



EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL JRC
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Prospective Technological Studies (Seville)
**Technologies for Sustainable
Development**
European IPPC Bureau

EVROPSKÁ KOMISE
GENERÁLNÍ ŘEDITELSTVÍ JRC
SPOLEČNÉ VÝZKUMNÉ STŘEDISKO
Ústav pro studium perspektivních technologií
(Sevilla)
Technologie pro udržitelný rozvoj
Evropský úřad IPPC

Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC)
**Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách
v cementářském a vápenickém průmyslu**

březen 2000

Souhrn

Tento referenční dokument o nejlepších dostupných technikách v cementářském a vápenickém průmyslu odráží výměnu informací prováděnou podle čl. 16 odst. 2 nařízení Rady 96/61/ES. Dokument je nutné chápat ve smyslu předmluvy, která popisuje cíle dokumentu a jeho použití.

Tento dokument BREF má dvě části; jednu pro cementářský průmysl a jednu pro průmysl vápenický, z nichž každá má podle obecné osnovy sedm kapitol.

Cementářský průmysl

Cement je základním materiálem pro stavbu budov a inženýrských staveb. Objem výroby cementářského průmyslu přímo souvisí se situací ve stavebnictví obecně, a proto těsně sleduje celkovou hospodářskou situaci. V roce 1995 výroba cementu v Evropském společenství dosáhla 172 milionů tun, což odpovídá 12 % celosvětové výroby.

Po těžbě, mletí a homogenizaci surovin je prvním krokem výroby cementu kalcinace uhličitánu vápenatého následovaná pálením výsledného oxidu vápenatého s oxidy křemíku, hliníku a železa při vysokých teplotách za účelem vytvoření slínku. Slínek se poté drtí nebo mele spolu se sádrovcem a ostatními složkami, čímž vzniká cement.

Přírodní ložiska vápenitých materiálů, jako jsou vápenec, slín nebo křída jsou zdrojem uhličitánu vápenatého. Křemík, oxid železitý a hliník se nacházejí v různých rudách a nerostech, jako písek, břidlice, jíla a železná ruda. Jako částečnou náhradu za přírodní suroviny je také možné použít elektrárenský popílek, vysokopecní strusku a jiné zbytky z výrobních procesů.

Na 1 tunu slínku je v Evropské unii obvykle potřeba 1,57 tuny surovin. Většina zbývající hmotnosti se z výrobního procesu ztrácí jako emise oxidu uhličitého do vzduchu při kalcinační reakci ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Cementářský průmysl je energeticky náročný, když energie obvykle představuje 30 - 40 % výrobních nákladů (tj. bez kapitálových nákladů). Na výrobu tepla vyžadovaného výrobním procesem lze použít různá paliva. V roce 1995 byly nejčastěji používanými palivy petrolekoks (39 %) a černé uhlí (36 %) následované různými typy odpadů (10 %), topným olejem (7 %), hnědým uhlím (6 %) a plynem (2 %).

V roce 1995 bylo v Evropské unii 252 závodů vyrábějících cementový slínek a hotový cement a celkem 437 pecí, ale ne všechny byly v provozu. Kromě toho tu bylo 68 mlécích závodů (mlýnic) bez pecí. V poslední době se stala typickou pec o kapacitě asi 3 000 tun slínku denně.

Výpal slínku se děje v rotační peci, která může být součástí dlouhého mokrého nebo suchého pecního systému, polomokrého nebo polosuchého pecního systému s roštovým předehřívacem (Lepol), suchého pecního systému s disperzním výměníkem tepla nebo pecního systému s výměníkem a předkalcinací. Za nejlepší dostupnou techniku¹ výroby

¹ Viz kapitola 1.5 o podmínkách použitelnosti a proveditelnosti.

cementářského slínku se považuje pec se suchým procesem s vícestupňovým výměníkem a předkalcinací. Příslušná tepelná bilance BAT je 3 000 MJ na tunu slínku.

V současnosti pochází asi 78 % evropské produkce cementu z pecí se suchým procesem, dalších 16 % produkce jde na konto pecí s polosuchým a polomokrým procesem, přičemž zbývající evropská produkce, asi 6 %, pochází z pecí s mokřým procesem. Všeobecně se předpokládá, že pece s mokřým procesem, které jsou v Evropě v provozu, budou při modernizaci přestavěny na pecní systémy se suchým procesem a podobně i pecní systémy s polosuchým a polomokrým procesem.

Pálení slínku je nejdůležitější součástí procesu ve smyslu klíčových ekologických problémů výroby cementu, tedy spotřeby energie a vzdušných emisí. Hlavními emisemi jsou oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO_2) a prach. Zatímco snižování prašnosti se široce uplatňuje po více než 50 let a snižování emisí SO_2 je specifickým prvkem těchto závodů, je snižování emisí NO_x v cementářském průmyslu relativně novou záležitostí.

Mnohé cementárny zavedly obecná primární opatření, jako optimalizaci řízení výrobního procesu, použití moderních vážících systémů pro pevná paliva, optimalizovaná propojení chladičů a použití systémů energetického managementu. Tato opatření se obvykle přijímají za účelem zvýšení jakosti slínku a snížení výrobních nákladů, ale snižují také spotřebu energie a emise do ovzduší.

Nejllepšími dostupnými technikami¹ snižování emisí NO_x jsou kombinace obecných primárních opatření, primárních opatření pro omezování emisí NO_x , postupného spalování a selektivní nekatalytické redukce (SNCR). Emisní úroveň BAT² spojená s použitím těchto je technik 200 - 500 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2). Tato emisní úroveň by měla být chápána ve vazbě na v současnosti zaznamenávaný emisní rozsah < 200 - 3 000 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, když většina pecí v Evropské unii je údajně schopna dosáhnout při primárních opatřeních méně než 1 200 mg/m^3 .

Zatímco byla podporována výše posuzovaná BAT pro regulaci emisí NO_x , v rámci TWG se vyskytoval opačný názor³, že emisní úroveň BAT spojená s použitím těchto technik je 500 - 800 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2). Vyskytl se také názor³, že selektivní katalytická redukce (SCR) je BAT s odpovídající emisní hladinou 100 - 200 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2).

Nejllepšími dostupnými technikami¹ snižování emisí SO_2 jsou kombinace obecných primárních opatření a přidávání absorbentu pro počáteční hladinu emisí nejvýše 1 200 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$ a mokré nebo suché vypírky pro počáteční hladinu emisí vyšší než 1 200 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$. Emisní úroveň BAT spojená s těmito technikami je 200 - 400 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$. Emise SO_2 z cementáren jsou primárně určeny obsahem těkavé síry v surovině. Pece, které používají suroviny s malým nebo nulovým obsahem těkavé síry mají hladinu emisí SO_2 hluboko pod touto úrovní, aniž by využívaly techniku odlučování. Současné udávané emisní rozpětí je < 10 - 3 500 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$.

Nejllepší dostupnou technikou pro snižování prachových emisí jsou kombinace obecných primárních opatření a účinné odstraňování částic materiálu z bodových zdrojů použitím elektrostatických odlučovačů a nebo textilních filtrů. Emisní hladina BAT² spojená s těmito technologiemi je 20 - 30 $\text{mg prachu}/\text{m}^3$. V současnosti udávané emisní rozpětí je 5 - 200 mg

² Emisní hladiny se vyjadřují jako denní průměr při standardních podmínkách 273 K, 101,3 kPa, 10 % kyslíku a suchém plynu.

³ Podrobnosti a zdůvodnění rozdílů názorů viz kapitola 1.5.

prachu/m³ z bodových zdrojů. Nejlepší dostupné techniky také zahrnují minimalizaci a prevenci prachových emisí ze sekundárních zdrojů, jak se popisuje v kapitole 1.4.7.3.

Nejlepšími dostupnými technikami snižování odpadů jsou, kde je to možné, navrácení nashromážděného materiálu sestávajícího z drobných částic zpět do procesu. Pokud druhy nashromážděného prachu nejsou recyklovatelné, považuje se za BAT použití těchto druhů prachu v jiných komerčních výrobcích.

Doporučuje se aktualizovat tento referenční dokument o BAT kolem roku 2005, zejména co se týká snižování NO_x (vývoj technologie SCR a vysoce účinné SNCR). Ostatní záležitosti, o kterých tento dokument podrobně nepojednává a které by mohly být v revidovaném dokumentu zváženy nebo prodiskutovány, jsou:

- více informací o chemických aditivech působících jako ztekucovadla kalů,
- číselné údaje o přijatelné četnosti a trvání úniků CO,
- příslušné emisní úrovně BAT pro VOC, kovy, HCl, HF, CO a PCDD/F.

Vápenický průmysl

Vápno se používá v široké škále produktů, např. jako tavidlo při žárové rafinaci oceli, jako pojivo ve stavebnictví a při úpravě vod za účelem odlučování nečistot. Vápno se také rozsáhlou měrou používá pro neutralizaci kyselých složek kapalných průmyslových odpadů a kouřových plynů. Při roční výrobě asi 20 milionů tun vápna produkují státy EU asi 15 % celosvětové, obchodně využitelné produkce vápna.

Proces výroby vápna sestává z výpalu uhličitanu vápenatého a/nebo hořečnatého za účelem uvolnění oxidu uhličitého a získání uvolněného oxidu ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Výsledný oxid vápenatý z pece se před dopravou do sila obvykle drtí, mele a nebo prosívá. Ze sila se pálené vápno buď dodává konečnému uživateli k použití jako nehašené vápno, nebo se dopravuje do hydratačního provozu, kde reaguje s vodou na hašené vápno.

Pojem vápno zahrnuje nehašené i hašené vápno a je synonymní s pojmem vápenné produkty. Nehašené či pálené vápno je oxid vápenatý (CaO). Hašené vápno pozůstává hlavně z hydroxidu vápenatého (Ca(OH)₂) a zahrnuje vápenný hydrát (suchý prášek hydroxidu vápenatého), vápenné mléko a vápenný kal (disperze částic hydroxidu vápenatého ve vodě).

Výroba vápna obvykle spotřebovává 1,4 až 2,2 tuny vápence na tunu tržního nehašeného vápna. Spotřeba závisí na typu výrobku, čistotě vápence, stupni kalcinace a množství odpadních produktů. Většina rozdílu hmotnosti se v procesu ztrácí v podobě emisí oxidu uhličitého do vzduchu.

Vápenický průmysl je vysoce energeticky náročný, přičemž energie představuje až 50 % celkových výrobních nákladů. Pece se vytápějí pevnými, kapalnými nebo plynnými palivy. V několika posledních letech podstatně vzrostla spotřeba zemního plynu. V roce 1995 byly nejčastěji používanými palivy zemní plyn (48 %) a uhlí, včetně černého uhlí, koksu, hnědého uhlí a petrokoksu (36 %), následované topným olejem (15 %) a ostatními palivy (1 %).

V roce 1995 bylo v Evropské unii asi 240 závodů vyrábějících vápno (vyjma produkce vápna pro vlastní spotřebu) a celkem asi 450 pecí, z nichž většina jsou jiné šachtové pece a souprouté regenerativní šachtové pece. Typická velikost pece se pohybuje od 50 do 500 tun za den.

Klíčovými ekologickými prvky spojenými s výrobou vápna jsou znečišťování ovzduší a spotřeba energie. Proces pálení vápna je hlavním zdrojem emisí a je také hlavním spotřebitelem energie. Sekundární procesy hašení a mletí vápna mohou být také významné. Klíčovými ekologickými emisemi jsou prach, oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO_2) a oxid uhelnatý (CO).

Mnohé vápenky přijaly obecná primární opatření, jako optimalizaci řízení výrobního procesu. Opatření se obvykle přijímají za účelem zlepšení jakosti výrobku a snížení výrobních nákladů, ale snižují také spotřebu energie a emise vypouštěné do vnějšího prostředí.

Nejllepšími dostupnými technikami pro snižování emisí prachu je kombinace obecných primárních opatření a účinné odstraňování látek v podobě částic z bodových zdrojů použitím látkových filtrů, elektrostatických odlučovačů a nebo mokřých vypírek. Emisní úroveň BAT⁴ spojená s použitím těchto technik je 50 mg prachu/m^3 . Nejlepší dostupné techniky také zahrnují minimalizaci a prevenci emisí prachu ze sekundárních zdrojů popsáných v kapitole 1.4.7.3.

Nejllepšími technikami pro snižování odpadů jsou použití prachu, nehašeného a hašeného vápna neodpovídajícího specifikacím ve vybraných komerčních výrobcích.

Emise NO_x závisí hlavně na jakosti vyráběného vápna a konstrukci pece. Na některých rotačních pecích byly instalovány hořáky s nízkými emisemi NO_x . Ostatní technologie snižování NO_x ve vápenickém průmyslu nebyly použity.

Emise SO_2 , hlavně z rotačních pecí, závisí na obsahu síry v palivu, konstrukci pece a požadovaném obsahu síry ve vyráběném vápně. Volba paliv s nízkým obsahem síry může proto omezit emise SO_2 a stejně může působit výroba vápna s vyšším obsahem síry. Dostupné jsou techniky přidávání absorbentu, ale ve vápenickém průmyslu se v současnosti nepoužívají.

Než bude provedena aktualizace tohoto referenčního dokumentu, mohlo by být užitečné provést průzkum současných technik snižování škodlivin, emisí a spotřeby a monitorování ve vápenickém průmyslu.

⁴ Emisní úroveň se vyjadřují jako denní průměr při standardních podmínkách 273 K, 101,3 kPa, 10 % kyslíku a suchém plynu, vyjma hydratačních provozů, pro které platí vydané podmínky.

PŘEDMLUVA

1. Postavení tohoto dokumentu

Není-li stanoveno jinak, znamená odkaz na „směrnici“ v tomto dokumentu Směrnici č. 96/61/ES o integrované prevenci a regulaci znečištění.

Tento dokument představuje součást řady dokumentů předkládajících výsledky výměny informací mezi členskými státy Evropské unie a dotyčného průmyslu o nejlepších dostupných technikách (BAT), souvisejícím monitorování a o rozvoji tohoto průmyslu. *[Je zveřejněn Evropskou komisí podle čl. 16 odst. 2 nařízení, a proto se k němu musí při určování „nejlepších dostupných technik“ přihlížet v souladu s přílohou IV nařízení.]

* Poznámka: Závorky budou odstraněny, jakmile bude procedura zveřejnění Komisí ukončena.

2. Věcná právní závaznost nařízení IPPC a definice BAT

S cílem napomoci čtenáři pochopit právní kontext, ve kterém byl tento dokument koncipován, se v této předmluvě popisují některá nejdůležitější ustanovení nařízení IPPC, včetně definice pojmu „nejlepší dostupná technika“. Tento popis je nevyhnutelně neúplný a je uveden pouze pro informaci. Nemá žádnou právní hodnotu a v žádném případě nemění nebo nenarušuje současná ustanovení nařízení.

Účelem nařízení je dosáhnout integrované prevence a omezování znečištění vyplývajícího z činností uvedených v jeho příloze I, přičemž vede k vysoké úrovni ochrany životního prostředí jako celku. Právní základ nařízení se vztahuje k ochraně životního prostředí. Je třeba, aby jeho provádění také přihlíželo k jiným cílům Společenství, jako je konkurence schopnost průmyslu Společenství přispívajícího takto k udržitelnému rozvoji.

Přesněji řečeno, vytváří systém schvalování pro určité kategorie průmyslových provozů, který vyžaduje jak po provozovatelích, tak po řídicích orgánech, aby brali v úvahu integrovaný, celkový pohled na potenciál znečištění a spotřeby provozu. Souhrnným cílem takového integrovaného přístupu musí být zdokonalení managementu a řízení průmyslových procesů tak, aby byla zajištěna vysoká úroveň ochrany životního prostředí jako celku. Ústředním bodem tohoto přístupu je obecný princip uvedený v článku 3, že provozovatelé by měli přijímat veškerá vhodná preventivní opatření proti znečištění, zejména prostřednictvím uplatňování nejlepších dostupných technik dovolujících jim zlepšovat jejich ekologický provoz.

Pojem „nejlepší dostupné techniky“ je definován v čl. 2 odst. 11 nařízení jako „nejefektivnější a nejpokročilejší stádium vývoje činností a jejich provozních metod, které udávají praktickou vhodnost určitých technik pro vytváření principiálního základu pro mezní hodnoty emisí navržených za účelem prevence a, kde to není proveditelné, celkového snížení emisí a dopadu na životní prostředí jako celek. Ustanovení článku 2 odst. 11 dále tuto definici objasňují následovně:

„techniky“ zahrnují jak používanou technologii, tak způsob, kterým je zařízení navrženo, vystavěno, udržováno, provozováno a vyřazeno z provozu;

„dostupné“ techniky jsou takové, jež jsou na tom stupni vývoje, který dovoluje zavedení v příslušném průmyslovém odvětví za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek

s přihlédnutím k nákladům a výhodám, též techniky používané nebo vyráběné mimo dotyčné členské státy, pokud jsou pro provozovatele přiměřeným způsobem dostupné; „nejlepší“ znamená nejefektivnější při dosahování vysoké obecné úrovně celkové ochrany životního prostředí.

Kromě toho příloha IV nařízení obsahuje seznam „důvodů, které se mají brát v úvahu obecně nebo ve specifických případech, kdy se určují nejlepší dostupné techniky ...“, přičemž se přihlíží k pravděpodobným nákladům a přínosům opatření a zásad bezpečnosti a ochrany“. Tyto důvody zahrnují informace zveřejněné Komisí podle čl. 16 odst. 2.

Po příslušných orgánech odpovědných za vydávání povolení se vyžaduje, aby při určování podmínek pro povolení přihlížely k obecným zásadám stanoveným v článku 3. Tyto podmínky musí, kde je to vhodné, zahrnovat mezní hodnoty emisí doplněné nebo nahrazené rovnocennými parametry nebo technickými opatřeními. Podle čl. 9 odst. 4 nařízení musí tyto mezní hodnoty emisí, rovnocenné parametry a technická opatření vycházet, bez dotčení souladu s normami kvality životního prostředí, z nejlepších dostupných technik, aniž by bylo předepsáno použití jakékoli techniky nebo specifické technologie, ale s přihlédnutím k technickým charakteristikám dotyčného provozu, jeho geografického umístění a místních podmínek životního prostředí. V každém případě musí podmínky povolení obsahovat ustanovení o minimalizaci dálkového nebo přeshraničního znečištění a musí zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí jako celku. Členské státy mají podle článku 11 nařízení povinnost zajistit, aby příslušné orgány sledovaly vývoj v oblasti nejlepších dostupných technik nebo byly o nich informovány.

3. Cíl tohoto dokumentu

Ustanovení článku 16 odst. 2 nařízení vyžaduje po Komisi, aby organizovala „výměnu informací mezi členskými státy a dotyčnými průmyslovými odvětvími o nejlepší dostupné technice, souvisejícím monitorování a jejich vývoji“ a publikovala výsledky této výměny.

Účel výměny informací je uveden ve 25. odstavci odůvodnění nařízení, který říká, že „vývoj a výměna informací na komunitární úrovni o nejlepších dostupných technikách přispěje k nápravě technologické nevyrovnanosti ve Společenství, podpoří celosvětové rozšíření mezních hodnot a technik používaných ve Společenství a pomůže členským státům v účinném provádění tohoto nařízení“.

Komise (Generální ředitelství pro životní prostředí) vytvořila fórum pro výměnu informací (IEF) za účelem napomoci práci podle čl. 16 odst. 2 a pod zastřešujícím působením IEF byla založena řada technických pracovních skupin. Jak IEF, tak technické pracovní skupiny sestávají ze zástupců členských států a průmyslu, jak vyžadují ustanovení čl. 16 odst. 2.

Cílem série těchto dokumentů je přesně odrážet výměnu informací, která probíhala podle požadavků čl. 16 odst. 2, a poskytovat referenční informace pro potřeby povolovacích orgánů při určování podmínek povolení. Poskytováním závažných informací týkajících se nejlepších dostupných technik by tyto dokumenty měly hrát roli cenného nástroje prosazování ekologického provozu.

4. Informační zdroje

Tento dokument představuje souhrn informací shromážděných z řady zdrojů, včetně zejména zkušeností skupin založených s cílem napomoci Komisi v její práci, a ověřených útvarem služeb Komise. Veškeré příspěvky jsou vítány.

5. Jak chápat a používat tento dokument

Informace obsažené v tomto dokumentu jsou zamýšleny k využití jako vstup pro určování BAT ve specifických případech. Při určování BAT a stanovování podmínek povolení založených na BAT je třeba vždy přihlížet k všeobecnému cíli dosažení vysoké úrovně celkové ochrany životního prostředí. Zbývající část této kapitoly popisuje typy informací, které poskytuje každá část tohoto dokumentu.

Kapitoly 1.1, 1.2, 2.1 a 2.2 poskytují všeobecné informace o dotyčných průmyslových odvětvích a o průmyslových výrobních procesech v rámci odvětví používaných. Kapitoly 1.3 a 2.3 poskytují údaje a informace týkající se současných úrovní emisí a spotřeby odrážejících situaci ve stávajících provozech v době sepsání těchto kapitol.

Kapitoly 1.4 a 2.4 popisují podrobněji snižování emisí a ostatní techniky, které se považují za nejdůležitější pro určování BAT a podmínek povolení založených na BAT. Tyto informace zahrnují úrovně spotřeby a emisí považované za dosažitelné užitím takové techniky, některé představy o nákladech a některé křížové účinky s takovou technikou spojené a do jaké míry je technika uplatnitelná na řadu provozů vyžadujících povolení IPPC, např. nové, stávající, velké nebo malé provozy. Techniky, které se všeobecně považují za zastaralé, zde nejsou obsaženy.

Kapitoly 1.5 a 2.5 uvádějí techniky a úrovně emisí a spotřeby, které se v obecném smyslu považují za slučitelné s BAT. Účelem je tedy poskytnout všeobecné údaje týkající se úrovní emisí a spotřeby, které lze považovat za vhodný referenční bod s cílem napomoci při určování podmínek povolení založených na BAT nebo pro stanovení všeobecně závazných pravidel podle čl. 9 odst. 8. Je však třeba zdůraznit, že tento dokument nenavrhuje mezní hodnoty emisí. Určování vhodných podmínek povolení bude zahrnovat uvážení místních, místně specifických činitelů, jako jsou technické charakteristiky dotyčného provozu, jeho geografická poloha a místní ekologické podmínky. V případě stávajících provozů je třeba také přihlížet k ekonomické a technické životaschopnosti jejich modernizace. Dokonce samotný cíl zajištění vysoké úrovně celkové ochrany životního prostředí bude často zahrnovat kompromisní rozhodování mezi různými typy ekologických dopadů a toto rozhodování bude často ovlivněno lokálními důvody.

Ačkoli je tu snaha popsat některé z těchto problémů, není možné, aby byly v tomto dokumentu uvažovány v celém rozsahu. Techniky a úrovně předkládané v kapitole 1.5 a 2.5 proto nebudou vždy vhodné pro všechny provozy. Na druhé straně povinnost zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí, včetně minimalizace dálkového a přeshraničního znečištění, znamená, že podmínky povolení není možné stanovovat výhradně na základě lokálních důvodů. Je tedy nanejvýš důležité, aby schvalující orgány plně přihlížely k informacím obsaženým v tomto dokumentu.

Jelikož nejlepší dostupné techniky se časem mění, bude tento dokument vhodně revidován a aktualizován. Veškeré připomínky a návrhy je třeba předkládat Evropskému úřadu pro IPPC při Ústavu pro studium perspektivních technologií na následující adrese:

World Trade Center, Isla de la Cartuja s/a, E-41092 Sevilla, Španělsko
Telefon: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
E-mail: eippcb@jrc.es
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách v cementářském a vápenickém průmyslu

| | |
|---|----|
| SOUHRN | II |
| PŘEDMLUVA | VI |
| 1 CEMENTÁŘSKÝ PRŮMYSL | 1 |
| 1.1 Všeobecné informace o cementářském průmyslu | 1 |
| 1.2 Používané výrobní procesy a techniky | 5 |
| 1.2.1 Dobývání surovin | 6 |
| 1.2.2 Skladování a příprava surovin | 6 |
| 1.2.2.1 Skladování surovin | 6 |
| 1.2.2.2 Mletí surovin | 7 |
| 1.2.3 Palivo, skladování a příprava | 8 |
| 1.2.3.1 Skladování paliv | 9 |
| 1.2.3.2 Příprava paliv | 9 |
| 1.2.3.3 Využití odpadů jako paliva | 10 |
| 1.2.4 Výpal slínku | 10 |
| 1.2.4.1 Dlouhé rotační pece | 12 |
| 1.2.4.2 Rotační pece vybavené předehřivači | 12 |
| 1.2.4.3 Rotační pece s výměníkem a předkalcinací | 15 |
| 1.2.4.4 Šachtové pece | 15 |
| 1.2.4.5 Pecní odpadní plyny | 16 |
| 1.2.4.6 Chladiče slínku | 16 |
| 1.2.5 Mletí a skladování cementu | 18 |
| 1.2.5.1 Skladování slínku | 18 |
| 1.2.5.2 Mletí cementu | 19 |
| 1.2.5.3 Skladování cementu | 20 |
| 1.2.6 Balení a odesílání | 21 |
| 1.3 Současná úroveň spotřeby a emisí | 22 |
| 1.3.1 Spotřeba surovin | 22 |
| 1.3.2 Spotřeba energie | 23 |
| 1.3.3 Emise | 23 |
| 1.3.3.1 Oxidy dusíku | 25 |
| 1.3.3.2 Oxid siřičitý | 26 |
| 1.3.3.3 Prach | 26 |
| 1.3.3.4 Oxidy uhlíku (CO ₂ , CO) | 27 |
| 1.3.3.5 Těkavé organické látky | 27 |
| 1.3.3.6 Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) | 27 |
| 1.3.3.7 Kovy a jejich sloučeniny | 28 |
| 1.3.4 Odpady | 29 |
| 1.3.5 Hluk | 29 |
| 1.3.6 Pach | 29 |
| 1.3.7 Právní předpisy | 29 |
| 1.3.8 Monitorování | 30 |
| 1.4 Techniky uvažované při určování BAT | 31 |
| 1.4.1 Spotřeba surovin | 31 |
| 1.4.2 Spotřeba energie | 31 |
| 1.4.3. Volba procesu | 31 |
| 1.4.4 Všeobecné techniky | 32 |
| 1.4.4.1 Optimalizace řízení procesu | 32 |
| 1.4.4.2 Výběr paliva a suroviny | 33 |
| 1.4.5 Techniky omezování emisí NO _x | 33 |
| 1.4.5.1 Primární opatření pro omezování NO _x | 33 |
| 1.4.5.2 Postupné spalování | 34 |
| 1.4.5.3 Spalování ve středu pece | 35 |
| 1.4.5.4 Mineralizace slínek | 36 |
| 1.4.5.5 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) | 36 |
| 1.4.5.6 Selektivní katalytické redukce (SCR) | 37 |
| 1.4.6 Techniky pro omezování emisí SO ₂ | 39 |

| | | |
|---------|---|----|
| 1.4.6.1 | Přísada absorbentu | 39 |
| 1.4.6.2 | Suchá vypírka | 40 |
| 1.4.6.3 | Mokrá vypírka | 41 |
| 1.4.6.4 | Aktivované uhlí | 41 |
| 1.4.7 | Techniky omezování emisí prachu | 42 |
| 1.4.7.1 | Elektrostatické odlučovače | 42 |
| 1.4.7.2 | Látkové filtry | 43 |
| 1.4.7.3 | Odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů | 44 |
| 1.4.8 | Omezování ostatních atmosférických emisí | 45 |
| 1.4.8.1 | Oxidy uhlíku (CO ₂ , CO) | 45 |
| 1.4.8.2 | Těkavé organické látky a PCDD/PCDF | 45 |
| 1.4.8.3 | Kovy | 45 |
| 1.4.9 | Odpady | 45 |
| 1.4.10 | Hlučnost | 45 |
| 1.4.11 | Pachy | 46 |
| 1.5 | Nejlepší dostupné techniky pro cementářský průmysl | 47 |
| 1.6 | Nově vyvíjené techniky v cementářském průmyslu | 52 |
| 1.6.1 | Fluidní technologie výroby cementu | 52 |
| 1.6.2 | Postupné spalování kombinované s SNCR | 53 |
| 1.7 | Závěry a doporučení | 54 |
| 2 | VÁPENICKÝ PRŮMYSL | 55 |
| 2.1 | Všeobecné informace o vápenickém průmyslu | 55 |
| 2.2 | Výrobní procesy a techniky používané při výrobě vápna | 60 |
| 2.2.1 | Dobývání vápence | 60 |
| 2.2.2 | Příprava a skladování vápence | 60 |
| 2.2.3 | Paliva, skladování a příprava | 62 |
| 2.2.4 | Kalcinace vápence | 63 |
| 2.2.4.1 | Šachtové pece | 65 |
| 2.2.4.2 | Rotační pece | 70 |
| 2.2.4.3 | Ostatní pece | 72 |
| 2.2.5 | Zpracování páleného vápna | 73 |
| 2.2.6 | Výroba hašeného vápna | 74 |
| 2.2.7 | Skladování a manipulace | 76 |
| 2.2.8 | Jiné typy vápna | 77 |
| 2.2.8.1 | Výroba kalcinovaného dolomitu | 77 |
| 2.2.8.2 | Výroba hydraulických vápen | 78 |
| 2.2.9 | Vápenické pece pro vnitropodnikovou spotřebu | 78 |
| 2.2.9.1 | Vápenické pece v železářském a ocelářském průmyslu | 78 |
| 2.2.9.2 | Vápenické pece v průmyslu sulfátové buničiny | 78 |
| 2.2.9.3 | Vápenické pece v cukrovarnickém průmyslu | 79 |
| 2.3 | Současné hladiny spotřeby a emisí | 80 |
| 2.3.1 | Spotřeba vápence | 80 |
| 2.3.2 | Spotřeba energie | 80 |
| 2.3.3 | Emise | 81 |
| 2.3.3.1 | Oxidy dusíku | 81 |
| 2.3.3.2 | Oxid siřičitý | 82 |
| 2.3.3.3 | Prach | 83 |
| 2.3.3.4 | Oxidy uhlíku | 84 |
| 2.3.3.5 | Ostatní látky | 85 |
| 2.3.4 | Odpady | 85 |
| 2.3.5 | Hluk | 86 |
| 2.3.6 | Právní předpisy | 86 |
| 2.3.7 | Monitorování | 86 |
| 2.4 | Techniky uvažované při určování BAT | 87 |
| 2.4.1 | Spotřeba vápence | 87 |
| 2.4.2 | Spotřeba energie | 88 |
| 2.4.3 | Optimalizace řízení výrobního procesu | 89 |
| 2.4.4 | Výběr paliva | 89 |
| 2.4.5 | Techniky omezování emisí NO _x | 89 |
| 2.4.6 | Techniky omezování emisí SO ₂ | 89 |
| 2.4.7 | Techniky omezování emisí prachu | 89 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 2.4.7.1 | Cyklony | 90 |
| 2.4.7.2 | Elektrostatické odlučovače | 91 |
| 2.4.7.3 | Látkové filtry | 91 |
| 2.4.7.4 | Mokrá vypírka | 92 |
| 2.4.7.5 | Odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů | 92 |
| 2.4.8 | Odpady | 92 |
| 2.5 | Nejlepší dostupné techniky pro vápenický průmysl | 93 |
| 2.6 | Nově vyvíjené techniky ve vápenickém průmyslu | 96 |
| 2.6.1 | Fluidní kalcinace | 96 |
| 2.6.2 | Rychlý kalcinátor/disperzní výměník | 96 |
| 2.6.3 | Přidávání absorbentu za účelem snížení emisí SO ₂ | 97 |
| 2.6.4 | Omezování úniků CO | 97 |
| 2.6.5 | Keramické filtry | 97 |
| 2.7 | Závěry a doporučení | 98 |
| | ODKAZY (REFERENCE) | 99 |
| | SLOVNÍK TERMÍNŮ A ZKRATEK | 104 |
| | PŘÍLOHA A: STÁVAJÍCÍ VNITROSTÁTNÍ A MEZINÁRODNÍ PŘEDPISY | 106 |
| | PŘÍLOHA B: ODLUČOVÁNÍ NO _x A SO ₂ V CEMENTÁŘSKÉM PRŮMYSLU | 111 |

Seznam vyobrazení

| | |
|--|----|
| Obr. 1.1: Výroba cementu v EU a ve světě v letech 1950 – 1995 | 1 |
| Obr. 1.2: Cementářský průmysl v EU, odhad zaměstnanosti v letech 1975 – 1995 | 2 |
| Obr. 1.3: Výroba cementu, vč. slínku na vývoz, a spotřeba cementu v EU v r. 1995 | 3 |
| Obr. 1.4: Typický suchý proces s předkalcinací | 5 |
| Obr. 1.5: Dlouhá, mokrá rotační pec s řetězy | 11 |
| Obr. 1.6: Schémata různých přehříváčů | 13 |
| Obr. 1.7: Hmotnostní bilance pro výrobu 1 kg cementu | 22 |
| Obr. 1.8: Fluidní cementářská pec | 52 |
| Obr. 2.1: Tržní výroba vápna ve světě a v EU v letech 1960, 1984 – 1995 | 55 |
| Obr. 2.2: Tržní výroba vápna v členských státech EU v roce 1995 | 56 |
| Obr. 2.3: Přehled procesu výroby vápna | 61 |
| Obr. 2.4: Vertikální šachtová pec | 64 |
| Obr. 2.5: Dvojitě skloněná šachtová pec | 67 |
| Obr. 2.6: a) Prstencová šachtová pec; b) Souprúdá regenerativní pec | 68 |
| Obr. 2.7: Rotační vápenická pec s přehříváčem | 71 |
| Obr. 2.8: Proces kalcinace v plynné disperzi | 73 |
| Obr. 2.9: Technologické schéma třístupňového hydrátoru vápna | 75 |
| Obr. 2.10: Rozložení zrnitosti pecní vsázky - typy pecí | 88 |
| Obr. 2.11: Fluidní pec | 96 |

Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tab. 1.1: Celosvětová výroba cementu podle zeměpisných oblastí v roce 1995 | 1 |
| Tab. 1.2: Počet cementáren ve státech EU v r. 1995 | 3 |
| Tab. 1.3: Domácí dodávky podle druhů cementu v EU a v Evropském hospodářském prostoru | 4 |
| Tab. 1.4: Spotřeba paliva v evropském cementářském průmyslu | 4 |
| Tab. 1.5: Typy odpadů často používané jako suroviny v evropském cementářském průmyslu | 6 |
| Tab. 1.6: Typy odpadů používané často v evropském cementářském průmyslu jako paliva | 10 |
| Tab. 1.7: Spotřeba surovin při výrobě cementu | 22 |
| Tab. 1.8: Oblasti rozsahu emisí z evropských cementářských pecí | 24 |
| Tab. 1.9: Výsledky měření NO _x v Německu během 80. let | 25 |
| Tab. 1.10: Přehled technik pro omezování emisí NO _x | 33 |
| Tab. 1.11: Přehled technik pro omezování emisí SO ₂ | 39 |
| Tab. 1.12: Přehled technik pro omezování emisí prachu | 42 |
| Tab. 2.1: Spotřeba vápna ve státech EU v r. 1995 podle odvětví (bez vnitropodnikové spotřeby) | 57 |
| Tab. 2.2: Počet vápenek nevyrábějících pro vnitropodnikovou spotřebu v členských státech EU v r. 1995 | 57 |
| Tab. 2.3: Počet vápenických pecí v provozu v EU v r. 1995, bez pecí pro vnitropodnikovou spotřebu | 58 |
| Tab. 2.4: Odhadovaný podíl různých typů vápna v EU v roce 1995 | 58 |
| Tab. 2.5: Zastoupení paliv používaných evropským vápenickým průmyslem v roce 1995 | 59 |
| Tab. 2.6: Paliva používaná při výpalu vápna | 62 |
| Tab. 2.7: Charakteristiky některých typů vápenických pecí | 63 |
| Tab. 2.8: Typická spotřeba tepla a elektřiny u různých typů vápenických pecí | 80 |
| Tab. 2.9: Charakteristické emise NO _x z některých typů vápenických pecí | 82 |
| Tab. 2.10: Charakteristické emise SO ₂ z některých typů vápenických pecí | 82 |
| Tab. 2.11: Charakteristické emise CO z některých typů vápenických pecí | 84 |
| Tab. 2.12: Přehled technik dostupných pro vápenický průmysl | 87 |
| Tab. 2.13: Přehled technik pro omezování prachových emisí z výroby vápna | 90 |

ZAMĚŘENÍ

Tento referenční dokument zahrnuje výrobní procesy používané při výrobě cementu a vápna.

Hlavní popisované výrobní procesy jsou:

- Skladování a příprava surovin.
- Skladování a příprava paliv.
- Pecní systémy.
- Příprava a skladování výrobků.
- Balení a odesílání.

Není zahrnuto dobývání a šachtové pece na výrobu cementového slínku.

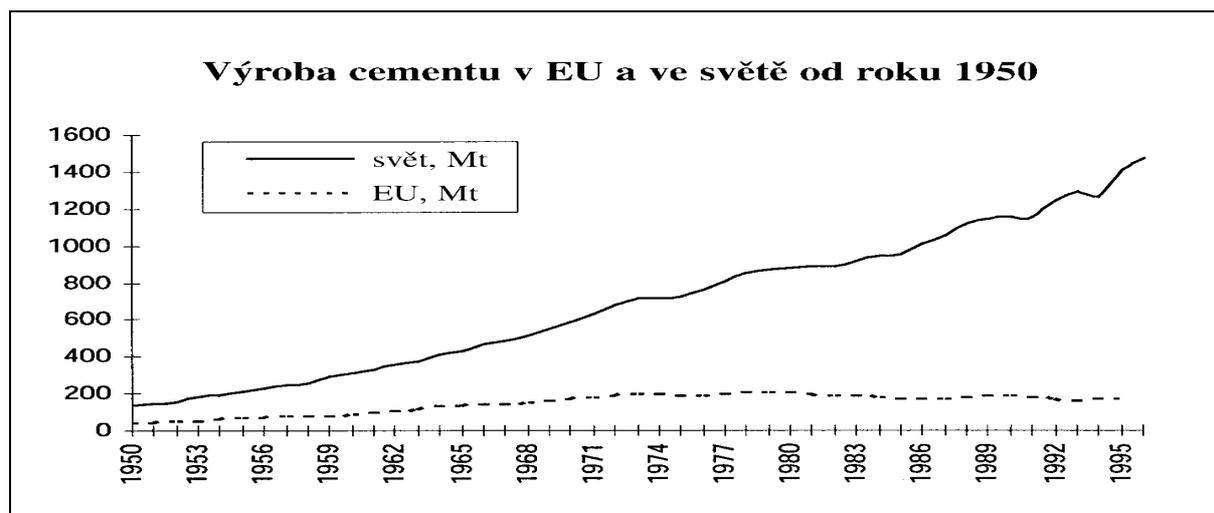
1. CEMENTÁŘSKÝ PRŮMYSL

1.1 Všeobecné informace o cementářském průmyslu

Cement je jemně mletý, nekovový, anorganický prášek a je-li smíchán s vodou, vytváří pastu, která tuhne a tvrdne. Toto hydraulické tvrdnutí je primárně důsledkem vytváření hydrátů křemičitanu vápenatého jako výsledku reakce mezi záměsovou vodou a složkami cementu. V případě hlinitanových cementů hydraulické tvrdnutí zahrnuje vytváření hydrátů hlinitanu vápenatého.

