Obniża się zużycie ciepła z powodu mniejszych strat promieniowania i konwekcji, jak również zwiększenia odzysku ciepła z gazów odlotowych. Zatem, przy opalaniu węglem, zapotrzebowanie ciepła netto odnotowano na poziomie 5200 MJ/tonę wapna palonego.



Rysunek 2.7: Piec obrotowy z podgrzewaczem

[Ullmann's, 1990]

Opracowano wiele typów podgrzewaczy, obejmujących pionowe szyby i wędrownie ruszty. Podgrzewacz powinien być dobrany pod względem granulacji i własności kamienia wsadowego. Większość przyjmuje dolny wymiar 10 mm; niektóre przyjmują kawałki mniejszej wielkości od 6 mm, część zaś nie toleruje słabego lub łamliwego kamienia.

Ponieważ eliminacja siarki jest trudniejsza w piecach z podgrzewaczami istnieje wiele sposobów, którymi można to osiągnąć:

- a) stosując oczyszczanie SO₂ przez wyprowadzenie części gazów piecowych obok podgrzewacza (kosztem zwiększenia zużycia ciepła),

- b) prowadząc piec w warunkach redukcyjnych i dostarczając dodatkowe powietrze na wlot pieca (działa tylko przy niektórych rozwiązaniach podgrzewaczy), oraz
- c) dodając odpowiednio drobny wapień do wsadu po to, aby zaabsorbował SO_2 , a następnie albo został wyłapany w odpylaczu gazów piecowych albo odsiany od wapna wychodzącego z chłodnika.

2.2.4.3 Inne piece

Opracowano wiele różnych konstrukcji pieców wapienniczych opartych na technologii stosowanej w nowoczesnych piecach cementowych. Jednym z czynników ułatwiających rozwój nowych typów pieców jest to, że znaczne ilości węgla wapna występują w bardzo rozdrobnionej formie. Na przykład w przemyśle cukrowniczym i papierniczym wytwarza się mieszanek węgla wapnia i związków organicznych, które mogą być skalcynowane i powtórnie użyte. Także wiele kamieniołomów wapienia produkuje nadmiar drobnego kamienia, który zasadniczo mógłby się nadawać do kalcynacji (choć jest on często zanieczyszczony gliną).

Piec z rusztem wędrownym

Dla kamienia wapiennego o rozmiarach 15 do 45 mm opcję stanowi piec z „wędrownym rusztem”, inaczej CID (opracowany w Niemczech). Składa się on z prostokątnej szybowej strefy podgrzewania, z której wapień przechodzi do strefy kalcynacji. W strefie kalcynacji wapień powoli spada kaskadą przez pięć drgających talerzy, naprzeciw których znajduje się rząd palników. Wapno przechodzi do prostokątnej strefy chłodzenia. Piec CID może spalać paliwa gazowe, ciekłe lub sproszkowane i wg dostępnych danych wytwarza średnio palone wapno z resztkową zawartością CaCO_3 poniżej 2,3%. Cztery dotychczas zbudowane piece tego typu mają wydajności od 80 do 130 ton dziennie wapna palonego.

Piec „top-shaped”

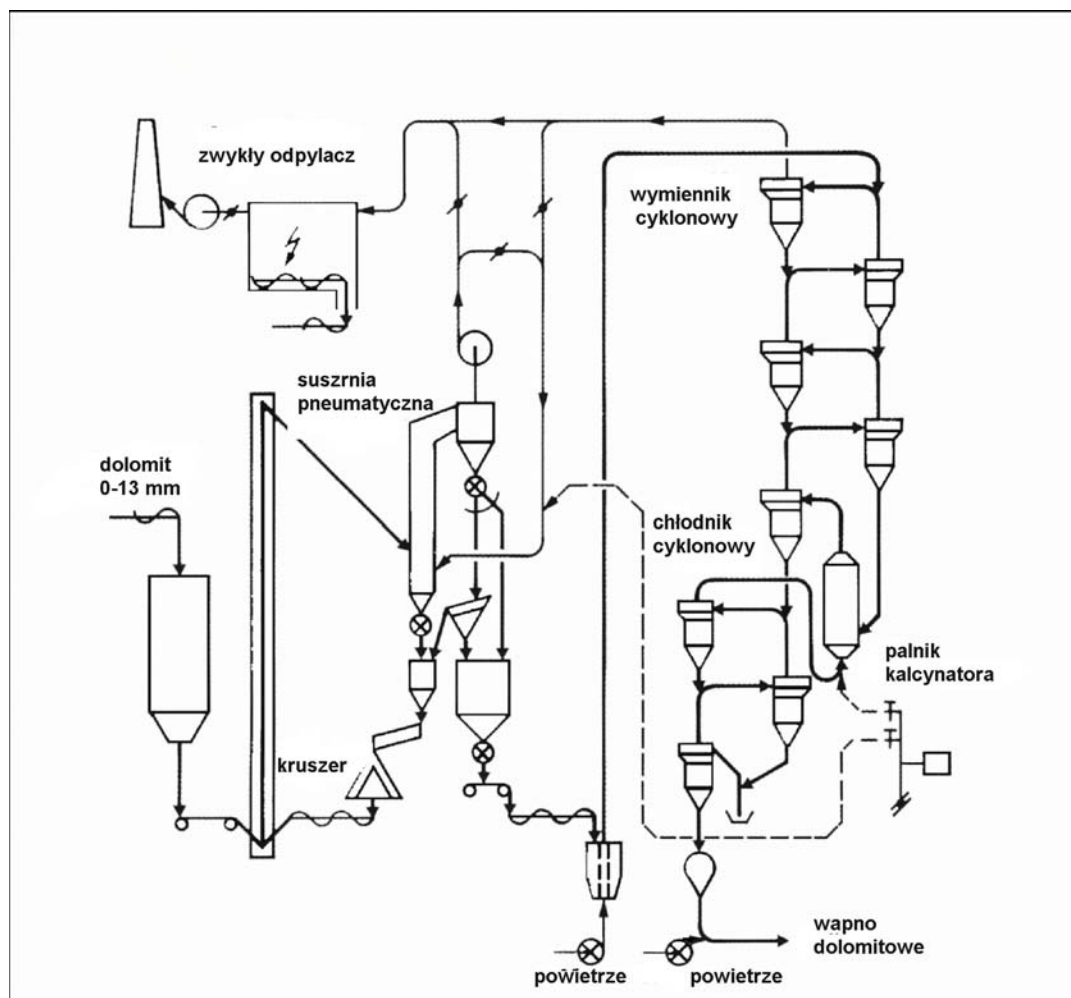
Innym stosunkowo nowym rozwiązaniem akceptującym wsad kamienia w zakresie 10 – 25 mm jest piec wapienniczy „top-shaped” (opracowany w Japonii). Piec ten składa się z pierścieniowej strefy podgrzewania, skąd wapień jest przesuwany prętowymi popychaczami do cylindrycznej strefy kalcynacji. Gazy spalinowe z centralnego, skierowanego w dół palnika olejowego umieszczonego w środku strefy podgrzewania, są przeciągane do strefy kalcynacji przez ejektor. Następnie wapno przechodzi w dół do stożkowej strefy chłodzenia. Wg dostępnych danych ten typ pieca produkuje wysokiej jakości wapno palone, odpowiednie do produkcji stali i wyrażonego węgla wapnia. Wydajność pieca sięga 100 ton wapna palonego na dobę przy zużyciu ciepła 4600 MJ/tonę wapna. Są także informacje, że z powodu małej wysokości piec może przyjmować wapień o niskiej wytrzymałości.

Kalcynacja w stanie zawieszenia

Kalcynacja w stanie zawieszenia (GSC) jest nową techniką obróbki minerałów, takich jak kalcynacja sproszkowanego wapienia, dolomitu i magnezytu dla otrzymania produktu o wysokiej reaktywności i jednolitości. Większość procesów w instalacji, takich jak suszenie, podgrzewanie, kalcynacja i chłodzenie przeprowadza się w zawieszinie gazowej. W konsekwencji zakład posiada urządzenia stacjonarne i niewiele części ruchomych, jak pokazano na rysunku 2.8.

Ilość materiału obecnego w układzie jest niewielka, co znaczy, że po kilku minutach obróbki produkt będzie spełniał wymogi techniczne. Nie ma straty materiału ani jakości podczas rozruchu i zatrzymywania procesu, nie występuje też produkt pozaklasowy. Produkt z procesu GSC ma

wysoką reaktywność nawet, gdy jest w wysokim stopniu skalcynowany. Materiał do obróbki w stanie zawieszenia musi być odpowiednio rozdrobniony. Z doświadczeń wynika, że rozmiar cząstek nie powinien przekraczać 2 mm.



Rysunek 2.8: Proces kalcynacji w stanie zawieszenia.

Schemat procesu zakładu GSC Norsk Hydro

Zakład GSC produkujący wapno dolomitowe pracuje w ruchu ciągłym w Norsk Hydro, Porsgrunn w Norwegii od 1986 r. Kilka wskaźników bilansowych pracy zakładu GSC i instalacji kruszenia/suszenia przedstawiono poniżej:

Wydajność zakładu: 430 ton dziennie
 Zużycie paliwa: 4800 MJ/tonę produktu
 Zużycie energii 33 kWh/ tonę produktu.

Piec z obrotowym paleniskiem

Ten rodzaj pieca, obecnie prawie zapomniany, zaprojektowano do produkcji granulek wapna. Składa się on z pierścieniowego, ruchomego paleniska przenoszącego ładunek wapienia. Wapień jest kalcynowany przy użyciu wielu palników podczas obrotu na pierścieniowym palenisku. Powietrze spalania jest podgrzewane przez nadmiar ciepła w gazach odlotowych i/lub przez jego użycie do chłodzenia wapna palonego. Z uwagi na mniejsze ścieranie w porównaniu z piecami obrotowymi i szybowymi, piece z obrotowym paleniskiem produkują wapno o wysokim udziale granul.

2.2.5 Przetwarzanie wapna palonego

Celem przetwarzania wapna palonego piecowego (ROK) jest produkowanie różnych jego gatunków o rozmiarach ziaren i właściwościach wymaganych przez różne obszary rynku. Stosuje się liczne procesy jednostkowe, włączając przesiewanie, kruszenie, proszkowanie, mielenie, separację powietrzną i transportowanie. Dobrze zaprojektowany zakład przeróbki wapna osiąga wiele celów, mianowicie:

- a) maksymalizuje wydajność głównych produktów
- b) minimalizuje produkcję pozaklasową (generalnie drobny produkt)
- c) poprawia jakość niektórych produktów
- d) zapewnia elastyczność zmian wydajności produktów w odpowiedzi na zmiany zapotrzebowania rynku.

Zakład przeróbki powinien posiadać odpowiednie magazyny zarówno dla produktów, jak dla i półproduktów. Zapewni to bufor między piecem, który najlepiej pracuje w sposób ciągły, a wysyłką towaru, która bywa na niskim poziomie w ciągu nocy i w weekendy.

Wapno piecowe ROK jest często przesiewane (typowo na grubość około 5 mm), by oddzielić mniej czyste, "pierwotne", drobne frakcje. Jeżeli wapno piecowe posiada nadmiar ziaren ponad maksymalną wielkość np. 45 mm, ich wymiar jest zmniejszany z minimalną produkcją drobnych ziaren. W tym celu stosuje się szeroko kruszarki szczękowe i rolkowe. Rozdrobnione wapno piecowe wprowadza się następnie na wielopoziomowe sita, po których otrzymuje się wtórną drobną frakcję (poniżej 5 mm), oraz ziarnistą, czy "granulowaną", frakcję wapna (np. 5-15 mm i 15-45 mm). Ponadgabarytowe kawałki (np. większe niż 45 mm) mogą być rozdrobnione na wtórnej kruszarce i zawracane na wielopoziomowe sita.

Produkt magazynuje się w bunkrach, z których można go wysyłać albo bezpośrednio do odbiorcy, albo przewieźć do innego zakładu przemiału lub hydratyizacji.

Produkcja wapna palonego mielonego

Popyt na różne gatunki i jakość wapna palonego mielonego wzrósł znacznie od lat 50-tych. Wymagania dotyczące rozmiaru wahają się od grubego produktu stosowanego do stabilizacji gruntu - do bardzo drobno zmielonych cząstek służących do specjalistycznych zastosowań.

Grubsze wyroby produkuje się stosunkowo taniej po jednokrotnym przejściu przez młyn młotkowy, wyposażony w integralny kosz. Drobniejsze wyroby wytwarza się generalnie w młynach rurowych i pionowych młynach misowo-rolowych. W tym ostatnim przypadku ponad młynem instaluje się separator z regulowaną prędkością wirnika dla kontroli segregacji produktu i zawrotu nadziarna do młyna.

Pod koniec lat 80-tych wprowadzono do przemysłu cementowego wysokociśnieniową prasę rolową, której używa się coraz częściej do wapna palonego. Po przejściu produktu przez role mielące tworzą się płatki. Są one kierowane do desaglomeratora separatora powietrznego, który oddziela cząstki o wymaganym uziarnieniu i zwraca grube kawałki do przemiału. Zużycie energii tego układu może wynosić mniej niż połowę zużycia dla młynów kulowych i mniej niż 60% dla młynów rolowo – misowych.

2.2.6 Produkcja wapna gaszonego

Wapno gaszone obejmuje wapno hydratyzowane (suchy proszek wodorotlenku wapnia), mleko wapienne i ciasto wapienne (rozproszone cząstki wodorotlenku wapnia w wodzie).