Cement je základním materiálem pro stavby budov a inženýrské stavby. V Evropě lze vysledovat používání cementu a betonu (směsi cementu, šterku, písku a vody) u velkých občanských staveb už ve starověku. Portlandský cement, nejčastěji používaný cement v betonových stavbách, byl patentován roku 1824. Celková produkce cementářského průmyslu je přímo spjata s celkovým stavem stavebnictví, a proto úzce sleduje celkovou hospodářskou situaci.

Jak ukazuje obr. 1.1, celosvětová výroba cementu od počátku 50. let trvale stoupá při zvýšené výrobě v rozvojových zemích, zejména v Asii, které mají lví podíl na růstu výroby cementu v 90. letech.



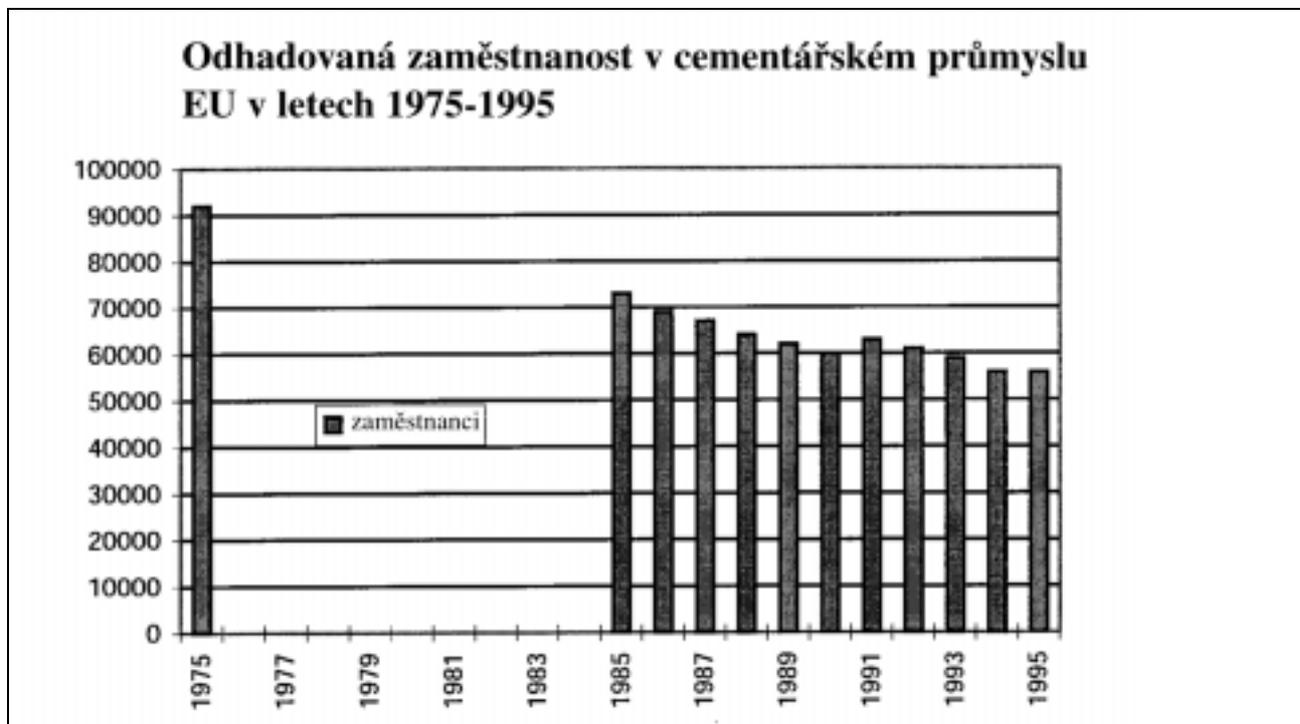
Obr. 1.1: Výroba cementu v EU a ve světě v letech 1950 – 1995
[Cembureau]

V roce 1995 dosahovala výroba cementu 1 420 milionů tun. Tab. 1.1 ukazuje rozložení výroby cementu podle zeměpisných oblastí.

| | 1995 | | 1995 |
|----------------|------|----------------|------|
| Čína | 30 % | USA | 5 % |
| Japonsko | 7 % | Ostat. Amerika | 8 % |
| zbývající Asie | 23 % | Afrika | 4 % |
| Evropská unie | 12 % | Bývalý SSSR | 4 % |
| ostatní Evropa | 6 % | Oceánie | 1 % |

Tab. 1.1: Celosvětová výroba cementu podle zeměpisných oblastí v roce 1995
[Zpráva Cembureau, 1997]

Výrobci v Evropské unii zvýšili výrobu cementu na pracovníka a rok z 1 700 tun v roce 1970 na 3 500 t v roce 1991. Tento nárůst produktivity je výsledkem zavádění větších výrobních jednotek. Ty využívají pokročilou automatizaci výrobního procesu, a proto vyžadují méně, avšak kvalifikovanějšího personálu. Počet lidí zaměstnaných v Evropské unii v cementářském průmyslu je nyní nižší než 60 000. Obr. 1.2 ukazuje odhad pracovních sil v cementářském průmyslu v Evropské unii mezi roky 1975 až 1995.



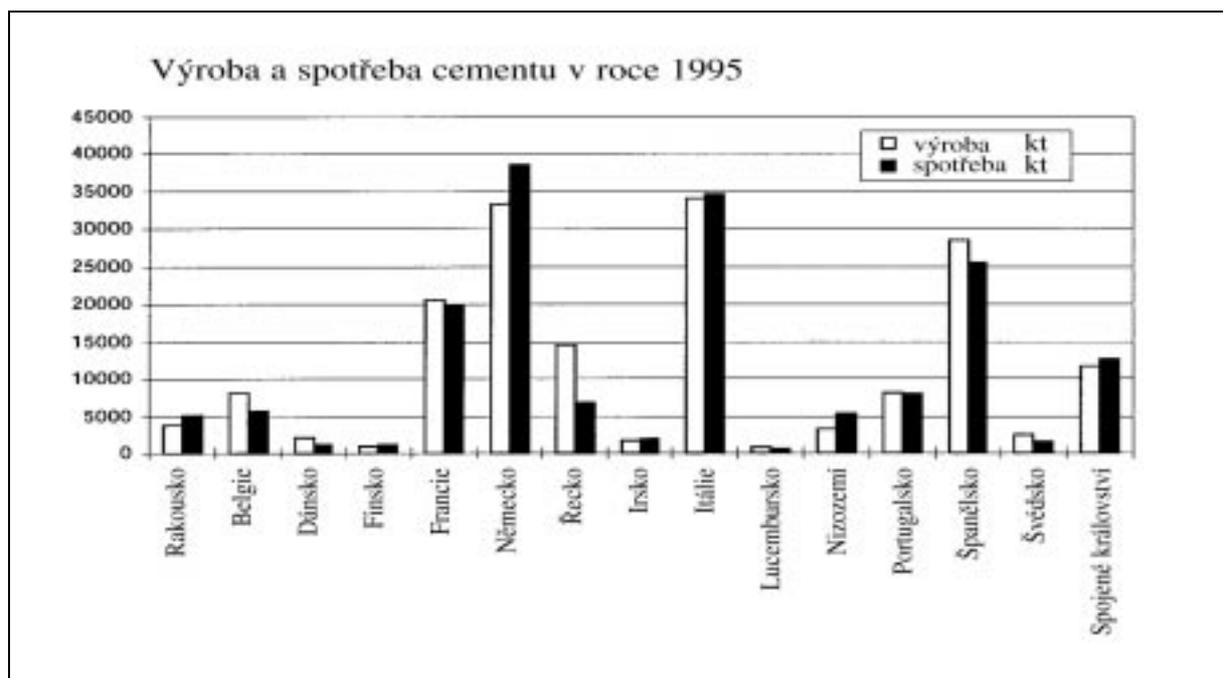
Obr. 1.2: Cementářský průmysl v EU, odhad zaměstnanosti v letech 1975 – 1995

(údaje před rokem 1991 nezahnují zaměstnance z bývalé NDR)

[Cembureau]

V roce 1995 představovala výroba cementu v Evropské unii celkem 172 milionů tun a spotřeba 168 milionů tun. 23 milionů tun cementu bylo dovezeno a 27 milionů tun bylo vyvezeno. Údaje zahrnují obchod mezi státy EU. Vývoz a dovoz cementu je obecně velmi malý, hlavně jako důsledek vysokých nákladů na silniční dopravu. Zahraniční obchod s cementem představuje celosvětově stále jen asi 6 – 7 % výroby, z nichž většina je dopravována po moři. Dodávky cementu po silnici obvykle nepřesahují vzdálenost 150 km. Jak ukazuje obr. 1.3, spotřeba mnohých členských států EU se v důsledku toho rovná výrobě, s výjimkou Řecka a Dánska, které vyvážejí přibližně 50 % své výroby cementu. Pět největších výrobců cementu na světě jsou čtyři západoevropské skupiny, Holderbank, Lafarge, Heidelberg a Italcementi, spolu se společností Cemex z Mexika. Kromě výroby cementu tyto společnosti diverzifikovaly své aktivity také do některých pododvětví stavebních materiálů, jako šterk, výrobky z betonu, sádrokarton atd.

Dopravní náklady způsobují, že trh cementu je převážně trh domácí. Určitý globální trh však existuje a v některých případech je ekonomicky schůdné dodávat cement ve světovém měřítku. Mezinárodní konkurence je hlavně nebezpečím pro samostatné závody a v rámci EU ovlivňují podmínky místních trhů zvyšující se dovozy z východní Evropy.



Obr. 1.3: Výroba cementu, vč. slínku na vývoz, a spotřeba cementu v EU v r. 1995
[Cembureau report, 1997], [Göller]

V roce 1995 bylo v Evropské unii 252 provozů vyrábějících cementový slínek a hotový cement. Kromě toho zde existuje dalších 68 mlecích provozů (mlýnů) bez pecí. Viz tab. 1.2.

| Stát | Cementárny (s pecemi) | Cementárny (pouze s mlýny cementu) |
|--------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Rakousko | 11 | 1 |
| Belgie | 5 | 3 |
| Dánsko | 1 | - |
| Finsko | 2 | - |
| Francie | 38 | 5 |
| Německo | 50 | 20 |
| Řecko | 8 | - |
| Irsko | 2 | - |
| Itálie | 64 | 29 |
| Lucembursko | 1 | 1 |
| Nizozemí | 1 | 2 |
| Portugalsko | 6 | 1 |
| Španělsko | 37 | 5 |
| Švédsko | 3 | - |
| Spojené království | 23 | 1 |
| Celkem | 252 | 68 |

Tab. 1.2: Počet cementáren ve státech EU v r. 1995
[Cembureau report, 1997], [Schneider]

Ve státech EU je celkem 437 pecí, ale ne všechny jsou v současnosti v provozu. V posledních letech se velikost pece ustálila přibližně na 3 000 t za den a i když existují pece velmi odlišné velikosti a stáří, jen velmi málo pecí má kapacitu menší než 500 t za den.

V současnosti pochází asi 78 % evropské výroby cementu z pecí se suchým výrobním způsobem, dalších 16 % připadá na pece s polosuchým a polomokrým výrobním způsobem, přičemž zbytek - asi 6 % - nyní pochází z pecí s mokrým výrobním způsobem. Výběr výrobního způsobu je primárně motivován povahou disponibilních surovin.

Návrh evropské normy (prEN 197-1) pro obvyčejné cementy uvádí 27 různých typů portlandského cementu v pěti skupinách. Kromě toho existuje řada speciálních cementů vyráběných pro zvláštní použití. Tab. 1.3 ukazuje procentuální zastoupení každého typu cementu dodávaného v r. 1994 na domácí trh.

| | 1994 |
|---------------------------|-------------|
| Portlandský směsný cement | 44 % |
| Portlandský cement | 43 % |
| Vysokopeční cement | 7 % |
| Pucolánový cement | 5 % |
| Ostatní cementy | 1 % |

Tab. 1.3: Domácí dodávky podle druhů cementu v EU a v Evropském hospodářském prostoru
[Cembureau report, 1997]

Cementářský průmysl je energeticky náročný, když energie představuje 30 – 40 % výrobních nákladů (tzn. vyjma kapitálových nákladů). Primárním používaným palivem je tradičně uhlí. Používá se také široká škála jiných paliv, včetně petrokoksu, zemního plynu a nafty. Kromě těchto typů paliv se v cementářském průmyslu více než 10 let používá jako paliva různých druhů odpadů.

| | 1995 |
|--------------------|-------------|
| Petrokoks | 39 % |
| Uhlí černé | 36 % |
| Topný olej | 7 % |
| Uhlí hnědé | 6 % |
| Plyn | 2 % |
| Různé druhy odpadů | 10 % |

Tab. 1.4: Spotřeba paliva v evropském cementářském průmyslu
[Cembureau report, 1997]

Emise z cementáren, které působí velké obavy, jsou oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO₂) a prach. Ostatní emise, které je třeba uvažovat, jsou oxidy uhlíku (CO, CO₂), těkavé organické látky (VOC = volatile organic compounds), polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) polychlorované dibenzofurany (PCDF), kovy a hluk.

Cementářský průmysl je kapitálově náročný. Náklady na novou cementárnu jsou rovny tříletému obratu, což řadí cementářský průmysl mezi kapitálově nejnáročnější druhy průmyslu. Rentabilita cementářského průmyslu je asi 10 % z obratu (počítáno ze zisku před zdaněním a před splátkami úroků).

1.2 Používané výrobní procesy a techniky

Základní chemická reakce při výrobě cementu začíná rozkladem uhličitanu vápenatého (CaCO_3) při zhruba $900\text{ }^\circ\text{C}$, tím se uvolňuje oxid vápenatý (CaO , vápno) a uniká plynný oxid uhličitý (CO_2); tento proces je znám jako kalcinace. Poté následuje proces slinování, při kterém oxid vápenatý při vysoké teplotě (obvykle $1\,400 - 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$) reaguje s oxidem křemičitým, hlinitým a železitým na křemičitany, hlinitany a železitany vápníku, které vytvářejí slínek. Ten se potom drtí nebo mele spolu se sádrovcem a jinými aditivy, čímž vzniká cement.

Existují čtyři hlavní postupy výroby cementu; suchý, polosuchý, polomokrý a mokrý proces:

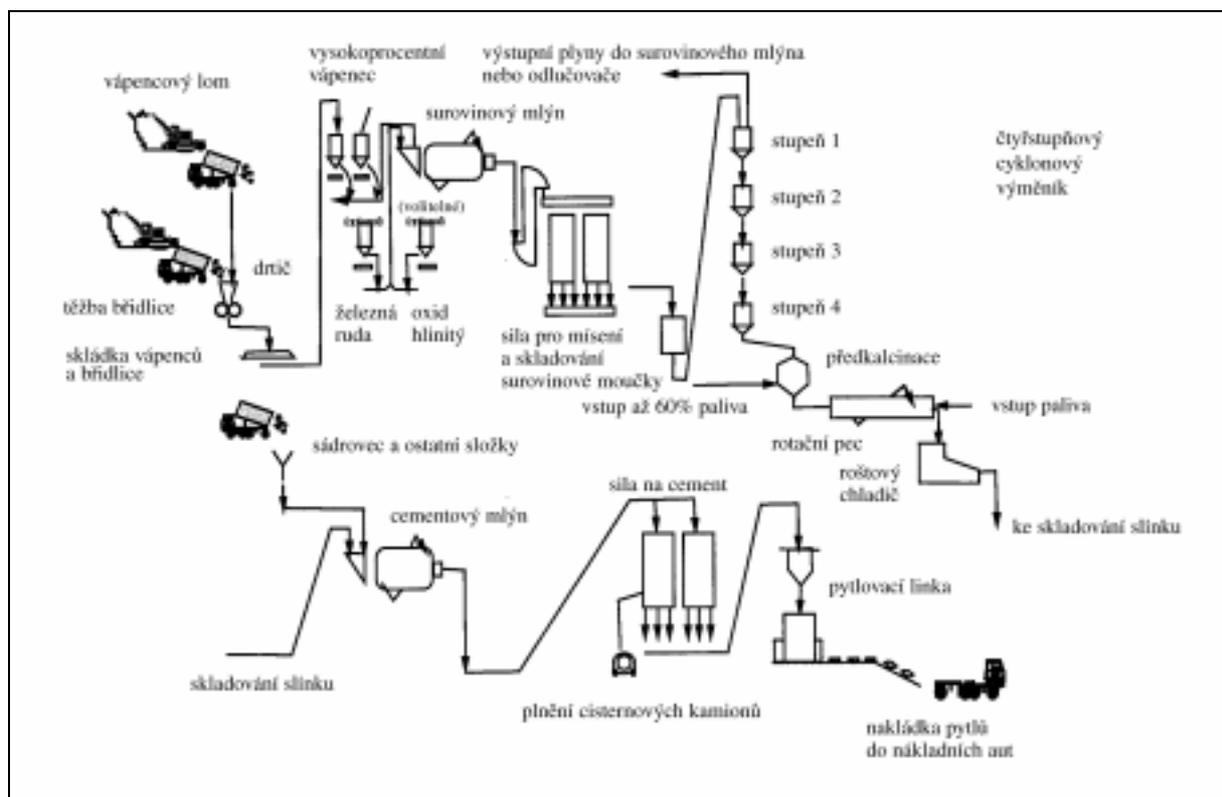
- **Suchý proces:** surovina se mele a suší na surovinovou moučku v podobě sypkého prášku. Suchá surovinová moučka se přivádí do pece s výměníkem nebo s předkalcinací, nebo méně často do dlouhé suché pece.

- **Polosuchý proces:** suchá surovinová moučka se granuluje s vodou a přivádí do roštového předehříváče před pecí nebo do dlouhé pece vybavené řetězy.

- **Polomokrý proces:** nejprve se ze surovinového kalu ve filtračních lisech odstraňuje voda. Z filtračního koláče se vytlačují granule a ty se přivádějí buď do roštového předehříváče nebo přímo do sušičky filtračního koláče na výrobu moučky.

- **Mokrý proces:** suroviny (často s vysokým obsahem vlhkosti) se melou ve vodě na čerpatelný kal. Ten se dopravuje buď přímo do pece nebo nejprve do sušičky kalu.

Obr. 1.4 znázorňuje schéma suchého procesu s předkalcinací.



Obr. 1.4: Typický suchý proces s předkalcinací

Na základě obr. v [UK IPC Note, 1996]

Výběr procesu je do značné míry určován stavem surovin (suché nebo mokré). Velká část světové výroby slínku je ještě založena na mokřém procesu. Avšak v Evropě se díky

dostupnosti suchých surovin více než 75 % výroby realizuje suchým procesem. Mokrý procesy jsou energeticky náročnější, a tedy dražší. U provozů s polosuchým procesem se předpokládá přechod na suché technologie, jakmile bude vyžadováno rozšíření nebo podstatné zdokonalení. Provozy s polomokrým nebo mokrým procesem mají obvykle přístup pouze k mokřým surovinám, jak je tomu v Dánsku a v Belgii a do určité míry v Británii.

Všem procesům jsou společné následující podprocesy:

- Dobývání surovin
- Skladování a příprava surovin
- Skladování a příprava paliv
- Pálení slínku
- Mletí a skladování cementu
- Balení a expedice

1.2.1 Dobývání surovin

Přírodní vápenité usazeniny, jako je vápenec, slín nebo křída, jsou zdrojem uhličitanu vápenatého. Oxid křemičitý, železitý a hlinitý se nacházejí v různých rudách a nerostech, jako písek, břidlice, jíla a železná ruda. Jako částečnou náhradu přírodních surovin je možné použít také elektrárenský popílek, vysokopecní strusku a jiné zbytky z výrobních procesů v závislosti na jejich chemické vhodnosti. Tab. 1.5 ukazuje typy odpadů v Evropě dnes nejčastěji používaných jako suroviny při výrobě cementu.

| | | |
|---|---------------------|------------------|
| Poléťavý popílek | Vysokopecní struska | Křemičité prachy |
| Železná struska | Kaly z papíren | Pyritový prach |
| Průmyslové sádrovce (z odsířování kouřových plynů a z výroby kyseliny fosforečné) | | |

Tab. 1.5: Typy odpadů často používané jako suroviny v evropském cementářském průmyslu [Cembureau]

Získávání téměř všech přírodních surovin představuje těžební a důlní činnosti. Materiály se nejčastěji získávají z povrchových lomů. Nezbytná činnost zahrnuje vrtání skal, odstřel, bagrování, dopravu a drcení.

Hlavní materiály, jako vápenec, vápnitý slín a břidlice nebo jíla se dobývají v lomech. Ve většině případů je lom poblíž provozu. Po prvotním drcení se suroviny přepravují do cementárny ke skladování a další přípravě. Ostatní suroviny, jako bauxit, železná ruda, vysokopecní struska nebo slévárenský písek se přivážejí odjinud.

1.2.2 Skladování a příprava surovin

Příprava suroviny je z hlediska následujícího pecního systému velmi důležitá jak pro dosažení správného chemického složení surovinové vsázky, tak pro zajištění dostatečně jemné vsázky.

1.2.2.1 Skladování surovin

Potřeba použití krytých skladů závisí na klimatických podmínkách a na objemu drobné frakce v surovině opouštějící drticí zařízení. V případě zařízení s kapacitou 3 000 t/den mohou tyto stavby uchovávat od 20 000 do 40 000 tun materiálu.

Je třeba, aby surovina přiváděná do pecního systému byla chemicky co nejhomogennější. Toho se dosahuje řízením dávkování do mlecího zařízení suroviny. Pokud jakost materiálu z lomu kolísá, je možné dosáhnout předhomogenizace zavážením materiálu do pásů nebo vrstev podél skladu (nebo podél jeho obvodu) a jeho příčným odebíráním ze skládky. Pokud je materiál z lomu dosti homogenní, lze použít jednodušších systémů ukládání a odebírání. Suroviny používané v relativně malém množství, např. nerostná aditiva, je možno alternativně skladovat v silech nebo bunkrech. Jakékoli suroviny s potenciálně nebezpečnými vlastnostmi, jako je polétavý popílek a fosfosádrovec, se musí skladovat a připravovat podle individuálních zvláštních podmínek.

1.2.2.2 Mletí surovin

Pro dosažení konzistentního chemického složení je důležité přesné měření a vahové dávkování složek přiváděných do mlýna. Je to zcela zásadní pro ustálený provoz pece a vysokou jakost výrobku. Měření a dávkování je také důležitým činitelem energetické účinnosti mlecího systému. Převládajícím měřicím a dávkovacím zařízením pro přívod suroviny do mlýnů je článkový dopravník následovaný pásovým vahovým dopravníkem.

Mletí surovin, suché a polosuché pecní systémy

Suroviny v určeném poměru se melou a mísí tak, aby vytvářely homogenní směs s požadovaným chemickým složením. Pro suché a polosuché pecní systémy se složky surovin melou a suší na jemný prášek, přičemž se používají hlavně výstupní plyny z pece a nebo výstupní vzduch z chladiče. Pro suroviny s relativně vysokým obsahem vlhkosti a pro postupy uvádění do provozu může být k přídavné produkci tepla potřeba pomocného topeniště.

Typické používané mlecí systémy jsou:

- trubnatý mlýn, centrální vyprazdňování;
- trubnatý mlýn, se vzdušným oběhem;
- vertikální válcový mlýn;
- horizontální válcový mlýn (doposud jen několik instalací).

Ostatní mlecí systémy se používají v menší míře. Jsou to:

- trubnatý mlýn s koncovým vyprazdňováním v uzavřeném okruhu;
- autogenní mlýn;
- válcový tlakový mlýn, někdy se sušícím drtičem.

Jemnost a rozložení velikosti částic produktu opouštějícího systém mletí suroviny je velmi důležitá pro následný proces výpalu. Cíle daného pro tyto parametry se dosahuje nastavováním separátoru používaného pro třídění produktu opouštějícího mlýn. Pro suché třídění se používají větrné třídiče. Nejnovější generace, s rotorovou klecí, mají několik výhod. Jsou to:

- nižší měrná spotřeba energie mlecího systému (méně přemílání),
- zvýšená kapacita systému (efektivnost separace částic) a
- výhodnější rozložení velikosti částic a stejnoměrnost produktu.

Mletí surovin, mokré nebo polomokré pecní systém

Mokré mletí se používá pouze v kombinaci s mokrým a polomokrým pecním systémem. Složky suroviny se melou s přidanou vodou do podoby kalu. Aby se dosáhlo požadované

jemnosti kalu za účelem vyhovění požadavkům soudobé kvality, jsou hlavní alternativou mlecí systémy s uzavřeným okruhem.

Mokrému procesu se normálně dává přednost, jakmile má surovina vyšší obsah vlhkosti než 20 % hmotnostních. Takové suroviny jako křída, slín nebo jíl, které jsou lepkavé a s vysokým přirozeným obsahem vlhkosti, jsou měkké a v prvním stupni přípravy mohou být mlety v rozplavovacím mlýně. Voda a podrcený materiál se přivádějí do rozplavovacího mlýna a melou se na kal střížnými a rázovými silami udělovanými rotujícími rameny. Jakmile je materiál dostatečně jemný, prochází síty ve stěně rozplavovacího mlýna a čerpá se do skladovacího prostoru. Aby se dosáhlo požadované jemnosti kalu, vyžaduje se obvykle další mletí v trubnatém mlýně, zejména pokud se má přidávat další materiál jako písek.

Za účelem snížení spotřeby paliva v peci se během drcení suroviny kontroluje přidávání vody, takže použité množství je minimálním nezbytným množstvím pro potřeby dosažení požadovaných charakteristik tekutosti a čerpatelnosti kalu (32 až 40 hm. % vody). Chemická aditiva mohou působit jako ředidla kalu umožňující snížení obsahu vody.

Homogenizace a skladování surovinové moučky nebo kalu

Před vstupem do jakéhokoli typu pecního systému vyžaduje surovinová moučka nebo kal opouštějící proces mletí další mísení/homogenizaci. Surovinová moučka se homogenizuje a skladuje v silech, surovinový kal buď v nádržích nebo v silech.

Pro dopravu surovinové moučky do sil se používají pneumatické a mechanické systémy. Mechanické dopravníky obvykle vyžadují vyšší investiční náklady, ale mají mnohem nižší provozní náklady, než pneumatické dopravní systémy. V dnešní době je nejobvyklejším dopravním systémem kombinace vzduchových žlabů nebo šnekových/řetězových dopravníků s korečkovými elevátory.

1.2.3 Palivo, skladování a příprava

Za účelem dodání tepla vyžadovaného výrobním procesem se může použít různých paliv. Při vytápění cementářských pecí se používají hlavně tři různé typy paliv; ta jsou uvedena sestupně podle důležitosti:

- práškové uhlí a petrolkoks;
- (těžký) topný olej;
- zemní plyn.

Hlavními složkami popelovin těchto paliv jsou sloučeniny oxidu hlinitého a křemičitého. Ty se vážou se surovinami tak, že se stanou součástí slínku. To je třeba brát v úvahu při výpočtech složení suroviny, a tak je žádoucí používat palivo s konstantním, i když ne nutně nízkým obsahem popelovin.

Hlavními palivy používanými v evropském cementářském průmyslu jsou petrolkoks a uhlí (černé a hnědé). Náklady obvykle vylučují použití zemního plynu nebo nafty, ale volba paliva obvykle záleží na místní situaci (jako je dostupnost domácího uhlí). Avšak vysoké teploty a dlouhé doby pobytu v pecních systémech vedou ke značnému potenciálu rozkladu organických látek. To dává možnost volby široké škály méně drahých paliv, zejména různých druhů odpadů. Aby se ztráty energie udržely na minimu, provozují se cementářské pece při nejnižší přiměřené úrovni přebytku kyslíku. To vyžaduje přísně pravidelné a spolehlivé odměřování a dodávku paliva ve formě dovolující snadné a úplné spalování. Tyto podmínky

splňují všechna kapalná a plynná paliva. Aby tyto podmínky splňovala prášková pevná paliva, je zcela zásadní dobrá konstrukce násypek, dopravníků a podavačů. Hlavní vsázka paliva (65 - 85 %) musí být tohoto snadno spalitelného typu, zatímco zbývajících 15 - 35 % může být přiváděno v podobě hrubé drti nebo hrud.

1.2.3.1 Skladování paliv

Surové uhlí a petrolkoks se skladuje podobně jako suroviny; tedy v mnoha případech v krytých skladech. Venkovní skladování na velkých, zhutněných haldách se používá pro dlouhodobé zásoby. Takové zásoby mohou být osety travou, aby se zabránilo erozi dešťovou vodou a větrem. Odvodnění venkovních skladů do země se ukázalo jako problematické. Avšak utěsněná betonová podloží pod zásobními haldami umožňují sběr a čištění odtékající vody. Při skladování uhlí s poměrně vysokým obsahem těkavých látek je třeba vysledovat standardní dobré postupy týkající se zhutňování a výšky zásobních hald, aby se při dlouhodobém skladování předešlo riziku samovznícení.

Práškové uhlí a petrolkoks se skladují výhradně v sílech. Z bezpečnostních důvodů (tj. nebezpečí výbuchů iniciovaných doutnáním a přeskoky výbojů statické elektřiny) musí být tato síla samospádného odběrného typu a musí být vybavena standardními bezpečnostními zařízeními.

Topný olej se skladuje ve vertikálních ocelových nádržích. Ty jsou někdy izolovány, což napomáhá udržení topného oleje při čerpatelné teplotě (50 až 60 °C). Mohou být také vybaveny vyhřívanými hrdly, aby se topný olej místně udržoval při správné teplotě.

Zemní plyn se v cementárnách neskladuje. Jako zásobník funguje mezinárodní vysokotlaká rozvodná síť.

1.2.3.2 Příprava paliv

Příprava pevných paliv (drcení, mletí a sušení) se obvykle děje na místě. Uhlí a petrolkoks se melou na jemnost blízkou jemnosti surovinové moučky v mlýnicích používajících podobná zařízení jako mlýny suroviny. Jemnost práškového paliva je důležitá; příliš jemné palivo může vyvolat příliš vysokou teplotu plamene, při nadměrně hrubém palivu může dojít k příliš slabému hoření. Nízká těkavost nebo nízký obsah těkavých látek v pevném palivu vyžaduje jemnější mletí. Není-li k dispozici dostatečně horký vzduch z pece nebo z chladiče pro sušení, může vzniknout potřeba pomocného topeniště. Aby bylo zařízení chráněno před požárem a výbuchy, musí mít speciální vlastnosti.

Používají se tři hlavní typy mletí a rozmělnování uhlí:

- trubnatý mlýn se vzdušným oběhem;
- vertikální mlýn s válci nebo koulemi;
- odrazový mlýn.

Mleté pevné palivo může být spalováno přímo v peci, ale v moderních provozech se obvykle skladuje v sílech, aby se umožnilo použití tepelně účinnějších hořáků (nepřímé spalování) využívajících malého množství primárního vzduchu. Systémy mletí, skladování a spalování pevného paliva musí být konstruovány tak, aby bránily riziku výbuchu nebo požáru. Primárními požadavky jsou náležitá kontrola teploty vzduchu a zabránění hromadění jemného materiálu na kritických místech vystavených teplotě.

Příprava topného oleje: Za účelem usnadnění dávkování a spalování se topný olej ohřívá na 120 - 140 °C, což vede ke snížení viskozity na 10 - 20 cSt. Kromě toho se tlak zvyšuje na 20 - 40 barů.

Příprava zemního plynu: Před spalováním je nutno snížit tlak plynu z 30 - 80 barů v plynovodu na 3 - 10 barů v podnikovém rozvodu a poté opět snížit na asi 1 bar (přetlaku) v přívodu k hořáku. První stupeň redukce tlaku se děje v předávací stanici plynu, kde se také provádí měření spotřeby. Aby se zabránilo zamrznutí zařízení v důsledku Jouleova-Thomsonova efektu, zemní plyn se před průchodem redukčním ventilem předehřívá.

Alternativně se může redukce tlaku provádět průchodem plynu plynovou expanzní turbínou spojenou s generátorem. Tak se může vrátit zpět část energie použité pro stlačování plynu.

1.2.3.3. Využití odpadů jako paliva

Odpady, které se přivádějí hlavním hořákem, se rozloží v primární spalovací zóně při teplotách do 2 000 °C. Odpady přiváděné k sekundárnímu hořáku, předehřívací nebo do předkalcinace se spalují při nižších teplotách, což není vždy dostatečující k rozkladu halogenovaných organických látek. Těkavé složky materiálu, který se přivádí do horního konce pece nebo jako kusové palivo, se mohou vypařit. Tyto složky neprocházejí primární spalovací zónou a nemohou být rozloženy nebo vázány v cementovém slínku. Proto při nevhodném použití odpadu obsahujícího těkavé kovy (rtuť, thalium) nebo těkavé organické sloučeniny může vést ke zvýšení emisí rtuti, thalia nebo VOC.

Tab. 1.6 uvádí typy odpadu v Evropě dnes nejčastěji používaného jako paliva.

| | | |
|--------------------|----------------|----------------------|
| Použité pneumatiky | Použité oleje | Kaly z odpadních vod |
| Guma | Odpadní dřevo | Plasty |
| Odpadový papír | Kaly z papíren | Použitá rozpouštědla |

Tab. 1.6: Typy odpadů používaných často v evropském cementářském průmyslu jako paliva [Cembureau]

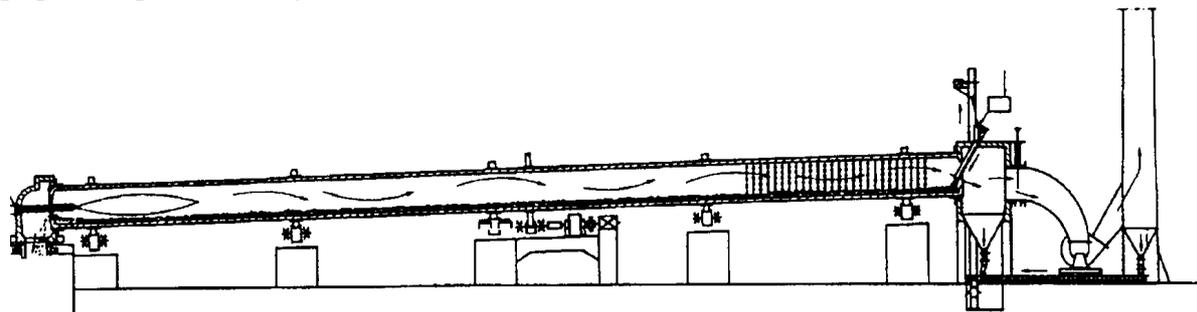
Příprava různých typů odpadu pro použití jako palivo se obvykle provádí mimo cementárnu u dodavatele nebo organizací specializovanou na zpracování odpadu. To znamená, že je třeba v cementárně odpady pouze skladovat a poté je odměřovat pro dávkování do cementářské pece. Jelikož dodávky odpadů vhodných pro použití jako palivo mají tendenci se měnit, neboť trhy odpadních materiálů se rychle vyvíjejí, je záhodno navrhovat skladovací a přípravné zařízení jako víceúčelové.

1.2.4. Výpal slínku

Tato část výrobního procesu je nejdůležitější s ohledem na emisní potenciál a jakost produktu a náklady. Při výpalu slínku se surovinová moučka (nebo surovinový kal při mokřím procesu) přivádí do systému rotační pece, kde se vysušuje, předehřívá, kalcinuje a slinuje, čímž se vyrábí cementový slínek. Slínek se chladí vzduchem a poté skladuje.

Při procesu výpalu slínku je zásadní udržovat teplotu materiálu v peci mezi 1 400 a 1 500 °C a teplotu plynů asi na 2 000 °C. Slínek je také třeba vypalovat za oxidačních podmínek. Proto se do slinovací zóny pece na cementový slínek vyžaduje přístup vzduchu.

Od té doby, kdy byla kolem roku 1895 rotační pec zavedena, stala se ústřední součástí všech moderních provozů na výrobu slínku. Vertikální šachtová pec se stále používá na výrobu vápna, ale jen v několika zemích se používá pro výrobu cementového slínku a v těchto případech pouze v malých závodech.



Obr. 1.5: Dlouhá, mokrá rotační pec s řetězy
[Cembureau report, 1977]

Prvními rotačními pecemi byly dlouhé mokré pece, viz obr. 1.5 výše, kde se celý proces spotřeby tepla děje v samotné peci. Se zavedením suchého procesu vedla optimalizace k technologiím, které umožňují, aby se sušení, předehřívání a kalcinace odehrávala spíše ve stacionárním zařízení, než v samotné rotační peci.

Rotační pec sestává z ocelové roury s poměrem délky k průměru od 10:1 do 38:1. Roura spočívá na dvou až sedmi (nebo více) podpěrách, má spád 2,5 až 4,5 % a pohon pecí otáčí kolem podélné osy při 0,5 až 4,5 otáčkách za minutu. Kombinace sklonu roury a otáček způsobuje, že se materiál pomalu podélně přepravuje. Aby rotační pec vydržela velmi vysoké špičkové teploty, je celá vyložena tepelně odolnými cihlami (žárovzdorninou). Všechny dlouhé a některé krátké pece jsou osazeny vnitřním vybavením (řetězy, křížové a lopatkové vestavby) za účelem zlepšení přenosu tepla. Přechodné nálepky materiálu se mohou objevit na vnitřním povrchu pece v závislosti na procesu a surovině atd. Ty jsou známy jako tzv. prstence a mohou se objevit na vstupním konci (sádrové prstence), poblíž slinovací zóny (slínkové prstence) nebo na výstupním konci produktu (popelové prstence). Později jmenované dva typy se mohou najednou odlomit a způsobit vlnu horkého materiálu nízké jakosti, který odchází z pece a může být opětně zpracován nebo musí být vyřazen jako odpad. Na cyklonech a roštech předehříváčů pecí mohou také vznikat nálepky materiálu, což může vést k zablokování.

Vytápění pece

Palivo přiváděné hlavním hořákem vytváří hlavní plamen s teplotou plamene asi 2 000 °C. Z důvodů optimalizace procesu musí být plamen v určitém rozmezí nastavitelný. V moderním, nepřímě spalujícím hořáku je plamen tvarován a nastavován primárním vzduchem (10 - 15 % celkového spalovacího vzduchu).