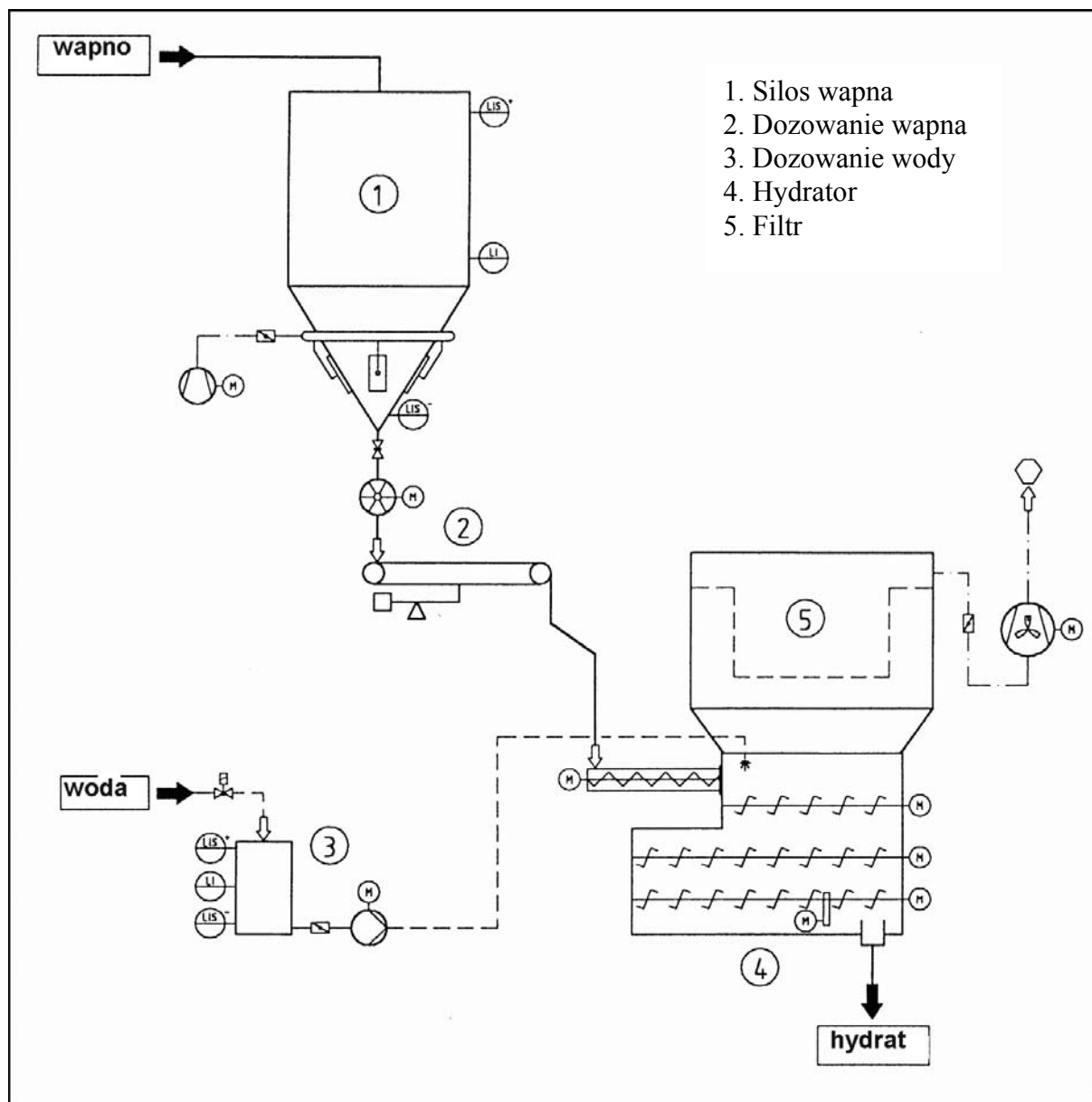
Produkcja wapna hydratyzowanego

Hydratyzacja wapna obejmuje dodawanie wody w hydratorze ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$). Ilość dodanej wody przekracza dwukrotnie zapotrzebowanie stechiometryczne dla procesu hydratacji. Nadmiar wody dodaje się dla obniżenia temperatury powstającej z ciepła reakcji poprzez jej przejście w parę. Para wodna, która jest obciążona pyłem, przechodzi przez system oczyszczania przed wylotem do atmosfery.

Istnieje wiele typów tych urządzeń, ale technicznie hydrator, patrz rysunek 2.9, składa się z przeciwbieżnych mieszadeł śrubowych, które intensywnie mieszają wapno z wodą. Następuje silna reakcja egzotermiczna wytwarzająca 1140 kJ na kg CaO. Średni czas przebywania materiału w głównym reaktorze wynosi około 15 minut.

Wydzielanie ciepła wywołuje gwałtowne wrzenie, tworzące częściowo sfluidyzowane złożo. Pył zabierany jest z parą powstałą w procesie. Jeżeli pył wyłapywany jest w płucze mokrej, wytwarza się zawiesina mleka wapiennego, zwykle zwracanego do hydratora.

Po hydratyzacji produkt przechodzi do separatora powietrznego, który separuje grube i drobne cząstki stosując recyrkulację strumienia powietrza. Część lub całość grubych cząstek może być mielona i zwracana. Drobne cząstki są przenoszone do silosów magazynowych. Stamtąd są odbierane do transportu luzem lub przekazywane do pakowni, gdzie pakuje się je w worki lub pośrednie kontenery.



Rysunek 2.9: Schemat działania trzystopniowego hydratora wapna
[EuLA, (Pfeiffer AG, Germany)]

Produkcja mleka wapiennego i ciasta wapiennego

Mleko wapienne i ciasto wapienne powstaje przez gaszenie wapna nadmiarem wody. Gaszenie odbywa się w gaszalnikach o działaniu okresowym lub ciągłym. Terminem mleko wapienne określa się płynną zawiesinę wapna gaszonego w wodzie. Mleko wapienne może zawierać do 40% wagowo ciała stałego. Mleko wapienne o wysokiej zawartości cząstek jest czasem nazywane szlamem wapiennym. Ciasto wapienne to gęsta zawiesina wapna gaszonego w wodzie. Ciasto typowo zawiera od 55% do 70% wagowo ciała stałego. Pasta wapienna czasami nazywana jest półpłynnym ciastem wapiennym.

2.2.7 Magazynowanie i transport

Magazynowanie

Magazynowanie wapna palonego

Wapno palone najlepiej przechowywać w suchych warunkach, bez przeciągów, by ograniczyć gaszenie powietrzem. Przykłada się wielką wagę do zapewnienia usunięcia wody z wapna, ponieważ hydratacja uwalnia ciepło i powoduje ekspansję, i oba te zjawiska mogą być niebezpieczne.

Pojazdy rozładowywane sprężonym powietrzem mogą wdmuchiwać ładunek prosto do zbiornika magazynowego wyposażonego w filtr usuwający pył z powietrza transportowego. Filtr powinien być odporny na warunki atmosferyczne i wilgoć. Wychwycony pył można zawrócić z powrotem do zbiornika. Zbiornik powinien posiadać próżniowo/ciśnieniowe urządzenie zabezpieczające.

Wszystkie zbiorniki magazynowe powinny posiadać całkowicie uszczelnione dna w celu umożliwienia prac konserwacyjnych mechanizmu rozładunku.

Jeżeli ilość wapna palonego jest zbyt mała, aby uzasadnić potrzebę zbiornika magazynowego, można je przechowywać na betonowym podłożu, najlepiej w wydzielonym miejscu budynku, by zapobiec nadmiernemu gaszeniu powietrzem.

Magazynowanie wapna hydratyzowanego

Wapno hydratyzowane absorbuje dwutlenek węgla z atmosfery, tworząc węglan wapnia i wodę. Dlatego najlepiej przechowywać je w warunkach suchych i bez przewiewu.

Wapno hydratyzowane pakowane w papierowe worki najlepiej przechowywać pod dachem, by chronić je przed pogorszeniem jakości przez wilgoć i nasycaniem dwutlenkiem węgla. Wapno pakowane w duże worki (tzw. "Big bags") również powinno być magazynowane pod dachem dla ochrony przed uszkodzeniami. Palety z workowanym hydratem można z powodzeniem przechowywać na zewnątrz; palety z workami opakuje się termokurczliwą folią.

Wapno hydratyzowane luzem przechowuje się w silosach, które muszą być całkowicie odporne na warunki atmosferyczne. Silos jest wentylowany poprzez filtr workowy, także odporny na wpływy atmosferyczne i zdolny do przenoszenia wymaganego przepływu powietrza. Tam, gdzie filtr montuje się na górze silosu, odebrany pył zawraca do wnętrza silosu. Górna część silosu może też posiadać właz inspekcyjny i odpowietrzający zawór ciśnieniowy. Można również zainstalować wskaźnik górnego poziomu napełnienia lub alarm, by uniknąć przeładowania silosu. Zaleca się, aby dno silosu było nachylone pod kątem 60° do poziomu, otwór rozładowczy miał wymiar nie mniejszy niż 200 mm oraz by zainstalować zawór odcinający dla umożliwienia konserwacji urządzeń znajdujących się pod silosem.

Ponieważ wapno hydratyzowane ma tendencję do zawieszania się w silosie, należy zamontować odpowiednie urządzenia wspomagające, na przykład poduszki aeracyjne, wibratory lub sprzęt mechaniczny. Z drugiej strony należy się zabezpieczyć przed wypływem napowietrzonego pyłu.

Magazynowanie mleka wapiennego

Wielu nabywców stosujących w swoich zakładach dodatek wapna gaszonego zauważyło, że mleko wapienne jest wygodne do magazynowania i transportu. Wprowadzając pewne zabezpieczenia, mleko wapienne można traktować jak ciecz.

Przy każdym systemie magazynowania i transportu należy zwrócić uwagę na fakt, że gdy mleko wapienne rozcieńczy się wodą lub, gdy wapno hydratyzowane rozpuści się w wodzie, to każda twardość węglanowa powoduje osadzanie się węglanu wapnia. Jeśli nie podejmie się właściwych działań to pojawiają się narosty na ściankach rur i na wirnikach oraz obudowie pomp. Można przyjąć dwie metody zapobiegania temu. Albo zaprojektować system nie dopuszczający do narastania kamienia, albo zapobiegać i minimalizować tworzenie osadów.

Ważne jest, by zapobiegać osadzaniu się mleka, gdyż powstałe w ten sposób ciasto jest trudne do ponownego rozpuszczenia. Dlatego w zbiornikach magazynowych powinny być mieszadła. Intensywność mieszania może być niska, aby nie dopuścić do tworzenia wiru, mogącego zwiększyć absorpcję dwutlenku węgla z atmosfery.

Rura wylotowa ze zbiornika nieuchronnie tworzy martwy odcinek, dlatego musi zawierać króciec do zwrotnego przemywania wodą w celu usunięcia blokad. Teren magazynowy powinien być odpowiednio odgraniczony.

Transport

Wiele typów urządzeń stosuje się do przenoszenia produktu i stale opracowuje się nowe. Poniższe urządzenia sprawdziły się w działaniu, jednak być może nie są one odpowiednie dla wszystkich zastosowań.

Wyciąg pochyły skipowy można stosować do wszystkich rodzajów granul i kawałków, jednak najlepiej sprawdza się dla cząstek o rozmiarach powyżej 100 mm. *Elewatory* – zarówno kubełkowe taśmowe jak i kubełkowe łańcuchowe stosuje się do wszystkich rodzajów wapna palonego. *Przenośniki zgarniakowe* są odpowiednie do wapna granulowanego i drobnego wapna. Generalnie używa się ich do przenoszenia w poziomie lub pod kątem. *Przenośniki taśmowe* szeroko stosuje się do przenoszenia kawałkowego i granulowanego materiału w poziomie i pochyleniu ku górze. *Przenośniki śrubowe* są szeroko stosowane do drobnego wapna palonego. *Wibracyjne przenośniki nieckowe* stosowano do kawałków o rozmiarach do 40 mm. Działają lepiej, gdy są lekko nachylone w dół od punktu wlotu do rozładunku.

Transport pneumatyczny może być używany dla rozmiarów cząstek do 20 mm i często jego koszty inwestycyjne są niższe niż dla innych wariantów, lecz koszty eksploatacji są wyższe. Produkt podaje się do obrotowego, uszczelnionego podajnika połączonego z dmuchawą. Średnica rurociągu oraz ciśnienie/objętość podmuchowego powietrza jest zaprojektowana w zależności od rozmiaru transportowanego wapna, jego ilości i długości/trasy rurociągu. Silos odbiorczy posiada filtr powietrza i zawór odpowietrzający.

2.2.8 Inne rodzaje wapna

2.2.8.1 Produkcja skalcynowanego dolomitu

Dolomit kalcynuje się w piecach szybowych i obrotowych. Produkuje się trzy gatunki skalcynowanego dolomitu – lekko palony, przepalony i średnio palony.

Lekko palony dolomit jest głównie produkowany w piecach obrotowych i szybowych. Zasady wytwarzania lekko palonego dolomitu są podobne jak w przypadku wapna palonego o wysokiej zawartości wapienia. Mniejsze jest zużycie ciepła dzięki niższemu ciepłu kalcynacji i niższej temperaturze dysocjacji dolomitu ($MgCO_3$).

Przepalony dolomit produkuje się w dwóch gatunkach. Gatunek o wysokiej czystości, używany w produkcji materiałów ogniotrwałych, wytwarza się poprzez kalcynację dolomitu w temperaturze do $1800^{\circ}C$, w piecach obrotowych lub szybowych. Gorszy gatunek uzyskuje się kalcynując dolomit z domieszką 5 do 10% tlenku żelaza w temperaturze 1400 do $1600^{\circ}C$, zwykle w piecu obrotowym. Gazy odlotowe obydwu procesów mają wyższą temperaturę od innych pieców wapienniczych; są one najczęściej chłodzone w wymiennikach ciepła do temperatury poniżej $420^{\circ}C$, powietrzem lub rozpyloną wodą.

Średnio palony dolomit ($CaCO_3$ - MgO) produkuje się drogą powolnej kalcynacji dolomitu w temperaturze ok. $650^{\circ}C$. Wytwarza się go w niewielkich ilościach, a jedynym krajem produkującym go w Europie są Niemcy.

2.2.8.2 Produkcja wapna hydraulicznego

Naturalne wapno hydrauliczne wytwarza się z krzemionkowych lub gliniastych wapieni zawierających pewną ilość krzemionki, tlenków glinu i żelaza. Typowy skład procentowy w wapieniu to; SiO_2 : 4% do 16 %, Al_2O_3 : 1% do 8 %, Fe_2O_3 : 0,3% do 6%. Łączna zawartość węglanów wapnia i magnezu waha się od 78% do 92%.

Wapno jest kalcynowane zwykle w piecach szybowych pod ścisłą kontrolą, by zapewnić jak największy stopień reakcji krzemionki i tlenku glinu bez spiekania wolnego wapna. Typowa temperatura kalcynacji to 950 - $1250^{\circ}C$. Wymagana temperatura wzrasta ze wzrostem wskaźnika cementacji (tj. od słabego do mocno hydraulicznego wapna).

Skalcynowane wapno jest hydratyzowane taką ilością wody, aby wolne CaO przeszło w $Ca(OH)_2$. Jeżeli zawartość wolnego CaO jest większa niż 10% do 15 %, mocno spieczone kawałki rozpadają się na pył. W innych przypadkach wapno musi być zmielone przed hydratyzacją. Może być także konieczny przemiał hydratyzowanego produktu, aby uzyskać wymagany stopień rozdrobnienia i prędkość wiązania.

“Specjalne”, naturalne wapno hydrauliczne powstaje przez dokładne zmieszanie naturalnego wapna hydraulicznego ze sproszkowanymi pyłami pucolanowymi lub hydraulicznymi. Sztuczne wapno hydrauliczne wytwarza się mieszając dokładnie zmielone wapno hydratyzowane ze sproszkowanym materiałem pucolanowym lub hydraulicznym.

2.2.9 Piece wapiennicze produkujące na potrzeby własne

2.2.9.1 Piece wapiennicze w hutnictwie żelaza i stali

Większość wapna w hutnictwie żelaza i stali stosuje się do wytapiania zanieczyszczeń w zwykłym piecu tlenowym. Niewielka ilość wapna używa się także w procesie spiekania przy przygotowywaniu rudy żelaza, w odsiarczaniu surówki, jako topnika w innych tlenowych procesach produkcji stali, w procesie produkcji stali w łuku elektrycznym i wielu wtórnych procesach wytwarzania stali.

Piece wapiennicze w hutnictwie żelaza i stali to zwykle piece szybowe różnych typów i o różnej wydajności. Nie różnią się w one pod względem zużycia/emisji od komercyjnych pieców wapienniczych.

2.2.9.2 Piece wapiennicze w przemyśle papierniczym

W europejskim przemyśle papierniczym pracuje około 100 pieców wapienniczych. Wszystkie są piecami obrotowymi o wydajności ok. 30 do 400 ton wapna palonego dziennie. Większość pieców to długie piece obrotowe, jednak istnieje także kilka nowoczesnych pieców z podgrzewaczami.

Długie obrotowe piece wapiennicze są zasilane szlamem węglanu wapnia o zawartości wody od 30%. Podstawowym paliwem jest przeważnie gaz ziemny lub olej. Poza tym zazwyczaj spala się nie skondensowane gazy z procesu produkcji masy celulozowej, powodując wzrost zawartości H₂S, organicznych związków siarki i SO₂ w gazach kominowych. W niektórych przypadkach jako paliwa używa się także trocin i gazów uzyskanych z gazyfikacji biomasy.

Do oczyszczania gazów odlotowych instaluje się płuczki mokre typu Venturi i elektrofiltry (dla szczególnych substancji).

2.2.9.3 Piece wapiennicze w przemyśle cukrowniczym

Większość pieców wapienniczych w europejskim przemyśle cukrowniczym to piece szybowe z mieszanym wsadem. Większość pieców wytwarza od 50 do 350 ton wapna palonego dziennie podczas kampanii cukrowniczej, która w sezonie 1997/1998 trwała od 63 do 170 dni, średnio do 86 dni.

W przemyśle cukrowniczym używa się zarówno wapno palone jak i CO₂ zawarte w gazach odlotowych. Gaz wytwarzany w piecu zatrzymuje się i odpyla w płuczce mokrej przed zastosowaniem w procesie cukrowniczym (saturacja). Większość CO₂ miesza się z mlekiem wapiennym tworząc CaCO₃.

Najczęściej spotykanym paliwem w przemyśle cukrowniczym jest koks. Wynika to stąd, że wytworzony gaz zawiera więcej CO₂ (40-42 % CO₂ objętościowo), niż ten z pieców opalanych olejem lub gazem (28-32% CO₂).

Poziom zużycia (wapienia i paliwa) dla pieców wapienniczych w przemyśle cukrowniczym jest podobny jak dla tych samych typów pieców w innych gałęziach przemysłu.

2.3 Obecne poziomy zużycia / emisji

Najważniejszymi problemami ochrony środowiska związanymi z produkcją wapna są zanieczyszczenie powietrza i zużycie energii. Głównym źródłem emisji i podstawowym konsumentem energii jest proces wypalania wapna. Wtórne procesy gaszenia i mielenia wapna także mogą mieć znaczenie, podczas gdy dodatkowe procesy (kruszenie, przesiewanie, transport, składowanie i rozładunek) wiążą się ze stosunkowo niskimi poziomami emisji i zużycia energii.

2.3.1 Zużycie wapienia

Produkcja wapna generalnie zużywa od 1,4 do 2,2 ton wapienia na tonę handlowego wapna gaszonego. Zużycie zależy od rodzaju produktu, czystości wapienia, stopnia kalcynacji i ilości odpadów (pyłu unoszonego z pieca z gazami odlotowymi).

2.3.2 Zużycie energii

Kalcynacja wapienia

Typowe zużycia ciepła i energii elektrycznej dla różnych rodzajów pieców wapienniczych przedstawiono w tabeli 2.8. Zużycie energii dla danego typu pieca zależy także od jakości wapienia i od stopnia przemiany węglanu wapnia w tlenek wapnia.

Ciepło dysocjacji kamienia wapiennego wynosi 3200 MJ/tonę. Zużycie ciepła netto na tonę wapna palonego znacznie się różni w zależności od rodzaju pieca. Piece obrotowe generalnie wymagają więcej ciepła niż piece szybowe. Zużycie ciepła rośnie wraz ze wzrostem stopnia wypalenia.

Zużycie energii elektrycznej waha się od 5-15 kWh/tonę wapna dla pieców szybowych z mieszanym wsadem do 20-40 kWh/tonę dla bardziej zaawansowanych konstrukcji pieców szybowych i dla pieców obrotowych.

Typ pieca	Zużycie ciepła (MJ/tona wapna)	Zużycie energii (kWh/tona wapna)
Wapno palone, lekko i mocno palony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	4000 – 4700	5 – 15
Piece szybowe dwuskośne	4300	30
Piece szybowe wielokomorowe	4000 – 4500	20 – 45
Piece szybowe pierścieniowe	4000 – 4600	18 – 35
Piece szybowe współprądowo-regeneracyjne	3600 – 4200	20 – 40
Inne piece szybowe	4000 – 5000	10 – 15
Długie piece obrotowe ^a	6500 – 7500	18 – 25
Piece obrotowe z podgrzewaczem rusztowym ^a	5000 – 6100	35 – 100
Piece szybowe z podgrzewaczem szybowym ^a	4800 – 6100	17 – 45
Piece obrotowe z wymiennikiem cyklonowym ^a	4600 – 5400	23 – 40
Piec z rusztem wędrownym	3700 – 4800	31 – 38
Kalcynacja w stanie zawieszenia	4600 – 5400	20 – 25
Piec ze złożem fluidalnym	4600 – 5400	20 – 25
Przepalony dolomit	6500 – 7000	20
Piece szybowe z mieszanym wsadem	7200 - 10500	35 – 100
Piece obrotowe z podgrzewaczem rusztowym		

^a)produkują reaktywne wapno palone

Tabela 2.8: Typowe zużycie ciepła i energii w różnych typach pieców wapienniczych [EuLA], [UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996], [Jørgensen].

Hydratyzacja wapna

Proces hydratyzacji jest egzotermiczny, zatem dodaje się nadmiar wody, aby kontrolować temperaturę w hydratorach. Nadmiar wody przekształca się w parę, którą odprowadza się do atmosfery razem z niewielką ilością powietrza wprowadzonego do hydratora, by zapobiec wnikaniu wilgoci i pyłu do urządzeń dozujących oraz wspomagać proces odparowania nadmiaru wody.

Hydratory, separatory powietrzne oraz urządzenia transportujące mają zapotrzebowanie energii średnio 5 do 30 kWh/tonę wapna palonego.

Przemiał wapna

Zużycie energii przy mieleniu wapna waha się od 4-10 kWh/tonę wapna palonego dla grubszych klas (np. używanych do stabilizacji gleby) do 10-40 kWh/tonę dla drobnych klas wapna palonego. Ilość wymaganej energii zależy także od stosowanych urządzeń. Młynów udarowych do drobnego przemiału można także używać do grubszych produktów. Młyny kulowe, rolowo-misowe i wysokociśnieniowe prasy rolowe plus dezaglomeratory (o coraz niższym zużyciu energii) używane są przy wytwarzaniu drobniejszych produktów.

2.3.3 Emisje

Emisje do atmosfery zawierają zwykle tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO₂), tlenki węgla (CO, CO₂) i pył. Emisje zależą od typu pieca, parametrów pracy, stosowanego paliwa i jakości wapna/wapienia. Poziom emisji dwutlenku węgla związany jest z chemią procesu kalcynacji oraz procesem spalania. Typowe emisje są podane osobno w każdym punkcie dla NO_x, SO₂, CO₂ i pyłu.

2.3.3.1 Tlenki azotu

Piece szybowe generalnie emitują mniej NO_x niż piece obrotowe. Dzieje się tak, ponieważ temperatura w piecach szybowych zwykle nie przekracza 1400°C , zatem tworzenie się termicznych NO_x (przez reakcję azotu z tlenem) jest stosunkowo niższe. Dodatkowo w procesie spalania zwykle występują niższe temperatury płomienia oraz mało intensywne warunki mieszania, co powoduje niższy poziom paliwowego NO_x . Jednakże tam, gdzie piece szybowe używane są do produkcji mocno palonego wapna lub przepalonego dolomitu, emisja NO_x jest na wyższym poziomie.

W piecach obrotowych płomień jest ostrzejszy i jego temperatura wyższa niż w piecach szybowych, co powoduje wyższy poziom paliwowego NO_x . Ponadto, z powodu różnic w procesach wymiany ciepła, maksymalna temperatura gazów piecowych jest także wyższa, co przyczynia się do wzrostu poziomu termicznych NO_x . Produkcja przepalonego dolomitu w piecach obrotowych powoduje jeszcze wyższe poziomy emisji NO_x .

Typowe emisje NO_x dla różnych typów pieców wapienniczych przedstawiono w tabeli 2.9.

Typ pieca	$\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$ ¹	$\text{kg NO}_x/\text{tonę wapna}$ ²
Wapno palone, lekko i mocno palony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	< 300	< 1
Piece szybowe dwuskośne	< 500	< 1,7
Piece szybowe wielokomorowe	500 – 800	1,7 – 2,8
Piece szybowe pierścieniowe	< 500	< 1,7
Piece szybowe współprądowo-regeneracyjne	< 400	< 1,4
Inne piece szybowe	< 300	< 1
Piece obrotowe, słabo palone	100 – 700	0,4 – 2,8
Piece obrotowe, mocno palone	400 – 1800	1,6 – 7
Piec z rusztem wędrownym	< 300	< 1
Przepalony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	< 300	< 1
Piece obrotowe	2000 - 5000	15 - 45

- 1) Koncentracja emisji podana jako średnia roczna, wartości orientacyjne oparte o różne techniki pomiarowe. Zawartość O_2 normalnie 10%.
- 2) w oparciu o typową objętość gazów odlotowych mokrych wynoszących $3500 \text{ Nm}^3/\text{tonę wapna}$ w piecach szybowych i z rusztem wędrownym, $4000 \text{ Nm}^3/\text{tonę wapna}$ w piecach obrotowych kalcynujących kamień wapienny i dolomit o wysokiej zawartości wapnia, $1900 \text{ Nm}^3/\text{tonę wapna}$ w piecach szybowych z mieszanym wsadem dla przepalonego dolomitu, oraz $8500 \text{ Nm}^3/\text{tonę wapna}$ w piecach obrotowych dla przepalonego dolomitu.

Tabela 2.9: Typowe emisje NO_x z niektórych typów pieców wapienniczych [EuLA].

2.3.3.2 Dwutlenek siarki

Typowe emisje SO₂ z różnych typów pieców wapienniczych przedstawiono w tabeli 2.10.

Typ pieca	mg SO ₂ /Nm ³ ¹	kg SO ₂ /tonę wapna ²
Wapno palone, lekko i mocno palony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	< 300	< 1
Piece szybowe dwuskośne	< 500	< 1,7
Piece szybowe wielokomorowe	< 500	< 1,7
Piece szybowe pierścieniowe	< 300	< 1
Piece szybowe współprądowo-regeneracyjne	< 300	< 1
Inne piece szybowe	< 300	< 1
Piece obrotowe, słabo palone	< 800 ³	< 3
Piece obrotowe, mocno palone	< 800 ³	< 3
Piec z rusztem wędrownym	< 300	< 1
Przepalony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	< 800	< 1,5
Piece obrotowe	< 5000	< 42,5

- 1) Koncentracja emisji podana jako średnia roczna, wartości orientacyjne oparte o różne techniki pomiarowe. Zawartość O₂ normalnie 10%.
- 2) Woparciu o typową objętość gazów odlotowych mokrych wynoszących 3500 Nm³/tonę wapna w piecach szybowych i z rusztem wędrownym, 4000 Nm³/tonę wapna w piecach obrotowych kalcynujących kamień wapienny i dolomit o wysokiej zawartości wapnia, 1900 Nm³/tonę wapna w piecach szybowych z mieszanym wsadem dla przepalonego dolomitu, oraz 8500 Nm³/tonę wapna w piecach obrotowych dla przepalonego dolomitu.
- 3) Może być wyższa przy zasiarczonym paliwie.

Tabela 2.10: Typowe emisje SO₂ z niektórych typów pieców wapienniczych [EuLA].

W większości procesów wypalania wapna znaczna część siarki zawartej w wapieniu i paliwie jest wychwytywana przez wapno palone. W piecach szybowych i piecach ze złożem fluidalnym efektywny kontakt między gazami piecowymi a wapnem palonym zwykle prowadzi do skutecznej absorpcji dwutlenku siarki. Ma to także miejsce w piecach obrotowych i innych piecach z podgrzewaczami z upakowanym złożem.

Jednak tam, gdzie w piecach obrotowych produkowane jest wapno palone o niskiej zawartości siarki oraz w piecach szybowych i obrotowych, mocno palone wapno/przepalony dolomit, część siarki z paliwa i wapienia są wydalone z gazami odlotowymi jako dwutlenek siarki.

2.3.3.3 Pył

Kalcynacja wapienia

Pył powstaje z drobno zmielonych cząstek wsadu wapiennego, z termicznej i mechanicznej degradacji wapna i wapienia wewnątrz pieca oraz, w mniejszym stopniu, z popiołu z paliwa. Poziom powstającego pyłu różni się znacznie, między innymi w zależności od typu pieca i waha się od 500 do 5000 mg/Nm³, co odpowiada ok. 2 do 20 kg/tonę wapna palonego (dla 4000 Nm³/tonę wapna). Wszystkie piece obrotowe i większość pieców szybowych wyposażone są w urządzenia odpylające.