Potenciální místa pro dodávku paliva do pece jsou:

- hlavním hořákem na výstupním konci rotační pece;
- vstupním skluzem přechodové komory na vstupním konci rot. pece (pro kusové palivo);
- sekundárními hořáky ve stoupacím kouřovodu;
- předkalcinačními hořáky do předkalcinátoru;
- vsázkovým skluzem do předkalcinátoru (pro kusové palivo);
- pecním středovým vstupem v případě dlouhých mokrých a suchých pecí (pro kusové palivo).

Zařízení spalující uhlí nebo petrolkoks jsou jak nepřímo, tak přímo spalujícího typu. Zařízení přímo spalující pracují bez skladování a dávkování mletého uhlí. Práškové palivo se vhání přímo do pece vzduchem ze mlýna jako nosičem (tvarujícím plamen) a primárním vzduchem. Přímé vyhřívání zařízení mají řadu nevýhod. Zejména tepelné ztráty pecního systému jsou okolo 200 - 250 MJ/t slínku (o 6 až 8 % vyšší než u moderních pecních systémů). Takže se dnes přímé vyhřívání instaluje zřídka.

Topný olej je při odpovídající viskozitě a tlaku vstříkovan přes rozprašovací trysku do pece za účelem vytváření např. hlavního plamene. Tvarování plamene se dosahuje hlavně hořáky s vícekanálovým přívodem primárního vzduchu s hlavou na rozprašování oleje v centrální poloze.

Pecní hořáky na zemní plyn jsou také konstruovány jako vícekanálové, přičemž plyn takto nahrazuje nejen uhlí nebo topný olej, ale také primární vzduch.

1.2.4.1. Dlouhé rotační pece

Dlouhé rotační pece (Obr. 1.5) lze zavážet kalem, drceným kalovým koláčem, hrudkami nebo suchou moučkou, a tak jsou vhodné pro všechny typy výrobních procesů. Největší dlouhé pece mají poměr délky k průměru 38:1 a mohou být dlouhé přes 200 m. Tyto obrovské jednotky vyrábějí asi 3 600 tun za den při použití mokrého procesu (Belgie, bývalý SSSR). Dlouhé rotační pece jsou konstruovány pro vysušování, předehřívání, kalcinaci a slinování, takže musí být připojen pouze systém dávkování a chlazení. Horní část dlouhých pecí je vybavena řetězovými clonami a pevnými vestavbami za účelem zlepšení přenosu tepla.

Pece pro mokrý proces, používané od roku 1895, jsou nejstarším typem rotačních pecí používaných k výrobě cementového slínku. Původně se používalo mokré přípravy suroviny, protože homogenizace byla snadnější u tekutého materiálu. Vsázka do mokré pece obvykle obsahuje 32 až 40 % vody. To je nezbytné pro udržení tekutosti vsázky. Tato voda se poté musí odpařit ve speciálně konstruované zóně vstupní části pece, kde se využívá významné části tepla ze spalování paliva. Tato technologie má vysokou spotřebu tepla s výslednou emisí velkého množství spalin a vodní páry.

Dlouhé suché pece byly vyvinuty v USA na základě suchých homogenizačních systémů na přípravu suroviny. V důsledku vysoké spotřeby paliva jich bylo v Evropě instalováno jen několik.

1.2.4.2. Rotační pece vybavené předehříváči

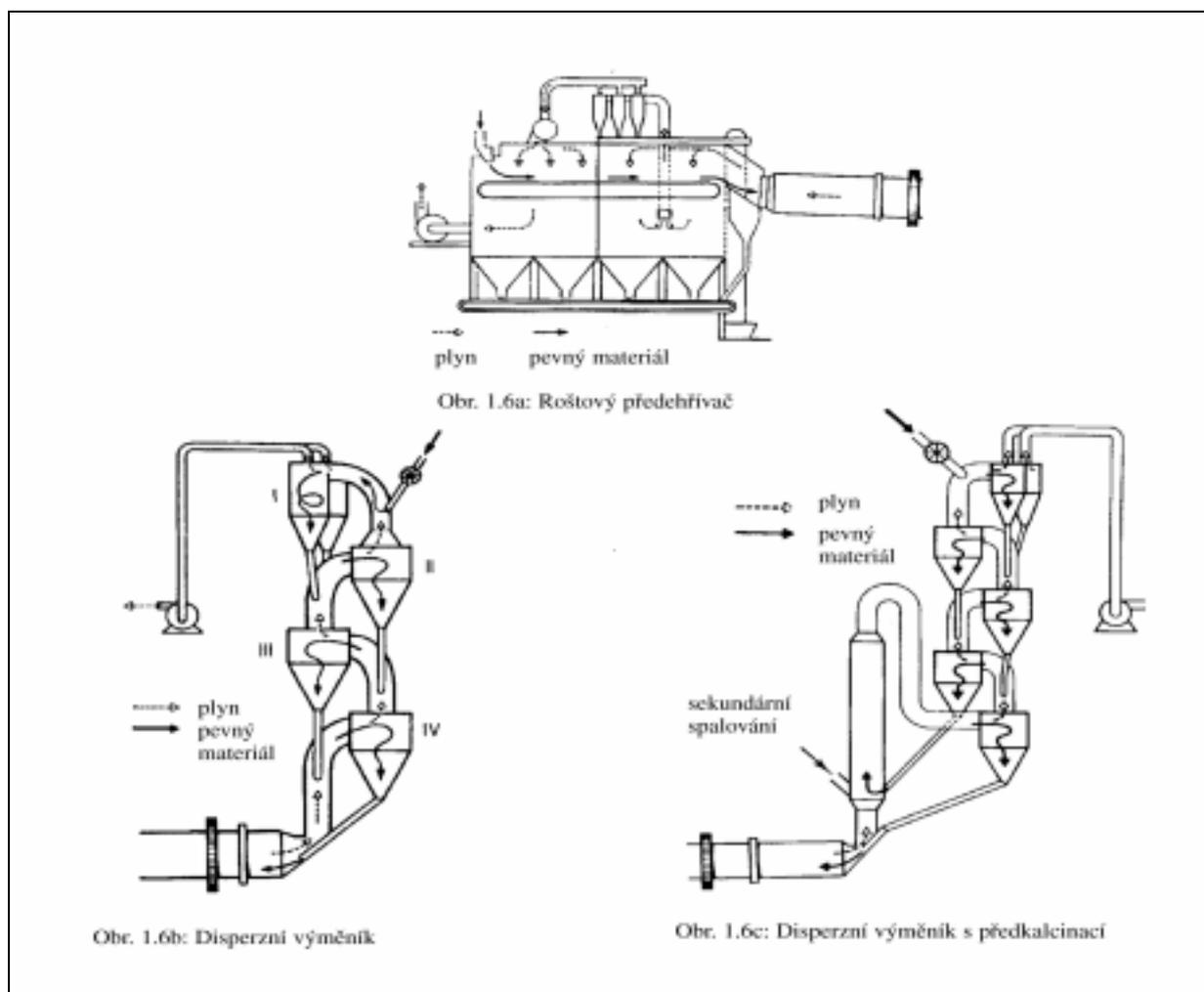
Rotační pece vybavené předehříváči mají typický poměr délky k průměru od 10:1 do 17:1. Existují dva typy předehříváčů: roštové předehříváče a disperzní výměníky tepla.

Technologie roštových předehříváčů

Technologie roštového předehříváče, možná lépe známá jako pec typu Lepol, byla vynalezena roku 1928. Představovala první přístup k tomu, aby se část procesu výpalu odehrávala ve stacionárním zařízení mimo pec. To dovolovalo, aby se rotační pec zkrátila, a tak se snížily tepelné ztráty a zvýšila energetická účinnost.

V roštovém předehříváči (viz obr. 1.6a) se granule připravené ze suché moučky na granulačním talíři (polosuchý proces) nebo z filtračního koláče z mokrého kalu (polomokrý proces) přivádějí na horizontální posuvný rošt, který se posunuje uzavřeným tunelem. Tunnel je rozdělen na horkou komoru a sušicí komoru příčkou s otvorem pro rošt. Ventilátor čerpá spaliny z rotační pece do horní části předehříváče, skrze vrstvu granulí v horké komoře a poté přes cyklony mezilehlého lapače prachu. V těchto cyklonech se odstraňují velké částice prachu, které by jinak způsobovaly opotřebení ventilátoru. Další ventilátor poté čerpá plyn do horní části sušicí komory, skrze vlhkou vrstvu granulí, a nakonec jej vytlačuje do odprašovacího zařízení. Za účelem dosažení optimální tepelné účinnosti mohou být polomokrý roštové předehříváče vybaveny třístupňovým systémem vedení plynu a odpadní vzduch z chladiče se používá k sušení suroviny. U polomokrého pecního systému je největší vybudovaná jednotková velikost 3 300 tun za den.

Spaliny z rotační pece vstupují do předehříváče při teplotě 1 000 až 1 100 °C. Když prochází vrstvou materiálu v horké komoře, ochlazují se spaliny na 250 - 300 °C a sušicí komoru opouštějí při 90 - 150 °C. Materiál k výpalu dosahuje v sušicí komoře asi 150 °C a 700 - 800 °C v horké komoře.



Obr. 1.6: Schémata různých předehříváčů
[Ullmann's, 1986]

Technologie disperzního výměníku tepla

Vynález disperzního výměníku ve 30. letech byl významným pokrokem. K předeřívání a dokonce částečné kalcinaci suché surové moučky (suchý/polomokrý proces) dochází udržováním moučky v disperzi horkého plynu z rotační pece. Podstatně větší styčná plocha dovoluje téměř úplnou výměnu tepla, alespoň teoreticky.

Dostupné jsou různé systémy výměníků. Ty mají obvykle od čtyř do šesti cyklonových stupňů, které jsou uspořádány jeden nad druhým do věže o výšce 50 - 120 m. Nejvyšší stupeň může zahrnovat dva paralelní cyklony pro lepší odlučování prachu. Spaliny z rotační pece proudí cyklonovými stupni odspodu nahoru. Suchá směs práškovité suroviny se ke spalínám přidává před nejhořejším cyklonovým stupněm. V cyklonech se od plynu odděluje a znovu se k němu připojí před dalších cyklonovým stupněm. Tento postup se opakuje v každém stupni, dokud se materiál nevypustí z posledního stupně do rotační pece. Toto střídavé mísení, separace a opětné mísení při vyšší teplotě je nezbytné pro optimální přenos tepla.

Šachtové výměníky

Značné množství šachtových výměníků bylo postaveno po zavedení technologie disperzních výměníků díky jejich teoreticky vyšší výměně tepla. Avšak obtížné zajišťování rovnoměrného rozložení moučky v plynu znamenalo, že skutečný provoz byl mnohem horší, než se očekávalo, a technologie využívající jen šachtových stupňů byla nakonec opuštěna ve prospěch hybridních systémů s cyklonovými stupni nebo vícestupňových, čistě cyklonových výměníků. Některé z těchto hybridů jsou stále v provozu, avšak většina z nich byla přestavěna na čistě cyklonové výměníky.

Šachtový stupeň je podstatně méně citlivý na problémy s nánosy, než cyklonový stupeň, což může být výhoda pro dolní stupeň v případě, pokud je přítomno nadměrné množství cirkulujících prvků (chloridů, síry, alkalií). Hybridní výměníky s dolním šachtovým stupněm jsou pro nové závody stále k dispozici.

Charakteristická kapacita pecí s šachtovým výměníkem byla 1 500 tun za den, zatímco hybridní systémy mohou vyrobit 3 000 t/den, i více.

Čtyřstupňový cyklonový výměník tepla

Pecní systém s čtyřstupňovým cyklonovým výměníkem (viz obr. 1.6b) byl standardní technologií v 70. letech, kdy se stavělo mnoho závodů v kategorii 1 000 až 3 000 t/den. Odpadní plyny, které mají teplotu kolem 330 °C, se obvykle používají k sušení suroviny.

Když moučka vstupuje do rotační pece, kalcinace je dokončena asi na 30 %. Vážné problémy byly v minulosti se čtyřstupňovými výměníky v případech, kdy vstupy cirkulujících prvků (chloridů, síry, alkalií) ze vsázky a nebo z paliva byly nadměrné. Vysoce obohacené cykly těchto prvků vedly k nálepkům v cyklonech a na stěnách kouřovodů, což často způsobovalo ucpání a zástavy pecí trvající několik dní. Častým řešením tohoto problému je bypass pecního plynu, tj. vyjmutí části proudu plynu nesoucího částice a opouštějícího pec, takže obchází systém cyklonů. Tento obtokový plyn je chlazen za účelem kondenzace alkalií a poté, před vypuštěním, prochází prachovým odlučovačem. Zatímco v některých oblastech je nezbytné pro řízení obsahu alkalií ve slínku, část prachu z bypassu a část prachu z pece odvádět na skládku, ve všech ostatních případech se vrací do výrobního procesu.

Téměř všechny čtyřstupňové výměníky pracují s rotačními pecemi se třemi podpěrami. Je to standardní uspořádání asi od 70. let. Pece s průměrem od 3,5 do 6 m se stavějí s poměrem délky k průměru v rozsahu 13:1 až 16:1. Vzhledem k tomu, že je tento typ mechanicky jednodušší než dlouhé mokré a suché pece, je dnes pravděpodobně nejčastěji používaný.

1.2.4.3 Rotační pece s výměníkem a předkalcinací

Předkalcinační technika je pro cementářský průmysl dostupná asi od 70. let. Při tomto postupu je tepelný vstup rozdělen mezi dva body. K primárnímu spalování paliva dochází v pálící zóně pece. Sekundární spalování se děje ve zvláštní spalovací komoře mezi rotační pecí a výměníkem. V typické předkalcinační peci se v této komoře může spálit až do 60 % celkového množství paliva. Tato energie se v zásadě používá ke kalcinaci surovinové moučky, která je při vstupu do pece téměř úplně kalcinovaná. Horký vzduch ke spalování v kalcinátoru se vede od chladiče. Materiál opouští kalcinátor při asi 870 °C.

Obr. 1.6c ukazuje tento postup aplikovaný na pec s disperzním výměníkem. Sekundární spalování lze také v zásadě použít v peci s roštovým přehřívačem. Pro danou velikost rotační pece předkalcinace zvyšuje kapacitu výroby slínku.

Pecní systém s pěti cyklonovými stupni výměníku a předkalcinátorem se považuje za standardní technologii pro nové provozy se suchým procesem. Velikost nového provozu je primárně určována prognózovaným vývojem trhu, ale také ekonomii provozního měřítka. Dnes je typická jednotková kapacita nových provozů v Evropě od 3 000 do 5 000 t/den. Větší jednotky s kapacitou až 15 000 t/den jsou technicky proveditelné a na asijském trhu jsou v současnosti v provozu tři pece o 10 000 t/den.

Dřívější předkalcinační systémy měly pouze čtyři výměňkové stupně s adekvátně vyšší teplotou odpadního plynu a spotřebou paliva. Pokud je přirozená vlhkost suroviny nízká, mohou být přednostně zvoleny šestistupňové výměníky, zejména v kombinaci s textilními odlučovači prachu.

Pokud je vysoký vstup cirkulujících prvků, je nutný bypass pecního plynu za účelem udržení kontinuálního provozu pece. Avšak v důsledku odlišných charakteristik toku plynu je bypass v předkalcinační peci mnohem účinnější než v peci jen s výměníkem. Přestože moučka vstupuje do pece kalcinovaná ze 75 až 95 %, většina předkalcinačních pecí je stále vybavena rotační pecí s kalcinační zónou, tj. s poměrem d/š 13:1 až 16:1 jako v případě pecí jen s výměníkem.

1.2.4.4 Šachtové pece

V Evropě se k výrobě cementu používá jen několika šachtových pecí. Pece tohoto typu sestávají z vertikálního válce o průměru 2 - 3 m a výšce 8 - 10 m, vyloženého žáruvzdorným materiálem. Plní se shora granulemi ze surovinové moučky a jemně mletým uhlím nebo koksem. Vypalovaný materiál postupuje krátkou slinovací zónou v horní, mírně rozšířené části pece. Poté se chladí spalinami vháněnými odspodu a opouští v podobě slínku dolní konec pece na vyhrnovacím roštu.

Šachtové pece produkují méně než 300 tun slínku za den. Jsou hospodárné pouze pro malé provozy a z toho důvodu se jejich počet snižuje.

1.2.4.5 Pecní odpadní plyny

Ve všech pecních systémech nakonec odpadní plyny procházejí zařízením na omezování znečištění vzduchu (elektrostatickými odlučovači nebo textilními filtry) pro odloučení prachu před vstupem do hlavního komína.

U suchého procesu mohou mít odpadní plyny poměrně vysokou teplotu a mohou poskytovat teplo pro surovinový mlýn, pokud je v provozu (sdružený provoz). Jestliže mlýn nepracuje (přímý provoz), plyny se obvykle před vstupem do odlučovače prachu chladí rozprašováním vody v chladičí věži jak za účelem snížení jejich objemu, tak zlepšení jejich odlučovacích vlastností.

Úniky CO

Oxid uhelnatý může vznikat z jakéhokoli organického obsahu v surovinách a občas v důsledku neúplného spalování paliva. Podíl ze surovin, vzniklý při přehřívání, se odvádí s pecními plyny.

Regulace hladiny CO je kritická v cementářských (a vápenických) pecích, pokud se pro odlučování částic používají elektrostatické odlučovače (EO), aby se zajistilo udržení koncentrací dostatečně hluboko pod dolní hranicí výbušnosti. Zvýší-li se hladina CO v EO (obvykle na 0,5 % objemových), potom se elektrický systém odpojí (vypne), aby se vyloučilo riziko výbuchu. To vede k nesníženému vypouštění částic z pece. Úniky CO mohou být způsobeny neustáleným provozem spalovacího systému. K tomu někdy dochází při spalování pevných paliv, takže podavače musí být konstruovány tak, aby zabraňovaly nárazové dodávce paliva do hořáku. Obzvláště kritickým činitelem je v tomto ohledu obsah vlhkosti v pevných palivech. Ten musí být pečlivě kontrolován, aby se zabránilo přepřívání nebo blokování systémů přípravy nebo dodávky paliva.

1.2.4.6 Chladiče slínku

Chladič slínku je nedílnou součástí pecního systému a má rozhodující vliv na provoz a ekonomii tepelných jednotek. Chladič má dva úkoly: rekuperovat z horkého slínku (1 450 °C) co nejvíce tepla za účelem jeho návratu do procesu a snižovat teplotu slínku na úroveň vhodnou pro následná zařízení.

Teplo se rekuperuje přehříváním vzduchu používaného pro spalování při hlavním a sekundárním hoření co nejbližší k termodynamickému limitu. Tomu však brání vysoké teploty, extrémní abrazivita slínku a jeho velké granulometrické rozpětí. Rychlé chlazení upevňuje mineralogické složení slínku za účelem zlepšení melitelnosti a optimalizace reaktivity cementu.

Typickými problémy chladičů slínku jsou tepelná roztažnost, opotřebení, nesprávné proudění vzduchu a nízká dostupnost, což působí proti výše uvedeným požadavkům. Existují dva hlavní typy chladičů: rotační a roštové.

Rotační chladiče

Rourový chladič

Rourový chladič využívá stejného principu jako rotační pec, avšak pro opačnou výměnu tepla. Je umístěn na konci pece, často s reverzní konfigurací, tzn. že sekundární otočná roura

s vlastním pohonem je instalována pod pecí. Po východu z pece postupuje slínek přechodovým krytem, než vstoupí do chladiče, který je vybaven lopatkami pro rozptýlení produktu do vzduchového proudu. Proud chladicího vzduchu je určován vzduchem vyžadovaným pro spalování paliva. Vedle rychlosti může ovlivnit provoz chladiče pouze vnitřní vybavení. Optimalizace lopatek musí přihlížet k výměně tepla (způsobu rozptylování) v protikladu k návratu prachu zpět do pece.

Planetový (nebo satelitní) chladič

Planetový (nebo satelitní) chladič je zvláštní typ rotačního chladiče. Několik rour chladiče, obvykle 9 až 11, je na výstupním konci připevněno k rotační peci. Horký slínek vstupuje otvory v plášti pece uspořádanými do kruhu v každém místě, kde je připevněna roura chladiče. Množství chladicího vzduchu je určováno vzduchem vyžadovaným ke spalování paliva a do každé roury vstupuje na jejím výstupním konci, čímž umožňuje protiproudou výměnu tepla. Jako u rourového chladiče mají zásadní význam vnitřní zařízení pro vyzvedávání a rozptylování slínku. Neexistují zde proměnné provozní parametry. Vysoká výstupní teplota slínku znamená vysoké opotřebení a tepelné rázy ve spojení s prachovými cykly. Podprůměrná rekuperace tepla není neobvyklá. Výstupní teplota slínku může být snižována pouze vstříkáváním vody do rour chladiče nebo na jejich plášť.

Protože je prakticky nemožné oddělit terciární vzduch, není planetový chladič vhodný pro předkalcinaci. Je však možné sekundární spalování do asi 25 % paliva v přechodové části pece.

Roštové chladiče

Chlazení v roštových chladičích se dosahuje průchodem proudu vzduchu vzhůru přes vrstvu slínku (slínkové lože) spočívající na roštu propouštějícím vzduch. Používají se dva způsoby dopravy slínku: oběžný posuvný rošt a vratný posuvný rošt (stupně s tlačnými okraji).

Jelikož se vzduch ze zóny dochlazování nevyužívá pro spalování, je použitelný pro účely vysoušení, tzn. suroviny, cementových aditiv nebo uhlí. Nepoužije-li se pro vysoušení, musí se tento odpadní vzduch z chladiče řádně odprášit.

Chladiče s oběžným posuvným roštem

V tomto typu chladiče se slínek dopravuje na pohybujícím se roštu. Tento rošt má stejné konstrukční vlastnosti jako rošt přehříváče (Lepol). Chladicí vzduch se vhání ventilátory do oddílů pod roštem. Výhodou této konstrukce je neporušená vrstva slínku (žádné stupně) a možnost výměny roštnic bez zastavení pece. Díky své mechanické složitosti a nízké rekuperaci vyplývající z omezené tloušťky lože (způsobené obtížností dosažení efektivního utěsnění mezi roštem a stěnami) se této konstrukce přestalo kolem roku 1980 používat v nových zařízeních.

Konvenční chladič s posuvným vratným roštem

Dopravy slínku v chladiči s posuvným vratným roštem se dosahuje krokovým posuvem slínkového lože čelními hranami střídajících se řad roštnic. Relativní pohyb čelních hran se generuje hydraulickými nebo mechanickými (klikovou hřídelí) pohony spojenými s každou druhou řadou. Pouze slínek postupuje od vstupního po výstupní konec, avšak nikoli rošt.

Roštnice jsou vyrobeny z žáruvzdorné lité oceli a jsou obvykle 300 mm široké a mají otvory pro průchod vzduchu.

Chladicí vzduch je vháněn od ventilátorů při 300 – 1 000 mm vodního sloupce přes oddíly umístěné pod roštem. Tyto oddíly jsou odděleny od sebe navzájem za účelem dodržení průběhu tlaku. Lze rozlišit dvě chladicí zóny:

- rekuperační zónu, ze které se horký vzduch využívá pro spalování paliva z hlavního hořáku (sekundární vzduch) a předkalcinačního paliva (terciární vzduch);
- dochlazovací zóna, kde další chladicí vzduch ochlazuje slínek na nižší teplotu.

Největší jednotky v provozu mají aktivní povrch asi 280 m² a zchladí 10 000 tun slínku za den. Typickými problémy těchto chladičů jsou oddělování a nerovnoměrné rozložení slínku vedoucí k nerovnovážnému poměru mezi slínkem a vzduchem, fluidizace jemného slínku („červená řeka“) a také nálepky („sněhuláci“) a podprůměrná životnost roštnic.

Moderní chladič s posuvným vratným roštem

Zavádění a rozvoj moderní technologie chladičů s posuvným vratným roštem začala asi rokem 1983. Záměrem konstrukce bylo eliminovat problémy s konvenčními chladiči, a tak se o krok přiblížit k optimální výměně tepla a také ke kompaktnějším chladičům používajícím méně chladicího vzduchu a menší systémy odlučování prachu.

Klíčovými vlastnostmi moderní chladicí technologie jsou (v závislosti na dodavateli):

- moderní roštnice se zabudovaným proměnným, nebo permanentním poklesem tlaku, propustné pro vzduch, ale nikoli pro slínek;
- nucené provzdušňování roštnic potrubím a nosníky;
- individuálně nastavitelné provzdušňovací zóny;
- pevný vstup;
- méně roštů o větších rozměrech;
- válcový drtič;
- tepelné štíty.

Vertikální chladiče

Bezprašný dochlazovač, nazývaný gravitační chladič nebo G-chladič, byl vyvinut pro instalaci za planetovým chladičem nebo krátkým roštovým rekuperátorem/chladičem. Chladicí vzduch nikdy nepřichází do kontaktu se slínkem, neboť výměna tepla se provádí tím, že slínek sestupuje přes příčné ocelové trubky ve slínkovém loži, které jsou ochlazovány vzduchem jimi profukovaným.

1.2.5 Mletí a skladování cementu

1.2.5.1 Skladování slínku

Slínek a ostatní cementové složky se skladují v silech nebo v uzavřených halách. Větší zásoby je možné skladovat na otevřeném prostranství, jsou-li přijata opatření proti tvorbě prachu.

Nejobvyklejší systémy skladování slínku jsou:

- podélný sklad s gravitačním vyprazdňováním (zásoba s omezenou životností);
- kruhový sklad s gravitačním vyprazdňováním (zásoba s omezenou životností);

- silo na skladování slínku (zásoba s dlouhou životností; při určité hladině sila se mohou objevit problémy s vibracemi dna během odběru slínku ze sila)
- slínkový skladovací dóm (zásoba s omezenou životností).

1.2.5.2 Mletí cementu

Portlandský cement se vyrábí současným mletím cementového slínku a síranů jako sádrovec a anhydrid. Ve směsných cementech (kompozitní cementy) jsou další složky, jako granulovaná vysokopecní struska, přírodní nebo umělý pucolán, vápenec, nebo inertní plniva. Tyto složky se melou současně se slínkem nebo mohou potřebovat vysušení a samostatné mletí. (Mlýny mohou být v lokalitách oddělených od provozů na výrobu slínku.)

Druh procesu mletí cementu a koncepce zařízení zvolená pro určité místo závisí na typu cementu, který se má vyrábět. Zvláštní důležitost má melitelnost, vlhkost a abrazivní vlastnosti složek vyráběného typu cementu.

Většina mlýnů pracuje v uzavřeném cyklu, tzn. že mohou oddělovat cement s požadovanou jemností od mletého materiálu a vracet hrubý materiál do mlýna.

Měření a dávkování vsázky mlýna

Přesnost a spolehlivost měření a dávkování složek vsázky mlýna podle hmotnosti je velmi důležité pro zachování vysoké energetické účinnosti mlecího systému. Nejčastější měřicí a dávkovací zařízení pro vsázku materiálů do mlýnů je pásový váhový podavač.

Mletí cementu

Díky rozmanitosti typů cementu požadovaných trhem převažují mlecí systémy vybavené dynamickým větrným třídícím.

Obvykle používané systémy pro konečné mletí jsou:

- trubnatý mlýn, uzavřený cyklus (minerální přísady jsou poněkud omezené, pokud nejsou suché nebo předsušené);
- vertikální válcový mlýn (nejvhodnější pro velký objem minerálních přísad díky své schopnosti vysušovat, nejvhodnější pro samostatné mletí minerálních přísad);
- válcový tlakový mlýn (množství minerálních přísad je poněkud omezené, pokud nejsou suché nebo předsušené).

Jiné používané systémy pro konečné mletí jsou:

- trubnatý mlýn s koncovým vyprazdňováním, otevřený okruh;
- trubnatý mlýn, koncové vyprazdňování, s mechanickým vzdušným separátorem nebo cyklonovým vzdušným separátorem starší generace;
- horizontální válcový mlýn.

Pracovní princip *vertikálního válcového mlýna* spočívá v činnosti 2 až 4 mlecích válců nesených odklápěcími rameny a jezdících po horizontálním mlecím stole nebo mlecí míse. Je vhodný zejména pro současné mletí a sušení cementových surovin nebo strusky, neboť vertikální válcové mlýny mohou pracovat s relativně vysokým obsahem vlhkosti v mlýnských vsázkách. Doba průchodu materiálů mlýnem je dostatečně krátká, aby se zabránilo předhydrataci cementového slínku, např. při mletí struskového cementu.

Vysokotlaký dvouválcový mlýn stále vyžaduje poměrně vysoký stupeň údržby. Vysokotlaké dvouválcové mlýny se často používají ve spojení s kulovými mlýny.

Posledním vývojovým stupněm mletí cementu je *horizontální válcový mlýn*. Ten sestává z krátkého pláště vzepřeného na hydrodynamických nebo hydrostatických podpěrách. Plášť se otáčí pomocí obvodového pohonu. Uvnitř pláště je horizontální válec, který volně rotuje a může být hydraulicky přitlačován k plášti. Materiál k mletí se přivádí do jednoho či obou konců pláště a prochází několikrát mezi válcem a pláštěm. Podrcený materiál odcházející ze mlýna se dopravuje do třidiče, přičemž nadměrná frakce se vrací do mlýna.

Mletí minerálních přísad

Minerální přísady se obvykle melou spolu se slínkem a sádrovcem. Rozhodnutí, zda je mlít odděleně, v zásadě záleží na následujících činitelích:

- procento minerálních přísad v konečném produktu a ve výrobě cementu jako celku;
- zda je k dispozici volný mlýn;
- zda je významný rozdíl v melitelnosti slínku a minerálních přísad;
- obsah vlhkosti v minerálních přísadách.

Je-li vyžadováno předsoušení minerálních přísad, mohou se použít sušicí systémy používající buď odpadní plyny a nebo výstupní vzduch z chladiče nebo nezávislý zdroj horkého plynu.

Společné mletí

Kterýkoli z mlecích systémů uvedených pro suché/polosuché mletí surovin lze použít pro společné mletí minerálních přísad se slínkem a sádrovcem. Avšak většina systémů klade omezení na obsah vlhkosti vsázkové směsi – maximálně 2 %, nebo 4 %, je-li použit zdroj horkého plynu. Pro vyšší obsah vlhkosti systémy vyžadují předsoušení minerálních přísad v sušičce. Výjimkou je vertikální válcový systém, který je schopen pracovat s obsahem vlhkosti do 20 %, ale stále vyžaduje zdroj horkého plynu.

Oddělené mletí

Pro oddělené mletí minerálních přísad lze použít systémy pro suché/polosuché mletí surovin. Avšak s ohledem na obsah vlhkosti ve směsi přísad platí pro tyto systémy totéž a může být vyžadováno předsoušení.

Třídění podle rozložení velikosti částic

Pro jakost cementu je velmi důležité rozložení velikosti částic produktu opouštějícího systém mletí cementu. Upřesnění těchto parametrů se dosahuje nastavením třidiče. Třidiče poslední generace s rotorovou klecí mají oproti předchozím konstrukcím několik výhod, jako jsou:

- nižší měrná spotřeba energie systému (méně přemílání);
- zvýšený výkon systému (účinnost);
- možnost chlazení produktu;
- větší pružnost při úpravách jemnosti produktu;
- lepší kontrola rozložení velikosti částic, lepší stejnorodost produktu.

1.2.5.3 Skladování cementu

K dopravě cementu do sil je možné použít jak pneumatických, tak mechanických dopravníkových systémů. Mechanické systémy mají obvykle vyšší investiční náklady, ale

mnohem nižší provozní náklady, než pneumatická doprava. Nejčastěji používaným dopravníkovým systémem je dnes kombinace vzdušného žlabu nebo šnekových/řetězových dopravníků s řetězovým korečkovým elevátorem.

Odlišné cementy se skladují odděleně v silech. Pro skladování cementů se obvykle požadují různá síla. Avšak nové konstrukce sil dovolují skladování více než jednoho typu cementu v tomtéž sílu. V současnosti používané konfigurace sil pro skladování cementu jsou:

- jednooddílové silo s odtahem;
- jednooddílové silo s centrálním kuželem;
- víceoddílové silo;
- dómové silo s centrálním kuželem.

K zahájení i udržování odběru cementu z těchto sil se používá stlačeného vzduchu procházejícího přes provzdušňovací desky na dně sil.

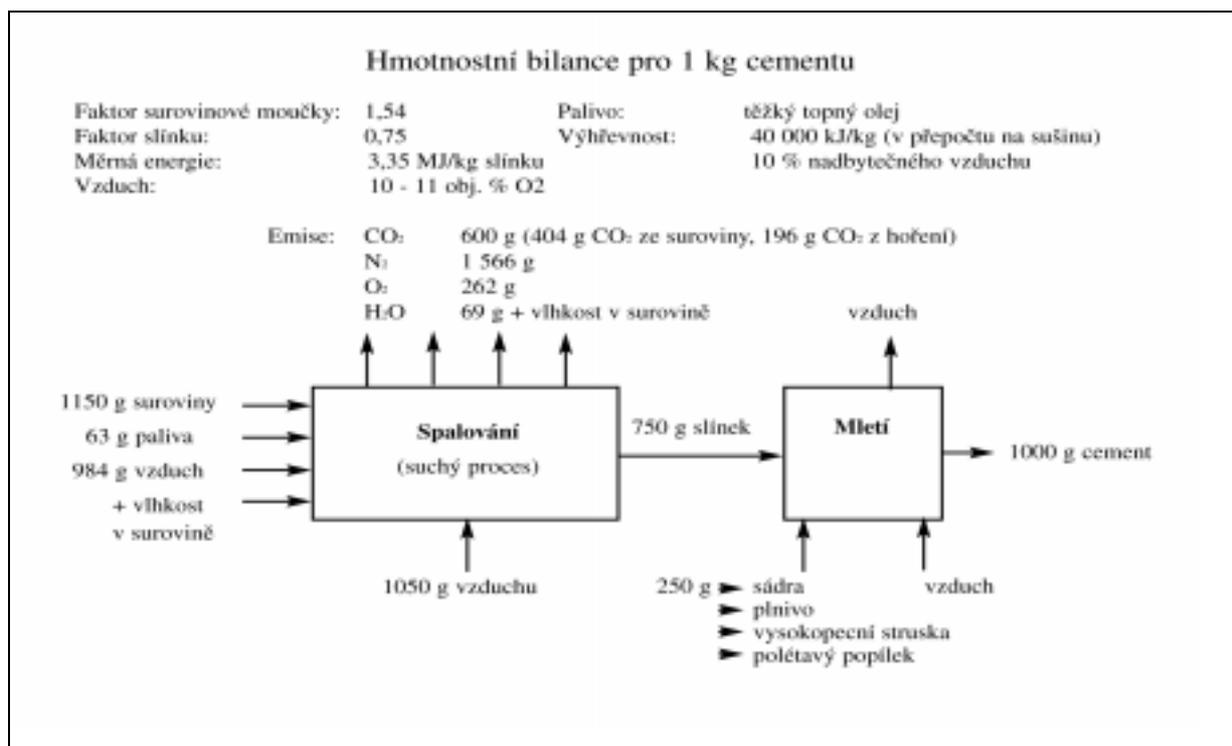
1.2.6 Balení a odesílání

Cement se přepravuje ze sil buď přímo do silničních nebo železničních cisteren nebo námořních tankerů, nebo do balírny pytlovaného cementu.

1.3 Současná úroveň spotřeby a emisí

Hlavními ekologickými problémy spojenými s výrobou cementu jsou emise do vnějšího prostředí a spotřeba energie. Odtok odpadních vod se obvykle omezuje pouze na povrchové úniky a chladicí vodu a nepřispívá podstatným způsobem ke znečištění vod. Skladování a manipulace s palivy je potenciálním zdrojem kontaminace půdy a povrchových vod.

Hmotnostní bilance pro výrobu 1 kg cementu suchým procesem při použití topného oleje jako paliva je znázorněna na obr. 1.7.



Obr. 1.7: Hmotnostní bilance pro výrobu 1 kg cementu

Na základě obr. z [Austrian BAT-proposal, 1996]

1.3.1 Spotřeba surovin

Výroba cementu je velkoobjemový proces. Číselné údaje v tab. 1.7 ukazují typickou průměrnou spotřebu surovin na výrobu cementu v Evropské unii. Hodnoty v posledním sloupci platí pro závod s produkcí slínku 3 000 tun denně nebo 1 milion tun ročně, což s ohledem na průměrný obsah slínku v evropském cementu odpovídá 1,23 milionu tun cementu za rok.

| Materiál (sušina) | na tunu slínku | na tunu cementu | ročně na Mt slínku |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|--------------------|
| Vápenec, jí, břidlice, slín, ostatní | 1,57 t | 1,27 t | 1 568 000 t |
| Sádrovec, anhydrit | - | 0,05 t | 61 000 t |
| Minerální přísady | - | 0,14 t | 172 000 t |

Tab. 1.7: Spotřeba surovin při výrobě cementu

[Cembureau report, 1997]

1.3.2 Spotřeba energie

Převládající spotřebou energie při výrobě cementu představuje palivo pro pec. Hlavními spotřebiteli elektřiny jsou mlýny (konečné mletí a mletí suroviny) a odtahové ventilátory (pec/surovinový mlýn a cementový mlýn), které dohromady představují více než 80 % spotřeby elektřiny. Při výrobě 1 tuny cementu energetické náklady – v podobě paliva a elektřiny – představují v průměru 50 % celkových výrobních nákladů. Elektrická energie představuje přibližně 20 % této celkové potřeby energie. [Int.Cem.Rev., leden/96]

Teoretická spotřeba energie pro vypalovací proces (chemické reakce) je asi 1 700 až 1 800 MJ/t slínku. Skutečná spotřeba energie pro různé pecní systémy se pohybuje v následujícím rozpětí. (MJ/t slínku):

asi 3 000 pro suchý proces, pece s vícestupňovými cyklonovými výměníky a předkalcinátory,
3 100 - 4 200 pro rotační pece se suchým procesem vybavené cyklonovými výměníky,
3 300 - 4 500 pro polosuchý/polomokrý proces (pec typu Lepol),
do 5 000 pro dlouhé pece se suchým procesem,
5 000 - 6 000 pro dlouhé pece s mokřím procesem, a
(3 100 - 4 200 pro šachtové pece).

Spotřeba elektřiny je asi 90 - 130 kWh/t cementu.

1.3.3 Emise

Směrnice IPPC zahrnuje celkový indikativní seznam hlavních látek znečišťujících ovzduší, které se mají brát v úvahu, jsou-li závažné pro stanovování hodnot emisních limitů. Pro výrobu cementu jsou závažné:

- oxidy dusíku (NO_x) a jiné sloučeniny dusíku;
- oxid siřičitý (SO_2) a jiné sloučeniny síry;
- prach.

Provoz cementáren a literatura o znečišťování ovzduší a o technikách odlučování se všeobecně zaměřuje na tyto tři znečišťující látky.