Z powodu dużego zróżnicowania cech gazów odlotowych stosuje się różne urządzenia odpylające, m.in. cyklony, płuczki mokre, filtry tkaninowe, elektrofiltry i filtry nasypowe. Po oczyszczeniu typowy zakres emisji wynosi od 30 do 200 mg/Nm³, czyli ok. 0,1 do 0,8 kg/tonę wapna palonego (dla 4000 Nm³/tonę wapna).

Hydratyzacja wapna

Ilość gazów odlotowych z instalacji hydratyzacji jest raczej niewielka; osiąga poziom około 800 m³/tonę hydratyzowanego wapna, jednak mogą one zawierać do 2 g/m³ pyłu przed oczyszczeniem. Zatem poziom powstającego pyłu może osiągnąć 1,6 kg/tonę hydratyzowanego wapna. Do odpylania gazów odlotowych stosuje się zarówno płuczki mokre, jak i filtry workowe.

Poziomy emisji po oczyszczeniu wahają się od 20 do ponad 200 mg/Nm³, co odpowiada ilości ok. 0,016 do 0,16 kg/tonę hydratyzowanego wapna.

Przemiał wapna

Przez wszystkie urządzenia przemiałowe przeciągane jest powietrze dla usuwania mielonego wapna o wymaganym uziarnieniu. Produkt jest oddzielany od powietrza w filtrach workowych, często poprzedzanych cyklonami. Zatem odpylanie jest integralną częścią procesu.

Poziomy emisji wahają się od 20 do 50 mg/Nm³, co odpowiada ilości 0,03 do 0,075 kg/tonę wapna (przy typowym przepływie powietrza 1500 Nm³/tonę wapna).

Pomocnicze procesy

Pomocnicze procesy mogą obejmować kruszenie, przesiewanie, transport, gaszenie, składowanie i rozładunek. Kontrola emisji pyłu odbywa się przez stosowanie obudów oraz, w większości przypadków, przez odciąg powietrza utrzymujący w urządzeniach stan niewielkiego podciśnienia. Powietrze to przechodzi przez filtry workowe i wychwycony pył jest generalnie zwracany do produktu.

Problemy może powodować emisja niezorganizowana np. z przyzm surowców i paliw stałych.

2.3.3.4 Tlenki węgla

Podczas dysocjacji wapienia tworzy się do 0,75 ton dwutlenku węgla (CO₂) na tonę wapna palonego, w zależności od składu wapienia i stopnia kalcynacji. Ilość dwutlenku węgla powstającego podczas spalania zależy od składu chemicznego paliwa i zużycia ciepła na tonę wapna palonego, zazwyczaj jest to zakres 0,2 do 0,45 ton CO₂ na tonę wapna palonego.

W ostatnich latach emisja CO₂ na tonę wapna palonego w większości krajów została zmniejszona, głównie przez zastąpienie starych pieców bardziej efektywnymi termicznie oraz zwiększenie wydajności (zmniejszając ilości odpadowych pyłów). Niemiecki i francuski przemysł wapienniczy zawarł dobrowolne porozumienie o obniżeniu emisji CO₂, a w Zjednoczonym Królestwie WB i IP obliczono, że emisja CO₂ na tonę wapna palonego zmniejszyła się o około 15% w ciągu 15 lat do roku 1994.

Jeśli emisja tlenku węgla (CO) jest wynikiem niepełnego spalania oznacza to, generalnie, spadek sprawności procesu. Jednak w niektórych typach pieców i przy wytwarzaniu niektórych produktów

kontrolowane poziomy emisji CO są konieczne dla uzyskania wymaganych warunków spalania i jakości produktu.

Niektóre wapienie zawierają węgiel, który może prowadzić do wyższej emisji CO z procesu wypalania wapna.

Typowe emisje CO z różnych typów pieców wapienniczych przedstawiono w tabeli 2.11.

Typ pieca	g CO/Nm ³ ¹	kg CO/tonę wapna ²
Wapno palone, lekko i mocno palony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	12 – 37	42 – 130
Piece szybowe dwuskośne	< 1,4	< 5
Piece szybowe wielokomorowe	< 1,4	< 5
Piece szybowe pierścieniowe	< 1,4	< 5
Piece szybowe współprądowo-regeneracyjne	< 1,4	< 5
Inne piece szybowe	< 14	< 50
Piece obrotowe, słabo palone	1,2 – 12	5 – 50
Piece obrotowe, mocno palone	1,2 – 12	5 – 50
Piec z rusztem wędrownym	< 1,3	< 4
Przepalony dolomit		
Piece szybowe z mieszanym wsadem	37 – 63	70 – 120
Piece obrotowe	0,6 - 6	5 - 50

- 1) Koncentracja emisji podana jako średnia roczna, wartości orientacyjne oparte o różne techniki pomiarowe. Zawartość O₂ normalnie 10%.
- 2) W oparciu o typową objętość gazów odlotowych mokrych wynoszących 3500 Nm³/tonę wapna w piecach szybowych i z rusztem wędrownym, 4000 Nm³/tonę wapna w piecach obrotowych kalcynujących kamień wapienny i dolomit o wysokiej zawartości wapnia, 1900 Nm³/tonę wapna w piecach szybowych z mieszanym wsadem dla przepalonego dolomitu, oraz 8500 Nm³/tonę wapna w piecach obrotowych dla przepalonego dolomitu.

Tabela 2.11: Typowe emisje CO z niektórych typów pieców wapienniczych [EuLA].

2.3.3.5 Inne substancje

Lotne związki organiczne

Emisja lotnych związków organicznych (VOC) może się pojawić w krótkim okresie podczas rozruchu lub w przypadku zakłóceń. Takie zdarzenia mogą wystąpić z różną częstotliwością: między 1-2 razy w roku w piecach obrotowych a jednym razem na 1 do 10 lat w piecach szybowych. W rzadkich przypadkach, gdy wapień zawiera znaczne ilości substancji organicznych, lotne związki organiczne mogą być emitowane w sposób ciągły.

Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF)

Surowce lub paliwa zawierające chlorki mogą potencjalnie wywołać tworzenie się polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDD) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) w procesie cieplnym (spalania) w piecu wapienniczym. Dane opublikowane w dokumencie „Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe” („Wskazanie istotnych przemysłowych źródeł dioksyn i furanów w Europie”) wykazują, że zakłady wapiennicze mają

niewielki udział dla całkowitej emisji PCDD/F w Europie. [Materialien, 1997] Pomiary zebrane przez EuLA z 7 pieców, w tym 4 obrotowych i 3 szybowych, wykazały poziom dioksyn poniżej 0,1 ng ekwiwalentów TCDD/Nm³. Pomiary na 2 piecach szybowych pierścieniowych w Niemczech wykazały emisję znacznie poniżej 0,05 ng TE/m³. [LAI, 1994]

Jednak ze względu na niewystarczającą liczbę przeprowadzonych pomiarów nie można wykluczyć występowania w Europie pojedynczych zakładów, które są uciążliwe na skalę lokalną [Materialien, 1977]. Znaczny poziom dioksyn zanotowano na 2 piecach obrotowych i 1 szybowym w Szwecji. Pomiary przeprowadzone w latach 1989 i 1993 wykazały zmierzone poziomy w zakresie 4,1 do 42 ng/ekwiwalentów TCDD (Nordic)/Nm³. Wszystkie przypadki, kiedy odnotowano wysoki poziom dioksyn wyjaśniono albo składem surowca i/lub paliwa, albo warunkami spalania poniżej optimum, kładąc nacisk na konieczność kontrolowania wsadu i utrzymywania stabilnej pracy pieca. Dwa z tych zakładów używają wapienia z naturalną domieszką smoły, która także powoduje wysokie emisje lotnych związków organicznych. Jeden pomiar wynoszący 12,1 ng/m³ został wykonany na piecu obrotowym po zmianie paliwa z węgla na olej, ale w znacznie krótszym okresie niż zwykle. Pomiar wynoszący 42 ng/m³ wykonano na piecu obrotowym podczas próby przemysłowej stosowania oleju odpadowego jako paliwa. Z powodu wysokiego stężenia dioksyn piec nie uzyskał zezwolenia na stosowanie tego paliwa odpadowego. [Branschrapport, 1994], [Junker]

Metale

Istnieje niewiele danych na temat emisji metali. Wysoka czystość większości wapieni używanych do produkcji wapna i wapna dolomitowego sprawia, że emisja metali jest zazwyczaj niska. Pomiary z różnych typów pieców wapienniczych, zebrane przez EuLA, pokazują poziom kadmu, rtęci i talu znacznie poniżej 0,1 mg/Nm³.

2.3.4 Odpady

Przy wczesnych konstrukcjach pieców szybowych często uzyskuje się dwa rodzaje produktów gorszej jakości: zanieczyszczone drobne cząstki (prawdopodobnie wymieszane z popiołem z paliwa) i frakcje zawierające bryłki niedopalone.

Przy nowoczesnych piecach powstaje bardzo mało wapna pozaklasowego. Jeżeli taki produkt się pojawia, jest to głównie pył wychwycony z gazów odlotowych, zazwyczaj wynoszący 0-5% całości zależnie od charakterystyki wapienia i wapna palonego. Niewielkie ilości częściowo skalcyowanego wapna pojawiają się przy rozruchu zimnego pieca i przy jego zatrzymaniu. Takie zdarzenia mają miejsce z częstotliwością od jednego razu na 6 miesięcy do jednego razu na 10 lat.

Niektóre zakłady hydratyzacyjne poprawiają jakość gaszonego wapna usuwając kawałki wapna bogatego w węglany gorszej jakości. Materiał ten, jeśli tylko jest to możliwe, zostaje włączony do wybranych produktów. W przeciwnym razie jest on składowany na hałdach.

2.3.5 Hałas

Załadunek kawałkowego wapienia do pieca wapienniczego może wiązać się z hałasem o natężeniu, które wymaga tłumienia. Leje załadunkowe itp. mogą być wyłożone od wewnątrz lub z zewnątrz elastycznym materiałem. Także wentylatory wyciągowe gazów odlotowych z pieca i dmuchawy tłoczące w nadciśnieniu, które czasem stosowane są dla dostarczania powietrza spalania, mogą wytwarzać czyste dźwięki

wymagające wyciszenia. Dla zmniejszenia poziomu hałasu do obowiązujących norm stosuje się zewnętrzne tłumiki dźwięków i izolowanie przewodów.

2.3.6 Prawodawstwo

Przegląd aktualnych przepisów prawnych obowiązujących w Unii Europejskiej przedstawiono w załączniku A.

2.3.7 Monitorowanie

Według Europejskiego Stowarzyszenia Wapienniczego EuLA, konieczność ciągłego monitorowania przemysłu wapienniczego nie została uzgodniona i nie jest uzasadniona. Zdaniem EuLA, ze względu na wielkość zakładów wapienniczych, stabilność procesu produkcji i koszty, ciągłe monitorowanie nie jest ani praktyczne, ani konieczne.

Ciągłe monitorowanie mogłoby być właściwe jedynie w przypadku dużych wapienniczych pieców obrotowych. Nie ma wielu dostępnych danych, ale przynajmniej jeden piec obrotowy w Niemczech monitoruje emisję pyłu i NO_x w sposób ciągły.

2.4 Techniki brane pod uwagę przy doborze najlepszych dostępnych technik BAT

Główne czynniki wpływające na wybór rodzaju pieca to charakterystyka dostępnego kamienia wapiennego, wymogi odnośnie jakości wapna, cena dostępnego paliwa i wydajność pieca. Większość nowoczesnych pieców produkuje wapno reaktywne. Gdy jest zapotrzebowanie na wapno niskoreaktywne, często stosuje się mieszany wsad.

W przypadku większości nowych instalacji preferowane są piece współprądowo-regeneracyjne, piece szybkie pierścieniowe i inne piece szybkie. Pieców obrotowych używa się do kalcynacji mniejszych ziaren kamienia wapiennego. Niektóre typy pieców mają specyficzne cechy, np. piec z rusztem wędrownym jest szczególnie przydatny do wytwarzania małych partii różnych rodzajów wapna palonego.

Tabela 2.12 zawiera przegląd technik, które ograniczają emisje powstające w procesie produkcji wapna. Wymienione techniki opisano bardziej szczegółowo poniżej. Tam, gdzie to możliwe/właściwe, podano krótki opis, ogólny poziom emisji (lub możliwości jego obniżenia), możliwości zastosowania i informacje dotyczące kosztów. Oprócz technik obniżania emisji rozdział ten dodatkowo omawia zużycie wapienia i energii.