Z uvedeného seznamu se pro výrobu cementu považují za závažné také následující znečišťující látky:

- oxid uhelnatý (CO);
- těkavé organické látky (VOC).

Jiné znečišťující látky z tohoto seznamu, které se při výrobě cementu také mají uvažovat, jsou:

- polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD a PCDF);
- kovy a jejich sloučeniny;
- HF;
- HCl.

V seznamu neuvedený, ale považovaný za důležitý pro výrobu cementu je oxid uhličitý (CO_2). Ostatními emisemi, jejichž vliv je obvykle slabý a nebo místní, jsou odpady, hluk a zápach.

Hlavními úniky z výroby cementu jsou úniky do ovzduší z pecního systému. Ty pocházejí z fyzikálních a chemických reakcí zahrnujících suroviny a spalování paliv. Hlavními složkami výstupních plynů z cementářské pece jsou dusík ze spalovacího vzduchu; CO_2 z kalcinace

CaCO₃ a ze spalování paliva; vodní pára ze spalovacího procesu a ze surovin; přebytečný kyslík.

Ve všech pecních systémech se materiál pohybuje proti proudu horkých spalin. Tento protiproudový pohyb ovlivňuje uvolňování znečišťujících látek, neboť působí jako zabudované cirkulační fluidní lože. Mnohé složky, které vznikají spalováním paliva nebo přeměnou suroviny na slínek, zůstávají v plynné fázi pouze dokud nejsou absorbovány nebo nekondenzují na surovině postupující proti proudu.

Adsorpční schopnost materiálu se mění s jeho fyzikálním a chemickým stavem. Ten naopak závisí na tom, kde se v pecním systému nachází. Např. materiál opouštějící kalcinační stupeň pecního procesu má vysoký obsah oxidu vápenatého, a proto má vysokou schopnost absorpce kyselin, jako HCl, HF a SO₂.

Emisní údaje o provozovaných pecích jsou obsaženy v tab. 1.8. Emisní rozsahy, při kterých pece pracují, převážně závisí na povaze surovin, paliv, stáří a konstrukci zařízení a také na požadavcích stanovených povolujícím úřadem.

| <i>Emisní rozsahy evropských cementářských pecí</i> | | | |
|---|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| | <u>mg/Nm³</u> | <u>kg/t slínku</u> | <u>t/rok</u> |
| NO _x (jako NO ₂) | < 200 - 3 000 | < 0,4 - 6 | 400 - 6000 |
| SO ₂ | < 10 - 3 500 | < 0,02 - 7 | < 20 - 7 000 |
| Prach | 5 - 200 | 0,01 - 0,4 | 10 - 400 |
| CO | 500 - 2 000 | 1 - 4 | 1 000 - 4 000 |
| CO ₂ | 400 - 520 g/Nm ³ | 800 - 1 040 | 0,8 - 1,04 milionu |
| TOC | 5 - 500 | 0,01 - 1 | 10 - 1 000 |
| HF | < 0,4 - 5 | < 0,8 - 10 g/t | < 0,8 - 10 |
| HCl | < 1 - 25 | < 2 - 50 g/t | < 2 - 50 |
| PCDD/F | < 0,1 - 0,5 ng/Nm ³ | < 200 - 1 000 ng/t | < 0,2 - 1 g/rok |
| Kovy: | | | |
| (Hg, Cd, Tl) | 0,01 - 0,3 (přev. 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 |
| Pozn.: Hmotnostní údaje se vztahují ke 2 000 m ³ /t slínku a 1 mil. tun slínku za rok. Emisní rozsahy jsou ročními průměry a jsou indikativními hodnotami vycházejícími z různých technik měření. Normální obsah O ₂ je 10 %. | | | |

Tab. 1.8: Oblasti rozsahu emisí z evropských cementářských pecí

Na základě [Cembureau report, 1977], [Cembureau], [Dutch report, 1997], [Haug], [Lohse]

Typické objemy zplodin vyjádřené v m³/t slínku (suchý plyn, 101,3 kPa, 273 K) se pro všechny typy pecí pohybují od 1 700 do 2 500 [Cembureau]. Pecní systémy s disperzními výměníky a předkalcinací mají normální objem zplodin okolo 2 000 m³/t slínku (suchý plyn, 101,3 kPa, 273 K).

Při každém mletí rovněž dochází k úletu částic, tj. surovin, pevných paliv a produktu. Jakékoli venkovní skladování surovin a pevných paliv, jakož i jakékoli systémy transportu materiálu, včetně nakládky cementového produktu, jsou potenciálním zdrojem úniku částic. Velikost těchto úniků může být významná, pokud tyto oblasti nejsou dobře zvládnuty a udržovány, na nízké úrovni může vést k problémům místního významu.

1.3.3.1 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku (NO_x) mají s ohledem na znečištění ovzduší z cementáren určující význam. Evropské cementářské pece vypouštějí průměrně asi $1\,300\text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ (jako NO_2 , suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa, 10 % O_2) [Ökopol report, 1998]. Měření emisí NO_x na více než 50 rotačních cementářských pecích s výměníkem prokázala střední hodnotu $2,1\text{ g NO}_2/\text{kg slínku}$, což odpovídá $1\,050\text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ (suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa, 10 % O_2) ve výstupním plynu [Int.Cem.Rev., Jan/96]. V rakouské studii byla střední hodnota na kalendářní rok vypočtena z půlhodinových středních hodnot pro každou pec prostřednictvím kontinuálního měření. Střední hodnoty kolísaly od 371 po $964\text{ mg NO}_x/\text{m}^3$. Všechny rakouské pece používají primární opatření, 1 pec má postupné spalování a 1 pec využívá mineralizace. Průměrné emise NO_x pro všechny rakouské pece byly $680\text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ (11 pecí, z toho 9 s disperzním výměníkem a 2 s roštovým přehříváčem (pecní systémy Lepol) [Austrian study, 1997]. Emise NO_x kolísají podle toho, jaký pecní proces je použit. Tab. 1.9 ukazuje výsledky měření emisí provedených v 80. letech ve Spolkové republice Německo Výzkumným ústavem cementářského průmyslu [Karlsruhe I, 1996].

| Typ procesu | Emisní faktor NO_x [g $\text{NO}_2/\text{t slínku}$] | Koncentrace NO_x ¹ [mg NO_2/m^3] |
|--|---|--|
| Cyklonový výměník s rekuperací tepla | 600 - 3 100 | 300 - 1 400 |
| Cyklonový výměník bez rekuperace tepla | 800 - 3 500 | 500 - 2 000 |
| Roštový přehříváček | 800 - 4 100 | 400 - 2 100 |

¹ Vztaženo k suchému plynu, 0 °C (273 K), 101,3 kPa, 10 % O_2 .

Tab. 1.9: Výsledky měření NO_x v Německu během 80. let.
[Karlsruhe I, 1996]

NO a NO_2 jsou převládajícími oxidy dusíku v odpadních plynech z cementářských pecí ($\text{NO} > 90\%$ oxidů dusíku). Existují dva hlavní zdroje vzniku NO_x :

- Termické NO_x : část dusíku ve spalovacím vzduchu reaguje s kyslíkem a vytváří různé oxidy dusíku.
- Palivové NO_x : sloučeniny obsahující dusík, chemicky vázané v palivu, reagují s kyslíkem ze vzduchu a vytvářejí různé oxidy dusíku.

Termické NO_x vzniká při teplotách nad $1\,200\text{ °C}$ a zahrnuje reakci dusíkových a kyslíkových molekul ve spalovacím vzduchu. Termické NO_x se vytváří hlavně v pálící zóně pece, kde je dostatečná teplota ke vzniku této reakce. Množství termického NO_x vytvořeného v pálící zóně závisí jak na teplotě v pálící zóně, tak na obsahu kyslíku (činitel přebytku vzduchu). Rychlost reakcí na termické NO_x se zvyšuje se vzrůstající teplotou; proto těžko palitelné směsi, které vyžadují teplejší pálící zóny, mají sklon ke tvorbě většího množství termického NO_x , než pece se snadněji palitelnými směsmi. Reakční rychlost také vzrůstá se vzrůstajícím obsahem kyslíku (činitel přebytku vzduchu). Provoz těžké pece s vyšším obsahem kyslíku (činitel přebytku vzduchu) povede k vyšší tvorbě termického NO_x v pálící zóně (i když emise SO_2 a nebo CO mohou poklesnout).

Palivové NO_x se vytváří spalováním dusíku přítomného v palivu. Dusík v palivu se buď slučuje s jinými atomy dusíku na plynný N_2 nebo reaguje s kyslíkem a vytváří palivové NO_x . V předkalcinátoru se teplota pohybuje v rozsahu $850 - 950\text{ °C}$, což není dost na vytvoření významného množství termického NO_x , ale objeví se tu palivové NO_x . Obdobně mohou jiné druhy sekundárního spalování paliva na zadním konci pecního systému, jako v stoupacím kouřovodu pece s disperzním výměníkem nebo v kalcinační komoře roštového přehříváče, umožnit vznik palivových NO_x . Proto u pecí s předkalcinací, kde se může v kalcinátoru spálit

až 60 % paliva, přispívá tvorba palivových NO_x značnou měrou k celkovým emisím NO_x . Tvorba termických NO_x v těchto pecích je mnohem nižší ve srovnání s pecemi, kde se veškeré palivo spaluje ve slinovací zóně.

Kromě teploty a obsahu O_2 (činitel přebytku vzduchu) může být tvorba NO_x ovlivněna tvarem a teplotou plamene, geometrií spalovací komory, reaktivitou a obsahem dusíku v palivu, přítomností vlhkosti, možnou reakční dobou a konstrukcí hořáku.

1.3.3.2 Oxid siřičitý

Emise SO_2 z cementáren jsou primárně určovány obsahem těkavé síry v surovinách. Pece, které používají suroviny s malým nebo nulovým obsahem těkavé síry, mají malé problémy s emisemi SO_2 . U některých pecí jsou emisní koncentrace v kouřových plynech bez odlučování pod $10 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$. Emisní koncentrace SO_2 rostou se vzrůstající hladinou těkavé síry v používané surovině.

Pokud se používají suroviny obsahující organickou síru nebo pyrit (FeS), mohou být emise SO_2 vysoké. SO_2 je hlavní (99 %) sloučeninou, která se uvolňuje, i když vzniká trochu SO_3 a při redukčních podmínkách by se mohl vyvíjet H_2S . Síra v surovině, vyskytující se v podobě siřičků a organicky vázané síry, se vypaří a 30 % i více může odcházet z prvního stupně výměníku. Plyny z této jednotky se buď vypouštějí přímo do ovzduší, nebo se přivádějí do surovinového mlýna, pokud je v provozu. V surovinovém mlýně se 20 - 70 % SO_2 zachytí v jemně mletých surovinách. Je tedy důležité, aby bylo mletí suroviny optimalizované tak, aby mohl být surovinový mlýn provozován jako odlučovač SO_2 z pece.

Síra z paliv přiváděných do pecí nevede k významným emisím SO_2 v důsledku silně zásadité povahy slinovací zóny, kalcinační zóny a spodního stupně výměníku. Tato síra se zachytí ve slínku. Nadbytečný kyslík (1 - 3 % O_2 udržovaného v peci kvůli uspokojivé jakosti cementového produktu) obvykle ihned zoxiduje jakékoli uvolněné siřičky na SO_2 . V dlouhých pecích není kontakt mezi SO_2 a zásaditým materiálem tak dobrý a síra obsažená v palivech může vést k významným emisím SO_2 .

Přes tu skutečnost, že většina síry zůstává ve slínku v podobě síranu, mohou být emise SO_2 významné ze surovin s vysokým obsahem těkavé síry a lze je považovat za hlavní znečišťující látku.

1.3.3.3 Prach

Ve vztahu k výrobě cementu byly emise prachu, zejména z pecních komínů, tradičně hlavním ekologickým problémem. Hlavním zdrojem prachu jsou pece, surovinové mlýny, chladiče slínku a cementové mlýny. Ve všech těchto procesech prochází velké objemy plynů prašnými materiály. Konstrukce a spolehlivost moderních elektrostatických odlučovačů a textilních filtrů zajišťuje, že emise prachu mohou být sníženy na úroveň, kde přestávají být významné; v některých provozech se dosahuje emisní úroveň pod $10 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Druhotné tuhé emise mohou vznikat během skladování, manipulace s materiály a pevnými palivy a také ze silničních povrchů. Úniky částic z balení a expedice slínku nebo cementu mohou být také významné. Dopadem druhotných emisí může být místní zvýšení úrovně prašnosti, zatímco emise prachu z výroby (obvykle z vysokých komínů) mohou mít dopad na kvalitu ovzduší v mnohem větší oblasti.

1.3.3.4 Oxidy uhlíku (CO₂, CO)

Emise CO₂ se odhadují na 900 až 1 000 kg/t slínku při měrné spotřebě tepla přibližně 3 500 až 5 000 MJ/t slínku, ale také v závislosti na typu paliva. V důsledku mletí cementu s minerálními přísadami se ve vztahu k tunám cementu emise CO₂ snižují (srov. obr. 1.7). Přibližně 60 % pochází z kalcinačního procesu a zbývajících 40 % jde na vrub spalování paliva. Emise CO₂ vznikající spalováním uhlíkatého obsahu paliva jsou úměrné spotřebě tepla, jakož i poměru obsahu uhlíku k výhřevnosti paliva. Např. měrná spotřeba 3 000 MJ/t slínku a použití černého uhlí s výhřevností 30 MJ/kg a obsahem uhlíku 88 % vede k emisi 0,32 t CO₂ na tunu slínku, uvažujeme-li pouze palivo. Použití zemního plynu místo uhlí snižuje hladinu přibližně o 25 % [Austrian report, 1997]. Emise CO₂ ze spalovacího procesu byly výrazně sníženy, za posledních 25 let bylo dosaženo snížení asi o 30 % hlavně zavedením pecních procesů efektivněji využívajících paliva.

Emise CO jsou spojeny s obsahem organických látek v surovině, ale mohou také vyplývat ze špatného spalování, pokud není optimální řízení dodávky pevného paliva. V závislosti na ložisku suroviny se do procesu dostává spolu se surovinou od 1,5 do 6 g organického uhlíku na 1 kg slínku. Podle Cembureau ukázaly zkoušky surovinové moučky různého původu, že za přítomnosti 3 % kyslíku se mezi 85 až 95 % organických sloučenin v surovině přeměňuje na CO₂, ale současně se 5 až 15 % přeměňuje na CO. Část uvolňovaná jako těkavé organické sloučeniny uhlíku (VOC) byla za těchto podmínek hluboko pod 1 %. Koncentrace CO může být až 1 000 mg/Nm³ a v některých případech může dokonce překračovat 2 000 mg/m³. [Cembureau report, 1997]. Pro zajištění stabilní dodávky pevného paliva s minimálními výkyvy je zásadní dobrý nakladač, dopravník a konstrukce dávkování. Jinak může dojít k substechiometrickému spalování, což může vést ke krátkodobým extrémům dosahujícím více než 0,5 % CO. Tyto extrémy způsobují další problém, neboť každý elektrostatický odlučovač se musí automaticky vypnout, aby se zabránilo výbuchu.

1.3.3.5 Těkavé organické látky

Při tepelném procesu (spalování) je výskyt těkavých organických látek (a oxidu uhelnatého) často spojen s neúplným spalováním. V cementářských pecích jsou emise za normálních ustálených podmínek nízké díky dlouhé době pobytu plynů v peci, vysoké teplotě a nadbytečnému kyslíku. Koncentrace se mohou zvýšit za podmínek rozběhu a odstavení výroby. Tyto podmínky se mohou vyskytovat s různou frekvencí, např. od jednoho až dvou případů týdně po jeden případ za dva až tři měsíce.

Emise těkavých organických látek (VOC) se mohou projevit v prvních stupních procesu (výměník, předkalcinátor), pokud je organická látka, která je přítomna v surovině, uvolněna, když se vsázka zahřívá. (Viz též oddíl 1.2.3.3 „Použití odpadů jako paliva“.) Organické látky se uvolňují při teplotách od 400 do 600 °C. Obsah VOC v odpadních plynech z cementářských pecí se obvykle pohybuje mezi 10 až 100 mg/Nm³, ve vzácných případech mohou emise v důsledku vlastností suroviny dosáhnout až 500 mg/Nm³ [Cembureau report, 1997].

1.3.3.6 Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF)

Při tepelném procesu (spalování) může jakýkoli vstup chlóru za přítomnosti organického materiálu potenciálně způsobit vznik polychlorovaných dibenzodioxinů (PCDD) a polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF). PCDD a PCDF mohou vznikat v výměníku nebo za ním a v zařízení na regulaci atmosférických emisí, je-li v dostatečném množství

disponibilní chlór a uhlovodíkové prekurzory. (Viz též oddíl 1.2.3.3 „Použití odpadu jako paliva“.) Je známo, že ke zpětné tvorbě dioxinů a furanů dochází novosyntézou v rámci teplotního okna chlazení ze 450 na 200 °C. Takže je důležité, aby plyny opouštějící pecní systém byly v rámci tohoto teplotního rozsahu zchlazeny rychle. Je to prakticky to, co se děje ve výměňkových systémech, když se suroviny přehřívají pecními plyny.

V důsledku dlouhého pobytu v peci a vysokých teplot jsou při stabilních podmínkách pece emise PCDD a PCDF obvykle nízké. V Evropě je výroba cementu zřídka významným zdrojem emisí PCDD/F. Nicméně z údajů uvedených v dokumentu „Identifikace významných průmyslových zdrojů dioxinů a furanů v Evropě“ („Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe“) existuje okolo emisí dioxinů stále značná nejistota [Materialien, 1997].

Uváděné údaje naznačují, že cementářské pece mohou většinou vyhovovat emisní koncentraci 0,1 ng TEQ/Nm³, což je podle evropského zákonodárství mezní hodnota pro spalovny nebezpečných odpadů (Směrnice Rady 94/67/ES). Německá měření na 16 slínkových pecích (pece s disperzním výměníkem tepla a pece typu Lepol) během posledních 10 let naznačují, že průměrné koncentrace dosahují asi 0,02 ng TE/m³ [Schneider, 1996].

1.3.3.7 Kovy a jejich sloučeniny

Suroviny a paliva budou vždy obsahovat kovy. Koncentrace se místo od místa velmi mění. Sloučeniny kovů je možné rozdělit do tří tříd na základě nestálosti kovů a jejich solí:

1. Kovy, které jsou, nebo mají sloučeniny, žáruvzdorné nebo netěkavé: Ba, Be, Cr, As, Ni, V, Al, Ti, Ca, Fe, Mn, Cu a Ag;
 2. kovy, které jsou, nebo mají sloučeniny, polotěkavé: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K a Na;
 3. Kovy, které jsou, nebo mají sloučeniny, těkavé: Hg, Tl
- [Dutch report, 1997].

Chování těchto kovů v procesu výpalu závisí na jejich těkavosti. Netěkavé sloučeniny kovů procházejí procesem a z pece vycházejí jako součást skladby cementového slínku. Polotěkavé sloučeniny kovů při slinovacích teplotách částečně přecházejí do plynné fáze, aby v chladnějších částech pecního systému kondenzovaly na surovině. To vede v rámci pecního systému k cyklickému efektu (vnitřní cykly), který se ustaluje až do bodu, kde se prostřednictvím cementového slínku dosáhne a udržuje rovnováha mezi vstupem a výstupem [Cembureau report, 1997]. Těkavé sloučeniny kovů kondenzují při nižších teplotách na částech suroviny a pokud nejsou emitovány s odpadními plyny z pece, potenciálně vytvářejí vnitřní nebo vnější cykly. Velmi těkavé je zejména thalium a rtuť a jejich sloučeniny a menší měrou kadmium, olovo, selen a jejich sloučeniny. Interní cyklus snadno těkavých kovů a jejich sloučenin se vytváří, když reagují s vsázkou kalcinovaného materiálu, nebo pokud se srážejí na vsázkové surovině v chladných oblastech kalcinační komory, ve výměníku nebo v návazných sušičkách. Kovy vytvářejí externí cyklus, když se prach s kondenzovanými sloučeninami odděluje v prachových odlučovačích a vrací se do surovinové moučky [Karlsruhe II, 1996].

Prach z výroby cementu obsahuje malé množství sloučenin kovů, jako arzén (As), kadmium (Cd), rtuť (Hg), olovo (Pb), thalium (Tl) a zinek (Zn). Hlavním zdrojem prachu nesoucího kovy je pecní systém, včetně výměníků, předkalcinátorů, rotačních pecí a chladičů slínku. Koncentrace kovů závisí na vsázkové surovině a recirkulaci v pecním systému. Zejména použití uhlí a odpadních surovin jako paliva může zvyšovat vstup kovů do procesu. V důsledku proměnné těkavosti kovů vstupujících do pecního systému a v důsledku vysoké

teploty obsahují horké plyny v cementářském pecním systému také plynné sloučeniny kovů. Zkoumání rovnováhy ukazuje, že ve slínku se zadržuje málo velmi těkavých prvků, což vede k akumulaci těchto látek v pecním systému [Karlsruhe II, 1996].

1.3.4 Odpady

Odpady vyprodukované při výrobě slínku sestávají v podstatě z nepotřebných hornin, které se ze suroviny odstraňují během přípravy surovinové moučky, a pecního prachu, odstraňovaného z bypassu a z podílů, které se nerecyklují.

Filtrát z filtračních lisů používaný v polomokrém procesu je značně alkalický a obsahuje suspenzi pevných látek.

1.3.5 Hluk

Těžké stroje a velké ventilátory používané ve výrobě cementu mohou vyvolávat emise hluku a nebo vibrace.

1.3.6 Pach

Emise pachů jsou u dobře provozovaného závodu jen velmi zřídka problémem. Obsahuje-li surovina spalitelné složky (kerogeny), které při zahřívání ve výměníku nehoří, ale namísto toho probíhá jejich pyrolýza, může dojít k emisi uhlovodíků. Tyto emise uhlovodíků lze spatřit nad komínem jako „modrý opar“ nebo „kouřovou vlečku“ a za nepříznivých povětrnostních podmínek mohou kolem cementárny způsobit nepříjemný zápach.

Spalování paliv obsahujících síru a nebo použití surovin obsahujících síru může vést k emisím zápachu (což je problém, se kterým se setkáváme zvláště u šachtových pecí).

1.3.7 Právní předpisy

Emisní limity pro cementářský průmysl se obecně vztahují k hlavním znečišťujícím látkám NO_x , SO_2 a prachu. Některé státy mají další limity pro kovy, HCl, HF, organické sloučeniny a PCDD/F. Přehled současných právních předpisů EU je uveden v příloze A.

Emisní limity pro cementářský průmysl se obvykle vyjadřují jako denní průměry a/nebo půlhodinové hodnoty a obecně platí pro stabilní podmínky.

1.3.8 Monitorování

Pro kontrolu pecního procesu se doporučují trvalá měření následujících parametrů:

- tlak,
- teplota,
- obsah O₂,
- NO_x,
- CO a, pokud je koncentrace SO_x vysoká, potom
- SO₂ (u optimalizace CO s NO_x a SO₂ jde o vyvíjenou techniku).

Pro přesnou kvantifikaci emisí se doporučují trvalá měření následujících parametrů (u těchto parametrů může být potřeba dalších měření, pokud se jejich hodnoty mohou měnit následně po bodu měření pro potřeby kontroly):

- objem zplodin (lze je vypočítat, ale někteří odborníci to považují za komplikované),
- vlhkost (lze ji vypočítat, ale někteří odborníci to považují za komplikované),
- teplota,
- prach,
- O₂,
- NO_x,
- SO₂,
- CO.

Pravidelné periodické monitorování je vhodné provádět u následujících látek:

- kovy a jejich sloučeniny,
- TOC,
- HCl,
- HF,
- NH₃,
- PCDD/F.

Za zvláštních provozních podmínek se může požadovat měření následujících látek:

- BTX (benzen, toluen, xylen),
- PAH (polyaromatické uhlovodíky),
- jiné znečišťující látky organického původu (např. chlorobenzeny, PCB (polychlorované bifenyly) včetně planárních kongenerů, chloronaftaleny atd.).

Měření kovů je obzvláště důležité, pokud se jako suroviny nebo paliva používají odpady se zvýšeným obsahem kovů.

Je vhodné nechat si změřit všechny tyto látky přinejmenším u příležitosti předkládání údajů při žádosti o první souhlas IPPC pro určitý závod.

1.4 Techniky uvažované při stanovení BAT

V této kapitole se diskutují techniky, které mohou mít kladný vliv na emise (např. snížení) vznikající při výrobě cementu. Uvádí se krátký popis, použitelnost, obvyklé hladiny emisí (nebo možnost snížení) a údaje o ceně, jsou-li dostupné nebo vhodné. Kromě těchto technik snižování emisí se v této kapitole diskutuje spotřeba surovin a energie.

Techniky pro snižování spotřeby energie a emisí v cementářském průmyslu, vyjádřené na jednotku hmotnosti cementového produktu, mají snížit obsah slínku v cementových produktech. Toho lze dosáhnout přidáním plniv, např. písku, strusky, vápence, polétavého popílku a pucolánu při mletí. V Evropě je průměrný obsah slínku v cementu 80 - 85 %. Mnozí výrobci cementu pracují na technikách dalšího snižování obsahu slínku. O jedné popsané technologii se tvrdí, že nahrazuje 50 % slínku při zachování jakosti a užitečných vlastností a při nezvýšených výrobních nákladech. Normy pro cement definují některé typy cementu s méně než 20 % slínku, přičemž rozdíl tvoří vysokopecní struska.

1.4.1 Spotřeba surovin

Recyklace prachu zachyceného ve výrobním procesu snižuje celkovou spotřebu surovin. Recyklace se může dít vrácením přímo do pece nebo do pecní vsázky (přičemž omezujícím činitelem je obsah alkalických kovů) nebo mísením s hotovými cementovými produkty.

Použití vhodných odpadů jako surovin může snížit vstup přírodních zdrojů, ale je třeba vždy je uskutečňovat s dostatečnou kontrolou látek zaváděných do pecního procesu.

1.4.2 Spotřeba energie

Pecní systémy s 5 cyklonovými stupni výměníku a s předkalcinátorem se považují za standardní technologii pro běžné nové závody a tato konfigurace spotřebuje 2 900 - 3 200 MJ/t slínku [Cembureau report, 1997]. Pro účely optimalizace energetického vstupu v jiných pecních systémech existuje možnost změnit konfiguraci pece na krátkou pec se suchým procesem s vícestupňovým výměníkem a předkalcinací. To obvykle není proveditelné jinak, než jako součást větší modernizace se zvýšením výroby. Příklady metod, které omezují spotřebu energie, jsou uplatnění nejnovější generace slínkových chladičů a maximální možná rekuperace odpadního tepla pro sušení a přehřev.

Spotřebu elektrické energie lze minimalizovat instalací systémů energetického managementu a použitím energeticky účinných zařízení, jako jsou vysokotlaké válcové mlýny pro rozmělnění slínku a pohony ventilátorů s proměnnou rychlostí.

Spotřebu energie zvýší většina typů koncových odlučovačů. Některé z redukčních technik popsaných níže, např. optimalizace řízení procesu, budou mít také kladný vliv na spotřebu energie.

1.4.3 Volba procesu

Zvolený proces ovlivní úniky všech znečišťujících látek a bude mít také významný vliv na spotřebu energie. Pro nové závody a větší modernizace se za současný stav techniky považuje pec se suchým procesem, s vícestupňovým výměníkem a předkalcinací. U pecí s mokřým procesem provozovaných v Evropě se při renovaci všeobecně očekává přechod na suchý proces [Dutch report, 1997] a totéž platí pro polosuchý a polomokrý proces.

1.4.4 Všeobecné techniky

1.4.4.1 Optimalizace řízení procesu

Optimalizace procesu výpalu slínku se obvykle provádí za účelem snížení spotřeby tepla, za účelem zvýšení jakosti slínku a zvýšení životnosti vybavení (např. žáruvzdorné vyzdívky) stabilizací parametrů procesu. Sekundárními účinky optimalizace jsou snížení emisí, jako je NO_x , SO_2 a prach. Hladký a stabilní provoz pece blízko konstrukčních hodnot parametrů procesu je výhodný s ohledem na všechny emise z pecí. Optimalizace zahrnuje opatření jako homogenizaci suroviny, zajištění rovnoměrného dávkování uhlí a zlepšení provozu chladiče. Aby bylo zajištěno, že dávkování pevných paliv bude stabilní, s minimálními špičkami, je zásadní, spolu s dobrou konstrukcí nakladače, dopravníku a podavače, moderní váhový systém na pevná paliva.

Snížení NO_x je způsobeno snížením teploty plamene a výpalu a snížením spotřeby paliva, jakož i zónami v pecním systému s redukční atmosférou. Pro kontrolu NO_x je kritická regulace obsahu kyslíku (nadbytečný vzduch). Obecně řečeno, čím je obsah kyslíku (nadbytečného vzduchu) např. na konci cementářské pece nižší, tím méně vzniká NO_x . Ten je však nutno udržovat v rovnováze vůči nárůstu CO a SO_2 při nižší hladině kyslíku [UK IPC Note, 1996]. Bylo popsáno snížení NO_x až o 30 % [Cembureau report, 1997].

Snížení SO_2 je způsobeno snížením těkavosti SO_2 při nižší teplotě plamene a výpalu a oxidační atmosférou v peci při stabilním provozu pece. Účinek optimalizace pece u emisí SO_2 je značný u dlouhých mokřých pecí a okrajový u pecí s výměníky. Bylo popsáno snížení SO_2 až o 50 % [Cembureau report, 1997].

Předcházení předávkování pece a úniků CO při použití elektrostatických odlučovačů snižuje emise prachu, a tím také snižuje emise jakýchkoli látek v prachu adsorbovaných, např. kovů. Moderní regulační systémy s rychlejším měřicím a řídicím zařízením mohou umožnit vyšší hodnoty vypínacích kritérií, než je obvyklých 0,5 % objemových CO , a tím snížit počet úniků CO .

Optimalizace pecí je použitelná u všech pecí a může zahrnovat mnoho prvků počínaje od výuky a výcviku operátorů pecí až po instalaci nových zařízení, jako dávkovacích systémů, homogenizačních sil, předhomogenizačních skládek a nových slínkových chladičů. Náklady na tato opatření se velmi různí, a to od 0 do asi 5 milionů euro [Cembureau report, 1997].

Několik dodavatelů zařízení pro cementárny vyvinulo automatické expertní řídicí systémy založené obvykle na regulaci hoření monitorováním úrovně NO_x [Cembureau report, 1997]. Investice nutná na špičkový počítačový řídicí systém je asi 300 000 euro a další náklady mohou být nutné na instalaci požadovaných měřicích a dávkovacích systémů v závodě [Cembureau report, 1997].

Optimalizace pece se provádí především kvůli snížení provozních nákladů, zvýšení kapacity a zlepšení jakosti produktu. Provozní náklady optimalizované pece se oproti neoptimalizovanému stavu obvykle snižují. Úspory vyplývají mimo jiné ze snížené spotřeby paliva, žáruvzdorných materiálů, nižších nákladů na údržbu a vyšší produktivity [Cembureau report, 1997].

1.4.4.2 Výběr paliva a suroviny

Emise může snížit pečlivý výběr a kontrola látek vstupujících do pece. Např. omezení obsahu síry jak v surovinách, tak v palivech může snižovat úniky SO₂. Totéž platí pro suroviny a paliva obsahující jiné látky, např. dusík, kovy a organické sloučeniny. Existují však rozdíly mezi různými pecními systémy a plnicími místy. Např. síra z paliva není problémem u suchého pecního systému s výměníkem a předkalcinací a veškeré organické sloučeniny v palivech přiváděné přes hlavní hořák budou kompletně rozloženy.

Omezení obsahu chlóru vstupních materiálů snižuje tvorbu alkalických chloridů (a ostatních chloridů kovů), které mohou způsobit nálepky a narušovat podmínky v peci, a proto mohou zhoršovat provoz elektrostatických odlučovačů, což naopak způsobuje zvýšení emisí prachu. Materiály s vysokým obsahem alkalií mohou také vyžadovat, aby byla část prachu, namísto navrácení do pecního systému, odstraněna, aby se zabránilo vysokému obsahu alkalií v konečném produktu. V tomto případě může použití materiálu s nízkým obsahem alkalií umožnit navrácení prachu do výrobního procesu, a tak snížení množství odpadu tímto procesem vytvářeného.

1.4.5 Techniky omezování emisí NO_x

Tab. 1.10 obsahuje přehled technik, které mají kladný vliv, tj. snižují emise NO_x vznikající při výrobě cementu. Tabulka je přehledem a je třeba ji chápat v souvislosti s následujícím odstavcem.

| Technika | Použitelné na pecní systémy | Účinnost snížení | Uváděné emise | | Uváděné náklady ³ | |
|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|--|---|
| | | | mg/m ³ ¹ | kg/t ² | investiční | provozní |
| Chlazení plamene | Všechny | 0 - 50 % | 400- | 0,8- | 0,0 - 0,2 | 0,0 - 0,5 |
| Hořák s níz. NO _x | Všechny | 0 - 30 % | | | 0,15 - 0,8 | 0 |
| Postupné spalování | S předkalcinací | 10 - 50 % | < 500 - 1 000 | < 1,0 - 2,0 | 0,1 - 2 | 0 |
| | S výměníkem | | | | 1 - 4 | 0 |
| Dopalovací hořák | Dlouhé | 20 - 40 % | Žádné inf. | - | 0,8 - 1,7 | Žádné inf. |
| Mineraliz. Slínek | Všechny | 10 - 15 % | Žádné inf. | - | Žádné inf. | Žádné inf. |
| SNCR | S výměníkem a předkalcinací | 10 - 85 % | 200 - 800 | 0,4 - 1,6 | 0,5 - 1,5 | 0,3 - 0,5 |
| SCR - údaje jen z pilotních prov. | Asi všechny | 85 - 95 % | 100 - 200 | 0,2 - 0,4 | cca 2,5 ⁴ 3,5 - 4,5 ⁵ | 0,2 - 0,4 ⁴ Žádné inf. ⁵ |

¹ obvykle jako denní průměr, suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa a 10 O₂;

² kg/t slínku: základem je 2 000 m³/t slínku;

³ investiční náklady v 10⁶ euro a provozní náklady v euro/t slínku, obvyklým základem je pec s kapacitou 3 000 t slínku/den a počáteční emise do 2 000 mg NO_x/m³;

⁴ náklady odhadl Ökopol pro průmyslový provoz (kapacita pece od 1 000 do 5 000 t slínku/den a počáteční emise od 1 300 do 2 000 mg NO_x/m³), provozní náklady cca o 25 % nižší než u SNCR;

⁵ náklady odhadl Cembureau pro průmyslový provoz.

Tab. 1.10: Přehled technik pro omezování emisí NO_x

1.4.5.1 Primární opatření pro omezování NO_x

Mnohé cementárny přijaly obecná optimalizační opatření, jako opatření pro kontrolu výrobního procesu, zdokonalenou techniku spalování, optimální návaznost chladičů a volby paliva, což také snižuje emise NO_x.

Některé dobře optimalizované pecní systémy s výměníky a pecní systémy s výměníky a předkalcinací dosahují hodnot nižších než 500 mg NO_x/m³ buď pouze díky primárním

opatřením nebo v kombinaci s postupným spalováním. Jakost surovin (palitelnost surovinové směsi) a konstrukce pecního systému mohou být příčinou neschopnosti dosáhnout této úrovně.

Chlazení plamene

Přidávání vody do paliva nebo přímo do plamene snižuje teplotu a zvyšuje koncentraci hydroxylových radikálů. To může mít kladný vliv na redukci NO_x v pálící zóně; byla zaznamenána účinnost redukce od 0 do 50 %. K odpaření vody je potřeba dalšího tepla, což způsobuje mírné zvýšení emisí CO_2 (asi o 0,1 až 1,5 %) ve srovnání s celkovou emisí CO_2 z pece [Cembureau report, 1997]. Vstřikování vody může způsobovat provozní problémy pece.

Pro pec o kapacitě 3 000 t slínku za den se investiční náklady odhadují na 0,0 - 0,2 mil. euro a provozní náklady od 0,0 do 0,5 euro/t slínku [Cembureau].

Hořák s nízkou emisí NO_x

Konstrukce hořáků s nízkou produkcí NO_x se v detailech liší, ale v zásadě se uhlí (palivo) a vzduch přivádějí do pece soustřednými trubkami. Podíl primárního vzduchu se redukuje na asi 6 - 10 % objemu vyžadovaného pro stechiometrické spalování (v tradičních hořácích obvykle 20 - 25 %). Axiální proud vzduchu se vstříká s vysokou pohybovou energií do vnějšího kanálu. Uhlí se může vstříkat střední trubkou nebo prostředním kanálem. Třetí kanál se používá pro radiální vzduch, přičemž víření se vytváří lopatkami ve výstupu nebo za výstupem hořákové trubice.

Základním účelem této konstrukce hořáku je velmi brzké vznícení a to zvláště u složek paliva v atmosféře s nedostatkem kyslíku, což povede ke snížení tvorby NO_x . U zdařilých instalací je dosažitelná redukce NO_x až o 30 % [Int.Cem.Rev., Oct/97], ale po zavedení hořáků s nízkou emisí NO_x nenásleduje vždy snížení emisí NO_x . Hořáky s nízkou emisí NO_x jsou použitelné u všech rotačních pecí v hlavní peci, jakož i v předkalcinátoru, a byly zaznamenány emisní úrovně 600 až 1 000 mg/m^3 [Dutch report, 1997]. Pro pec o kapacitě 3 000 t slínku denně jsou investiční náklady na nový hořák s nízkou emisí NO_x asi 150 000 až 350 000 euro [Cembureau report, 1997], [Dutch report, 1997]. Používá-li stávající systém přímého spalování, musí být změněn na systém s nepřímým spalováním, čímž se umožní hoření s nízkou úrovní primárního proudu vzduchu; to představuje investiční náklady asi 600 000 až 800 000 euro u pece s kapacitou 3 000 t slínku denně [Cembureau report, 1997].

1.4.5.2 Postupné spalování

Postupné spalování se používá u cementářských pecí opatřených několika stupni spalování. Tato technika se většinou provádí pomocí speciálně konstruovaných předkalcinátorů. První stupeň spalování probíhá v rotační peci při optimálních podmínkách procesu výpalu slínku. Druhým stupněm spalování je hořák na vstupu do pece, který vytváří redukční atmosféru, která rozkládá část oxidů dusíku vytvářených ve slinovací zóně. Vysoká teplota v této zóně je zejména vhodná pro reakce, které opět mění NO_x na atomy dusíku. Ve třetím stupni spalování se kalcinační palivo přivádí do kalcinátoru s určitým množstvím terciárního vzduchu, čímž se zde rovněž vytváří redukční atmosféra. Tento systém snižuje tvorbu NO_x z paliva a také snižuje množství NO_x odcházejícího z pece. Ve čtvrtém a posledním stupni spalování se zbývající terciární vzduch přivádí do systému jako „horní vzduch“ pro zbytkové spalování [Dutch report, 1997].