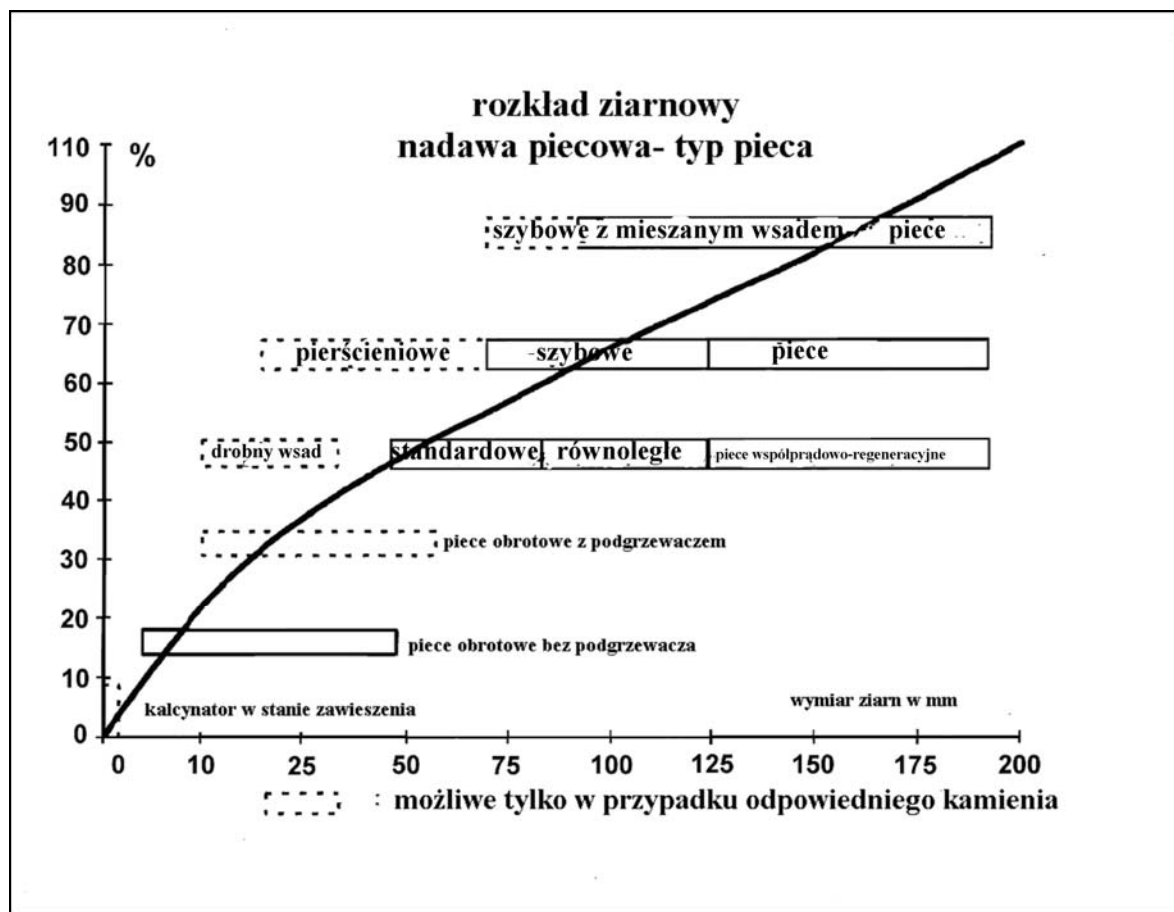
	Technika	NO _x	SO ₂	Pył	CO
Piece szybkie	Sterowanie procesem				X
	Cyklony			X	
	Filtry tkaninowe			X	
	Elektrofiltry			X	
	Płuczki mokre			X	
	Obniżanie emisji niezorganizowanej			X	
Piece obrotowe	Sterowanie procesem	X	X	X	X
	Wybór paliwa	X	X	X	
	Cyklony			X	
	Filtry tkaninowe			X	
	Elektrofiltry			X	
	Płuczki mokre			X	
	Obniżanie emisji niezorganizowanej			X	
	Przemiałownie	Filtry tkaninowe			X
Zakłady hydratywacji	Filtry tkaninowe			X	
	Płuczki mokre			X	

Tabela 2.12: Przegląd technik obniżania emisji stosowanych w przemyśle wapienniczym

2.4.1 Zużycie wapienia

Maksymalizacja pola wydobycia z kamieniołomów oraz udziału sprzedanego wapna palonego z kamienia piecowego pozwala na minimalizację zużycia wapienia. Można to osiągnąć przez:

- instalowanie pieców, w których można wypalać wapień o różnym uziarnieniu,
- instalowanie dwóch lub więcej typów pieców, w których można kalcynować wapień o różnym uziarnieniu (patrz rysunek 2.10),
- odpowiednie wydobycie wapienia i właściwy przydział różnych jego rodzajów (jakość, rozmiar ziaren) do dostępnych typów pieców,
- redukcja odpadów produkcyjnych (np. pyłu usuwanego z gazów odlotowych i niehandlowego wapna palonego), i/lub
- pozyskiwanie odbiorców takich odpadów.



Rysunek 2.10: Rozkład ziarnowy – nadawa piecowa – typy pieców
[EuLA]

Utrzymywanie niskiego zużycia wapienia oznacza także zredukowanie ilości odpadów z zakładów hydratyzacji (np. pyłu i, w niektórych przypadkach, odrzuconych frakcji bogatych w CaCO_3) oraz utylizowanie odpadów z hydratorów i młynów.

2.4.2 Zużycie energii

W większości przypadków nowe piece zastępują stare, jednak niektóre istniejące piece zostały zmodernizowane w celu obniżenia zużycia energii cieplnej. Zakres tych modyfikacji waha się od niewielkich – np. instalacji wymienników ciepła w celu odzysku ciepła nadmiarowego z gazów piecowych lub by umożliwić stosowanie szerszego asortymentu paliw – do znacznych zmian w układzie piecowym. Kiedy piece szybowe przestały być opłacalne, w niektórych przypadkach możliwa okazała się ich przebudowa na nowoczesne konstrukcje, np. przez zmianę prostego pieca szybowego na piec pierścieniowy lub utworzenie pieca współprądowo-regeneracyjnego przez połączenie pary pieców szybowych. Przebudowa wydłuża żywotność droższych elementów instalacji, np. konstrukcji nośnej pieca, systemu dozowania kamienia i wydziału transportu/składowania wapna. W wyjątkowych przypadkach może się opłacać skrócenie długiego pieca obrotowego i wstawienie podgrzewacza, co obniża zużycie paliwa.

Odzyskane ciepło z gazów odlotowych, będących produktem reakcji egzotermicznej w procesie hydratyzacji wapna jest używane do podgrzania wody do hydratyzacji. Oprócz oszczędności energii, wyższa temperatura wody przyspiesza proces reakcji.

Zużycie energii elektrycznej można minimalizować przez stosowanie energooszczędnych urządzeń, na przykład wysokociśnieniowych pras rolowych.

Niektóre opisane poniżej techniki zmniejszania zanieczyszczeń, np. optymalizacja kontroli procesu, mają też pozytywny wpływ na oszczędność energii.

2.4.3 Optymalizacja kontroli procesu

Utrzymywanie parametrów kontrolnych pieca blisko ich optymalnych wartości obniża wszystkie parametry zużycia/emisji w procesie wypalania wapna. Wynika to, między innymi, ze zmniejszenia liczby postojów i zakłóceń pracy pieca.

Aby zapewnić, że przyjęto właściwe praktyki eksploatacji i konserwacji i, że są one przestrzegane przez wszystkich, których dotyczą, można wprowadzić odpowiedni system zarządzania.

2.4.4 Wybór paliwa

Wybór paliwa ma wpływ na emisje piecowe, szczególnie na emisję SO_2 w przypadku pieców obrotowych. Producenci wapna unikają stosowania odpadów jako paliwa, z uwagi na końcowe stosowanie wapna, np. w przemyśle spożywczym i oczyszczalniach ścieków. Jednak w niektórych przypadkach, gdy nie ma specjalnych wymogów dotyczących czystości wapna, możliwe jest stosowanie paliw z odpadów. Wprawdzie ich wykorzystywanie pozwala na zmniejszenie zużycia naturalnych paliw, jednak zawsze należy dokonać należytej kontroli substancji wprowadzanych do procesu.

2.4.5 Techniki obniżania emisji NO_x

Emisje NO_x zależą głównie od jakości produkowanego wapna i konstrukcji pieca. Palniki niskoemisyjne NO_x zainstalowano jedynie w kilku piecach obrotowych. Nie stosuje się innych metod redukcji NO_x .

Bezpośrednie przeniesienie tych niskoemisyjnych palników z pieców cementowych do pieców wapienniczych nie jest proste. W piecach cementowych temperatura płomienia jest wyższa, zatem palniki niskoemisyjne zostały zaprojektowane tak, by zmniejszać wysoką początkową emisję „termicznego NO_x “. W większości pieców wapienniczych poziomy NO_x są niższe i „termiczne NO_x “ ma prawdopodobnie mniejsze znaczenie.

2.4.6 Techniki obniżania emisji SO_2

Emisja SO_2 , zwłaszcza z pieców obrotowych, zależy do zawartości siarki w paliwie, konstrukcji pieca i wymaganej zawartości siarki w produkcie. Dlatego też dobór paliwa o niskiej zawartości siarki może ograniczyć emisję SO_2 , podobnie jak produkcja wapna o wyższym poziomie siarki. Istnieją techniki dodatku absorbentu, jednak obecnie nie są stosowane.

2.4.7 Techniki obniżania emisji pyłu

Piece obrotowe są zwykle zaopatrzone w filtry elektrostatyczne z powodu stosunkowo wysokich temperatur gazów odlotowych. Stosuje się też filtry tkaninowe, zwłaszcza na piecach z podgrzewaczem, gdzie temperatura gazów odlotowych jest niższa.

Piece szybowe zazwyczaj są wyposażone w filtry tkaninowe. Czasem stosuje się płuczki mokre.

Przemiałownie wapna stosują filtry tkaninowe w celu wychwytywania produktu oraz odpylania powietrza transportującego.

Zakłady hydratyacji z gazami odlotowymi nasyconymi parą wodną w temperaturze ok. 90°C zwykle wyposażone są w płuczki mokre, chociaż coraz częściej stosuje się filtry tkaninowe tam, gdzie wapno jest bardzo reaktywne.

Tabela 2.13 prezentuje dostępne dane na temat technik obniżania emisji pyłów w przemyśle wapienniczym.

Techniki	Zastosowanie	Typowa wydajność (ton/rok)	Poziom emisji		Koszt ³	
			mg/m ³ ¹	kg/tonę ²	inwestycyjny	eksploatacyjny
Cyklony	Młyny, piece, inne procesy	-	(~90%)	-	-	-
EF lub filtr tkaninowy	Piec obrotowy	150000	< 50	< 0,2	1,4 – 3,0	1,0 – 2,0
Filtr tkaninowy	Piec współprądowo-regeneracyjny	100000	< 50	< 0,2	0,3 – 1,0	0,5 – 1,0
Filtr tkaninowy	Piec szybowy pierścieniowy	100000	< 50	< 0,2	0,3 – 1,0	0,5 – 1,0
Filtr tkaninowy	Inne piece szybowe	50000	< 50	< 0,2	0,15 – 0,45	0,5 – 1,0
Filtr tkaninowy	Systemy przemiału wapna	150000	< 50	0,75 ⁴	0,08 – 0,45	0,1 – 1,0
Filtr tkaninowy	Hydrator wapna	50000	< 50	< 0,04	0,05 – 0,13	0,1 – 0,3
Płuczka mokra	Hydrator wapna	50000	< 50	< 0,04	0,06 – 0,18	0,1 – 0,5
Obniżanie emisji nieorganizowanej	Wszystkie zakłady	-	-	-	-	-

1. zwykle odnosi się do średniej dziennej, suchego gazu. 273 K, 101,3 kPa i 10% O₂, z wyjątkiem zakładów hydratyacji, dla których warunki są jak podczas emisji,
2. kg/tonę wapna: przy założeniu 4000 Nm³/tonę wapna dla pieców obrotowych, 3500 Nm³/tonę wapna dla pieców szybowych i 800 Nm³/tonę wapna gaszonego dla hydratorów,
3. koszt inwestycji w 10⁶ euro i koszt eksploatacji w euro / tonę wapna,
4. przy 1500 m³/tonę i 50 mg/m³, ilość gazów odlotowych różni się w zależności od instalacji.

Tabela 2.13: Przegląd technik obniżania emisji pyłu z procesu produkcji wapna

[EuLA, 1998], [Ecotechnici, 1986].

Generalnie brak dostępnych informacji na temat możliwych do uzyskania poziomów emisji pyłu. Dane z przemysłu zostały dostarczone przez członków Technicznej Grupy Roboczej (TWG). Zawierają one informacje dotyczące obrotowego pieca wapienniczego z filtrem elektrostatycznym, który w normalnej eksploatacji osiąga poziom poniżej 20 mg/m³. Niektóre doświadczenia z filtrami tkaninowymi dowodzą, że można osiągnąć średni dzienny poziom poniżej 5 mg/m³, lecz czasem wiąże się to z koniecznością wymiany worków 1 do 3 razy rocznie.

Wartości dopuszczalnych emisji pyłu z zakładów wapienniczych w Unii Europejskiej wynoszą od 25 do 250 mg pyłu /m³, patrz załącznik A.

2.4.7.1 Cyklony

Cyklony są stosunkowo tanie i łatwe w obsłudze, jednak cząstki o małych rozmiarach nie są efektywnie wyłapywane. Z powodu tego naturalnego ograniczenia efektywności usuwania drobnych cząstek, cyklony stosuje się głównie do wstępnego oczyszczania gazów odlotowych z młynów, pieców i innych urządzeń. Odciażają one filtry elektrostatyczne i filtry tkaninowe zmniejszając koncentrację pyłu, redukują problemy erozji i ścierania oraz polepszają ogólną efektywność. [Ecotechnici, 1986]

Zwykle cyklony usuwają około 90% pyłów z pieców wapienniczych. [EuLA]

2.4.7.2 Elektrofiltry (EF)

Elektrofiltry opisano w punkcie 1.4.7.1.

Elektrofiltry nadają się do stosowania w temperaturach powyżej punktu rosy aż do 370-400°C (przy miękkiej stali konstrukcyjnej). Piece obrotowe z lub bez wymienników ciepła zwykle wyposażone są w EF, co jest w niektórych przypadkach spowodowane wysoką temperaturą gazów odlotowych, w innych zaś dużą wydajnością produkcji i w konsekwencji dużą ilością gazów odlotowych (koszt EF w stosunku do filtra tkaninowego spada ze wzrostem jego wymiarów).

Elektrofiltry mogą niezawodnie uzyskiwać stężenia pyłu poniżej 50 mg/Nm³. W jednym z pieców obrotowych zanotowano poziom poniżej 20 mg pyłu/m³ podczas rutynowej eksploatacji.

Jeśli stosuje się elektrofiltry, zwłaszcza przy piecach obrotowych, opalanych węglem lub koksem ponafkowym, ważne jest unikanie pików CO. Liczbę pików CO można zredukować instalując nowoczesne systemy kontroli z szybką aparaturą pomiarową i kontrolną umożliwiającą stosowanie wyższych kryteriów wyłączeń niż standardowo stosowane 0,5% CO.

2.4.7.3 Filtry tkaninowe

Filtry tkaninowe opisano w punkcie 1.4.7.2.

Filtry tkaninowe zwykle pracują w temperaturach powyżej punktu rosy aż do 180-200°C w przypadku tkaniny „Nomex” i do 250°C przy włóknach szklanych i „teflonie”. Można ich jednakże używać w temperaturach punktu rosy do oczyszczania gazów emitowanych z zakładów hydratacji. Filtr tkaninowy ustawia się wtedy bezpośrednio ponad hydratorem, przez co minimalizuje się problemy z kondensacją i zawrotem cząstek stałych do procesu. Używane są różne rodzaje materiałów filtracyjnych, włączając włókna odporne na wilgoć.

Dobrze eksploatowane filtry tkaninowe potrafią niezawodnie utrzymywać koncentrację pyłu poniżej 50 mg/Nm³. Niejednokrotnie przy filtrach tkaninowych uzyskiwano średnie dzienne stężenia poniżej 5 mg pyłu/Nm³, jednak czasem filtry wymagały wymiany worków 1-3 razy w roku. Przyczyny tak krótkiej żywotności worków w żadnym z przypadków nie są oczywiste. Prawdopodobne przyczyny to zmiany temperatury gazu spowodowane cyklicznym charakterem

procesu w piecach szybowych, zachowanie się pyłu wapna i zbyt mała powierzchnia filtra. Niewystarczająca powierzchnia filtra powoduje zbyt dużą prędkość filtracji, gdy powietrze chłodzące jest zasysane do filtra. Wyższa prędkość gazów odlotowych obniża efektywność oczyszczania filtra. W rezultacie wymagane jest zwiększenie ciśnienia powietrza oczyszczającego, co skraca żywotność worków. Zalecane prędkości filtracji wynoszą 0,9-1,2 m/min.