V současné době používané kalcinátory se od sebe vzájemně liší v podstatě umístěním vstupu paliva, způsobem, jakým se distribuuje palivo, pecní vsázka a terciární vzduch, a také geometrickou konfigurací [Dutch report, 1997].

Technologii postupného spalování lze obecně použít pouze u pecí vybavených předkalcinátorem. U systémů s cyklonovým výměníkem bez předkalcinátoru jsou nutné značné úpravy zařízení. Pokud toto není možno spojit se zvýšením výrobní kapacity, nabízejí výrobci řešení s tzv. „malým“ přívodem terciárního vzduchu a s kalcinátorem. V tomto případě prochází kalcinátorem pouze malé množství asi 10 - 25 % celkového množství tepla potřebného pro pec, ale dost na vytvoření redukční zóny pro rozklad oxidů dusíku [ZKG, 10/1996].

Některá moderní, dobře optimalizovaná zařízení dosahují s víceúrovňovým spalováním emisních úrovní pod 500 mg NO_x/Nm³. Emise CO a SO₂ se mohou zvýšit, není-li spalovací proces v předkalcinátoru úplný [Cembureau report, 1997] a při pokusech o dosažení vysoké účinnosti byly zaznamenány problémy s CO a s ucpáváním [Cembureau]. Dodavatelé různých systémů postupného spalování deklarují možnou redukci NO_x až o 50 %. Udržet garantované hodnoty takového odlučování NO_x současně s omezením emisí CO je však obtížné [ZKG, 10/1996].

Investiční náklady na instalaci postupného spalování u předkalcinačních pecí jsou 0,1 až 2 mil. euro, přičemž náklady závisí na konstrukci stávajícího kalcinátoru [Cembureau]. Investiční náklady na předkalcinátor a vedení terciárního vzduchu pro pec s výměníkem, s kapacitou 3 000 t za den a s roštovým chladičem do předkalcinační pece je asi 1 až 4 mil. euro. Investiční náklady na změnu pece o kapacitě 3 000 t za den, s výměníkem a planetovými chladiči na pec s předkalcinátorem a roštovým chladičem jsou 15 až 20 mil. euro [Cembureau report, 1997].

Možnou variantou techniky postupného spalování je spalování kusového paliva (např. pneumatik), neboť při hoření kusového paliva vzniká redukční zóna. U pecí s výměníkem a předkalcinací se může kusové palivo zavádět na vstupu do pece nebo do předkalcinátoru. Kusové palivo má podle zpráv kladný vliv na snížení NO_x. Při spalování kusového paliva je však velmi obtížné vytvořit řízenou redukční atmosféru.

1.4.5.3 Spalování ve středu pece

U dlouhých mokrých i suchých pecí může vytvoření redukční zóny spalováním kusového paliva snížit emise NO_x. Jelikož dlouhé pece normálně nemají vstup do zóny s teplotou asi 900 až 1 000 °C, byly u některých zařízení instalovány systémy spalování ve středu pece za účelem umožnění použití odpadního paliva, které nemůže projít hlavním hořákem (např. pneumatiky) [Cembureau report, 1997].

Konstrukční úvahy z hlediska mechanického říkají, že palivo lze vpravovat pouze přerušovaně, vždy po jedné otáčce pece. Za účelem zachování kontinuity tepelného vstupu je možné používat pomalu hořící paliva, jako pneumatiky, nebo jiný odpad v obalech. Existuje několik takových provozů a v některých případech bylo hlášeno omezení NO_x o 20 - 40 %. Rychlost hoření takových sekundárních paliv může být kritická. Je-li příliš nízká, může k redukčním podmínkám dojít v pálící zóně, což může silně ovlivnit jakost produktu. Je-li příliš vysoká, může se řetězové pásmo pece přehřát, což vede k přepálení článků [Int.Cem.Rev., Oct/97].

Kapitálové náklady se mohou pohybovat v pásmu 0,8 - 1,7 mil. euro za úpravu pece a systém manipulace s palivem a roční náklady na pracovní síly a údržbu mohou být podobného řádu [Int.Cem.Rev., Oct/97].

1.4.5.4 Mineralizace slínku

Přidávání mineralizátorů k surovině je technologií pro úpravu jakosti slínku a umožňuje, aby se snížila teplota ve slinovací zóně. Snížením teploty hoření se snižuje vznik NO_x . Snížení NO_x se může pohybovat mezi 10 až 15 %, ale bylo zaznamenáno snížení až o 50 % [Cementa AB, 1994].

Příkladem mineralizátoru je fluorid vápenatý, ale jeho nadbytek by mohl vést ke zvýšení úniků HF.

1.4.5.5 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) představuje vhánění sloučenin $\text{NH}_2\text{-X}$ do odpadních plynů za účelem redukce NO na N_2 . Reakce probíhá optimálně v teplotním rozpětí asi od 800 do 1 000 °C a pro vháněné prostředky musí být zajištěn dostatečný retenční čas, aby reagovaly s NO. Správné teplotní rozpětí lze snadno dosáhnout u pecí s disperzním výměníkem, u předkalcinačních pecí a snad i u pecí typu Lepol. U pecí typu Lepol momentálně neexistuje žádná průmyslová instalace SNCR, ale jsou známy velmi slibné výsledky pilotního průzkumu v Německu [Göller]. U dlouhých pecí s mokřým procesem by mohlo být velmi obtížné, ba nemožné, dosáhnout potřebné správné teploty a retenčního času. Nejobvyklejším prostředkem $\text{NH}_2\text{-X}$ je čpavková voda asi s 25 % NH_3 [Cembureau report, 1997]. Jinými možnými redukčními prostředky, které je možné použít v průmyslovém měřítku, jsou plynný čpavek, roztoky močoviny, dusíkaté vápno nebo kyanamid a jiné podobné látky [Int.Cem.Rev., Jan/96]. Zkušenosti ukazují, že u pecí s výměníkem a předkalcinací je pro většinu aplikací nejlepším prostředkem pro SNCR čpavková voda [Cembureau report, 1997].

Je-li zařízení již vybaveno postupným spalováním, je pro použití technologie SNCR nutný další vývoj. Současné použití těchto technologií vyžaduje úpravu teplot, rezidenčních časů a plynné atmosféry tak, aby si vzájemně vyhovovaly [ZKG, 10/1996].

Jak ukazuje příloha B, ve státech EU a EFTA je v provozu 18 průmyslových instalací SNCR.

Většina dnes provozovaných instalací SNCR je konstruována a/nebo provozována s mírou snížení NO_x 10 až 50 % (s molárním poměrem NH_3/NO_2 0,5 až 0,9) a emisní úrovní 500 - 800 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, což je dostatečné k tomu, aby se v některých zemích vyhovělo stávajícím právním předpisům. Provozy konstruované a/nebo provozované pro větší míru snížení si povedou lépe. Dva závody (další podrobnosti viz níže) s instalacemi SNCR dodanými dvěma různými dodavateli, které obě zaručují snížení o 80 %, dosahují míry snížení 80 - 85 %, což odpovídá emisím méně než 200 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$. U instalací SNCR provozovaných s mírou snížení 80 - 85 % lze teoreticky dosáhnout denních průměrných koncentrací méně než 500 mg/m^3 , i když jsou počáteční hodnoty nad 2 000 mg/m^3 .

Je důležité udržovat výše zmíněné teplotní rozpětí. Poklesne-li teplota pod tuto úroveň, vypouští se nepřeměněný čpavek (tzv. čpavkový únik) a při podstatně vyšších teplotách čpavek oxiduje na NO_x . Čpavkový únik se také může objevit při zvýšeném molárním poměru

NH_3/NO_2 , tzn. od molárního poměru asi 1,0 - 1,2. V ostatních průmyslových odvětvích čpavkový únik někdy vedl k vytváření aerosolů chloridů čpavku a síranů čpavku, které procházely skrze filtry a byly viditelné jako bílá kouřová vlečka nad komínem pro odvod odpadních plynů. Výzkumy ukázaly, že cementárny produkují podstatně nižší úroveň aerosolů [World Cement, March 1992]. Nespotřebovaný čpavek může oxidovat a přeměnit se v atmosféře na NO_x a čpavkový únik může také vést ke vzniku čpavkem obohaceného prachu, který nelze vrátet do cementového mlýna [Cembureau]. Při navrhování instalací SNCR je třeba přihlížet k možným čpavkovým únikům. Může dojít i k emisím oxidu uhelnatého (CO) a oxidu dusného (N_2O) [World Cement, March 1992]. K odpaření vody je potřeba dalšího tepla, což způsobuje malý nárůst emisí CO_2 . Potenciálním nebezpečím pro životní prostředí je přeprava a skladování čpavku a to vyžaduje dodatečná bezpečnostní opatření [Cembureau report, 1997]. Některým problémům se čpavkem se dá vyhnout skladováním 25 % roztoku čpavkové vody.

Účinnost snižování emisí NO_x se zvyšuje se zvyšujícím se molárním poměrem NH_3/NO_2 . Avšak snižování NO_x se prostě nemůže zlepšovat libovolně, neboť vyšší dávkování může způsobovat čpavkové úniky. V jednom závodě s pecí se čtyřstupňovým cyklonovým výměníkem a s maximálním výkonem 2 000 t denně vedl molární poměr 1,0 ke snížení NO_x o 80 %, aniž by došlo k jakémukoli úniku čpavku. Správné provozování (vhodný řídicí systém, optimalizované vstřikování čpavkové vody) systému SNCR nedovoluje vyšší emise čpavku než normálně. V roce 1996/97 byl systém SNCR instalován na dvou švédských pecích se suchým procesem a cyklonovým výměníkem a předkalcinací. Při použití molárního poměru NH_3/NO_2 1,0 - 1,1 bylo u obou pecí dosaženo snížení o 80 - 85 % a odhaduje se malé zvýšení emisí čpavku; nebylo naměřeno žádné zvýšení emisí N_2O a CO a v cementu nebyly nalezeny žádné stopy čpavku. Jedna z pecí je stará 20 let a má kapacitu 5 800 t slínku denně a počáteční úroveň NO_x asi 1 100 mg/Nm^3 (jako NO_2 , suchý plyn); investiční náklady byly asi 1,1 mil. euro (0,55 mil. euro na instalaci SNCR a další 0,55 mil. euro na skladování čpavkové vody) a provozní náklady jsou asi 0,55 euro/t slínku. Celkové náklady (investiční + provozní) jsou nižší než 0,6 euro/t slínku. Druhá pec má kapacitu 1 900 t slínku denně a počáteční úroveň NO_x 750 - 1 350 mg/Nm^3 (jako NO_2); investiční náklady byly asi 0,55 mil. euro a provozní náklady jsou asi 0,3 mil. euro/t slínku [Cementa AB], [Junker].

Aby tyto podniky investovaly do vysoce účinných instalací SNCR, byla pro ně hnací silou švédská politika týkající se emisí NO_x . Podle této politiky může být přijatelná jakákoli investice do odlučování, jejíž celkové náklady (investiční + provozní) jsou nižší než 4,5 euro (40 SEK) na kg odloučeného NO_x (jako NO_2).

Pro pec s výměníkem a kapacitou 3 000 t/den, s počáteční emisí NO_x do 2 000 mg/m^3 a se snížením emisí NO_x až o 65 % (tj. 700 mg/m^3) jsou investiční náklady na SNCR užívající jako redukčního činidla čpavkové vody 0,5 - 1,5 mil. euro, přičemž náklady jsou značně ovlivněny místními nařízeními o skladování čpavkové vody. Provozní náklady těžce pece jsou 0,3 - 0,5 euro/t slínku, přičemž náklady jsou určovány hlavně vstřikovaným čpavkem [Cembureau report, 1997].

1.4.5.6 Selektivní katalytická redukce (SCR)

SCR redukuje NO a NO_2 na N_2 pomocí čpavku a katalyzátoru při teplotním rozpětí asi 300 - 400 °C. Tato technologie se široce používá k odlučování NO_x v jiných průmyslových odvětvích (uhelné elektrárny, spalovny odpadu). V cementářském průmyslu se v podstatě uvažují dva systémy: zpracování odpadních plynů s malým množstvím prachu a odpadních plynů s velkým množstvím prachu. Systémy pro odpadní plyny s malým obsahem prachu

vyžadují opětné zahřívání plynů po odloučení prachu, což vede k dalším nákladům. Z technických i ekonomických důvodů se považují za vhodnější systémy pro velký obsah prachu [Cembureau report, 1997], [Dutch report, 1997]. Doposud se SCR zkoušela pouze na pecních systémech s výměníky a na pecích s polosuchým provozem (typ Lepol), ale mohla by být použitelná rovněž na jiných pecních systémech.

Velké snížení emisí NO_x je potenciálně dosažitelné pomocí systému SCR pro vysoký obsah prachu (85 - 95 %) [Cembureau report, 1997]. Zkoušky pilotních zařízení s malými dávkami (3 %) výstupních plynů v Rakousku, Německu, Itálii a Švédsku ukazují slibné výsledky. Emisní úrovně NO_x byly přibližně 100 - 200 mg/m^3 beze ztráty aktivity katalyzátoru, s výjimkou jedné nedávné zkoušky v Rakousku, kde je hlášena značná abraze katalyzátoru a provozní životnost asi 5 000 hodin, což zkrátilo životnost tohoto typu katalyzátoru na méně než jeden rok [Göller]. Za účelem odstranění technických a ekonomických nejistot vztahujících se k zavedení SCR do plného provozu budou muset být provedeny průmyslové provozní zkoušky. Hlavní nejistoty se vztahují k vysoké koncentraci prachu v plynu (až 500 g/Nm^3), technik odstraňování katalyzátorového prášku, životnosti katalyzátoru a celkových investičních nákladů [Cembureau].

Jelikož katalyzátor odstraňuje také uhlovodíky, SCR také obvykle snižuje emise VOC a PCDD/F. Podle jednoho dodavatele se vyvíjejí nové pilotní projekty pro snižování NO_x , v nichž se uplatňují speciální katalyzátory pro dodatečnou redukci emisí VOC a CO [Dutch report, 1977].

S uvážením vysokého redukčního potenciálu, úspěšných pilotních zkoušek a skutečnosti, že SCR je nejmodernější technologií pro srovnatelné provozy, je SCR pro cementářský průmysl zajímavou technikou. V Evropě existují nejméně tři dodavatelé, kteří nabízejí průmyslově použitelnou SCR pro cementářský průmysl s provozní úrovní 100 - 200 mg/m^3 . Avšak kapitálové náklady na SCR se stále považují za vyšší než pro SNCR [Dutch report, 1997].

Studie proveditelnosti se dělaly např. v Rakousku, Německu, Nizozemí a ve Švédsku. Odhadované náklady na techniku SCR v cementářském průmyslu se velmi různí, přičemž hlavními proměnnými jsou výrobní náklady a životnost katalyzátoru. V Německu se s vládní finanční podporou buduje předváděcí závod s průmyslovým provozem SCR. Tento první plnohodnotný závod (Solnhofen Zementwerke) bude v provozu koncem roku 1999. Závod s průmyslovým použitím SCR se také staví v Rakousku, a to opět s vládní finanční podporou [Göller].

Ve zprávě z rakouského UBA se odhadují celkové náklady na dosažení 100 - 200 mg/Nm^3 , vztaženo k 10 % O_2 , na méně než 2,3 euro/t slínku pro pec o 850 t slínku denně [Austrian report, 1998].

Holandská studie ukazuje, že náklady na instalaci SCR v holandské cementárně by byly asi 2 500 euro na t odloučeného NO_x . Nizozemí má takovou politiku vůči NO_x , která považuje za rozumné náklady do 5 000 euro na t odloučeného NO_x . Nizozemí proto pro svůj cementářský průmysl považuje SCR za nákladově efektivní techniku odstraňování NO_x [de Jonge].

Společnost Cementa AB ve Slite, Švédsko, má pec na suchý proces, s výměníkem a předkalcinací, s kapacitou 5 800 t slínku denně. Asi rok provozuje pilotní SCR umístěnou za SNCR a zjišťuje, kolik by stál průmyslový provoz SCR umístěné za SNCR (tzn. počáteční hladina NO_x na vstupu do SCR méně než 200 mg/m^3). Odhadované investiční náklady jsou asi 11,2 mil. euro a provozní náklady asi 1,3 euro/t slínku, což dává celkové náklady 3,2

euro/t slínku. U SCR by byly náklady na každý další kilogram odloučených NO_x 5,5 - 7,5 euro. Tyto náklady jsou příliš vysoké a podle této společnosti neodůvodněné. Ale švédský EPA tvrdí, že pro kombinovanou instalaci SNCR a SCR by průměrné náklady na kilogram odloučených NO_x byly méně než 4,5 euro. To by podle švédské politiky vůči emisím NO_x mohly být přijatelné náklady [Junker].

Ve zprávě sestavené pro DG XI odhaduje Ökopol celkové náklady na dosažení úrovně 200 mg/Nm^3 mezi 0,75 euro/t slínku (pec na 5 000 t slínku denně, počáteční úroveň emisí NO_x 1 300 mg/Nm^3) a 1,87 euro/t slínku (pec na 1 000 t slínku denně, počáteční úroveň emisí 2 000 mg/Nm^3). Kalkulace vycházejí z investičních nákladů cca 2,5 mil. euro a provozních nákladů cca o 25 % nižších než u SNCR, které uvádějí dodavatelé a provozovatelé pilotních provozů. Ve výpočtech se počítalo s výměnou katalyzátoru po 5 letech [Ökopol report, 1998].

Cembureau odhaduje investiční náklady na pec 3 000 t slínku denně s výměníkem na 3,5 - 4,5 mil euro a poznamenává, že údaje o investicích jsou známy pouze od dodavatelů, aniž by zahrnovaly náklady na úpravu zařízení [Cembureau report, 1997].

Podle jednoho dodavatele jsou celkové náklady (investiční + provozní) na proces SCR pro vysoký obsah prachu přibližně 1,5 - 2,5 euro/t slínku. Na proces SCR pro nízký obsah prachu byly celkové náklady odhadnuty na přibližně 5 euro/t slínku [Dutch report, 1997].

1.4.6 Techniky pro omezování emisí SO_2

První krok pro omezování SO_2 je zvážit primární opatření na optimalizaci procesu, včetně zajištění hladšího provozu pece, volby koncentrace kyslíku a výběru surovin a paliv. Zvyšování obsahu kyslíku v dlouhých pecích snižuje hladinu SO_2 a zvyšuje hladinu NO_x . Je třeba hledat rovnováhu za účelem ochrany životního prostředí pomocí optimalizace $\text{NO}_x/\text{SO}_2/\text{CO}$ úpravou obsahu kyslíku na konci pece. Tab. 1.11 obsahuje přehled technik, které působí kladně na emise SO_2 (tzn. snižují je) vznikajících při výrobě cementu. Tabulka je souhrnem a je třeba ji chápat v souvislosti s příslušným následujícím odstavcem.

| Technika | Použitelné na pecní systémy | Účinnost snížení | Uváděné emise | | Uváděné náklady ³ | |
|--------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------|
| | | | mg/m^3 ¹ | kg/t ² | investiční | provozní |
| Přísada absorbentu | Všechny | 60 - 80 % | 400 | 0,8 | 0,2 - 0,3 | 0,1 - 0,4 |
| Suchá vypírka | Suché | do 90 % | < 400 | < 0,8 | 11 | 1,4 - 1,6 |
| Mokrá vypírka | Všechny | > 90 % | < 200 | < 0,4 | 6 - 10 | 0,5 - 1 |
| Aktivované uhlí | Suché | do 95 % | < 50 | < 0,1 | 15 ⁴ | Žádné inf. |

¹ obvykle jako denní průměr, suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa a 10 O_2 ;

² kg/t slínku: základem je 2 000 m^3/t slínku;

³ investiční náklady v 10^6 euro a provozní náklady v euro/t slínku;

⁴ tyto náklady rovněž zahrnují proces SNCR při kapacitě pece 2 000 t slínku/den a počáteční úrovni emisí 50 - 600 mg/m^3 .

Tab. 1.11: Přehled technik pro omezování emisí SO_2

1.4.6.1 Přísada absorbentu

Část SO_2 se může absorbovat přidáváním absorbentu, jako je hašené vápno ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), nehašené vápno (CaO) nebo aktivovaný polévatý popílek s vysokým obsahem CaO , k odpadním plynům z pece. Vhánění absorbentu se může dít mokrou nebo suchou formou [Dutch report, 1977]. Pro pece s výměníky bylo shledáno, že přímé vhánění hašeného vápna do výstupních plynů je méně účinné než přidávání hašeného vápna do pecní vsázky. SO_2 reaguje s vápnem na CaSO_3 a CaSO_4 , které poté vstupují do pece spolu se surovinou a spojí se se slínkem [Dutch report, 1997], [Cembureau report, 1997]. Tato technika je vhodná pro čištění proudů

plynů s průměrnými koncentracemi SO_2 a lze ji aplikovat při teplotě vzduchu nad $400\text{ }^\circ\text{C}$. Největšího snížení je možné dosáhnout při teplotách přesahujících $600\text{ }^\circ\text{C}$. Doporučuje se používat absorbent na základě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s velkým měrným povrchem a velkou porézností [Dutch report, 1997]. Hašené vápno nemá vysokou reaktivitu, a proto je nutné používat vysoký molární poměr $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SO}_2$ mezi 3 až 6 [Cembureau report, 1997]. Proudění plynů s vysokými koncentracemi SO_2 vyžadují šesti- až sedminásobné stechiometrické množství absorbentu, z čehož vyplývají vysoké provozní náklady [Dutch report, 1997]. Snížení obsahu SO_2 o 60 až 80 % lze dosáhnout vhnáním absorbentu do pecních systémů s disperzním výměníkem tepla. Při počáteční hladině nejvýše 400 mg/m^3 je teoreticky možné dosáhnout hodnoty kolem 100 mg/m^3 . Žádný závod tuto techniku za účelem dosažení této úrovně snížení ještě nezavedl. Většina závodů v Evropě má hodnoty emisních limitů, které odpovídají skutečným emisím, a tak nevyžadují žádné odlučování. Pro počáteční hladinu do $1\ 200\text{ mg/m}^3$ je možné přísadou absorbentu dosáhnout asi 400 mg/m^3 . Při počáteční hladině nad $1\ 200\text{ mg/m}^3$ není přidávání hašeného vápna do pecní vsázky z hlediska nákladů efektivní [Dutch report, 1997]. Mohlo by vzniknout riziko recirkulace velkého množství síry a vzniku nestability pece, neboť při uplatňování této techniky se do pece vrací větší množství síry [Cembureau].

Prísada absorbentu je v zásadě použitelná u všech pecních systémů [Dutch report, 1997], ačkoli se většinou používá u disperzních výměníků tepla. Existuje nejméně jedna dlouhá cementářská pec, kde se do odpadních plynů před elektrostatickým odlučovačem vhná suchý NaHCO_3 za účelem snížení špičkových emisí SO_2 [Marchal]. Prísada vápna do pecí typu Lepol snižuje jakost granulí a hrudek a způsobuje problémy s průchodností.

Prísada absorbentu se v současnosti používá u několika pecí za účelem zajištění, aby se současné limity ve špičkových situacích nepřekračovaly. To znamená, že systém obvykle není v trvalém provozu, ale pouze pokud to vyžadují zvláštní okolnosti [Dutch report, 1997]. Při počáteční koncentraci SO_2 do $3\ 000\text{ mg/Nm}^3$ se dosahuje snížení až o 65 % a nákladů na hašené vápno 85 euro/t. Investiční náklady pro pec s výměníkem na $3\ 000\text{ t}$ slínku denně jsou asi 0,2 - 0,3 mil. euro a provozní náklady jsou asi 0,1 až 0,4 euro/t slínku [Cembureau report, 1997].

1.4.6.2 Suchá vypírka

Pro potřeby omezení vysokých emisí SO_2 (vyšších než $1\ 500\text{ mg/m}^3$) se vyžaduje samostatná vypírka. Jeden typ suché vypírky používá reaktorovou Venturiho trubici za účelem vytvoření fluidní vrstvy sestávající ze směsi hašeného vápna a suroviny. Intenzivní kontakt plynu s absorbentem, dlouhý rezidenční čas a nízká teplota (blízká bodu tání) umožňuje účinnou absorpci SO_2 . Plyn opouštějící Venturiho reaktor unáší absorbent, který se shromažďuje v elektrostatickém odlučovači. Část shromážděného absorbentu se vrací do vypírky a druhá část se přidává do pecního vstupu a příslušným způsobem se mění na slínek [Cembureau report, 1997].

Lze dosáhnout snížení emisí SO_2 o 90 %, což odpovídá obsahu $300\text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ v suchém plynu, pokud je počáteční koncentrace SO_2 $3\ 000\text{ mg/m}^3$. Suchá vypírka také sníží emise HCl a HF . Suché vypírky je možné připojit ke všem typům suchých pecí. Pro počáteční koncentrace do $3\ 000\text{ mg/Nm}^3$ a náklady na hašené vápno 85 euro/t jsou investiční náklady na pec s výměníkem na $3\ 000\text{ t}$ slínku denně asi 11 mil euro a provozní náklady přibližně 1,6 euro/t slínku. Přidaný obsah síry ve slínku snižuje množství sádrovce potřebné pro cementový mlýn. Pokud se do vyhodnocení nákladů zahrne i náhrada sádrovce, sníží se provozní náklady asi na 1,4 euro/t slínku [Cembureau report, 1997].

V Evropě (a pravděpodobně i v celém světě) existuje v provozu cementárny jen jedna suchá disperzní vypírka síry, a to v závodě HCB-Untervaz ve Švýcarsku. Tento pecní systém je pecí se čtyřstupňovým disperzním výměníkem tepla, s planetovými chladiči a má nejvyšší kapacitu 2 000 t slínku denně. Emisní úrovně bez odlučovačů by se pohybovaly okolo 2 500 mg SO₂/Nm³ (suchý plyn, 10 % O₂) v přímém provozu a do 2 000 mg SO₂/Nm³ ve sdruženém provozu. Průměrná hladina emisí po odlučování v roce 1998 byla 385 mg SO₂/Nm³ [Cembureau].

1.4.6.3 Mokrá vypírka

Mokrá vypírka je nejobvykleji používanou technikou odsiřování odpadních plynů v uhelných elektrárnách. SO_x se absorbuje pomocí roztoku nebo suspenze rozstříkované ve sprchové věži nebo probublává roztokem nebo suspenzí. Absorbentem může být uhličitán, hydroxid nebo oxid vápenatý. V evropském cementářském průmyslu je nyní v používání 5 mokrých vypírek, všechny se sprchovými věžemi. Suspenze je rozstříkována protiproudem proti odpadním plynům a shromažďována v recyklační nádrži na dně vypírky, kde vzniklý siřičitan oxiduje na síran a vytváří dihydrát síranu vápenatého. Dihydrát se odděluje a používá jako sádrovec při mletí cementu a voda se vrací do vypírky [Cembureau], [Cembureau report, 1997], [Cementa AB, 1994], [Coulburn].

Snížení emisí SO₂ může dosahovat až 90 %. Společnost Cementa AB provozuje pec s výměníkem s kapacitou 5 800 t slínku denně a má počáteční koncentraci SO₂ v odpadním plynu 1 200 - 1 800 mg/m³, společnost Castle cement provozuje pec s výměníkem na 2 500 t slínku denně a má počáteční koncentraci SO₂ v odpadním plynu 800 - 1 400 mg/m³, což je denní průměr se špičkovými hodnotami občas i více než 2 000 mg/m³. Při provozu obou vypírek jsou hodnoty pod 200 mg/m³ [Cembureau], [Cementa AB], [Junker].

Mokrá vypírka také významně snižuje emise HCl, zbytkového prachu, kovů a čpavku [Cementa AB, 1994]. Mokrou vypírku je možné připojit ke všem typům pecí. Investiční náklady na vypírky společnosti Castle Cement (vč. úpravy zařízení) jsou udávány jako 7 mil. euro a provozní náklady jsou asi 0,9 euro/t slínku [Cembureau]. U společnosti Cementa AB byly náklady asi 10 mil. euro a provozní náklady asi 0,5 euro/t slínku [Cementa AB]. Při počáteční koncentraci SO₂ až 3 000 mg/m³ a kapacitě pece 3 000 t slínku denně jsou investiční náklady 6 - 10 mil. euro a provozní náklady 0,5 - 1 euro/t slínku [Cembureau].

1.4.6.4 Aktivované uhlí

Znečišťující látky jako SO₂, organické sloučeniny, kovy, čpavek, sloučeniny NH₄, HCl, HF a zbytkový prach (za elektrostatickým nebo textilním filtrem) lze z výstupních plynů odstraňovat adsorpcí na aktivovaném uhlí. Je-li přítomen, nebo se přidává čpavek, odstraňuje filtr také NO_x. Filtr z aktivovaného uhlí je konstruován jako zhutněná vrstva s modulárními příčkami. Modulární konstrukce umožňuje upravovat velikost filtru pro různé objemy průchodu plynu a kapacitu pece. Použitý aktivovaný koks se periodicky odebírá do samostatného sila a nahrazuje čerstvým absorbentem. Použitím saturovaného koksu jako paliva pro pec se zachycené látky vracejí do systému a do značné míry se vážou v cementovém slínku [Cembureau report, 1997], [Cementa AB, 1994], [Dutch report, 1997].

Jediný filtr s aktivovaným uhlím instalovaný v Evropě v cementárně je v Siggenthalu ve Švýcarsku. Pec v Siggenthalu je vybavena čtyřstupňovým cyklonovým výměníkem a má kapacitu 2 000 t slínku denně. Měření ukázala vysokou efektivnost odstraňování SO₂, kovů a PCDD/F. Během stodenní zkoušky se koncentrace SO₂ na vstupu do filtru měnily od 50 do

600 mg/m³, zatímco koncentrace na výstupu byly vždy významně nižší než 50 mg/m³. Koncentrace prachu klesla ze 30 mg/m³ na podstatně méně než 10 mg/m³ [Dutch report, 1997]. Filtr s aktivovaným uhlím lze osadit na všechny pecní systémy. Systém v Siggenthalu také zahrnuje proces SNCR a asi 30 % z celkových investičních nákladů, přibližně 15 mil. euro, financovalo město Zurich. Do tohoto odlučovacího systému bylo investováno s cílem umožnit, aby cementárna používala jako palivo zahuštěný kal z odpadních vod [Dutch report, 1997], [Cementa AB, 1994].

1.4.7 Techniky omezování emisí prachu

Existují tři hlavní zdroje emisí prachu z cementáren. Jsou to pecní systém, chladiče slínku a cementové mlýny. V minulosti byla pro tyto tři účely používána různá zařízení, ale dnes se instalují pouze elektrostatické odlučovače (EO), nebo látkové filtry. Sekundární zdroje prachu z manipulace a skladování materiálů a z drcení a mletí surovin a paliv mohou být také významné. V tab. 1.12 je přehled dostupných údajů. Tabulka je souhrnem a je třeba ji chápat v souvislosti s příslušným následujícím odstavcem.

EO a látkové filtry mají své výhody i nevýhody. Oby typy mají vysokou účinnost při odlučování prachu za normálních podmínek. Za zvláštních podmínek, jako je vysoká koncentrace CO, rozběh výroby v peci, odstavování pece nebo přechod ze sdruženého provozu (surovinový mlýn pracuje) na přímý provoz (surovinový mlýn nepracuje) se může účinnost EO významně omezit, zatímco účinnost látkových filtrů není ovlivněna. Látkové filtry mají proto celkově vyšší účinnost, pokud jsou dobře udržované a filtrační vaky se periodicky vyměňují. Nevýhodou látkových filtrů je, že použité filtrační vaky jsou odpadem a podle národních předpisů se musí vyřazovat [Cembureau report, 1997].

| Technika | Použitelné na pecní systémy | Uváděné emise | | Náklady ³ | |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|-------------|
| | | mg/m ³ ¹ | kg/t ² | investiční | provozní |
| Elektrostatické odlučovače | Všechny pece | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 2,1 - 4,6 | 0,1 - 0,2 |
| | Chladiče slínku | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 0,8 - 1,2 | 0,09 - 0,18 |
| | Cement. mlýny | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 0,8 - 1,2 | 0,09 - 0,18 |
| Látkové odlučovače | Všechny pece | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 2,1 - 4,3 | 0,15 - 0,35 |
| | Chladiče slínku | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 1,0 - 1,4 | 0,1 - 0,15 |
| | Cement. mlýny | 5 - 50 | 0,01 - 0,1 | 0,3 - 0,5 | 0,03 - 0,04 |
| Odstraň. Sekundárních úniků prachu | Všechna zařízení | - | - | - | - |

¹ u pecních systémů obvykle jako denní průměr, suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa a 10 O₂;

² kg/t slínku: základem je 2 000 m³/t slínku;

³ investiční náklady v 10⁶ euro a provozní náklady v euro/t slínku pro snížení emisí na 10 - 50 mg/m³, obvyklým základem je pec s kapacitou 3 000 t slínku/den a počáteční emise do 500 g prachu/m³.

Tab. 1.12: Přehled technik pro omezování emisí prachu

1.4.7.1 Elektrostatické odlučovače

Elektrostatické odlučovače (EO) vytvářejí elektrostatické pole kolmo na dráhu částic unášených proudem vzduchu. Částice získají negativní náboj a postupují směrem k pozitivně nabitým sběrným plechům. Sběrné plechy se periodicky oklepávají nebo vibrují, přičemž se materiál uvolňuje, takže padá do sběrných výsypek pod nimi. Je důležité, aby byly cykly odstraňování optimalizované tak, aby se minimalizovalo uvolňování částic, a tak se minimalizovala možnost viditelného kouře. Pro EO je charakteristická jejich schopnost provozu při vysokých teplotách (přibližně do 400 °C) a vysoké vlhkosti.

Činiteli ovlivňujícími účinnost jsou průtoková rychlost odpadních plynů, intenzita elektrického pole, obsah částic, koncentrace SO_2 , obsah vlhkosti a tvar a plocha elektrod. Provoz může být narušen zejména nánosem materiálu vytvářejícím izolační vrstvu na sběrných pleších, a tak snižujícím intenzitu elektrického pole [Dutch report, 1997]. To se může stát, pokud do pecního procesu vstupuje velké množství chlóru a síry, čímž vznikají chloridy a sírany alkalických kovů. Chloridy alkalických kovů vytvářejí velmi jemný prášek (0,1 - 1 μm) a mají velký odpor prachu (mezi 10^{12} - 10^{13} Ω/cm), čímž vytvářejí izolační vrstvy na elektrodách, a tak vedou k potížím při odstraňování prachu. To bylo pozorováno a studováno zejména v železářském a ocelářském průmyslu. Potíže velkého odporu prachu mohou být řešeny vstříkáním vody do odpařovacích chladičů [Karlsruhe II, 1996]. Jiným způsobem řešení tohoto problému je použití látkových filtrů.

V průmyslu železa a oceli, kde jsou využívány slinovací procesy, je tento jemný prach chloridů alkalických kovů důvodem, proč dobře konstruované a provozované EO obvykle nemohou dosáhnout koncentrací emitovaného prachu pod 100 - 150 mg/m^3 . Stejný problém s chloridy alkalických kovů a nesprávnou funkcí EO se vyskytl v jedné cementárně v Rakousku, když se jako součást paliva spaloval předzpracovaný plastový odpad (1,3 % Cl).

Dostatečně dimenzované elektrostatické filtry spolu s dobrou úpravou plynu a optimalizovaným režimem čištění EO mohou snížit úroveň až na měsíční průměr 5 - 15 mg/m^3 (suchý plyn, 273 K, 10 % O_2) [Austrian report, 1997]. Stávající instalace EO je možné zdokonalit bez nutnosti celkové náhrady, čímž se omezí náklady. To je možné osazením modernějších elektrod nebo instalací automatické regulace napětí na starších zařízeních. Kromě toho je možné zdokonalit průchod plynu přes EO nebo přidat další stupně. V jedné cementárně byly EO, zakoupené v roce 1979 za účelem dosažení úrovně 50 mg/m^3 , zdokonaleny a nyní dosahují úrovně pod 30 mg/m^3 [Cementa AB]. Kromě prachu EO také odstraňují látky, které se adsorbují na částice prachu, jako jsou dioxiny a kovy, jsou-li přítomny.

Pro celkový výkon elektrostatických odlučovačů je důležité zabránit únikům CO. Viz kapitola 1.4.4.1 „Optimalizace řízení procesu“.

Dostupná literatura nenaznačuje žádná omezení pro použití EO u různých typů procesů používaných v cementářském průmyslu [Dutch report, 1997]. EO se však již neinstalují pro odlučování prachu v cementových mlýnech v důsledku relativně vysokých emisí při náběhu a odstavování.

Investiční náklady na nový EO pro pec o kapacitě 3 000 t slínku denně se vstupní hladinou emisí do 500 g/m^3 a obsahem prachu v čistém plynu 10 - 50 mg/m^3 je asi 1,5 - 3,8 mil euro a další 0,6 - 0,8 mil. euro na stabilizátor a ventilátor filtru, je-li potřeba. Provozní náklady téhož EO jsou asi 0,1 - 0,2 euro/t slínku. Investiční náklady asi 0,8 - 1,2 mil euro a provozní náklady 0,09 - 0,18 euro/t slínku jsou potřeba na EO pro chladič slínku pro pec o kapacitě 3 000 t slínku denně, se vstupní emisní úrovní do 20 g/m^3 a obsahem prachu v čistém plynu 10 - 50 mg/m^3 , stejně i pro kulový mlýn s kapacitou 160 t cementu za hodinu a s počáteční emisní úrovní do 300 g/m^3 a s obsahem prachu v čistém plynu 10 - 50 mg/m^3 [Cembureau report, 1997].

1.4.7.2 Látkové filtry

Základním principem látkových filtrů je použití látkové membrány, která je propustná pro plyn, ale která zachytí prach. Z počátku se prach ukládá jak na povrchových vláknech, tak

mezi nimi, ale jak povrchová vrstva přibývá, prach sám se stává převažujícím filtračním prostředkem. Čištěný plyn může proudit buď zevnitř vaku ven, nebo opačně. Jak prachový koláč tloustne, vzrůstá odpor průtoku plynu. Je proto nutné periodické čištění filtrační tkaniny za účelem regulace tlakové ztráty. Nejobvyklejší metody čištění zahrnují reverzní tok plynu, mechanické natřásání, vibrace a pulzování stlačeného vzduchu. Látkový filtr by měl mít více oddílů, které mohou být individuálně izolovány v případě závady na vaku a zbývající oddíly by měly být dostatečné k tomu, aby umožnily udržení odpovídajícího výkonu v případě vyjmutí jednoho oddílu. V každém oddílu by měly být detektory těsnosti pytlů za účelem indikace potřeby opravy, pokud dojde k netěsnosti.