W jednym przypadku stwierdzono, że przyczyną krótkiej żywotności jest niewystarczająca wielkość filtra. Problem został rozwiązany przez powiększenie filtra i obecnie uzyskuje się emisje poniżej 5 mg/Nm³ przy dwuletniej gwarancji na worki [Junker].

Stosowano także worki z „Gore-Texu”, jednak i przy nich występują problemy z trwałością. W jednym z zakładów za przyczynę takiego stanu rzeczy uznano okresowo występującą podwyższoną temperaturę gazów. [Junker]

Filtry tkaninowe powinny składać się z wielu sekcji, które można pojedynczo wyłączyć w przypadku uszkodzenia worków. Wielkość filtrów powinna przy tym umożliwiać właściwą pracę, gdy jedna z sekcji zostaje zatrzymana. Każda sekcja powinna być zaopatrzona w układ sygnalizacji uszkodzenia worków wskazujący na konieczność ich wymiany.

Poziom emisji z filtrów tkaninowych w długim okresie zależy od konserwacji filtra i częstości wymiany worków. Poziom emisji może być bardzo niski, lecz wymaga to wysokich nakładów. Przybliżony koszt wymiany worka w filtrze to 50 euro za sztukę, wliczając materiały, koszty wykonania i straty produkcji. Opalany gazem piec Maerza o wydajności 300 ton wymaga około 640 worków filtracyjnych (3,5 m x 0,15 m „Nomex”). Całkowity koszt wymiany wszystkich worków można oszacować na ok. 32000 euro. Kwota ta nie obejmuje kosztów utrzymania filtra innych niż wymiana worków.

2.4.7.4 Płuczki mokre

Istnieje wiele rodzajów mokrych płuczek, jednak najszerzej stosowany w przemyśle wapienniczym jest typ skrubera Venturi. Gazy odlotowe wdmuchiwane są przez dyszę z prędkością od 60 do 120 m/s. Woda wprowadzana jest w przeciwnym kierunku do dyszy i rozbijana przez siły pneumatyczne na drobne kropelki, dzięki czemu miesza się całkowicie z gazami. Przechwycone przez krople wody cząstki pyłu stają się cięższe i łatwo je usunąć w rozdzielającym separatorze (zwykle cyklonowym) dołączonym do skrubera Venturi.

Płuczki mokre wybierane są zwykle wtedy, gdy temperatura gazów jest zbliżona lub niższa od temperatury punktu rosy. Są też czasami używane przy gazach o wyższej temperaturze. W tym przypadku woda chłodzi gazy i zmniejsza ich objętość. Mokre płuczki mogą być także wybierane w przypadku ograniczonej przestrzeni.

2.4.7.5 Obniżanie emisji niezorganizowanej

Właściwe utrzymanie porządku może obniżyć emisję niezorganizowaną pyłu. Techniki stosowane w celu zmniejszenia emisji niezorganizowanej są takie same jak w przemyśle cementowym; zostały one opisane w punkcie 1.4.7.3.

2.4.8 Odpady

W większości przypadków wychwycony pył to zasadniczo węglan wapnia o różnej zawartości tlenku wapnia, popiołu z paliwa i gliny. Techniki usuwania zebranych pyłów są różne: od ich

wprowadzania do produktów komercyjnych (np. do wapna budowlanego, wapna do stabilizacji gleby, wapna gaszonego i produktów granulowanych) do składowania na wysypiskach.

Tam gdzie stosuje się płuczki mokre, zebraną zawiesinę poddaje się osadzeniu. Roztwór wodny jest generalnie zawracany, zaś wilgotne odpady stałe najczęściej wywozi się na wysypiska.

2.5 Najlepsze dostępne techniki BAT dla przemysłu wapienniczego

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz odpowiadające im poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; w produkcji wapna są to zużycie energii i emisje do atmosfery. Emisje do atmosfery z zakładów wapienniczych zawierają tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2), tlenek węgla (CO) i pyły;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane, takich jak koszty, oddziaływanie na środowisko, głównie cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik bat oraz odpowiadających im poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem IV do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla danego sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści będących nieodłączną częścią definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia odpowiadające BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów odpowiadających BAT” od określenia „osiągalny poziom” stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie w przypadku, w którym poziom jest opisany jako „osiągalny” przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów.

Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia, ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT” dla danej instalacji. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy odpowiadające BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów odpowiadających BAT bądź osiągać lepsze wyniki.

Dokumenty referencyjne BREF wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczanie informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

Poziomy emisji przedstawione poniżej wyrażone są jako średnia dzienna przy warunkach odniesienia 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu i dla suchego gazu, z wyjątkiem zakładów hydratyzacji, dla których warunki są takie jak w trakcie emisji.

Podstawowe działania technologiczne

Najlepsze dostępne techniki w produkcji wapna obejmują następujące podstawowe działania technologiczne:

- Równomierną i stabilną pracę pieca, działającego w pobliżu ustalonych parametrów procesu, która jest korzystna zarówno dla poziomu emisji, jak i zużycia energii. Można to osiągnąć stosując:
 - optymalizację kontroli procesu
- Minimalizację zużycia energii cieplnej poprzez:
 - odzysk ciepła z gazów odlotowych
- Minimalizację zużycia energii elektrycznej poprzez:
 - Stosowanie młynów i innych urządzeń zasilanych elektrycznie o wysokiej sprawności energetycznej
- Minimalizację zużycia wapienia przez:
 - Dobór pieca wykorzystującego optymalnie wydobywany kamień wapienny
 - Właściwe wydobycie i dobre wykorzystanie kamienia (jakość, rozmiar ziarna)
- Staranny dobór i kontrolę substancji podawanych do pieca mogących zredukować/ zapobiegać emisjom:
 - Należy wybierać paliwo z niską zawartością siarki (w szczególności dla pieców obrotowych), azotu i chloru.

Pył

Najlepsze dostępne techniki redukcji emisji pyłu są połączeniem opisanych powyżej podstawowych działań technologicznych oraz:

- Minimalizacji lub zapobiegania emisji niezorganizowanej jak opisano w punkcie 1.4.7.3.
- Skutecznego zwrotu cząstek stałych ze źródeł punktowych poprzez zastosowanie:
 - Filtrów tkaninowych o budowie modułowej i wyposażonych w sygnalizację uszkodzenia worków
 - Elektrofiltrów
 - Płuczek mokrych.

Poziom emisji odpowiadający BAT wynosi 50 mg/m^3 . Ten poziom emisji można osiągnąć stosując filtry tkaninowe i/lub elektrofiltry i/lub płuczki mokre w różnych typach instalacji w przemyśle wapienniczym.

Odpady

Odzysk pyłu, pozajakościowego wapna palonego i hydratyzowanego w wybranych produktach komercyjnych uważany jest za najlepszą dostępną technikę BAT.

2.6 Nowo powstające techniki w przemyśle wapienniczym

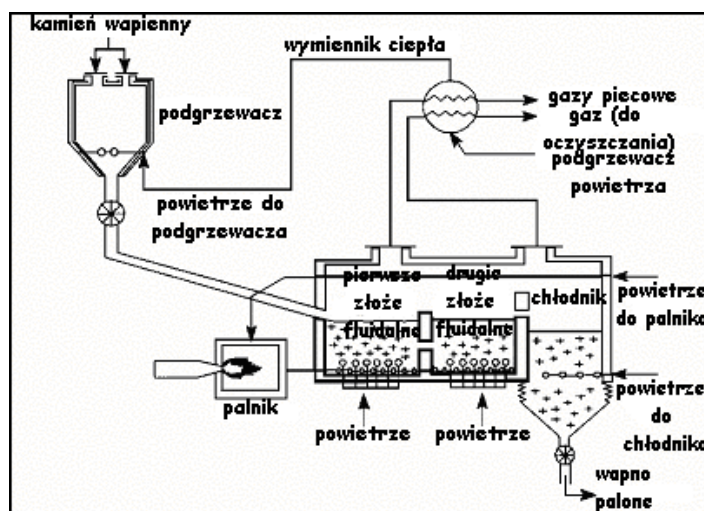
2.6.1 Kalcynacja w złożu fluidalnym

Kalcynacja drobnego, zmielonego wapienia w złożu fluidalnym jest praktykowana na niewielką skalę już od wielu lat. Technika ta ma kilka potencjalnych zalet, w tym:

- wykorzystanie ponadgabarytowych kawałków wapienia,
- niska emisja NO_x oraz
- niska emisja SO_2 przy stosowaniu zasiarczonych paliw.

Jednakże technika ta nie cechuje się szczególnie niskim zużyciem ciepła. Drobnio zmielony produkt nie jest odpowiedni dla wielu zastosowań, a poziom pozostałości węgla wapna jest stosunkowo wysoki. Początkowe problemy z wprowadzeniem tej techniki dla pieców o wydajności przekraczającej 150 ton/dobę wydają się być rozwiązane.

Rysunek 2.11 przedstawia schemat pieca ze złożem fluidalnym. Drobnny wapień jest dozowany do zbiornika podgrzewacza z wykorzystaniem powietrza podgrzanego w wymienniku ciepła przez odlotowe gazy piecowe. Następnie podgrzany wapień przechodzi do pierwszego zbiornika ze złożem fluidalnym, gdzie temperatura wzrasta i rozpoczyna się proces kalcynacji. Kiedy wapno jest już skalcynowane, lżejsze wapno palone przepływa ponad przegrodą do następnego zbiornika ze złożem fluidalnym, gdzie kalcynacja zostaje zakończona. Wapno palone przechodzi wtedy do chłodnika, gdzie jest chłodzone powietrzem z otoczenia.



Rysunek 2.11: Piec ze złożem fluidalnym

[UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996]

Chociaż technologia ze złożem fluidalnym może zaoferować niższy poziom emisji zanieczyszczeń niż inne technologie pieców wapienniczych, nie jest to do końca udowodnione i technologia ta może wytwarzać tylko drobne wapno o wysokiej reaktywności.

2.6.2 Prekalcynator/podgrzewacz w stanie zawieszenia

W przemyśle cementowym została rozwinięta technika polegająca na wprowadzaniu do pieca drobnio zmielonego kamienia wapiennego poprzez podgrzewacz w stanie zawieszenia do prekalcynatora. Nadaje się ona jednak tylko dla ograniczonego rodzaju wapienia i została zastosowana w niewielu instalacjach. Ostatnio zainstalowano w Australii dwa piece wykorzystujące

tą technikę. W jednym z nich produkt z prekalcyntora przechodzi przez krótki piec obrotowy. Część obrotowa jest tak zaprojektowana, by można było kontrolować procent CaCO_3 i reaktywność wapna zależnie od wymogów klienta.

Technika ta jest szczególnie odpowiednia dla „piaskowego” wapienia, ponieważ prekalcyntor może przyjmować dozowany materiał o wymiarach 0-2 mm. Uważa się, że wysokie nakłady inwestycyjne prawdopodobnie ograniczą jej zastosowanie do względnie wysokich wydajności (np. około 500 ton dziennie).

2.6.3 Dodatek absorbentu dla redukcji emisji SO_2

Dodawanie absorbentów dla zredukowania emisji SO_2 dobrze funkcjonuje w innych przemysłach, nie zastosowano go jednakże w obrotowych piecach wapienniczych. Następujące techniki mogą zasługiwać na dalsze badania:

- Użycie drobnego wapienia: w piecach obrotowych z bezpośrednim dozowaniem dolomitu zaobserwowano znaczny spadek emisji SO_2 , gdy wsad składał się z dużej ilości drobnoziarnistego wapienia lub, gdy miał skłonność do pęknięcia podczas podgrzewania. Drobno zmielony, skalcyntowany wapień jest unoszony z gazami ze spiekania i usuwa SO_2 po drodze do odpylacza i w nim.
- Wprowadzanie wapienia do powietrza spalania: opatentowana technika (EP 0 734 755 A1) opisuje redukcję emisji SO_2 z pieców obrotowych przez wprowadzanie drobnego wapna palonego lub gaszonego do powietrza spalania wchodzącego do głowicy pieca.
- Wprowadzenie absorbentu do gazów odlotowych: uznana technika redukcji SO_2 w emisjach gazowych polega na:
 - a) wprowadzeniu absorbentu (np. wapna hydratyzowanego lub kwaśnego węglanu sodu) do strumienia gazów, oraz
 - b) zapewnieniu odpowiedniego czasu przebywania gazu między punktem wprowadzenia a urządzeniem odpylającym (zalecany filtr tkaninowy), aby uzyskać skuteczną absorpcję.

Wydaje się wykonalne przystosowanie tej techniki do wapienniczych pieców obrotowych.

2.6.4 Zarządzanie pikami CO

Technika zarządzania pikami CO rozwinięta dla pieców cementowych, wyposażonych w elektrofiltry (EP), może być też w pewnych warunkach stosowana w wapienniczych piecach obrotowych wyposażonych w EP. Jednakże dzięki stosunkowo dużym wymiarom wapienia i brakowi recyrkulacji pyłu wielkość emisji pyłów (kg/tonę produktu), występująca po wyłączeniu EP, jest o wiele niższa w piecach wapienniczych, niż w cementowych.

2.6.5 Filtry ceramiczne

Filtry ceramiczne nie są obecnie stosowane w piecach wapienniczych. Mogą jednak efektywnie usuwać pył z gazów przy bardzo wysokich temperaturach. W przypadku pewnych rodzajów pieców, takich jak piece obrotowe, wytwarzających przepalony dolomit, możliwe i opłacalne może być odpylanie gazów o wysokiej temperaturze z instalacją odzysku ciepła.

2.7 Wnioski i zalecenia

Wszyscy specjaliści nominowani do Technicznej Grupy Roboczej przez Państwa Członkowskie, Norwegię, Europejskie Biuro Środowiska i przemysł europejski (EuLA – Europejskie Stowarzyszenie Wapna), wzięli udział w niniejszej wymianie informacji.