Použití moderních látkových filtrů může snížit emise prachu pod 5 mg/m^3 (suchý plyn, 273 K, 10 % O_2) [Austrian report, 1997]. Kromě prachu odstraňuje látkový filtr také látky, které se adsorbují na částice prachu, jako dioxiny a kovy, jsou-li přítomny.

Dostupná literatura nenaznačuje žádná omezení pro použití látkových filtrů u různých typů procesů používaných v cementářském průmyslu [Dutch report, 1997]. Vysokoteplotní aplikace povedou k potřebě exotičtějších typů látek, než se „normálně“ dodávají. Těch je však dostupný dostatečný sortiment.

Investiční náklady na vybavení novým látkovým filtrem pro pec o kapacitě 3 000 t slínku denně se vstupní hladinou emisí do 500 g/m^3 a obsahem prachu v čistém plynu $10 - 50 \text{ mg/m}^3$ je asi 1,5 - 3,5 mil. euro a další 0,6 - 0,8 mil. euro na stabilizátor a ventilátor filtru, je-li potřeba. Stabilizátory jsou třeba pouze pro nízkoteplotní aplikace např. s vaky z polyakrylnitrilu. Provozní náklady téhož textilního filtru jsou asi 0,15 - 0,35 euro/t slínku. Pulzní tryskový látkový filtr s výměníkem tepla typu „vzduch-vzduch“ a ventilátor filtru pro roštový chladič slínku pro pec o kapacitě 3 000 t slínku denně, se vstupní emisní úrovní do 20 g/m^3 a s obsahem prachu v čistém plynu $10 - 50 \text{ mg/m}^3$ stojí asi 1,0 - 1,4 mil. euro a provozní náklady jsou asi 0,10 - 0,15 euro/t slínku. Pro cementový kulový mlýn s kapacitou 160 t cementu za hodinu a se vstupní emisní úrovní do 300 g/m^3 a s obsahem prachu v čistém plynu $10 - 50 \text{ mg/m}^3$ jsou investiční náklady na pulzní tryskový látkový filtr asi 0,3 - 0,5 mil. euro, vč. ventilátoru filtru, a provozní náklady jsou 0,03 - 0,04 euro/t slínku [Cembureau report, 1997].

1.4.7.3 Odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů

Sekundární prašnost vzniká hlavně při skladování a manipulaci se surovinami, palivy a slínkem a při automobilové dopravě ve výrobních prostorách. Pro minimalizaci možných sekundárních zdrojů prachu je vhodné jednoduché a lineární uspořádání provozu. Správná a úplná údržba provozu má vždy nepřímo za následek omezení sekundárních zdrojů prachu omezením míst s úniky do ovzduší a s usypáváním. Používání automatických zařízení a řídicích systémů rovněž napomáhá snižování sekundárních zdrojů prachu, jakož i kontinuálnímu a bezporuchovému provozu [Cembureau report, 1997].

Některé techniky odstraňování sekundárních zdrojů prachu jsou:

- Halda s protivětrnou ochranou. Je třeba vyhýbat se venkovnímu skladování prašných materiálů na haldách, avšak pokud již existují, je možné snížit prašnost použitím vhodně navržených protivětrných zábran.
- Vodní sprchy a chemické srážecí prachu. Pokud je bodový zdroj prachu dobře lokalizován, je možné instalovat systém rozstřikování vody. Zvlhčování částecek prachu napomáhá shlukování, a tak napomáhá usazování prachu. Dostupná je také široká řada chemických činidel pro zlepšení celkové účinnosti vodní sprchy.

- Dláždění, zvlhčování cest a úklid. Plochy používané nákladními automobily by měly být pokud možno dlážděné a povrch by měl být udržován co nejčistší. Zvlhčování cest může snižovat emise prachu, zejména za suchého počasí. Je třeba řádně uklízet, aby se sekundární zdroje prachu udržely na minimální úrovni.
- Mobilní a stacionární vysavače. Během údržbových prací nebo v případě potíží s dopravníkovými systémy může docházet k rozsypání materiálů. Pro zabránění vzniku sekundárních zdrojů prachu při jejich odstraňování je třeba používat vysavače. Nové stavby mohou být snadno vybaveny stacionárními odsávacími systémy, zatímco stávající stavby je obvykle lepší vybavovat mobilními systémy a flexibilními přípojkami.
- Ventilace a zachycování do látkových filtrů. Veškerou manipulaci s materiály je třeba provádět v uzavřených systémech s udržovaným podtlakem. Pro tyto účely odsávaný vzduch se poté před vypuštěním do atmosféry zbavuje prachu látkovými filtry.
- Uzavřené skladovací prostory s automatickými manipulačními systémy. Slínková síla a uzavřené, plně automatizované sklady surovin se považují za nejúčinnější řešení problému sekundárních zdrojů prachu vznikajícího ve velkoobjemových skládkách. Tyto typy skladů jsou vybaveny jedním nebo více látkovými filtry bránícími vzniku sekundárních zdrojů prachu při plnění a vyprazdňování [Cembureau report, 1997].

1.4.8 Omezování ostatních atmosférických emisí

1.4.8.1 Oxidy uhlíku (CO₂, CO)

Veškerá opatření, která snižují spotřebu energie z paliv, také snižují emise CO₂. Volba surovin s nízkým obsahem organických látek a paliv s nízkým poměrem obsahu uhlíku k výhřevnosti, je-li možná, snižuje emise CO₂.

Volba surovin s nízkým obsahem organických látek, je-li možná, také snižuje emise CO.

1.4.8.2 Těkavé organické sloučeniny a PCDD/PCDF

Za normálních okolností jsou emise VOC a PCDD/PCDF všeobecně nízké. Je-li možný výběr, neměly by být materiály s vysokým obsahem těkavých organických sloučenin vpravovány do pecního systému cestou vsázky surovin a paliva s vysokým obsahem halogenů by neměla být používána k sekundárnímu spalování. Aby se minimalizovala možnost znovuvytváření PCDD/F, je důležité, aby pecní plyny prošly při zchlazování teplotním okénkem 450 - 200 °C co nejrychleji.

Objeví-li se zvýšené koncentrace VOC a PCDD/PCDF, lze zvážit adsorpci na aktivovaném uhlí.

1.4.8.3 Kovy

Je třeba zabránit vsázce materiálů s vysokým obsahem těkavých kovů do pece.

Akumulace kovů, zejména thalia, v interních a externích cyklech pecních systémů vede s prodloužením provozní doby pece ke zvyšování emisí. Ty je možné snížit částečným nebo úplným přerušením těchto cyklů. Avšak úzké propojení mezi interním a externím cyklem znamená, že stačí přerušit pouze externí cyklus. To lze provést odstraněním prachu nashromážděného v odlučovači prachu namísto jeho návratu do surovinové moučky. Pokud je jeho chemické složení vhodné, může být vyřazený pecní prach přidáván přímo do etapy mletí cementu [Karlsruhe II, 1996]. Jelikož jsou emitované kovy (vyjma části rtuti) z velké části

vázány na prach, jsou strategie odlučování kovů pokryty strategiemi odlučování prachu. Jednou cestou, jak minimalizovat emise rtuti, je snížení teploty spalin. Netěkavé prvky zůstávají v procesu a vystupují z pece jako součást skladby cementového slínku. Objeví-li se vysoké koncentrace těkavých kovů (zejména rtuti), existuje možnost absorpce aktivovaným uhlím.

1.4.9 Odpady

Nashromážděný prach je třeba recyklovat do výrobního procesu kdykoli, kdy je to proveditelné. Tato recyklace se může dít přímo do pece nebo do pecní vsázky (obsah alkalických kovů je omezujícím činitelem) nebo mísením s hotovými cementovými produkty. Je možné nalézt alternativní použití pro materiály, které není možné recyklovat.

1.4.10 Hlučnost

V tomto dokumentu se nebudou popisovat nejlepší dostupné techniky snižování hlučnosti.

1.4.11 Pachy

Nepříjemné zápachy způsobené emisemi uhlovodíků lze vyloučit přidáním spalováním, použitím filtrů z aktivovaného uhlí nebo vsázkou suroviny toto způsobující do horké zóny pece.

Jestliže je zápach způsobován sloučeninami síry, může být řešením změna paliva a nebo suroviny, viz též kapitola 1.4.6.

1.5 Nejlepší dostupné techniky pro cementářský průmysl

Pro pochopení této kapitoly a jejího obsahu doporučujeme pozornosti čtenáře předmluvu tohoto dokumentu, a zejména pátou část předmluvy "Jak chápat tento dokument a užívat jej". Techniky a s nimi spojené emise a/nebo úrovně spotřeby, nebo rozsahy úrovní předkládané v této kapitole byly posuzovány pomocí iterativního postupu zahrnujícího následující kroky:

- identifikace klíčových otázek ekologie pro dané odvětví; pro výrobu cementu jsou to spotřeba energie a vzdušné emise. Vzdušné emise z cementáren zahrnují oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO_2) a prach;
- zkoumání technik nejzávažnějších pro řešení těchto klíčových otázek;
- identifikace nejkvalitnějších úrovní provozu na základě dostupných údajů z Evropské unie a ze světa;
- zkoumání podmínek, za kterých bylo těchto provozních úrovní dosaženo, jako jsou náklady, křížové účinky, hlavní hybné síly působící na zavádění těchto technik;
- volba nejlepších dostupných technik (BAT) a s nimi spojených emisí a/nebo úrovní spotřeby pro toto odvětví všeobecně, to vše podle čl. 2 odst. 11 a přílohy IV nařízení.

Odborné posouzení Evropským úřadem pro IPPC a příslušnou technickou pracovní skupinou (TWG) hrálo klíčovou roli v každém z těchto kroků a ve způsobu, jakým jsou zde informace předkládány.

Na základě tohoto posouzení se v této kapitole uvádějí techniky, a právě tak možné úrovně emisí a spotřeby spojené s použitím BAT, které se považují za vhodné pro odvětví jako celek a v mnohých případech odrážejí současný provoz některých zařízení v rámci tohoto odvětví. Pokud se uvádějí úrovně emisí a spotřeby "spojené s nejlepšími dostupnými technikami", je třeba chápat je tak, že tyto úrovně představují ekologický provoz, který by bylo možno očekávat jako výsledek uplatnění popsaných technik v tomto odvětví, přičemž se přihlíží k rovnováze nákladů a výhod obsažených v definici BAT. Nejsou však mezními hodnotami ani pro emise, ani pro spotřebu a nelze je jako takové chápat. V některých případech může být technicky možné dosáhnout lepších hodnot emisí nebo spotřeby, ale z důvodů vyžadovaných nákladů nebo s uvážením křížových účinků se nepovažují za vhodné jako BAT pro odvětví jako celek. Avšak tyto hodnoty je možné považovat za odůvodněné ve zvláštních případech, kde se vyskytují specifické vlivy.

Úrovně emisí a spotřeby spojené s použitím BAT je nutné vidět v souvislosti s veškerými specifikovanými referenčními podmínkami (např. průměrování časovými obdobími).

Pojem "úrovní souvisejících s BAT" popsaný výše je třeba odlišit od termínu "dosažitelná úroveň" používaného jinde v tomto dokumentu. Pokud se úroveň označuje za "dosažitelnou" při použití určité techniky nebo kombinace technik, je třeba ji chápat tak, že je možné předpokládat dosažení této úrovně po delším období ve správně udržovaném a provozovaném zařízení nebo v procesu využívajícím těchto technik.

Pokud byly k dispozici, byly uvedeny údaje o nákladech spolu s popisem technik uvedených v předchozí kapitole. Tyto údaje dávají hrubou představu o výši vyžadovaných nákladů. Avšak skutečné náklady na uplatnění techniky budou silně závislé na specifické situaci týkající se např. daní, poplatků a technických charakteristik dotčeného zařízení. V tomto dokumentu není možné plně vyhodnotit takové specifické místní činitele. Pokud údaje o nákladech neexistují, odvíjejí se závěry o ekonomické životaschopnosti techniky od sledování stávajících zařízení.

Obecné BAT jsou v této kapitole myšleny tak, že je možné použít je k posouzení provozu stávajících zařízení nebo k posouzení návrhu nového zařízení, a tím napomoci určení vhodných podmínek založených na BAT pro toto zařízení. Předpokládá se, že nová zařízení by mohla být navrhována pro provoz na úrovni srovnatelné nebo dokonce lepší, než jsou obecné úrovně BAT zde uvedené. Má se rovněž za to, že by se u mnohých stávajících zařízení mohl časem předpokládat posun k obecným úrovním BAT nebo lepším.

Vzhledem k tomu, že referenční dokumenty nestanovují právně závazné normy, jsou chápány tak, že podávají informace pro poradenství v průmyslu, pro členské státy a veřejnost o dosažitelných úrovních emisí a spotřeby při použití určených technik. Vhodné mezní hodnoty pro konkrétní případy bude třeba určit s přihlédnutím k cílům nařízení IPPC a místním podmínkám.

Hodnoty emisí uvedené níže jsou vyjádřeny jako denní průměr při standardních podmínkách 273 K, 101,3 kPa, 10 % kyslíku a suchém plynu.

Volba postupu

Na spotřebu energie a vzdušné emise při výrobě cementářského slínku má hlavní vliv zvolený výrobní způsob.

- Za nejlepší dostupnou techniku výroby cementářského slínku pro nové závody a zásadní modernizace se považuje pec se suchým výrobním způsobem, s vícestupňovým výměníkem a předkalcinací. Příslušná hodnota tepelné bilance BAT je 3 000 MJ/t slínku.

Obecná primární opatření

Nejlepší dostupné techniky pro výrobu cementu zahrnují následující obecná primární opatření:

- Plynulý a stabilní pecní proces blížící se určeným parametrům procesu je výhodný s ohledem na všechny emise pecí, jakož i na spotřebu energie. Dosahuje se jej:
 - optimalizací řízení procesu, včetně počítačových automatických řídicích systémů,
 - použitím moderních váhových systémů dávkování pevných paliv.
- Minimalizace spotřeby energie z paliv prostřednictvím:
 - předehříváním a předkalcinací na nejvyšší možnou míru s přihlédnutím ke stávající konfiguraci pece,
 - použitím moderních chladičů slínku umožňujících maximální rekuperaci tepla,
 - rekuperací tepla z odpadních plynů.
- Minimalizace spotřeby elektrické energie prostřednictvím:
 - systémů řízení energetických toků,
 - mlecího zařízení a ostatních elektrinou poháněných zařízení s vysokou účinností.
- Pečlivá volba a kontrola látek vstupujících do pece může snížit emise.
 - pokud je to proveditelné volba surovin a paliv s nízkým obsahem síry, dusíku, chlóru, kovů a těkavých organických sloučenin.

Oxidy dusíku

Nejlepšími technikami pro snížení emisí NO_x je kombinace výše uvedených obecných primárních opatření a:

- Primární opatření k omezování emisí NO_x
 - ochlazováním plamene,
 - hořáky s nízkou produkcí NO_x ,
- Stupňovité spalování,
- Selektivní nekatalytická redukce (SNCR).

Stupňovité spalování a SNCR se ještě současně pro snižování NO_x nepoužívají.

Má se za to, že denní průměrná úroveň emisí při BAT spojená s použitím těchto technik se pohybuje v rozpětí 200 - 500 $\text{mg NO}_x/\text{m}^3$, vyjádřeno jako NO_2 v denním průměru. (Viz poznámky níže o konsensu v rámci TWG). Snadnost, s jakou mohou jednotlivá zařízení dosáhnout emisí v rámci tohoto rozsahu, velmi kolísá a je diskutována níže; proto se nepředpokládá, že všechny pece mohou, nebo by měly dosáhnout těchto emisních úrovní k danému datu. Použití SNCR zavádí aktivní kontrolní mechanismus, u nějž se může očekávat, že povede k menšímu kolísání úrovní emisí v čase, zatímco pece bez SNCR mohou dosáhnout těchto úrovní pouze za delší průměrné časové období.

Některé moderní, dobře optimalizované pecní systémy s disperzním výměníkem tepla a pecní systémy s disperzním výměníkem a předkalcinací dosahují emisních úrovní NO_x méně než 500 mg/m^3 buď pouze díky primárním opatřením, nebo v kombinaci se stupňovitým spalováním. Kvalita suroviny a konstrukce pecního systému mohou být příčinou nedosažení této emisní úrovně.

Se SNCR může být dosažitelná úroveň NO_x v nejlepším případě méně než 200 mg/m^3 , pokud počáteční úroveň není vyšší než 1 000 - 1 300 mg/m^3 (snížení o 80 - 85 %), ačkoli většina zařízení se dnes provozuje tak, aby dosahovala úrovně 500 - 800 mg/m^3 (snížení o 10 - 50 %). Při navrhování zařízení SNCR je třeba přihlížet ke vstříkování NH_3 .

V rámci celého odvětví je v Evropském společenství většina pecí údajně schopna dosáhnout primárními opatřeními hladiny nižší než 1 200 mg/m^3 . Uplatněním SNCR při průměrné účinnosti snížení o 60 % toto může snížit hladinu emisí NO_x na méně než 500 mg/m^3 .

Pro zavedení SNCR musí být dosažena vhodná oblast teplot. Správná oblast teplot se dá snadno dosáhnout v systémech pecí s disperzním výměníkem tepla, v pecních systémech s disperzním výměníkem a předkalcinací a snad v některých pecních systémech typu Lepol. Momentálně neexistuje žádná kompletní instalace SNCR na peci typu Lepol, ale byly hlášeny slibné výsledky z pilotních provozů. V dlouhých pecích s mokřím a suchým procesem výroby slínku by mohlo být velmi obtížné, či nemožné, získat správnou teplotu a potřebný retenční čas. V současnosti pochází asi 78 % evropské výroby cementu z pecí se suchým procesem a převážná většina těchto pecí jsou pecní systémy s disperzním výměníkem tepla nebo pecní systémy s disperzním výměníkem a předkalcinací.

V TWG bylo dosaženo částečného konsensu co se týká nejlepších dosažitelných technik pro omezování emisí NO_x . Zatímco výše uvažovaná BAT měla podporu, existoval i opačný

názor, že emisní úroveň spojená s použitím BAT je 500 - 800 mg NO_x/m³ (jako NO₂). Ačkoli existuje 15 pecí používajících technik SNCR s relativně nízkou účinností pro dosažení emisní úrovně 800 mg NO_x/m³, tento názor se zakládá na omezené zkušenosti s aplikací SNCR při vyšší účinnosti snižování a následně nejistotě týkající se dodatečných emisí čpavku, ke kterým může dojít při vyšším poměru vstřikování čpavkové vody. Existuje obava, že vstřikování čpavku může vést k viditelným a trvalým emisím prachu tvořeného sírany a chloridy čpavku. Kromě toho se může nespotřebovaný čpavek v atmosféře následně přeměnit na NO_x a nespotřebovaný čpavek může bránit opětovnému použití vráceného prachu do cementu. Zatímco několik málo moderních cementáren je schopno dosáhnout dlouhodobých emisních úrovní pod 500 mg/m³, v cementářském průmyslu je názor, že na úrovni odvětví by měly podniky kombinovat primární opatření a buď stupňovité spalování nebo SNCR k dosažení emisních úrovní pod 800 mg/m³ a že tyto techniky je možné použít pouze na určité pecní systémy.

Vyskytl se také názor, že selektivní katalytická redukce (SCR) je BAT s příslušnou emisní úrovní 100 - 200 mg NO_x/m³ (jako NO₂) vycházející z toho, že SCR se považuje za dostupnou a ekonomicky životaschopnou techniku. Tento závěr vyplývá ze studií proveditelnosti a z úspěšných pilotních zkoušek. V Evropě existují nejméně tři dodavatelé, kteří nabízejí úplnou SCR pro cementářský průmysl s provozními hladinami 100 - 200 mg/m³. Avšak první kompletní zařízení SCR v cementářském průmyslu nebude v provozu před koncem roku 1999.

Oxidy síry

Nejlepší dostupnou technikou snižování emisí SO_x je kombinace výše popsaných obecných primárních opatření a:

- Pro počáteční emisní úroveň nejvýše 1 200 mg SO₂/m³:
 - přidávání absorbentu,
- Pro počáteční emisní úroveň vyšší než 1 200 mg SO₂/m³:
 - mokrá vypírka,
 - suchá vypírka.

Emisní hladina BAT spojená s použitím těchto technik je v rozsahu 200 - 400 mg/m³, vyjádřená jako denní průměr SO₂.

Emise SO₂ z cementáren jsou primárně určeny obsahem těkavé síry v surovinách. Pece, které využívají suroviny s nízkým obsahem nebo bez obsahu těkavé síry, mají emise SO₂ hluboko pod touto úrovní, aniž by používaly techniku odsiřování.

Pro počáteční hladiny do 1 200 mg/m³ je možné dosáhnout 400 mg/m³ přidáváním absorbentu. Přidávání absorbentu je v zásadě použitelné u všech pecních systémů, ačkoli se většinou používá u fluidních výměníků tepla.

Techniky mokré a suché vypírky prokázaly svou účinnost v několika závodech, kde mají suroviny vysoký obsah těkavé síry. Náklady na tyto techniky jsou vysoké a bude na místním rozhodnutí, zda ekologické přínosy tyto náklady vyrovnají. Mokrá vypírka může dosáhnout úrovně nižší než 200 mg SO₂/m³ bez ohledu na počáteční koncentraci. Snižování obsahu SO₂ dosahované suchým vypíráním dosahuje 90 %, což odpovídá obsahu 300 mg SO₂/m³ v čistém

plynu, pokud je počáteční koncentrace SO_2 3 000 mg/m^3 . Mokrou vypírkou je možné osadit všechny pece a suchou pračku lze připojit ke všem suchým pecím.

Prach

Nejlepšími dostupnými technikami pro snižování prachových emisí jsou kombinace výše uvedených obecných primárních opatření a:

- Minimalizace a prevence prachových emisí ze sekundárních zdrojů popsaných v odstavci 1.4.7.3.
- Efektivní odstraňování částic z bodových zdrojů použitím:
 - elektrostatických odlučovačů s rychlým měřicím a řídicím zařízením za účelem minimalizace četnosti výskytu CO ,
 - látkových filtrů s více komorami a s detektory těsnosti pytlů.

Denní průměr emisní úrovně BAT spojené s těmito technikami je 20 - 30 mg prachu/ m^3 . Této emisní úrovně lze v rámci cementářského průmyslu na různých typech zařízení dosáhnout elektrostatickými odlučovači a/nebo látkovými filtry.

Odpady

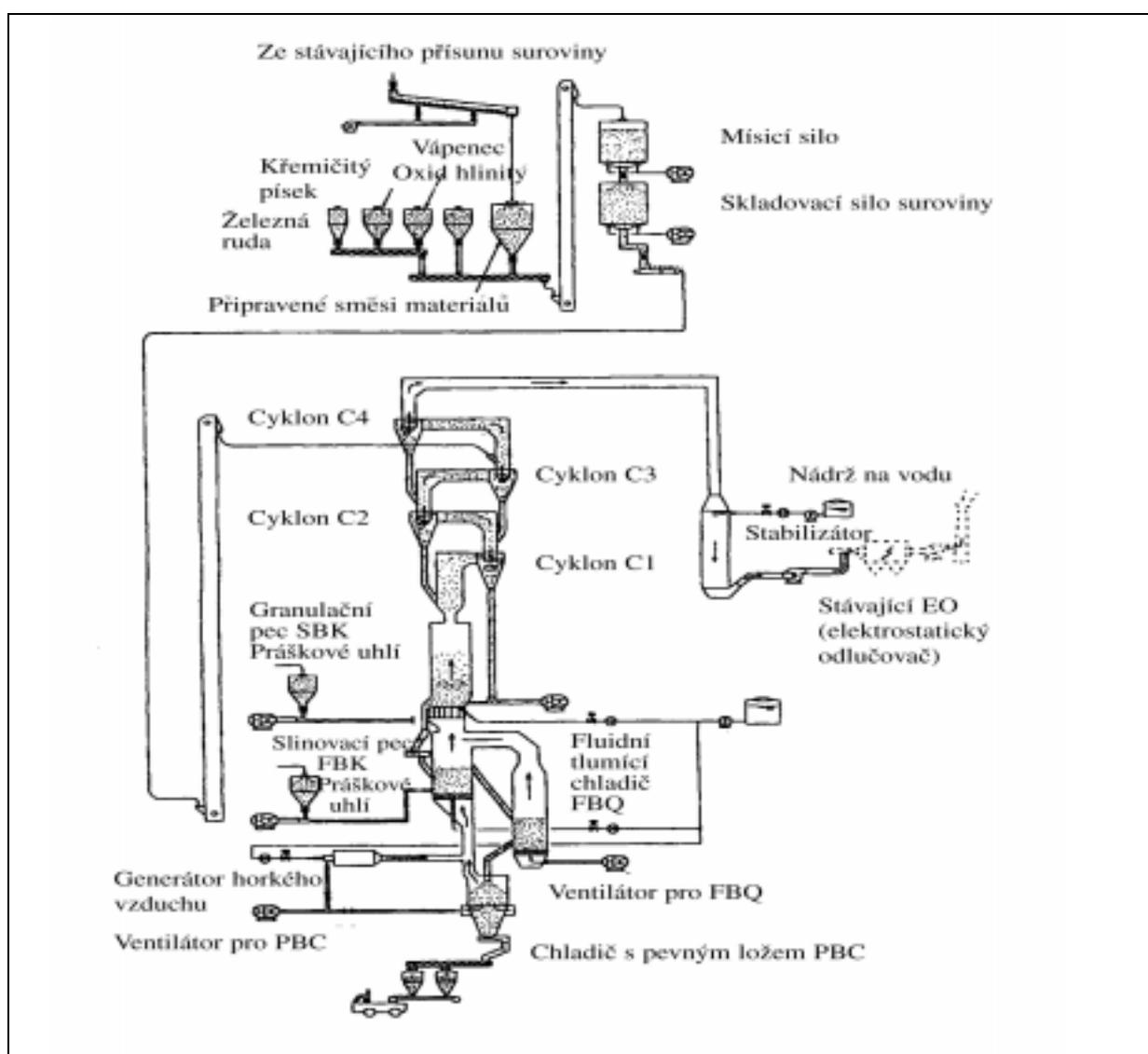
Recyklace zachycených částic do výrobního procesu kdykoli, kdy je to proveditelné, se považuje za BAT. Pokud zachycený prach není recyklovatelný, považuje se využití tohoto prachu, je-li možné, v jiných komerčních produktech za BAT.

1.6 Nově vyvinuté techniky v cementářském průmyslu

1.6.1 Fluidní technologie výroby cementu

Nová cementářská technologie slinování prostřednictvím cementářského pecního systému s fluidním ložem je projektem podporovaným od roku 1986 japonským ministerstvem mezinárodního obchodu a průmyslu. Pilotní provoz s kapacitou 20 t slínku denně byl provozován po 6 let (od roku 1989 do roku 1995) společností Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd. v závodě Toshimi Factory v Japonsku. Koncem roku 1995 byl postaven velký pilotní provoz na 200 t slínku denně.

Konfiguraci fluidního pecního systému na výrobu cementu o kapacitě 20 t slínku denně ukazuje obr. 1.8. Systém sestává z disperzního výměníku tepla (SP), granulační pece s tryskovým ložem (SBK), slinovací pece s fluidním ložem (FBK), tlumícího chladiče s fluidním ložem (FBQ) a z chladiče s pevným ložem (PBC).



Obr. 1.8: Fluidní cementářská pec
[Japan Cement Association, 1996]

Disperzní výměník tepla je konvenční čtyřstupňový cyklonový výměník, který předeheřívá a kalcinuje surovinovou moučku. Granulační pec granuluje surovinovou moučku při teplotě 1 300 °C na granule o průměru asi 1,5 - 2,5 mm. Ve slinovací peci se dokončuje slinování granulí při teplotě 1 400 °C. Tlumicí chladič s fluidním ložem rychle zchlazuje cementový slínek ze 1 400 °C na 1 000 °C. Nakonec se cementový slínek chladí na 100 °C ve chladiči s pevným ložem.

Cementový slínek vyrobený ve fluidní peci má stejnou nebo lepší jakost než slínek z běžné pece. Emise NO_x jsou 115 - 190 mg/m³ při použití těžkého oleje a 440 - 515 mg/m³ při použití práškového uhlí (přepočteno na 10 % O₂). Podle studie proveditelnosti závodu na 3 000 t slínku denně lze ve srovnání s rotační pecí s disperzním výměníkem a s roštovým chladičem snížit spotřebu tepla o 10 - 12 %. Očekává se proto, že emise CO₂ je možné snížit o 10 - 12 %.

Konečným cílem technického vývoje fluidního pecního systému na výrobu cementu je (v souladu se studií proveditelnosti závodu na 3 000 t slínku denně a na základě výsledků pilotního provozu na 20 t denně):

1. snížení spotřeby tepla o 10 - 12 %;
2. snížení emisí CO₂ o 10 - 12 %;
3. hladina emisí NO_x 380 mg/m³ nebo méně (přepočteno na 10 % O₂);
4. udržení současné hladiny emisí SO_x;
5. snížení stavebních nákladů o 30 %;
6. zmenšení zastavěné plochy o 30 %.

1.6.2 Postupné spalování kombinované s SNCR

Kombinace postupného spalování a SNCR by mohla být teoreticky srovnatelná s provozovanou SCR, tzn. s hladinou emisí NO_x 100 - 200 mg/m³. Tuto kombinaci považují dodavatelé za velmi slibnou, ale její výsledky ještě nejsou prokázány.

1.7 Závěry a doporučení

Této výměny informací se zúčastnili všichni odborníci jmenovaní do Technické pracovní skupiny členskými státy, Norskem, Evropským výborem pro životní prostředí a evropským průmyslem (Cembureau - Evropským cementářským sdružením).

O výrobě cementu je dostupné velké množství informací. Nebylo problémem shromáždit informace o hladině emisí a spotřebě a o používaných technikách výroby a odlučování. Dostat tyto informace bylo mnohem těžší nebo nemožné, jakmile došlo na specifické informace o závodě, nebo na údaje o nejlepších a nebo nejhorších výkonech.

Jsou k dispozici určité údaje o nákladech, ale není obvykle známo, co přesně zahrnují nebo jak jsou vypočteny. Proto náklady uvedené v tomto dokumentu jsou spíše náznakem jejich výše, než přesnými údaji.

Technologie SCR může být již blízko zavedení do odvětví výroby cementu. První velkokapacitní závod bude v provozu v Německu koncem roku 1999 a jeden provoz se zvažuje v Rakousku. Podle současného harmonogramu budou koncem roku 2000 k dispozici výsledky uvedení do provozu a dlouhodobých provozních zkoušek z německého provozu. Doporučuje se zvážit aktualizaci tohoto referenčního dokumentu o BAT kolem roku 2005, zejména co se týká odlučování NO_x (vývoj technologie SCR a vysoce účinné SNCR). Ostatními tématy, která nebyla v tomto dokumentu plně pojednána a která by mohla být zvážena nebo projednána v revizi, jsou:

- více informací o chemických aditivech působících jako ztekučovadla kalů,
- číselné údaje o přijatelné četnosti a trvání úniků CO,
- příslušné emisní hodnoty BAT pro VOC, kovy, HCl, HF, CO a PCDD/F.

2 VÁPENICKÝ PRŮMYSL

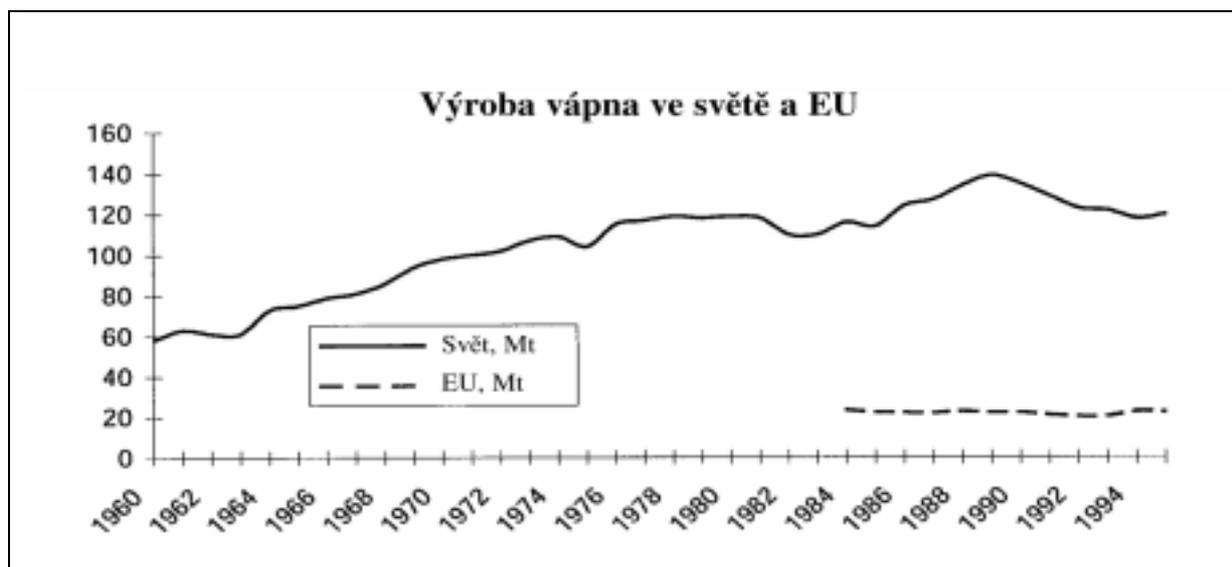
2.1 Všeobecné informace o vápenickém průmyslu

Vápno se používá v širokém sortimentu produktů, z nichž každý je přizpůsobený požadavkům určitého trhu. Vápno a jeho deriváty se např. používají jako tavidlo při zušlechťování ocelí, jako pojivo ve stavebnictví a při čištění odpadních vod k odlučování nečistot. Vápno má také široké použití při neutralizaci kyselých složek průmyslových kapalných odpadů a odpadních plynů.

Je jisté, že používání nehašeného a hašeného vápna ve stavebnictví bylo rozšířené již 1 000 let př.Kr. v mnoha civilizacích, včetně starověkého Řecka, Egypta, Říma, Incké říše, Mayské říše, Číny a Mongolska. Římané znali jeho chemické vlastnosti a používali je např. jako vápennou vodu k bělení plátna a v lékařství.

Bílé vápno, neboli pálené vápno, je oxid vápenatý (CaO) vyráběný dekarbonizací vápence (CaCO_3). Hašené vápno se vyrábí reakcí, neboli „hašením“, bílého vápna s vodou a sestává převážně z hydroxidu vápenatého (Ca(OH)_2). Hašené vápno zahrnuje vápenný hydrát (suchý prášek hydroxidu vápenatého), vápenné mléko a vápenný tmel (vodní disperze částic hydroxidu vápenatého). Termín vápno obsahuje nehašené i hašené vápno a je synonymem pro termín vápenné produkty. Pojmu vápno se však někdy nesprávně používá k popisu produktů z vápence, což je častou příčinou nedorozumění.

Celosvětová výroba vápna trvale vzrůstala z necelých 60 mil. t v roce 1960 na maximální hodnotu 140 mil. t v roce 1989. Objem výroby vápna poklesl v polovině 70. let a začátkem 80. let v důsledku všeobecného hospodářského poklesu té doby a, jak ukazuje obr. 2.1, současná celosvětová recese vedla k poklesu výroby na 120 mil. t v roce 1995. Znázorněné údaje však neumožňují úplnou představu, protože významná část celkové výroby vápna se děje v místě spotřeby (tzn. vnitropodniková výroba vápna mj. v rámci výroby železa a oceli, výroby sulfátové buničiny a v cukrovarnictví), a tak nevstupuje na trh. Evropské sdružení pro vápno (EuLA) odhaduje celkovou světovou výrobu vápna, včetně vnitropodnikové výroby, na 300 mil. t.

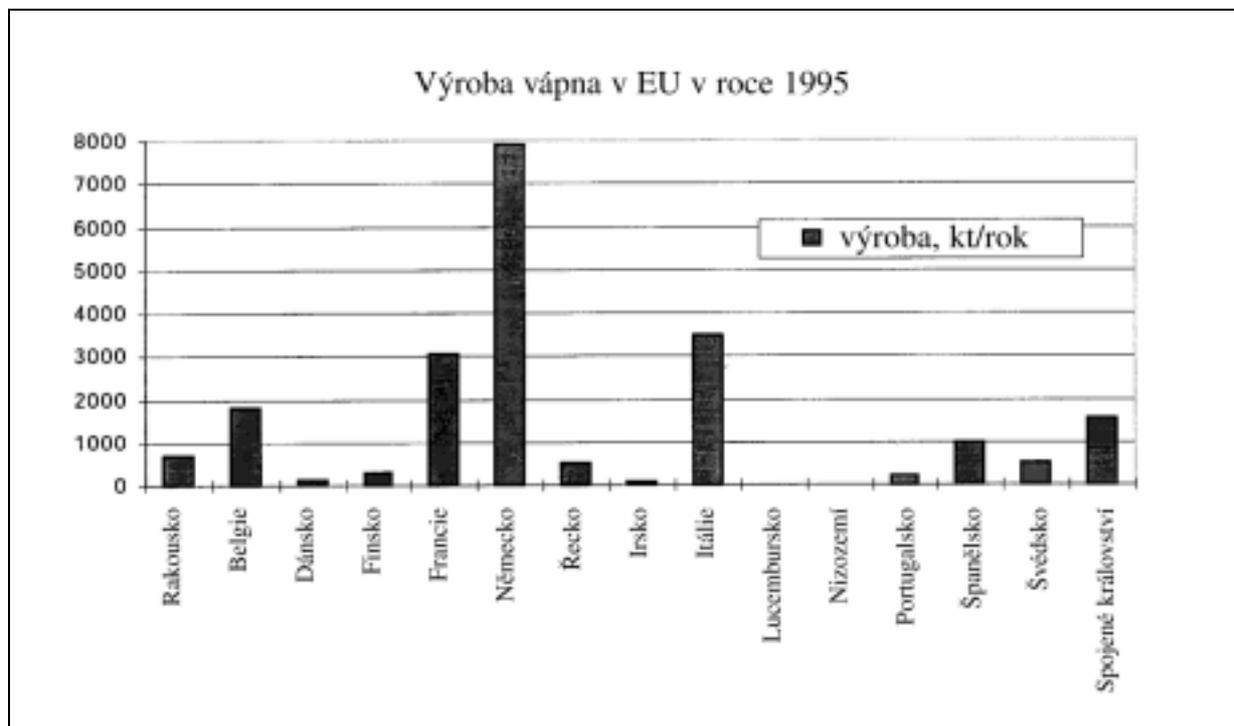


Obr. 2.1: Tržní výroba vápna ve světě a v EU v letech 1960, 1984 - 1995.