Brak łatwo dostępnych źródeł informacji na temat przemysłu wapienniczego i, co za tym idzie, brak też samych informacji na ten temat. EuLA okazało się pomocne w ich zbieraniu i dostarczaniu, jednak, ponieważ nie jest dużą instytucją, nie posiadało dostępu do wielu danych w momencie, gdy rozpoczęła się wymiana informacji.

Brak zbyt wielu dostępnych informacji ekonomicznych.

Zanim ten dokument zostanie uaktualniony, zalecane byłoby przeprowadzenie przeglądu bieżących technik obniżania emisji i zużycia, a także monitoringu w przemyśle wapienniczym.

Bibliografia

[Aspelund]

S. Aspelund, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
South west Finland Regional Environment Centre [Regionalne Centrum Środowiskowe dla Południowo-Zachodniej Finlandii]
P.O. Box 47, SF-20801 Turku, Finlandia

[Austrian BAT-proposal, 1996 – austriacki projekt BAT, 1996]

Bundesministerium für wirtschaftliche Angelegenheiten, Republik Österreich,
Dipl.-Ing. R. Göller, Abteilung III/6
Zementherstellung, lipiec 1996
Projekt/informacja do Dokumentu Referencyjnego BAT IPPC dla przemysłu cementowego

[Austrian report, 1997 – raport austriacki, 1997]

Federal Environment Agency [Federalna Agencja Środowiska], Austria
Podstawowe kryteria dla Najlepszych Dostępnych Technik BAT: cement, UBA-IB-560 (wrzesień 1997)

[Austrian report, 1998 – raport austriacki, 1998]

Federal Environment Agency [Federalna Agencja Środowiska], Austria
Beste Verfügbare Technik bei Anlagen zur Zementherstellung, M-105 (1998)

[Austrian study, 1997 – badanie austriackie, 1997]

A. Hackl (Weitra/Wien), G. Mausnitz (TU-Wien)
Emissionen aus Anlagen der Österreichischen Zementindustrie II,
Jahresreihe 1994-1996 (Juli 1997)

[Bournis]

N. Bournis, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Prefecture of Thessaloniki, Department for the Environmental Protection [Prefektura Tessaloniki, Departament Ochrony Środowiska]
Vas. Olgas Street 227, GR-54655 Thessaloniki, Grecja

[Branschrapport, 1994]

Swedish Environmental Protection Agency [Szwedzka Agencja Ochrony Środowiska],
Branschexpert Per Junker
Kalkbruk – Branschrapport för år 1994 (wrzesień 1995)
(Overview/annual report of the Swedish lime industry for the year 1994)

[Cembureau]

Cembureau - The European Cement Association [Europejskie Stowarzyszenie Cementu]
Rue d'Arlon 55, B-1040 Bruksela, Belgia
Tel: +32 2 234 10 11, Fax: +32 2 230 47 20, e-mail: cembureau@infoboard.be

[Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997]

Cembureau - The European Cement Association [Europejskie Stowarzyszenie Cementu]
“Best Available Techniques” for the Cement Industry, November 1997
Wkład European Cement Industry [Europejskiego Przemysłu Cementowego] w wymianę informacji oraz przygotowanie dokumentu referencyjnego BAT IPPC dla przemysłu cementowego

[Cementa AB, 1994]

Cementa AB, Slitefabriken

Underlag för omprövning av utsläppsvillkor – “Information for reconsideration and updating of permit conditions” – (1994)

[Cementa AB]

Informacje uzyskane podczas wizyty w zakładzie Cementa AB, Slitefabriken, Sweden, 17 listopada 1997 oraz informacje przekazane przy innych okazjach

[Coulburn]

D. Coulburn, Environment Agency [Agencja Środowiska]

P.O.Box 519, South Preston, PR5 8GD, Zjednoczone Królestwo WB i IP

Tel: +44 1772 339882; Fax: +44 1772 311936

[Dutch report, 1997 – raport holenderski, 1997]

Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment [Ministerstwa Gospodarki Mieszkaniowej, Planowania Przestrzennego i Środowiska], Holandia

Dutch Notes on BAT for the Production of Cement Clinker (1997)

[EC Mineral Yearbook, 1995]

Komisja Europejska, DG III

Cement, European Mineral Yearbook, Rozdział 22, 129-133 (1995)

Lime, European Mineral Yearbook, Rozdział 24, 140-146 (1995)

[EC Mineral Yearbook, 1997]

Komisja Europejska, DG III

Projekt rozdziału dot. Wapna, European Mineral Yearbook, (1997)

[Ecotechnici, 1986]

Ecotechnici, Athens, Greece, commissioned by EC DG XI

Projekt raportu, Control of emissions from lime manufacturing plants, Kontrakt nr 85-B6642-11-011-11-N

[EuLA]

EuLA - The European Lime Association [Europejskie Stowarzyszenie Wapna]

c/o Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.

Annastrasse 67-71, D-50968 Köln

Tel: +49 221 93 46 74-0, Fax: +49 221 93 46 74-10+14

[Gomes]

P. C. Gomes, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)

Portuguese Ministry of Economy [Portugalskie Ministerstwo Gospodarki]

Av. Conselheiro Fernando de Sousa 11, P-1092 Lizbona, Portugalia

[Göller]

R. Göller, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)

Austrian Ministry of Economic Affairs [Austriackie Ministerstwo Spraw Gospodarczych], Div. III/6

Stubenring 1, A-1011 Wiedeń, Austria

[Haug]

N. Haug, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Umweltbundesamt (UBA)
Seeckstrasse 6-10, Postfach 330022, D-14191 Berlin, Niemcy

[Int.Cem.Rev, Jan/96]

W. Rother, Krupp Polysius AG, Niemcy

Exhaust gas emissions. Available control technology for gaseous emissions in cement plants
International Cement Review, str. 39-43, styczeń 1996

[Int.Cem.Rev, Oct/97]

British Cement Association [Brytyjskie Stowarzyszenie Cementu]

Prevention and abatement of NO_x emissions

International Cement Review, str. 51-59, październik 1997

[Japan Cement Association, 1996 – Japońskie Stowarzyszenie Cementu, 1996]

Japan Cement Association [Japońskie Stowarzyszenie Cementu]

Hattori Bldg N° 1-10-3, Kyobashi, Chuo-Ku, Tokio 104, Japonia

Tel: +81 3 35 61 10 30, Fax: +81 3 35 67 85 70

[de Jonge]

L. de Jonge, Head of Department of Industry [Kierownik Departamentu Przemysłu], Directorate for
Air and Energy [Dyrekcja ds. Powietrza i Energii]

Directorate General for Environmental Protection [Dyrekcja Generalna ds. Ochrony Środowiska]

P.O. Box 30945, 2500 GX Haga, Holandia

[Junker]

P. Junker, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)

Swedish Environmental Protection Agency [Szwedzka Agencja Ochrony Środowiska]

Länsstyrelsen Gotland, S-62185 Visby, Szwecja

[Jørgensen]

P. Jørgensen, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)

Nordjyllands Amt, Amtsgaarden

Niels Bohrs Vej 30, DK-9220 Aalborg Øst, Dania

[Karlsruhe I, 1996]

French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe [Francusko-
Niemiecki Instytut Badań Nad Środowiskiem, Uniwersytet w Karlsruhe], zlecone przez UBA
Niemcy

Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany – tom I, Sulphur oxide
and Nitrogen oxide emission control (sierpień 1996)

[Karlsruhe II, 1996]

French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe [Francusko-
Niemiecki Instytut Badań Nad Środowiskiem, Uniwersytet w Karlsruhe], zlecone przez UBA
Niemcy

Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany – tom II, Heavy Metal
Emission Control (sierpień 1996),

(Raport badawczy UBA 104 02 360 (styczeń 1997))

[LAI, 1994]

Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für Immissionsschutz, Niemcy
LAI-Schriftenreihe Band 9, Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen (wrzesień 1994)

[Lohse]
J. Lohse, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG) (EEB)
Ökopol
Nernstweg 32-34, D-22765 Hamburg, Niemcy

[Marchal]
F. Marchal, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Ministère de l'environnement
Place du Béguinage 16, B-7000 Mons, Belgia

[Materialien, 1997]
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, zlecone przez EC DG XI
LUA-Materialien No. 43, Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe, The European Dioxin Inventory, (1997)

[Schneider]
M. Schneider, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Forschungsinstitut der Zementindustrie
Tannenstrasse 2, D-40476 Düsseldorf, Niemcy

[Schneider, 1996]
Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, Niemcy
M. Schneider, K. Kuhlmann, F. Söllenhömer
PCDD/F-Emissions from German Cement Clinker Kilns
Organohalogen Compounds, tom 27, (1996)

[Slavin]
C. Slavin, Członek Technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Buxton Lime Industries Ltd., Tunstead Quarry
Wormhill near Buxton, UK-Derbyshire SK17 8TG, Zjednoczone Królestwo WB i IP

[Symeonidis]
K. Symeonidis, Członek technicznej Grupy Roboczej (TWG)
Greek Cement Industries Association [Greckie Stowarzyszenie Przemysłu Cementowego]
Halkidos 22, GR-11143 Ateny, Grecja

[TO, 1997]
J.A.H. Oates, projekt
Lime and Limestone – Chemistry and Technology, Production and Uses
Wiley-VCH, ISBN 3-527-29527-5 (1998)

[UK IPC Note, 1996 – nota IPC, Zjednoczone Królestwo WB i IP, 1996]
Environment Agency [Agencja Środowiska], HMSO, Zjednoczone Królestwo WB i IP
Cement Manufacture, Lime Manufacture and Associated Processes
Nota przewodnia IPC S2 3.01 (1996)

[UK Report, 1996 – raport Zjednoczonego Królestwa WB i IP, 1996]
Environment Agency [Agencja Środowiska], Zjednoczone Królestwo WB i IP
Technical and Economic Review of Cement and Lime Processes (1996)
Nr kontraktu: HMIP/CPR2/41/197

[Ullmann's, 1986]
VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
Cement and Concrete
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V wydanie, tom A 5, 489-537 (1986)

[Ullmann's, 1990]
VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
Lime and Limestone
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V wydanie, tom A 15, 317-345 (1990)

[World Cement, March 1992]
D. Kupper, L. Brentrup – Krupp Polysius, Niemcy
SNCR technology for NO_x reduction in the cement industry
World Cement, str. 4-8, marzec 1992

[ZKG, 10/1996]
W. Billhardt, K. Kuhlmann, W. Ruhland, M. Schneider, H. Xeller
Current state of NO_x abatement in the cement industry
ZKG International, tom 49, nr 10, str. 545-560, (1996)

[Ökopol report, 1998 – raport Ökopol, 1998]
J. Wulf-Schnabel, J. Lohse – Ökopol, Nernstweg 32-34, D-22765 Hamburg, Niemcy
Economic evaluation of NO_x abatement techniques in the European Cement Industry
Raport stworzony dla DG XI, nr kontraktu B4-3040/98/000232/MAR/E1

SŁOWNIK

atm	atmosfera normalna (1 atm = 101325 N/m ²)
Ag	srebro
Al	aluminium
Al ₂ O ₃	tlenek glinu
As	arsen
bar	(1,013 bar = 1 atm)
Ba	bar
Be	beryl
cSt	centystokes
°C	stopień Celsjusza
Ca	wapń
CaCO ₃	węglan wapnia
CaO	tlenek wapnia
Ca(OH) ₂	wodorotlenek wapnia
Cd	kadm
Co	kobalt
Cr	chrom
Cu	miedź
CH ₄	metan
CN	cyjanek
CO	tlenek węgla
CO ₂	dwutlenek węgla
dolomit	typ kamienia wapiennego z frakcją węglanową zdominowaną przez minerał dolomitu, węglan wapniowo-magnezowy [CaMg(CO ₃)].
EP	odpylacz elektrostatyczny
F	fluor
Fe	żelazo
Fe ₂ O ₃	tlenek żelaza
Hg	rteć
HCl	chlorowodór
HF	fluorowodór
H ₂ O	woda
H ₂ S	siarkowodór
kcal	kilokaloria (1 kcal = 4,19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilodżul (1 kJ = 0,24 kcal)
kWh	kilowatogodzina (1 kWh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
K	1) potas; 2) Kelvin (0 °C = 273,15 K)
m	metr
m/min	metr/min
m ²	metr kwadratowy
m ³	metr sześcienny
µm	mikrometr (1 µm = 10 ⁻⁶ m)
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ grama)
mm	milimetr (1 mm = 10 ⁻³ m)
mmSW	milimetr słupa wody
MgCO ₃	węglan magnezu
MgO	tlenek magnezu
Mn	mangan

Mt	megatona (1 Mt = 10 ⁶ ton)
MJ	megadžul (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ džuli)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ grama)
np.	na przykład
N ₂	azot
Na	sód
Ni	nikiel
Nm ³	normalny metr sześcienny (101,3 kPa, 273 K)
NH ₃	amoniak
NH ₄	kation amonowy
Ω cm	omocentymetr, jednostka oporności właściwej
NO	tlenek azotu
NO ₂	dwutlenek azotu
NO _x	tlenki azotu
O ₂	tlen
Pb	ołów
Pd	pallad
Pucolana	Pucolany są materiałami, które choć same nie są wiążącymi, zawierają krzemionkę (i tlenek glinu) w formie reaktywnej zdolnej do wiązania z wapnem w obecności wody dla tworzenia związków o własnościach wiążących. Naturalna pucolana składa się głównie z drobnej, czekoladowo-czerwonej ziemi wulkanicznej. Sztuczna pucolana została uzyskana przez połączenie popiołów lotnych z chłodzonym wodą żużlem kotłowym.
Pucolanowy cement	Cementy pucolanowe są mieszaniną cementu portlandzkiego i materiałów pucolanowych, które mogą być naturalne bądź sztuczne. Naturalne pucolany są głównie pochodzenia wulkanicznego, ale zawierają trochę ziem okrzemkowych. Sztuczne materiały zawierają popioły lotne, palone gliny i łupki.
Pt	platyna
PCDDs	polichlorowane dibenzodiodksyny
PCDFs	polichlorowane dibenzofurany
Rh	rodan
Sb	antymon
Se	selen
SiO ₂	dwutlenek krzemu
Sn	cyna
SCR	selektywna redukcja katalityczna
SNCR	selektywna redukcja niekatalityczna
SO ₂	dwutlenek siarki
SO ₃	trójtlenek siarki
SO _x	tlenki siarki
t	tona (metryczna)
tj.	to jest
Te	tellur
Ti	tytan
Tl	tal
t/r	ton na rok
TCDD	tetrachlorodibenzodiodksyna
TE	ekwivalent toksyczności (diodksyny i furany)
TEQ	międzynarodowy ekwivalent toksyczności (diodksyny i furany)
TOC	całkowity węgiel organiczny
V	wanad

VOC	lotne związki organiczne
wapień krzemionkowy	wapień zawierający dwutlenek krzemu (SiO_2)
Zn	cynk
% v/v	procent objętościowy

ZALĄCZNIK A: ISTNIEJĄCE PRZEPISY KRAJOWE I MIĘDZYNARODOWE

Krajowe graniczne wielkości emisji dla produkcji CEMENTU w Unii Europejskiej
Poniższe tabele przedstawiają krajowe graniczne wielkości emisji. Wprowadzone wartości są różne dla poszczególnych krajów (różne czasy uśredniania, warunki odniesienia, techniki pomiarowe, kryteria spełnienia wymogów, itd.).

Pył mg/Nm ³	Dane oparte o	nowy / zmodyfikowany lub istniejący zakład	komin pieca	chłodzenie klinkieru	przemiał cementu	inne źródła punktowe
Austria	Na (a)	nowy / zmodyf. istniejący	50 50	50 50	50 50	50 50
Belgia	P	nowy / zmodyf. istniejący	50 50 - 150	50 50 - 400	50 50 - 150	50 - 300
Dania	P	istniejący	50 (b)	50 (b)	50 (b)	50 (b)
Finlandia	P	nowy / zmodyf. istniejący	50 50 (c)	50 50	30 - 50 30 - 50	30 - 50 30 - 50
Francja	Na	nowy / zmodyf. istniejący	50 50 (d)	100 100 (d)	50 50 (e)	30 30
Niemcy	Na	nowy / zmodyf. istniejący	50 50	50 50	50 50	50 50
Grecja	Na/R	nowy / zmodyf. istniejący	100 150	100 150	100 150	
Irlandia						
Włochy	Na/P	istniejący	50	50	50	50
Luksemburg	P	istniejący	30 (f)			
Holandia	P	istniejący	15 (f)	10 (f)	10 (f)	10 (f)
Portugalia	Na	nowy / zmodyf. istniejący	50 100	100 100	75 75	50 50
Hiszpania	Na	nowy / zmodyf. istniejący	400/250 (g) 100 (h)	170/100 (g) 100 (h) 170/100 (g) 100 (h)	300/250 (g) 75 (h) 300/250 (g) 75 (h)	300/250 (g) 50 (h) 300/250 (g) 50 (h)
Szwecja	P	Istniejący	50 (i)	50	50	20
Zjednoczone Królestwo	Na(j)	nowy / zmodyf. istniejący	40 (k) (l)	50 (k) (l)	40 (k) (l)	50 (k) (l)

Na=prawo krajowe; R=prawo regionalne; P=typowe zezwolenie

- Średnie dzienne i warunki odniesienia 273K, 101,3 kPa, suchy gaz i 10% O₂.
- Graniczne wielkości w fazie ustaleń. Warunki odniesienia 273K, 101,3 kPa, suchy gaz i 10% O₂.
- Istniejące zakłady muszą uzyskać 50 mg/Nm³ do 1 stycznia 2001. Średnie miesięczne i warunki odniesienia to 10% O₂ i suchy gaz.
- Istniejące zakłady z emisją <150 mg/Nm³ muszą spełnić Graniczne wielkości dla nowych zakładów do 2001.
- Istniejące zakłady muszą spełnić Graniczne wielkości dla nowych zakładów do 2001.
- Wartości średnich dziennych.
- Bieżące graniczne wielkości.
- Graniczne wielkości w fazie ustaleń.
- Wartości średnich dziennych. Limit 90 mg/Nm³, wliczając rozruch i zatrzymanie oraz piki CO - dotyczy średnich miesięcznych.
- Wytyczne IPC S2 3.01.
- „Zalecane emisje”.
- Zalecane emisje są w konkretnych przypadkach nie do zastosowania dla istniejących zakładów, lecz są czynnikiem brany pod uwagę przy określaniu właściwych granicznych wielkości.

[W oparciu o [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] i informacje dostarczone przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej (TWG)]

SO ₂ , NO _x mg/Nm ³ PCDD/Fs	Dane oparte o	nowy / zmodyfikowan y lub istniejący zakład	SO ₂ Normalna sytuacja	SO ₂ surowce bogate w siarkę	NO _x	PCDD/Fs Ng TEQ/Nm ³
Austria	Na (a)	nowy / zmodyf. istniejący	200 200	400 400	500 1000	
Belgia	P	nowy / zmodyf. istniejący	1000 1000		1800 1800	
Dania	P (a)	istniejący	5/250/450 (b)	Bez limitu	1200/2500/850 (c)	Bez limitu
Finlandia	P (d)	istniejący	150 - 400		1200 – 1800	
Francja	Na	nowy / zmodyf. istniejący	500 500 (e)	1200/1800 (f) 1200/1800 (e, f)	1200/1500/1800 (g) 1200/1500/1800 (g)	
Niemcy	Na	nowy / zmodyf. istniejący	400 400	400 400	500 800	
Grecja						
Irlandia						
Włochy	Na/P	nowy / zmodyf. istniejący	600		1800	10000 (h) 10000 (h)
Luksemburg	P	istniejący	100 (i)		800 (j)	0,1 (k)
Holandia	P	istniejący	(l)		1300 (j)	0,1
Portugalia	Na	nowy / zmodyf. istniejący	400		1300	0,1 0,1
Hiszpania	Na	nowy / zmodyf. istniejący	2400/6000 (m.) 600 (n) 2400/6000 (m.) 600 (n)	2400/6000 (m.) 1800 (n) 2400/6000 (m.) 1800 (n)	1300 – 1800 (n)	
Szwecja	P	istniejący	-	< 200	< 200	0,1
Zjednoczone Królestwo	Na(o)	nowy / zmodyf. istniejący	200 (p) (q)	600 – 2500 (r)	900 (q) 500 – 1200 (q)(s)	

Na=prawo krajowe; R=prawo regionalne; P=typowe zezwolenie

- Średnie dzienne i warunki odniesienia 273K, 101,3 kPa, suchy gaz i 10% O₂.
- 5 dla metody pół-suchej, 250 dla metody mokrej i 450 dla metody mokrej z płuczką mokrą i odzyskiem ciepła. Graniczne wielkości w fazie ustaleń.
- 1200 dla metody pół-suchej, 2500 dla metody mokrej i 850 dla metody mokrej z płuczką mokrą i odzyskiem ciepła. Graniczne wielkości w fazie ustaleń.
- Średnie miesięczne, warunki odniesienia 10% O₂ i suchy gaz.
- Istniejący zakład musi spełniać graniczne wielkości dla nowych zakładów do 2001.
- 1200 mg/Nm³ gdy ≥ 200 kg/h; 1800 mg/Nm³ gdy < 200 kg/h.
- 1200 mg/Nm³ dla metody suchej z odzyskiem ciepła, 1500 mg/Nm³ dla metody mokrej i suchej bez odzysku ciepła.
- Ogólna zasada dla wszystkich emisji przemysłowych.
- Średnia półgodzinna.
- Średnia dzienna.
- Średnia sześciogodzinna.
- 90 kg/h jako średnia dzienna, max. 375 ton/rok.
- Bieżące graniczne wielkości.
- Limity w fazie ustaleń.
- Wytyczne IPC S2 3.01.
- „Zalecane emisje”.
- Zalecane emisje są w konkretnych przypadkach nie do zastosowania dla istniejących zakładów, lecz są czynnikiem brany pod uwagę przy określaniu właściwych granicznych wielkości.
- Wartości granicznych wielkości odzwierciedlają rzeczywiste poziomy emisji. Średnie dzienne i warunki odniesienia jak przy suchym gazie i faktycznej zawartości O₂.
- Rzeczywiste emisje, średnie dzienne, nie wszystkie zakłady mają obecnie graniczne wielkości.

[W oparciu o [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] i informacje dostarczone przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej (TWG)]

Poniższa tabela przedstawia krajowe graniczne wielkości emisji kominowych dla metali i innych związków. Tak jak w poprzednich tabelach wprowadzone wartości są różne dla poszczególnych krajów (różne czasy uśredniania, warunki odniesienia, techniki pomiarowe, kryteria spełnienia wymagań, itd.).

Metale, inne mg/Nm ³	Częstotliwość pomiaru	Σ (Cd, Tl, Hg)	Σ (Se, Te, As, Co, Ni)	Σ (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn)	TOC	HCl	HF	NH ₃	CO
Austria	3 lata (a)	0,1/0,2 (b)	1,0 (c)						
Belgia	6 m-cy	0,2	1 (d)	5	75 (e)	30	5		
Dania									
Finlandia									
Francja	1 rok	0,2	1,0	5,0 (f)					
Niemcy	3 lata	0,2	1,0	5,0 (g)	(h)	30 (i)	5 (i)		
Grecja									
Irlandia									
Włochy	różnie	0,2	1,0 (j) 1,0 (k)	5,0 (l) 5,0 (m.)	(n)	30	5	250	
Luksemburg (o)	1 rok	0,2	1	5 (p)	30	30	5		
Holandia	1 rok	0,15	1,0 (q)	1,0 (q)	40	10	1		
Portugalia	6 m-cy	0,2	1,0	5,0	50	250	50		1000
Hiszpania	różnie	0,2 (r)	1,0 (r)	5,0 (r)					
Szwecja	1 rok	(s)	(s)	(s)					
Zjednoczone Królestwo									

- Średnie półgodzinne i warunki odniesienia 273K, 101,3 kPa, suchy gaz i 10% O₂.
- Grupa zawiera Cd, Tl, Be. Limit 0,1 stosowany indywidualnie, 0,2 dotyczy sumy.
- As, Co, Ni, Pb.
- As, Co, Ni.
- Z wyjątkiem CH₄.
- Wliczając Zn.
- Cyjanki (rozpuszczalne) podane jako CN, fluorki (rozpuszczalne) podane jako F, wliczone także Pt, Pd i Rh.
- Graniczne wielkości wymagane dla związków organicznych podzielonych na trzy klasy zagrożenia: (wg TA-Luft) Klasa 1: 20, Klasa 2: 100, Klasa 3: 150.
- Graniczna wielkość emisji dotyczy sumy tego i innych związków.
- Tylko Te i Se.
- As, Cr (VI), Co, Ni.
- Sb, Cr (III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V.
- Σ(Cd, Tl, Hg, Se, Te, Sb, Cr(III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V).
- Graniczne wielkości są wymagane dla określonych związków organicznych (ok. 200) podzielonych na pięć klas zagrożenia: Klasa 1: 5, Klasa 2: 20, Klasa 3: 150, Klasa 4: 300, Klasa 5: 600.
- Średnia półgodzinna.
- Σ(Cd, Hg, Tl, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cu, Pb, Cr, V, Fluorki)
- Σ(Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Se, Te)
- Graniczne wielkości w fazie ustaleń.
- W pozwoleniu nie podano granicznych wielkości. Rzeczywiste poziomy podawane są wstępnie i brane pod uwagę przy wydawaniu pozwolenia. Wybrane elementy są podawane do wiadomości corocznie.

[W oparciu o [Cembureau report, 1997 – raport Cembureau, 1997] i informacje dostarczone przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej (TWG)]

Krajowe limity emisji do atmosfery z pieców WAPIENNICZYCH w krajach UE

Poniższa tabela przedstawia krajowe graniczne wielkości emisji. Wprowadzone wartości są różne dla poszczególnych krajów (różne czasy uśredniania, warunki odniesienia, techniki pomiarowe, kryteria spełnienia wymogów, itd.).

Pył, SO ₂ , NO _x , HCl mg/m ³	Dane oparte o	Przepływ masy kg/h	Pył	SO ₂	NO _x	HCl
Austria	P		50			
Belgia		> 0,5 < 0,5	50 150			
Dania	P		20 - 40	500	500	100
Finlandia	P		50 - 150	250	150 – 200	
Francja	Na	> 1 < 1 > 25	40 100	300	500	50
Niemcy	Na, R	> 0,5 > 5	50	500	500 (a)	30
Grecja	Na		100/150 (b)			
Irlandia			50	750	1800	
Włochy	Na	> 5	50	500	1800	
Luksemburg						
Holandia						
Portugalia	Na		150	2700	1500	
Hiszpania	Na		250			
Szwecja	P		25 – 50 (c)			
Zjednoczone Królestwo	Na(d)		40/50 (e)	200 (e)	900 (e)	

Na=prawo krajowe; R=prawo regionalne; P=typowe zezwolenie

- limity emisji dla pieców obrotowych rozważane dla każdego przypadku
- 100 dla nowych/zmodyfikowanych zakładów, 150 dla istniejących
- dla starszych pieców do 250 mg/m³.
- Wytyczne IPC S2 3.01.
- „Zalecane emisje”. Poziomy zalecanych emisji nie stanowią granicznych wielkości emisji, ale są przedmiotem rozważań przy ustalaniu właściwych granicznych emisji dla danego zakładu.

[W oparciu o informacje dostarczone przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej TWG]

Legislacja UE dotycząca produkcji cementu i wapna

- Dyrektywa Rady 94/67/WE spalania odpadów niebezpiecznych
- Propozycja dyrektywy spalania odpadów przyjęta przez Komisję 7 października 1998 (O.J. C372 2 grudnia 1998, str. 11-26).

ZAŁĄCZNIK B: OGRANICZANIE EMISJI NO_x I SO₂ W PRZEMYSŁE CEMENTOWYM

Poniższe tabele prezentują (obecnie znaną) liczbę instalacji w skali przemysłowej w krajach UE i EFTA stosujących techniki ograniczania emisji NO_x i SO₂.

NO _x	Chłodzenie płomienia	Mineralizacja klinkieru	Opalanie etapowe	SNCR	SCR
Austria	3	1	1		
Dania		1			
Francja	10	1			
Niemcy		4	7	15	1 ¹
Włochy			3		
Szwecja			1	2	
Szwajcaria				1	
Suma	13	7	12	18	1

1) będzie oddane do działania pod koniec 1999 r.

[W oparciu o badania Cembureau przeprowadzone w kwietniu 1999 i informacje podane przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej].

SO ₂	Dodatek absorbentu	Płuczka mokra	Płuczka sucha	Węgiel aktywny
Austria		1		
Belgia	2			
Dania		2		
Niemcy	11			
Włochy	1			
Szwecja		1		
Szwajcaria			1	1
Zjednoczone Królestwo		1		
Suma	14	5	1	1

[W oparciu o badania Cembureau przeprowadzone w kwietniu 1999 i informacje podane przez specjalistów Technicznej Grupy Roboczej]