[EC Mineral Yearbook, 1995 a 1997]

Při celkové roční výrobě okolo 20 mil. t vápna vyrábějí členské státy EU asi 15 % světové tržní výroby vápna. Ve většině států EU jsou pro vápenický průmysl charakteristické malé a střední společnosti. V současné době však existuje silící trend koncentrace do malého počtu velkých mezinárodních společností, které získávají podstatný podíl trhu. Nicméně v Evropské unii stále existuje více než 100 fungujících společností.

Největšími výrobci vápna v EU jsou Německo, Itálie a Francie, které dohromady představují 2/3 celkového objemu. Výrobu vápna ve státech EU ukazuje obr. 2.2.



Obr. 2.2: Tržní výroba vápna v členských státech EU v roce 1995
[EC Mineral Yearbook, 1995 a 1997], [EuLA]

Výroba vápna v členských státech EU koncem 80. let poklesla, aby počátkem roku 1994 opět začala stoupat. To bylo důsledkem změn skladby spotřeby. Jeden z hlavních spotřebitelů vápna, průmysl železa a oceli, snížil svou měrnou spotřebu na t oceli ze 100 kg na 40 kg. Avšak kolem poloviny 90. let přivedla údaje o prodeji k opětovnému vzestupu zvyšující se spotřeba vápna pro potřeby ochrany životního prostředí.

Celková spotřeba vápna v EU stagnuje, protože odvětví se vzrůstající poptávkou, jako úprava vody a odsiřování kouřových plynů, jen zčásti nahrazují sníženou spotřebu v tradičních odvětvích ocelářství a metalurgie. Ve střednědobém výhledu by měl být trh EU stabilní, ale může být ovlivněn dovozy z východní Evropy.

Tržní spotřeba vápna v zemích EU rozdělená podle různých odvětví je v tab. 2.1. Podrobnosti o výrobě vápna pro vnitropodnikovou spotřebu nejsou k dispozici, ale odhadovaná celková spotřeba vápna tržního i pro vnitropodnikovou spotřebu byla v roce 1996 v Evropě podle největších spotřebitelů:

| | |
|-----------------------|----------------------|
| výroba železa a oceli | 6 - 10 mil. t za rok |
| sulfátová buničina | 4 mil. t za rok |
| cukrovarnický průmysl | 2 mil. t za rok |

Vápno je levný, ale neskladný materiál, takže je snaha přepravovat je pouze na relativně malé vzdálenosti. Vývozy vápna z EU dosahují pouze několika procent výroby. Hlavní vývozní zemí v EU je Belgie, která vyváží téměř 50 % své výroby vápna.

| | 1995 |
|--|-------------|
| Výroba oceli a zpracování neželezných kovů | 40 % cca |
| Stavebnictví a veřejné práce | 20 % |
| Zemědělství | 12 % |
| Chemie - petrochemie | 10 % |
| Aplikace v ochraně životního prostředí | 8 % |
| Cukrovarnický průmysl | 5 % |
| Stabilizace zeminy ve stavebnictví | 3 % |
| Průmysl výroby papíru a lepenky | 2 % |

Tab. 2.1: Spotřeba vápna ve státech EU v r. 1995 podle odvětví (bez vnitropodnikové spotřeby)
[EC Mineral Yearbook, 1997]

V Evropské unii je přibližně 240 provozů vyrábějících vápno (vyjma výroby vápna pro vnitropodnikovou spotřebu), jejichž počty v členských státech ukazuje tab. 2.2.

| Stát | Vápenky |
|--------------------|----------------|
| Rakousko | 7 |
| Belgie | 6 |
| Dánsko | 2 |
| Finsko | 4 |
| Francie | 19 |
| Německo | 67 |
| Řecko | 44 |
| Irsko | 4 |
| Itálie | 32 |
| Lucembursko | 0 |
| Nizozemí | 0 |
| Portugalsko | 12 |
| Španělsko | 26 |
| Švédsko | 6 |
| Spojené království | 9 |
| Celkem | 238 |

Tab. 2.2: Počet vápenek nevyrábějících pro vnitropodnikovou spotřebu v členských státech EU v r. 1995
[EuLA], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Gröller], [Junker], [Jørgensen]

V EU je celkem asi 450 pecí (vyjma pecí pro vnitropodnikovou spotřebu), z nichž většina jsou ostatní šachtové pece a souprůdné regenerativní šachtové pece (viz tab. 2.3). Typická velikost pece je mezi 50 a 500 t za den. Jen asi 10 % pecí má kapacitu menší než 50 t nebo větší než 500 t za den.

| Stát | Rotační | Prstencová šachtová | Regenerat. šachtová | Ostatní šachtové | Ostatní pece | Celkem |
|---------------|---------|------------------------|------------------------|---------------------|-----------------|--------|
| Rakousko | 0 | 2 | 6 | 3 | 1 | 12 |
| Belgie | 8 | 5 | 14 | 0 | 2 | 29 |
| Dánsko | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| Finsko | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Francie | 4 | 21 | 20 | 18 | 1 | 64 |
| Německo | 7 | 31 | 12 | 74 | 12 | 136 |
| Řecko | 1 | 2 | 1 | 39 | 1 | 44 |
| Irsko | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 5 |
| Itálie | 0 | 5 | 25 | 30 | 0 | 60 |
| Lucembursko | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nizozemí | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Portugalsko | 0 | 0 | 2 | 1 | 9 | 12 |
| Španělsko | 4 | 1 | 21 | 16 | 0 | 42 |
| Švédsko | 5 | 0 | 3 | 2 | 0 | 10 |
| Spojené král. | 8 | 0 | 7 | 10 | 1 | 26 |
| Celkem | 45 | 67 | 114 | 196 | 27 | 449 |

Tab. 2.3: Počet vápenických pecí v provozu v EU v r. 1995, bez pecí pro vnitropodnikovou spotřebu
[EuLA], [Aspelund], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Junker], [Slavin]

Pro rozmanité aplikace se používají různé druhy vápna. Rozlišují se bílá vápna, dolomitická vápna a hydraulická vápna. Bílá vápna jsou zdaleka největší kategorií a dodávají se v hrubé, mleté nebo hydratované formě. Dolomitická vápna jsou speciálnějšími výrobky a dodávají se v menším množství v hrubé, mleté, hydratované a mrtvě pálené formě. Hydraulická vápna jsou částečně hydratovaná (*pozn. pro český překlad – takto je to v anglickém znění*), obsahují hydraulické sloučeniny a používají se výhradně ve stavebnictví. Tab. 2.4 ukazuje odhadovaný podíl různých typů vápna v procentech na celkové výrobě páleného vápna v roce 1995.

| | 1995 |
|-----------------------|--------|
| Jemně mleté vápno | 50,0 % |
| Hrubé vápno | 30,0 % |
| Hydratované vápno | 16,0 % |
| Přepálené dolomitické | 2,5 % |
| Hydraulické vápno | 1,5 % |

Tab. 2.4: Odhadovaný podíl různých typů vápna v EU v roce 1995
[EuLA]

Každý specifický typ vápna má určitou reaktivitu, a proto je použitý typ vápna dán požadavky té které aplikace a určitého procesu. Měkce pálená vápna jsou ta, která mají nejvyšší reaktivitu. Vlastnosti vápna také závisí na vstupním vápencovém materiálu, typu pece a použitém palivu. Např. šachtové pece spalující koks obvykle vyrábějí pálené vápno se střední až nízkou reaktivitou, zatímco plynem vytápěné, souproude regenerativní pece obvykle vyrábějí vápno s vysokou reaktivitou.

Vápenický průmysl je energeticky velmi náročný, když energie představuje až 50 % celkových výrobních nákladů. Pece jsou vytápěny pevnými, kapalnými nebo plynnými palivy. Během několika posledních let podstatně vzrostla spotřeba zemního plynu. Tab. 2.5 ukazuje zastoupení typů paliv používaných v roce 1995 v EU.

| | 1995 |
|---|-------------|
| Zemní plyn | 48 % |
| Uhlí ¹ | 36 % |
| Nafta | 15 % |
| Ostatní | 1 % |
| ¹ vč. černého uhlí, koksu, hnědého uhlí a petrol-koksu | |

Tab. 2.5: Zastoupení paliv používaných evropským vápenickým průmyslem v roce 1995
[EuLA]

Hlavní úniky z výroby vápna jsou atmosférické úniky z pecí. Ty jsou důsledkem určitého chemického složení surovin a používaných paliv. Avšak k významným únikům částic může dojít ze kterékoli části výrobního procesu, zejména z hydrátoru. Potenciálně významné emise z vápenek zahrnují oxidy uhlíku (CO, CO₂), oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO₂) a prach.

2.2 Výrobní procesy a techniky používané při výrobě vápna

Proces výroby vápna sestává z vypalování uhličitánů vápníku a/nebo hořčíku při teplotách mezi 900 a 1 500 °C, což postačuje k uvolnění oxidu uhličitého a k získání odpovídajícího oxidu ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Pro některé procesy, např. na mrtvě pálené dolomitické vápno, jsou nezbytné podstatně vyšší teploty.

Výsledný oxid vápenatý z pece se před dopravou do skladovacího sila obvykle drtí, mele a/nebo třídí. Ze sila se pálené vápno buď dopravuje ke konečnému uživateli k použití v podobě nehašeného vápna, nebo se dopravuje do hydratačního provozu, kde reaguje s vodou za účelem výroby hydratovaného neboli hašeného vápna.

Výrobní postupy výroby vápna zahrnují především následující základní kroky, které znázorňuje obr. 2.3:

- dobývání vápence,
- skladování a příprava vápence,
- skladování a příprava paliv,
- kalcinace vápence,
- zpracování vypáleného vápna,
- hydratace a hašení vápna,
- skladování, manipulace a doprava.

Odstavce 2.2.1 - 2.2.8 do značné míry vycházejí z informací z [TO, 1997].

2.2.1 Dobývání vápence

Surovinou pro výrobu vápna je vápenec, nebo v menší míře dolomit nebo dolomitický vápenec. Dolomit a dolomitický vápenec jsou směsi uhličitánu vápenatého a až 44 % uhličitánu hořečnatého. Zatímco ložiska vápence jsou v mnoha zemích relativně hojná, jen malá část je vhodná ke komerční těžbě.

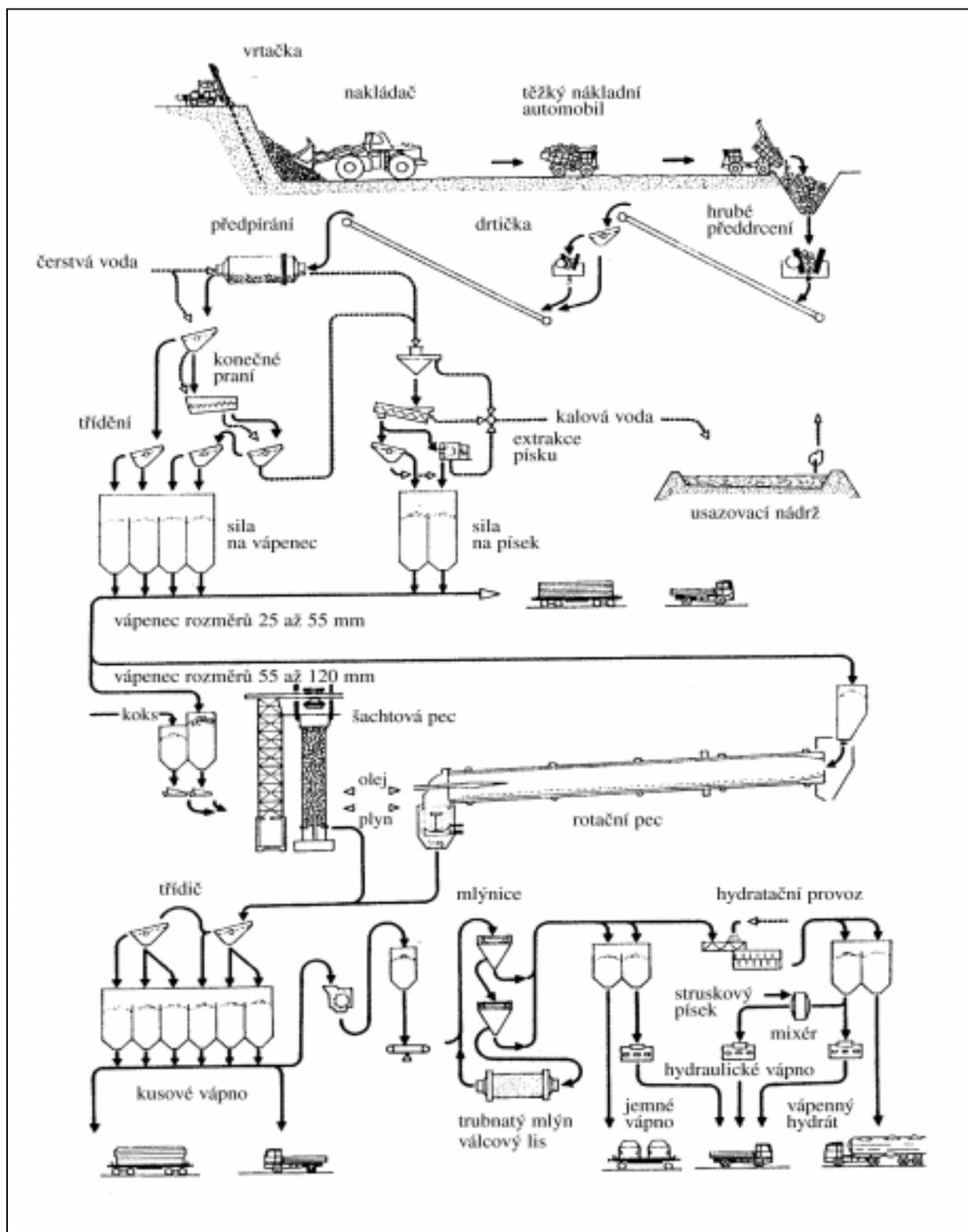
Vysoce čistý vápenec nebo dolomit se těží v lomech, drtí a v některých případech pere. Poté se třídí a dopravuje do pece. Vápenec se obvykle získává v povrchových lomech, zpravidla přiléhajících k vápence, ale v některých případech se používá bagrování z mořského dna nebo dokonce podpovrchové těžby. Typický proces dobývání zahrnuje:

- skrývku nadloží (tj. půdy, jílu a volného kamení překrývajícího ložisko),
- odstřel kamene,
- nakládku a dopravu odstřeleného kamene do drticího a třídícího provozu.

2.2.2 Příprava a skladování vápence

Vápenec se drtí na vhodný rozsah velikostí, což je obvykle 5 až 200 mm v závislosti na použité peci. Do primárních drtičů přicházejí kameny o průměru až 1 m a zde se jejich velikost zmenšuje na 100 až 250 mm. Drcený kámen z primárních drtičů se dopravníky přepravuje na vibrační síta, kde se velké kusy oddělují a vracejí, zatímco ty, které projdou, se použijí jako vsázka do pece, nebo se mohou přivádět k sekundárním drtičům nacházejícím se v rámci výrobní linky dále.

V sekundárních drtičích se získává šterk rozměrů 10 až 50 mm, který se po třídění přepravuje pásovými dopravníky a/nebo korečkovými elevátory do skladovacích sil vápence nebo oddílů pro skladování před vsázkou do sušičky nebo pece na výrobu vápna.



Obr. 2.3: Přehled procesu výroby vápna
[EuLA]

V závislosti na povaze kamene (tvrdost, vrstevnatost, velikost atd.) se používají různé typy primárních drtičů, jako: čelistové drtiče, kuželové drtiče a odrazové drtiče. Jelikož vsázka do pece nemá být příliš jemná, používají se čelistové a odrazové drtiče také často jako sekundární drtiče, podobně jako kladivové mlýny. Drtiče jsou někdy umístěny v lomu a jsou mobilní.

Rozdělení velikosti zrn musí odpovídat potřebám pece. To zpravidla vyžaduje, aby byly kusy jasně vytríděné s rozdělením velikostí v ideálním případě 2:1 nebo přinejhorším 3:1.

Praní se někdy používá k odstranění nečistot, jako křemene, jílu a velmi jemných částic vápence. Toto praní napomáhá procesu výpalu tím, že ponechává volné místo mezi kameny k proudění vzduchu při spalování, čímž se zmenšuje množství nadbytečného vzduchu a šetří se elektřina. Byly vyvinuty techniky ukládání a lepšího čištění vápence.

Vytríděné frakce vápence se skladují v bunkrech a na venkovních skládkách. Jemné frakce se obvykle skladují v utěsněných bunkrech.

U velmi omezeného počtu aplikací (např. tam, kde je uhličitán vápenatý ve formě kalu nebo filtračního koláče) je nezbytné vstupní materiál sušit. To se obvykle děje za použití zbytkového tepla výstupních plynů z pece.

2.2.3 Paliva, skladování a příprava

Při výpalu vápna dodává palivo nezbytnou energii pro kalcinaci vápna. Ve výrobním procesu také vzájemně reaguje a produkty spalování se vážou s vápnem. Ve vápenických pecích se používá mnoho různých paliv. V EU je nejobvyklejší zemní plyn, ale hodně se používá také uhlí, koks a topný olej. Tab. 2.6 ukazuje paliva používaná při pálení vápna. Většina pecí může pracovat s více než jedním druhem paliva, ale v určitých pecích některá paliva nelze použít. Paliva znatelně ovlivňují spotřebu tepla, výtěžnost a jakost produktu. Některá paliva vyžadují zvláštní žáruvzdornou vyzdívku.

| Typ paliva | Hodně používané | Někdy používané | Zřídka používané |
|-------------|--------------------------|--|---|
| Pevné | Bituminózní uhlí Koks | Antracit Hnědé uhlí Petrolkoks | Rašelina Naftonosné břidlice |
| Kapalné | Těžký topný olej | Střední topný olej | Lehký topný olej |
| Plynné | Zemní plyn | Propan-butan Generátorový plyn | Svítiplyn |
| Nekonvenční | | Dřevo, piliny Použité pneu., papír Plasty atd. | Biomasa, kapalné od- pady a pevné odpady |

Tab. 2.6: Paliva používaná při výpalu vápna
[EuLA]

Volba paliv pro proces výpalu vápna je důležitá z následujících důvodů:

- palivové náklady na tunu vápna mohou představovat 40 až 50 % výrobních nákladů,
- nevhodné palivo může vyvolat vysoké provozní náklady,
- palivo může ovlivnit jakost vápna, zejména úroveň zbytkového CO₂, reaktivitu a obsah síry.

Navíc volba paliva může ovlivnit emisní hladiny CO₂, CO, kouře, prachu, SO₂ a NO_x, které mají všechny vliv na životní prostředí.

Palivo je třeba připravit podle potřeb systému vnášení, který může být pro přímé nebo nepřímé spalování. V případě tuhých paliv to zahrnuje dodávku velikosti částic vhodné pro manipulační systém. V případě kapalných a plyných paliv je potřeba dodržovat požadovaný tlak a (podle potřeby) teplotu.

2.2.4 Kalcinace vápence

Proces výpalu vápna obvykle zahrnuje:

1. dodání dostatečného tepla nad 800 °C k zahřátí vápence a k dekarbonaci a
2. udržení páleného vápna potřebnou dobu při dostatečně vysoké teplotě (obvykle v rozsahu 1 200 až 1 300 °C) pro úpravu reaktivity.

Na celém světě se po staletí používá velké množství technik a konstrukcí pecí. I když v prodeji vápenických pecí v posledních letech převládá relativně malý počet konstrukcí, je dostupná řada alternativ, které mohou být vhodné pro určité aplikace. Při výběru technologie pece musí být zváženy vlastnosti kamene, jako pevnost před a po vypálení, vznik prachu a jakost produktu. Mnoho výrobců vápna provozuje dva i více typů pecí používajících různých velikostí vápencové vsázky a vyrábějících vápno různé jakosti. Hlavní charakteristiky některých typů pecí na vápno jsou shrnuty v tab. 2.7.

| Typ pece | Paliva ^a | Rozmezí výkonu (t/den) | Rozsah zrnitosti vsázky (mm) |
|-----------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| Šachtová | | | |
| Smišená vsázka | S | 60 - 200 | 20 - 200 |
| Dvojitě skloněná pec | G,L,S | 10 - 160 | 20 - 100 |
| Vícekomorová | G,L,S | 40 - 225 | 20 - 150 |
| Prstencová | G,L,S | 80 - 600 | 10 - 250 |
| Souproudá reg. (standardní) | G,L,S | 100 - 600 | 25 - 200 |
| Souproudá reg. (jemné vápno) | G,S | 100 - 300 | 10 - 30 |
| Ostatní šachtové - středový hořák | G,S | 40 - 80 | 40 - 150 |
| - vnější komory | G,L | 40 - 120 | 80 - 350 |
| - hořákový prám | G,L,S | 50 - 800 | 20 - 175 |
| - vnitřní přepážky | G,L,S | 15 - 250 | 25 - 120 |
| Rotační | | | |
| Dlouhá | G,L,S | 160 - 1500 | prach - 60 |
| Přehříváč | G,L,S | 150 - 1500 | 0 - 60 ^b |
| Ostatní pece | | | |
| Pohyblivý rošt | G,L,S | 80 - 130 | 15 - 45 |
| Bodový výpal | G,L,S | 30 - 100 | 5 - 40 |
| Fluidní | G,L | 30 - 150 | 0 - 2 |
| Rychlý kalcinátor | G,L | 300 - 1 500 | 0 - 2 |
| Rotační topeniště | G,L,S | 100 - 300 | 10 - 40 |

^a G = Gaseous (plynná), L = Liquid (kapalná), S = Solid (pevná)
^b cyklový výměník 0 - 2 mm, šachtový přehříváč 10 - 60 mm, roštový přehříváč 10 - 50 mm

Tab. 2.7: Charakteristiky některých typů vápenických pecí
 [EuLA], [UK Report, 1996]

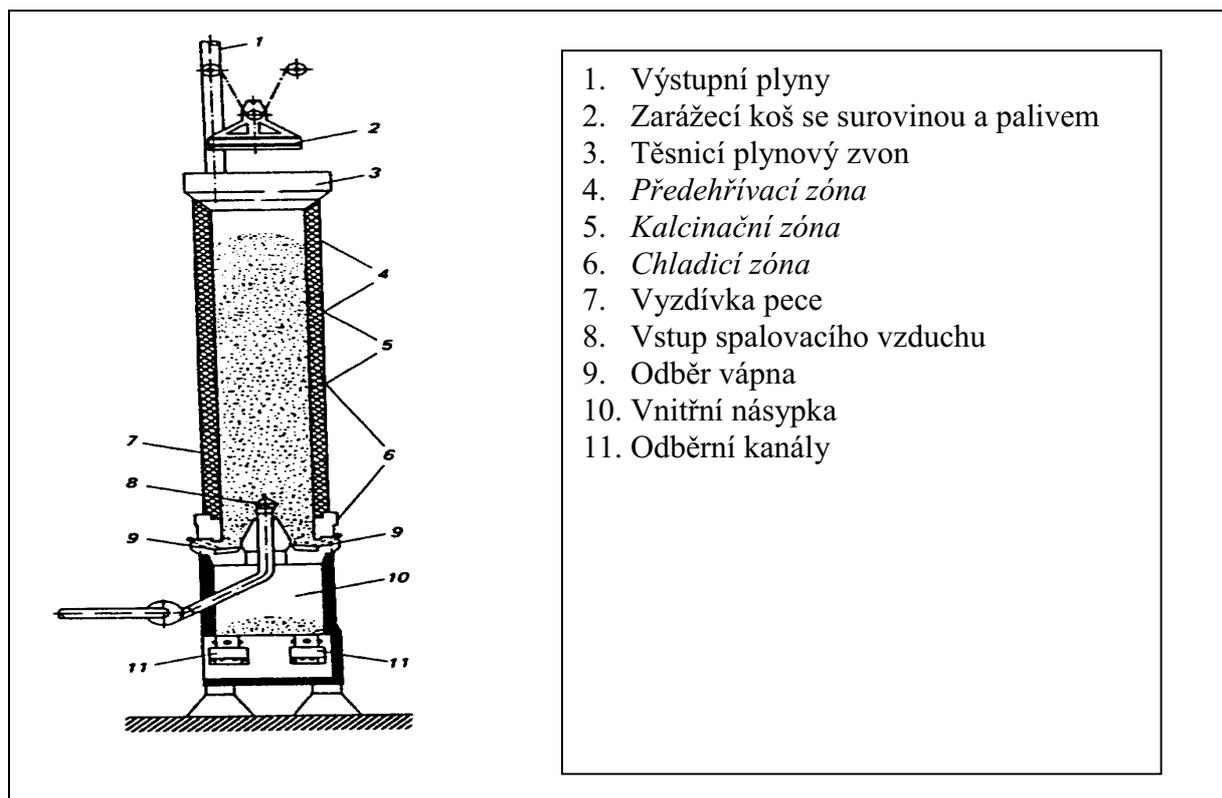
Od „ropné krize“ v roce 1972 existuje řada tlaků na výrobce vápna, aby stávající pece nahradili; zejména:

- a) pohyblivé a čas od času vysoké ceny paliva,
- b) silná konkurence (vyplývající z nadbytku kapacit), která stlačila tržní cenu vápna,
- c) preferování páleného vápna s trvalejší jakostí a zejména s vysokou reaktivitou, nízkým obsahem CaCO_3 a nízkým obsahem síry,
- d) stále přísnější ekologické normy jak pro pracovní prostředí, tak pro emise do okolního prostředí.

Přenos tepla při výpalu vápna lze rozdělit do tří pásem:

- a) *Předehřívací zóna.* Vápenec se zahřívá z okolní teploty na $800\text{ }^\circ\text{C}$ přímým kontaktem s plyny opouštějícími kalcinační zónu (tj. produkty spalování, nadbytečný vzduch a CO_2 z kalcinace).
- b) *Kalcinační zóna.* Palivo se spaluje v předehřátém vzduchu z chladicí zóny a (v závislosti na konstrukci) přidavným „spalovacím“ vzduchem dodávaném s palivem. Tím vzniká teplota přes $900\text{ }^\circ\text{C}$ a způsobuje rozklad vápence na pálené vápno a oxid uhličitý.
- c) *Chladicí zóna.* Pálené vápno opouštějící kalcinační zónu při $900\text{ }^\circ\text{C}$ se zchladuje přímým kontaktem s „chladícím“ vzduchem, s částí nebo s veškerým spalovacím vzduchem, který se naopak předehřívá.

Tyto zóny ve vertikální šachtové peci jsou znázorněny na obr. 2.4.



Obr. 2.4: Vertikální šachtová pec.
[VDI Draft Guidelines 2583, 1984]

Většina v současnosti používaných pecí vychází z šachtové nebo rotační konstrukce. Existuje několik pecí vycházejících z odlišných principů. Všechny tyto konstrukce zahrnují koncepci tří zón. Zatímco šachtové pece obvykle zahrnují předehřívací zónu, některé jiné vápenické pece, zejména rotační a fluidní, jsou dnes provozovány ve spojení se samostatnými předehříváči. Používají se dva hlavní typy předehříváčů: vertikální šachtové a s pohyblivým roštem.

Pro většinu pecních systémů je charakteristický protiproudý pohyb pevných materiálů a plynů, což má za následek výsledné výstupy znečištění.

2.2.4.1 Šachtové pece

Obr. 2.4 představuje schéma šachtové pece. Hlavním problémem tradičních šachtových pecí je dosažení rovnoměrného uvolňování tepla a pohybu zátěže v průřezu šachty. Palivo vnášené skrze stěny obvykle nepronikne dále než 1 m do vrstvy materiálu. To omezuje šířku pece (nebo průměr) na 2 m. Rovnoměrného uvolňování tepla je možné u větších pecí dosáhnout:

- použitím techniky smíšené vsázky,
- použitím středového hořáku nebo přívodních trubek,
- vnášením paliva přes hořákové systémy, které pronikají přibližně 1 m do pece,
- vnášením paliva pod vestavbami,
- vhánění vzduchu nebo vracených pecních plynů nad palivem.

Obecně řečeno, šachtové pece mají relativně nízkou výši spotřeby tepla v důsledku účinného přenosu tepla mezi plyny a vrstvou materiálu. Avšak zadržují v palivu většinu síry, takže se k výrobě nízkosírného produktu vyžaduje palivo s nízkým obsahem síry. Starší konstrukce obvykle vyrábějí pálené vápno s nízkou až střední reaktivitou a relativně vysokým obsahem CaCO_3 . Moderní konstrukce mají vlastnosti, které umožňují výrobu vysoce reaktivního vápna s nízkou hladinou CaCO_3 .

Než popíšeme konstrukce vertikálních šachtových pecí, je vhodné uvážit tři důležité vlastnosti, které jsou společné pro všechny konstrukce, a to zejména zavážení, odtah a spalování.

Zavážení suroviny

Plnění hrubozrného materiálu do jednoho bodu, zejména u šachtových pecí, může vést k problémům v provozu pece. Větší kameny mají snahu valit se dolů podél kuželovité hromady ke stěnám, zatímco menší frakce se soustřeďují podél osy pece. V důsledku toho vzniká rozdílný odpor vůči toku pecních plynů od vysokého kolem středové osy pece k postupně nižšímu směrem ke stěnám. Výsledkem je značně snížený průtok plynů střední částí pece a v důsledku toho je část zátěže nedostatečně kalcinovaná.

Bylo vyvinuto mnoho zařízení ke zmírnění tohoto efektu a k minimalizaci asymetrie systému plnění. V kónickém uspořádání s pevnými deskami může být poloha kužele a desek vůči podávacímu skluzu i vůči sobě navzájem nastavena tak, že vede k víceméně rovnoměrnému profilu v celé peci. Jemné frakce mají nevyhnutelně snahu soustřeďovat se po obou stranách osy podávacího skluzu, ale vliv na provoz pece je malý. Systém rotující násypky a zvonu je důmyslnější a vytváří jak rovnoměrnější profil, tak lepší rozptýlení jemných frakcí v prstenci na obvodu pece.

Pro pece se smíšenou vsázkou je zásadní, aby bylo palivo rozptýleno v celé peci rovnoměrně. Proto se používají systémy rotující násypky a zvonu, v nichž může být zvon opatřen nástavci, které obvykle sestávají ze čtyř kvadrantů, z nichž jeden směřuje část vsázky do středu pece, druhý ji směřuje dál a třetí a čtvrtý ji směřují vždy dále od osy pece. Po každé vsázce se násypka a kryt pootočí o část otáčky, takže se v průměru dosáhne rovnoměrného rozložení.

Odtah vápna

Systém odtahu ve většině případů určuje rychlost, kterou zavážka vápence sestupuje pecí. Systém odběru by měl vytvářet rovnoměrný pohyb zavážky. Jednoduché systémy používající jednoho odběrního bodu a kónické desky pracují uspokojivě, pokud se zavážka volně pohybuje. Avšak má-li část pece snahu ucpávat se nebo pokud spojené hroudy vápna vytvoří most mezi deskou a stěnou chladicí zóny, odebírá se vápno především z volně průchodných částí pece, což vede k dalšímu přehřívání v problematické oblasti.

Lepší systém používá čtyř odběrních bodů bez středové desky. Pokud má část pece snahu ucpávat se, odběrní místa(o) pod touto částí mohou pracovat rychleji než ostatní a pomoci tak k obnovení volného pohybu. Pokud se ucpe jedno odběrní místo, lze podobně přijmout vhodné opatření. Vícenásobná odběrní místa mohou také pomáhat při diagnostikování potíží v peci. Střídavým používáním každého z nich může být vápno z různých segmentů samostatně testováno za účelem zjištění, zda je určitý segment nedokonale vypalován nebo přepalován.

Používají se stále dokonalejší mechanismy odběru, jako:

- a) hydraulicky poháněné kvadranty,
- b) rotační excentrické desky,
- c) rotační spirálový kužel se stupni a sklonem navrženým k udržování rovnoměrné jakosti vápna v celé peci. Tato konstrukce se používá u některých pecí se smíšenou vsázkou.

Spalování

Při všech spalovacích procesech existuje optimální poměr vzduchu a paliva, který udává nejvyšší účinnost spalování. Poměr nižší než optimální vede k neúplnému spalování a zvýšené hladině oxidu uhelnatého, zatímco vyšší poměr vede k tomu, že produkty spalování jsou rozředěny a ochlazený dodatečným množstvím vzduchu.

Spalování ve smíšeném loži ve vertikálních vápenických pecích je obzvláště problematické, neboť mísení zplyněného paliva a vzduchu je za těchto podmínek obtížnější. Z hlediska efektivnosti spalování by mělo být palivo v ideálním případě rozloženo rovnoměrně v celé peci. Avšak bez ohledu na systém spalování existují v poměru vzduch/palivo odchylky.

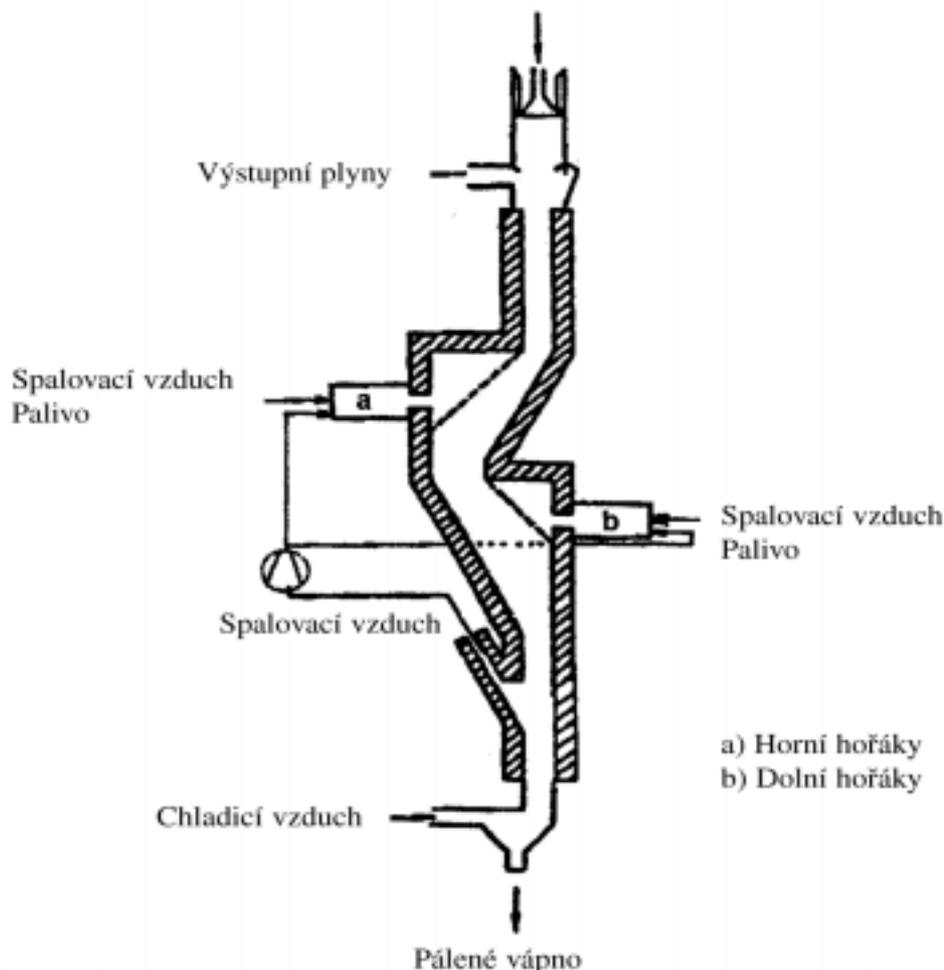
Ke zmírnění teplot v kalcinační zóně se používá řada technik. Použití celkového nedostatku vzduchu je efektivní, avšak zvyšuje spotřebu paliva a může způsobovat emise tmavého kouře. Ke zmírnění teploty v peci se u některých pecí používá recirkulace pecních plynů, zejména u stěn. U prstencových šachtových a u souprůdných regenerativních pecí všechny spaliny nebo jejich část postupuje dolů částí pece stejným směrem jako vápno. To vede k relativně nízké teplotě v dokončovací části kalcinační zóny.

Šachtová pec se smíšenou vsázkou

Moderní šachtové pece se smíšenou vsázkou používají vápenec s největší velikostí v rozsahu 50 až 150 mm a poměr velikostí přibližně 2:1. Nejrozšířenějším palivem je hutný druh koksu s nízkou reaktivitou a nízkým obsahem popela. Velikost koksu je pouze mírně menší než velikost kamene, takže postupuje spíše spolu s ním, než by propadával mezerami. Kámen a koks se mísí a přivádí do pece takovým způsobem, aby se zabránilo jejich oddělení. Jakost páleného vápna inklinuje k průměrnosti při reaktivitě podstatně nižší než je reaktivita získaná v rotačních pecích při stejném obsahu CaCO_3 . Retence síry z paliva je vysoká.

Dvojitě skloněná šachtová pec

Dvojitě skloněná pec je na obr. 2.5. V průřezu je v podstatě obdélníková, ale v kalcinační zóně obsahuje dva skloněné úseky. Proti každému skloněnému úseku vytvářejí odsazené výklenky prostory, do kterých se přes spalovací komory vhání palivo a přehřátý spalovací vzduch.



Obr. 2.5: Dvojitě skloněná šachtová pec

Na základě obr. z [Ullmann's, 1990]

Chladicí vzduch se přivádí k patě pece, kde se přehřívá, odebírá a vhání znovu přes spalovací komory. Složitá cesta jak plynů, tak zavažky spolu s hořením na obou stranách zajišťuje účinné rozložení tepla. Je možné použít řadu pevných, kapalných a plynných paliv, i když je třeba je volit pečlivě, aby se zabránilo zbytečným nálepkům způsobeným popelem z paliva a nánosům síranu vápenatého.

Pec může vyrábět reaktivní produkt s nízkým obsahem karbonátů.

Vícekomorová šachtová pec

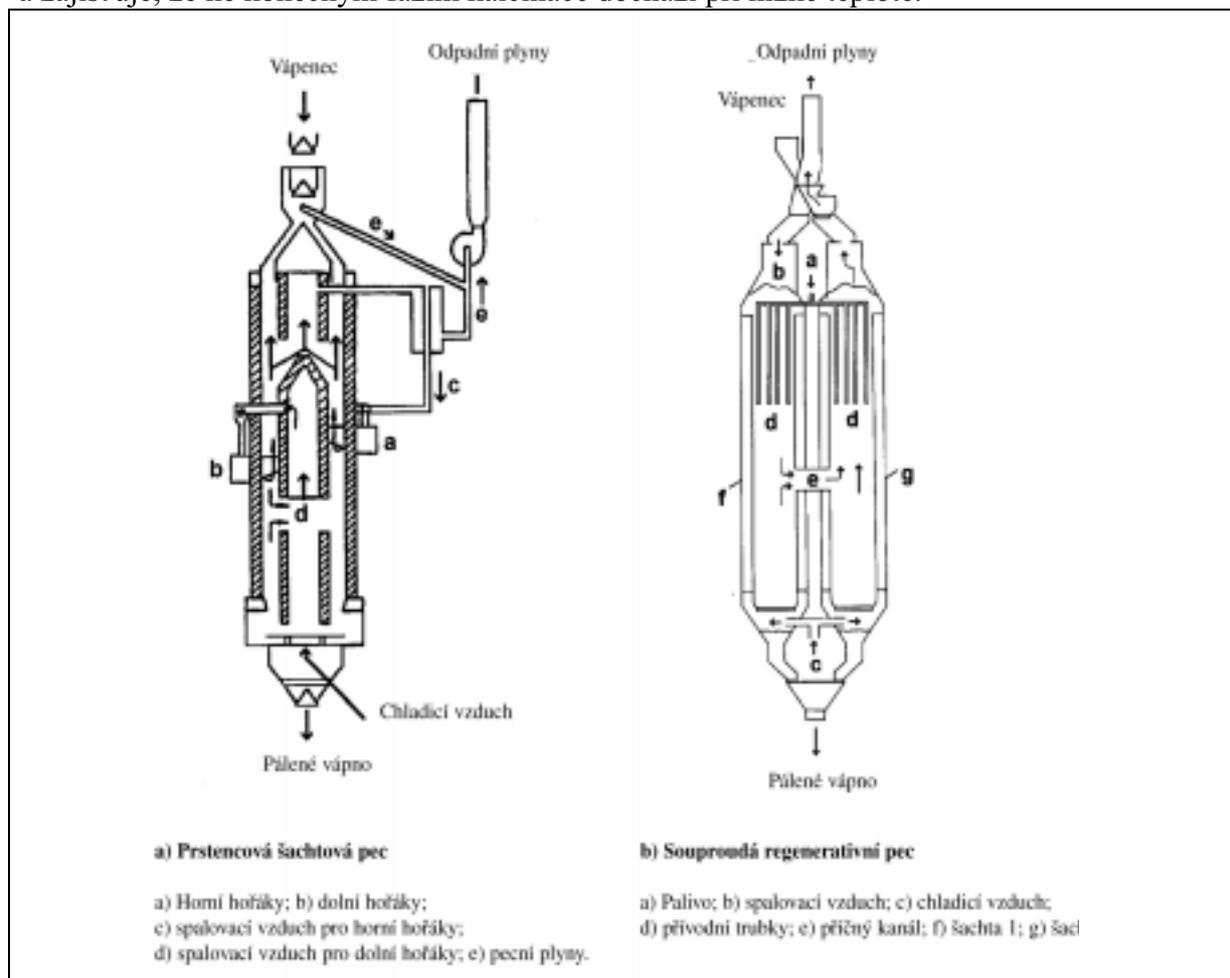
Tato pec je vývojovým stupněm dvojitě skloněné pece. Sestává ze 4 až 6 střídavě skloněných úseků v kalcinační zóně, naproti nimž je odsazený výklenek. Výklenky slouží stejnému účelu jako ve dvojitě skloněné peci.

Chladicí vzduch se přehřívá vápnem v chladicí zóně, odebírá se, zbavuje prachu a opět vhání přes spalovací komory.

Vlastností pece je, že teplota dolních spalovacích komor se může v širokém rozsahu měnit za účelem regulace reaktivity vápna. Pec může být vytápěna pevnými, kapalnými a plynnými palivy (nebo směsí).

Prstencová šachtová pec

Hlavním rysem prstencové šachtové pece (obr. 2.6a) je středový válec, který vymezuje šíři prstenců a spolu s výklenky pro distribuci spalin zajišťuje dobrý rozvod tepla. Středový sloupec také umožňuje, aby byla část spalin z dolních hořáků odtahována šachtou dolů a vháněna zpět do dolní komory. Tato recyklace moderuje teplotu u dolních hořáků a zajišťuje, že ke konečným fázím kalcinace dochází při nízké teplotě.



Obr. 2.6: a) Prstencová šachtová pec; b) souprůdná regenerativní pec.

Na základě obr. z [Ullmann's, 1990]

Oba vlivy pomáhají zajistit produkt s nízkou hladinou CaCO_3 a vysokou reaktivitou. Prstencová šachtová pec může být vytápěna plynem, naftou nebo pevným palivem. Výstupní plyny mají vysokou koncentraci CO_2 .

Souproudá regenerativní pec

Souproudá regenerativní pec (neboli typ Maerz) je na obr. 2.6b. Její charakteristickou vlastností je, že sestává ze dvou propojených válcových šachet. Některé starší konstrukce měly tři šachty, zatímco jiné měly obdélníkové šachty, ale provozní principy jsou stejné.

Dávky vápence se zavážejí střídavě do obou šachet a postupují dolů zónou předehřívací, zónou regenerativní výměny tepla, podél přírodních trubek s palivem a do kalcinační zóny. Z kalcinační zóny postupují do chladicí zóny.

Činnost pece sestává ze dvou shodných fází, které při plném výkonu trvají od 8 do 15 minut.

V první fázi se palivo vhání přírodními palivovými trubkami do šachty 1 a hoří ve spalovacím vzduchu vháněném šachtou směrem dolů. Uvolňované teplo se částečně absorbuje při kalcinaci vápence v šachtě 1. Do koncové části šachty se vhání vzduch za účelem chlazení vápna. Chladicí vzduch v šachtě 1 spolu se spaliny a oxidem uhličitým z kalcinace prochází spojovacím kanálem do šachty 2 při teplotě asi $1\ 050\ ^\circ\text{C}$. V šachtě 2 se plyny z šachty 1 mísí s chladicím vzduchem vháněným do koncové části šachty 2 a stoupají vzhůru. Při tom zahřívají kámen v předehřívací zóně šachty 2.

Pokud by měl tento režim práce pokračovat, vzrostla by teplota výstupních plynů hodně nad $500\ ^\circ\text{C}$. Avšak po období 8 až 15 min se tok paliva a vzduchu do šachty 1 zastaví a dochází ke „zpětnému chodu“. Po vsázce vápence do šachty 1 se palivo a vzduch vhánějí do šachty 2 a výstupní plyny se odvádějí z horní části šachty 1.

Způsob provozu popsaný výše zahrnuje dva klíčové principy:

- a) Kamenem naplněná předehřívací zóna v každé šachtě funguje, kromě předehřívání kamene na kalcinační teplotu, jako regenerativní výměník tepla. V první etapě procesu se nadbytečné teplo s plyny přenáší na kámen v šachtě 2. Poté se ve druhé etapě z kamene získává zpět do spalovacího vzduchu. V důsledku toho se spalovací vzduch předehřívá asi na $800\ ^\circ\text{C}$.
- b) Kalcinace páleného vápna se ukončí na úrovni příčného kanálu při průměrné teplotě $1\ 100\ ^\circ\text{C}$. To je příznivé pro vysoce reaktivní pálené vápno, které může být, je-li žádáno, vyráběno s nízkým obsahem CaCO_3 .

Protože je pec konstruována pro provoz s vysokou úrovní nadbytečného vzduchu (chladicí vzduch vůbec není třeba ke spalování), je hladina CO_2 ve výstupních plynech nízká - asi 20 % objemových (suchého plynu).

Pec může být vytápěna plynem, naftou nebo pevným palivem (v případě pevného paliva musí být jeho vlastnosti pečlivě zvoleny). Modifikovaná konstrukce (tzv. pec na jemné vápno) je schopna přijímat vsázkový kámen zrnitosti 10 až 30 mm za předpokladu, že jde o vhodný vápenec.

Ostatní šachtové pece

Tato skupina obsahuje řadu konstrukcí výše nepopsaných. V těchto konstrukčních typech se palivo přivádí skrze stěny pece a spaluje se v kalcinační zóně, přičemž spaliny postupují vzhůru proti proudu vápna a vápence. V některých konstrukcích se palivo částečně spaluje ve vnějších zplynovačích. V jiných se přivádí přes taková zařízení jako je středový hořák, vestavba s hořáky nebo se vhání do vnitřních výklenků.

2.2.4.2 Rotační pece

Dlouhé rotační pece

Tradiční dlouhá rotační pec sestává z rotujícího válce (dlouhého až 140 m) se sklonem 1 až 4 ° vůči horizontále. Vápenec se přivádí do horního konce a palivo a spalovací vzduch se vhání do dolního konce. Pálené vápno postupuje z pece do chladiče vápna, kde se používá k předehřívání spalovacího vzduchu. Používají se různé konstrukční typy chladičů vápna, včetně „planetových“ jednotek montovaných kolem pláště pece, pohyblivých roštů a různých typů protiproudových šachtových chladičů.

Mnohé pece mají vnitřní zařízení k opětovnému získávání tepla z pecních plynů a k předehřívání vápence. Tato zařízení zahrnují:

- a) řetězová pásma (v pecích plněných kalem uhličitánu vápenatého),
- b) kovové přepážky a žáruvzdorné vestavby, které efektivně rozdělují pec na menší trubice,
- c) lopátkové vestavby, které přesypávají kameny v proudu plynů,
- d) vnitřní žáruvzdorné prstence, které zvyšují dobu pobytu závážky v peci.

Pro efektivní a spolehlivý provoz pece je důležitá konstrukce hořáku. Plamen by měl mít správnou délku; je-li příliš krátký, způsobuje příliš vysoké teploty a poruchy vyzdívky; je-li příliš dlouhý, nepřenáší dostatek sálavého tepla v kalcinační zóně a výsledkem je, že teplota na zadním konci stoupá a tepelná účinnost klesá. Plamen by neměl narážet na vyzdívku.

Pro rotační pece je přijatelné široké rozpětí zrnitosti vsázkového kamene od 60 mm až po prach. Zajímavou vlastností převracující se vrstvy v peci je, že větší kameny postupují směrem k okrajům vrstvy, zatímco menší kameny se soustřeďují ve středu vrstvy. To vede k tomu, že větší kameny jsou vystaveny vyšším teplotám než kameny menší s tím důsledkem, že je možno zabránit přepálení jemnějších frakcí. A často je vskutku nutné do žáruvzdorné vyzdívky zabudovat „mixery“ nebo stupně za účelem promíchávání vrstvy a zajištění, že jemnější frakce jsou plně kalcinované. Protože mohou být rotační pece snadno regulovány, mohou produkovat vápno s širším rozsahem reaktivity a nižšími hladinami CaCO_3 než šachtové pece. Kolísavost reaktivity má však oproti šachtovým pecím tendenci k vyšším hodnotám. Poměrně křehké vsázkové kameny, jako vrstevnaté sedimenty a rozpadavý vápenec, nejsou vhodné pro vsázku do šachtových pecí, ale mohou se ukázat jako vhodné pro pece rotační.

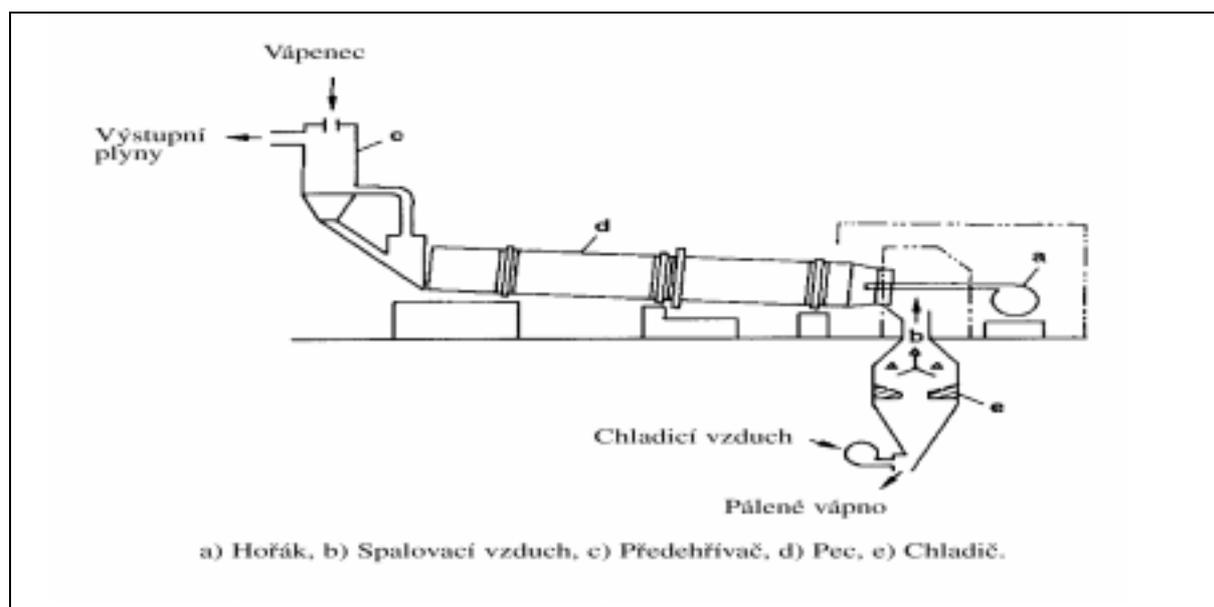
Rotační pece lze vytápět širokým spektrem paliv. Jelikož se přenos tepla v kalcinační zóně děje převážně sáláním a jelikož se infračervená zářivost zvyšuje v pořadí plyn, nafta a tuhá paliva, může mít výběr paliva značný vliv na spotřebu tepla. U jednoduchých, plynem vyhřívávaných pecí byly pozorovány hodnoty až 9 200 MJ/t páleného vápna, zatímco podobná pec spalující uhlí může mít spotřebu 7 500 MJ/t páleného vápna. Použití vnitřních vestaveb může tuto spotřebu tepla snížit pod 6 700 MJ/t páleného vápna. Ztráty vyzařováním a konvekcí z pece jsou ve srovnání s ostatními konstrukčními typy vápenických pecí vysoké.

Vlastností rotačních pecí je tvorba tzv. „prstenců“. Ty tvoří materiál nalepený na žáruvzdorné vyzdívice v té části pece, která má teplotu vhodnou pro polokapalnou fázi. Tyto prstence se mohou vytvářet z popela v pecích spalujících uhlí a z nánosů síranu vápenatého. Alkálie (oxidy sodíku a draslíku), jíl a vápno mohou přispívat ke vzniku nálepků, které mohou působit potíže. V případě spalování uhlí může jemné mletí paliva významně snižovat rychlost nalepování.

Jinou vlastností rotačních pecí je, že síra z paliva a menší měrou z vápence se může z pece vylučovat s pecními plyny kombinací regulace teploty a procentuálního obsahu CO v kalcinační zóně. Tak se mohou vyrábět vápna s nízkým obsahem síry při použití vysoce sirnatých paliv za podmínek odpovídajících emisních limitů pro SO₂ v odpadních plynech.

Rotační pec s předehříváčem

Moderní rotační pece jsou vybaveny předehříváči, viz obr. 2.7, a jsou obecně podstatně kratší, než konvenční rotační pece (např. 40 až 90 m). Spotřeba energie klesá v důsledku sníženého vyzařování a ztrát v důsledku konvekce, jakož i zvýšeného zpětného získávání tepla z odpadních plynů. Takže při spalování uhlí jsou zaznamenány spotřeby tepla nižší než 5 200 MJ/t páleného vápna.



Obr. 2.7: Rotační vápenická pec s předehříváčem
[Ullmann's, 1990]

Byla vyvinuta řada konstrukčních typů předehříváčů včetně vertikálních šachet a pohyblivých roštů. Předehříváč je třeba zvolit na základě velikosti a vlastností vsázkového kamene. Většina může přijímat minimální velikost 10 mm; některé používají kámen i od 6 mm a některé nepřipouštějí měkké kameny se sklonem k rozpadavosti.

Vzhledem k tomu, že odstraňování síry je u pecí s předehříváčem obtížnější, existuje řada způsobů, kterými je možno toho dosáhnout:

- zavedením odstraňování SO₂ vedením části pecních plynů kolem předehříváče (za cenu zvýšené spotřeby tepla),
- provozováním pece za redukčních podmínek a zavedením dodatečného vzduchu na konci pece (což funguje pouze u určitých konstrukcí předehříváčů),

- c) přidáváním dostatečně jemného vápence do vsázky, aby přednostně absorboval SO_2 , a pak je buď na konci shromažďován lapačem prachu, nebo je oddělen prosíváním z vápna odebíraného z chladiče.

2.2.4.3 Ostatní pece

Byly vyvinuty různé konstrukční typy vápenických pecí založené na technologiích používaných v moderních cementářských pecích. Jednou z hnacích sil vývoje nových konstrukcí pecí je, že značné množství uhličitanu vápenatého je dostupné v jemné podobě. Např. cukrovary a průmysl buničiny a papíru produkuje směs CaCO_3 a organických látek, kterou je možno kalcinovat a recyklovat, a mnohé vápencové lomy produkují nadbytek jemného kamene, který by byl v podstatě vhodný ke kalcinaci (i když je často znečištěný hlinou).

Pec s pohyblivým roštem

Pro vápenec s rozsahem zrnitosti 15 až 45 mm je možností pec s „pohyblivým roštem“ (neboli typ CID) vyvinutá v Německu. Sestává z obdélníkové šachtové přehřívací zóny pece, která přivádí vápenec do kalcinační zóny. V kalcinační zóně vápenec pomalu přepadává přes pět výkyvných desek, naproti nimž je řada hořáků. Vápno postupuje do obdélníkové chladičí zóny. Pec typu CID může spalovat plynná, kapalná i pevná paliva a existují zprávy, že vyrábí jemně pálené vápno se zbytkovým obsahem CaCO_3 nižším než 2,3 %. Čtyři do současnosti vybudované pece mají kapacitu od 80 do 130 t páleného vápna denně.

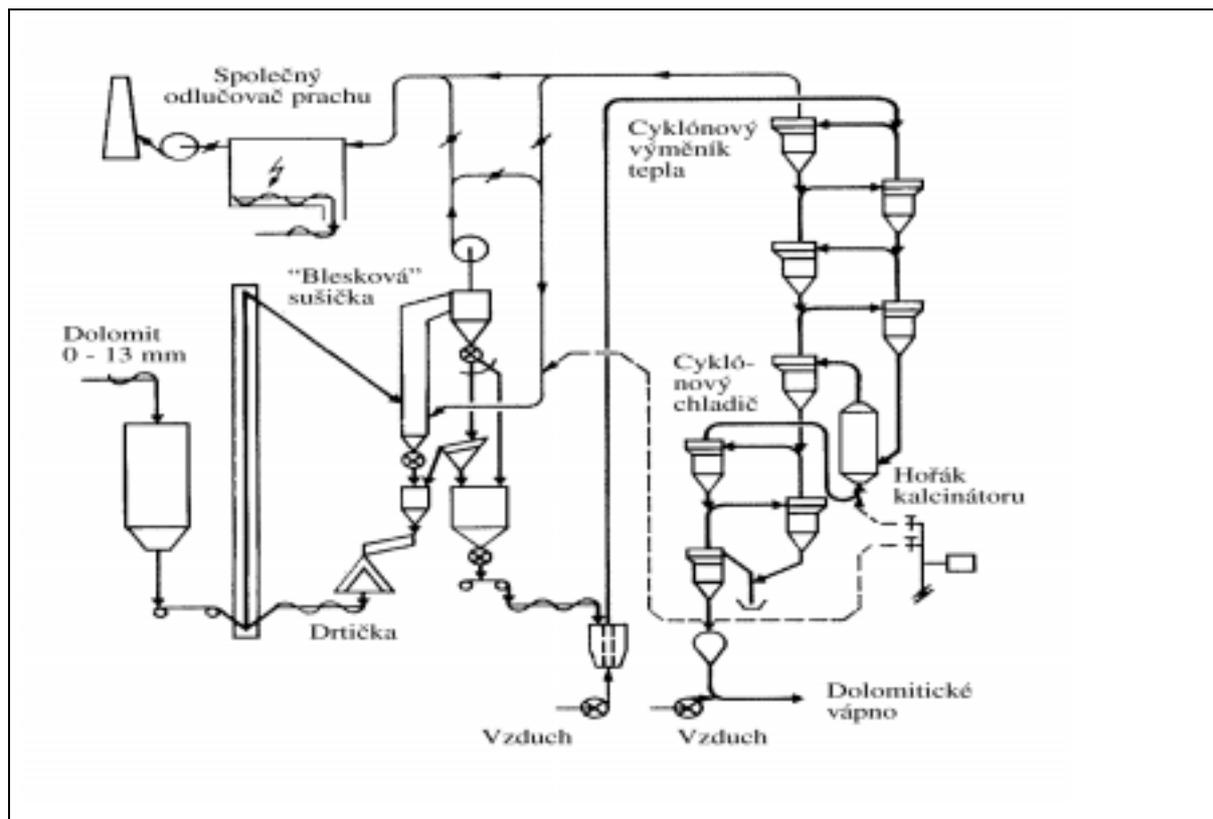
Ostře pálící pec

Dalším relativně novým typem, který připouští vsázkový kámen zrnitosti 10 až 25 mm, je ostře pálící vápenická pec (vyvinutá v Japonsku). Ta sestává z prstencové přehřívací zóny, z níž se vápenec přemisťuje tlačnými tyčemi do válcovité kalcinační zóny. Spaliny ze středového, dolů směřujícího hořáku spalujícího naftu a umístěného ve středu přehřívací zóny, se ejektorem odtahují dolů do kalcinační zóny. Vápno poté postupuje dolů do kuželovité chladičí zóny. Tato pec údajně produkuje vysoce kvalitní pálené vápno vhodné k výrobě oceli a sráženého uhličitanu vápenatého. Kapacity pecí se pohybují do 100 t páleného vápna denně a spotřeba tepla je 4 600 MJ/t vápna. Udává se, že díky své relativně malé výšce může tato pec zpracovávat vápenec s malou pevností.

Proces kalcinace v plynné disperzi

Kalcinace v plynné disperzi (Gas suspension calcination = GSC) je nová technologie pro zpracování nerostů, jako je kalcinace vápence, dolomitu a magnezitu z práškových surovin za účelem výroby vysoce reaktivních a homogenních produktů. Většina procesů v provozu, jako je sušení, přehřívání, kalcinace a chlazení, se děje v plynné disperzi. V důsledku toho provoz sestává ze stacionárních zařízení a několika pohyblivých součástí, jak ukazuje obr. 2.8.

Množství materiálu v systému je zanedbatelné, což znamená, že po několika minutách provozu produkt odpovídá specifikacím. Během náběhu a odstávky nedochází ke ztrátám materiálu nebo poklesu jakosti, takže nevzniká žádný produkt nižší jakosti. Procesem GSC se vyrábí produkt s vysokou reaktivitou, dokonce i když má vysoký stupeň kalcinace. Materiál, který se má zpracovávat v plynné disperzi, musí mít vhodnou jemnost. Praktické zkušenosti ukázaly, že by se neměla překračovat zrnitost částic 2 mm.



Obr. 2.8: Proces kalcinace v plynné disperzi
 Blokové schéma provozu GSC společnosti Norsk Hydro

U společnosti Norsk Hydro je v Porsgrunnu, Norsko, od roku 1986 v trvalém provozu zařízení GSC na výrobu dolomitického vápna. Níže jsou uvedeny některé provozní údaje pro vyhodnocený provoz GSC včetně drcení a sušení:

| | |
|------------------|---------------------|
| Kapacita provozu | 430 t/den |
| Spotřeba paliva | 4 800 MJ/t produktu |
| Spotřeba energie | 33 kWh/t produktu |

Pec s rotačním topeništěm

Tento typ pece, nyní téměř zastaralý, byl konstruován pro výrobu šterkového vápna. Sestává z prstencového pohyblivého topeniště unášejícího vsázku vápence. Vápenec se kalcinuje četnými hořáky při otáčení na prstencovém topeništi. Spalovací vzduch se předežíván přebytečným teplem v odpadních plynech a nebo jeho použitím k chlazení páleného vápna. V důsledku snížené abrazie ve srovnání s rotačními a šachtovými pecemi vyrábějí pece s rotujícím topeništěm vysoký podíl šterkového vápna.

2.2.5 Zpracování páleného vápna

Cílem zpracování netříděného páleného vápna je produkce řady tříd se zrnitostí a jakostí vyžadovanou různými segmenty trhu. Používá se řady postupů, včetně prosívání, drcení, granulace, mletí, vzdušného třídění a přepravy. Dobře konstruovaný provoz na zpracování vápna plní řadu funkcí, zejména:

- maximalizace výnosu hlavního produktu,
- minimalizace výnosu přebytečných jakostních tříd (obvykle jemná frakce)

- c) zvýšení jakosti určitých produktů,
- d) pružnost změny výnosů produktů jako odezva na změny tržní poptávky.

Zpracovatelský závod by měl zahrnovat skladování jak produktů, tak polotovarů jako vyrovnávací článek mezi pecí, která pracuje nejlépe při kontinuálním provozu, a odbytem, který bývá nízký přes noc a o víkendech.

Netříděné vápno se často prosívá (obvykle na 5 mm síť) za účelem odstranění méně čisté „primární“ jemné frakce. Má-li netříděné vápno největší zrnitost řekněme přes 45 mm, snižuje se jeho zrnitost při minimální produkci jemné frakce. Pro tento účel se zhusta používají čelistové a válcové drtiče. Drcené vápno se poté přivádí na vícestupňové síto, které produkuje sekundární jemnou frakci (např. menší než 5 mm) a tříděné frakce vápna (např. 5 - 15 mm a 15 až 45 mm). Nadměrné kusy (např. větší než 45 mm) se mohou drtit v sekundárním drtiči a vracet na vícestupňové síto.

Produkty se skladují v bunkrech, ze kterých se mohou buď přímo odesílat, nebo přepravovat do jiného provozu k mletí nebo hydrataci.

Výroba mletého páleného vápna

Poptávka po různých stupních jakosti mletého páleného vápna od 50. let stále stoupala. Požadavky na zrnitost se různí od poměrně hrubých produktů používaných ke stabilizaci půdy po velmi jemně tříděné produkty pro speciální použití.

Hrubší produkty se vyrábějí poměrně levně při jednom průchodu kladivovým mlýnem s třídícím košem. Jemnější produkty se obvykle vyrábějí v trubnatých mlýnech a středoběžných válcových mlýnech. Ve druhém případě je nad mlýnem umístěn třídič s proměnnou rychlostí za účelem regulace třídění jakosti produktu a recyklace nadměrných zm.

Koncem 80. let byl pro cementářský průmysl vyvinut vysokotlaký válcový mlýn a stále větší měrou se jej používá na pálené vápno. Produkt prochází mlecími válci, které produkují plátek materiálu. Ten se poté přivádí do dezaglomerátoru a vzduchového třídiče, který odděluje částice požadované jemnosti a vrací hrubou frakci. Energetické nároky tohoto systému mohou být ve srovnání s kulovými mlýny méně než poloviční a mohou představovat méně než 60 % spotřeby středoběžných mlýnů.

2.2.6 Výroba hašeného vápna

Hašené vápno zahrnuje vápenný hydrát (suchý prášek hydroxidu vápenatého), vápenné mléko a vápennou kaši (disperze částic hydroxidu vápenatého ve vodě).

Výroba vápenného hydrátu

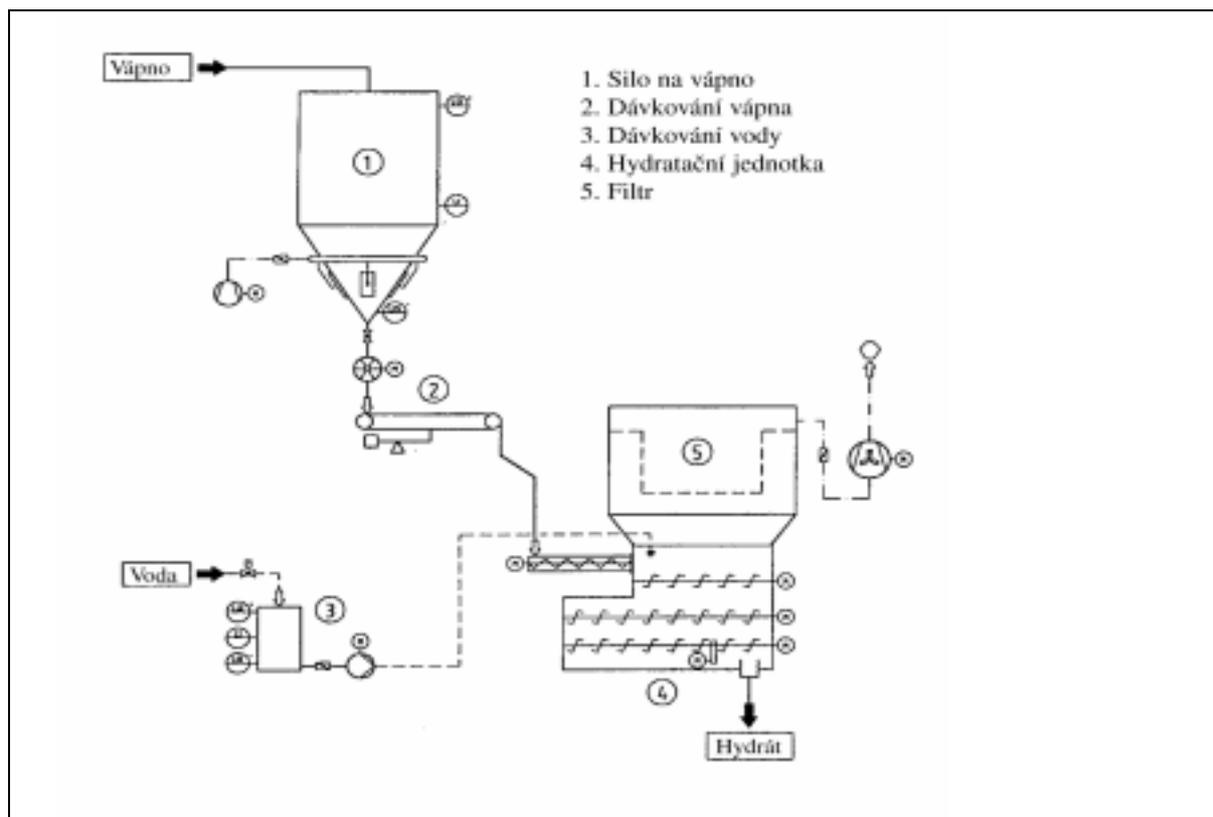
Hydratace vápna zahrnuje přidávání vody v hydrátoru ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$). Množství přidávané vody je asi dvojnásobkem stechiometrického množství potřebného pro hydratační reakci. Přebytková voda se přidává za účelem snížení teploty vyvolané reakčním teplem přeměnou vody na páru. Pára unášející částice prochází před vypuštěním do okolního prostředí odlučovacím zařízením.

Existuje mnoho konstrukčních typů zařízení, ale technicky vzato sestává hydrátor (viz obr. 2.9) z párů protiběžně se otáčejících lopatkových šroubovic, které intenzívně míchají vápnem

za přítomnosti vody. Probíhá silná exotermická reakce uvolňující 1 140 kJ na kg CaO. Průměrná doba pobytu pevných látek v reaktoru je asi 15 minut.

Uvolňování tepla způsobuje intenzivní var, což vytváří částečnou fluidní vrstvu. Prach je unášen párou, která se při procesu uvolňuje. Jestliže se tento prach shromažďuje v mokré pračce, vytváří se suspenze vápenného mléka, která se obvykle vrací do hydrátoru.

Po hydrataci se produkt přepravuje do vzdušného třídícího, kde se recyklovaným vzduchem odděluje hrubá a jemná frakce. Část nebo veškerá hrubá frakce se může mlít a recyklovat. Jemná frakce se přepravuje do skladovacích sil. Odtud se buď odebírá k hromadné dopravě nebo se přepravuje do balicího provozu, kde se balí do pytlů nebo do kontejnerů.



Obr. 2.9: Technologické schéma třístupňového hydrátoru vápna
[EuLA, (Pfeiffer AG, Německo)]

Výroba vápenného mléka a vápenné kaše

Vápenné mléko a vápenná kaše se vyrábějí hašením vápna s nadbytkem vody. Hašení se provádí jak v dávkových, tak kontinuálních hasicích zařízeních. Pojmu vápenné mléko se používá k popisu tekuté suspenze hašeného vápna ve vodě. Vápenná mléka mohou obsahovat do 40 % hmotnostních pevných látek. Vápenné mléko s vysokým obsahem pevných látek se někdy nazývá vápenný kal. Vápenná kaše je hustá disperze hašeného vápna ve vodě. Kaše obvykle obsahují 55 až 70 % hmotnostních pevných látek. Pojmu vápenná pasta se někdy používá k popisu polotekuté kaše.

2.2.7 Skladování a manipulace

Skladování

Skladování páleného vápna

Pálené vápno se skladuje nejlépe v suchém prostředí, bez přístupu venkovního vzduchu, aby se zabránilo hašení vzdušnou vlhkostí. Velká péče se věnuje tomu, aby se k vápnu nedostala voda, neboť hydratace uvolňuje teplo a způsobuje expanzi a obojí by mohlo být nebezpečné.

Vozidla s vyprazdňováním tlakovým vzduchem jsou schopna vhánět vápno přímo do skladovacího bunkru, který je opatřen filtrem pro odstranění prachu z nosného vzduchu. Filtr by měl být klimaticky odolný a vodotěsný. Shromážděný prach se může vracet do bunkru. Tlakový/podtlakový ventil osazený na bunkru je bezpečnostním opatřením.

Aby byla možná údržba odtahového mechanismu, lze všechny skladovací kontejnery opatřit zařízeními, která mohou úplně utěsnit spodek bunkru.

Pokud je množství páleného vápna nedostatečné na to, aby odůvodňovalo stavbu skladovacích bunkrů, může být produkt skladován na betonové podlaze, nejlépe v prostoru v rámci budovy oddělené, aby se zabránilo hašení nadbytečným vzduchem.

Skladování vápenného hydrátu

Vápenný hydrát absorbuje ze vzduchu oxid uhličitý, přičemž vzniká uhličitán vápenatý a voda. Proto je nejvhodnější skladování v suchu a bez přístupu venkovního vzduchu.

Hydrát balený v papírových pytlích je nejlépe skladovat zakrytý, aby se zabránilo znehodnocení vlhkostí a rekarbonizaci hydratovaného vápna. Používají-li se „big bagy“, je také nejlepší skladovat je zakryté, aby se předešlo poškození. Palety s baleným hydrátem byly úspěšně skladovány i venku, přičemž palety byly pokryty plastovou fólií, pytly byly umístěny na fólii a byly potaženy smršťovací fólií.

Nebalený hydrát se skladuje v silech, která musí být zcela vodotěsná. Silo se odvzdušňuje přes látkový filtr, který by měl být vodotěsný a schopný zvládnout proud vzduchu při plnění. Pokud je filtr umístěn na vrcholu sila, vrací se shromážděný prach do sila. Vrchol sila může být opatřen inspekčním průlezem a přetlakovým ventilem. Pro zabránění přeplnění může být osazen indikátor hladiny nebo alarm. Doporučuje se, aby spodek sila byl skloněný alespoň o 60 ° vůči horizontále, vyprazdňovací otvor aby měl velikost nejméně 200 mm a aby byla výpust' opatřena úplným uzávěrem, aby se umožnila údržba zařízení pod silem.

Protože je vápenný hydrát náchylný k tvorbě kleneb, instalují se - aby se tomu zabránilo - různá zařízení proti nalepování, jako provzdušňovací desky, vibrátory a mechanická zařízení. Naopak je třeba přijmout bezpečnostní opatření proti volnému výtoku provzdušněného prachu.

Skladování vápenného mléka

Mnozí zákazníci, kteří potřebují jako přídavek výrobního procesu hašené vápno, shledali, že vápenné mléko je forma vhodná ke skladování a k manipulaci. Za předpokladu přijetí určitých bezpečnostních opatření s ním lze manipulovat jako s kapalinou.

U jakéhokoli skladovacího a manipulačního systému se musí věnovat náležitá pozornost skutečnosti, že když se vápenné mléko ředí vodou nebo když vápenný hydrát disperguje ve vodě, jakékoli uhličitánové zatvrdliny se ve vodě usadí jako uhličitán vápenatý. Není-li přijato vhodné opatření, vede to k tvorbě kamene na stěnách trubek a vodních čerpadel a krytech čerpadel. Lze uplatnit dvojitý přístup. Buď může být systém navržen jako odolný proti nánosům, nebo lze přijmout opatření zabráňující tvoření nánosů nebo je minimalizující.

Je důležité zabránit vzniku sedimentů ve vápenném mléce, neboť vzniklý tmel se může těžko znovu dispergovat. Skladovací nádrže je tedy třeba promíchávat. Stupeň promíchávání může být nízký a měl by zabránit vzniku vírů, které by zvyšovaly absorpci oxidu uhličitého ze vzduchu.

Vyprazdňovací trubka ze skladovací nádoby je nevyhnutelně mrtvou zónou a lze přijmout opatření k vymývání vodou za účelem odstranění ucpávek. Skladovací prostory by měly být vhodně vybaveny.

Manipulace

Pro přemísťování produktu je vhodných mnoho typů zařízení a nová se stále vyvíjejí. Následující zařízení se úspěšně používají, ale nemusejí být vhodná pro všechny aplikace.

Skipové výtahy je možné používat pro všechny granulované a hrubé materiály, ale jsou vhodnější pro částice větší než 100 mm. *Elevátory* - jak pásové korečkové, tak řetězové korečkové - se používají pro všechny kategorie páleného vápna. *Hřeblové dopravníky* jsou vhodné pro granulované a jemné pálené vápno. Všeobecně se používají pro přemísťování horizontální i se sklonem. *Pásové dopravníky* se široce používají pro přemísťování hrubých a granulovaných druhů horizontálně a se sklonem vzhůru. *Šnekové dopravníky* se široce používají pro jemné pálené vápno. *Vibrační žlabové dopravníky* se používají pro částice zrnitosti do 40 mm. Pracují úspěšněji, pokud jsou od plnicího k vyprazdňovacímu místu skloněné mírně dolů.

Pneumatická přeprava může být použita pro produkty s maximální zrnitostí do 20 mm a často má nižší investiční náklady než jiné alternativy, ale provozní náklady jsou vyšší. Produkt se přivádí k rotačnímu těsnicímu čerpadlu připojenému k ventilátoru. Světlost potrubí a objem/tlak vháněného vzduchu se navrhuje s přihlédnutím k zrnitosti dopravovaného vápna, přepravní rychlosti a délce/trase vedení. Přijímající silo je vybaveno filtrem vzduchu a přetlakovým ventilem.

2.2.8 Jiné typy vápna

2.2.8.1 Výroba kalcinovaného dolomitu

Dolomit se kalcinuje jak v šachtových, tak v rotačních pecích. Vyrábějí se tři jakosti kalcinovaného dolomitu - měkce pálený, mrtvě pálený a polopálený.

Měkce pálený dolomit se všeobecně vyrábí jak v rotačních, tak v šachtových pecích. Princip výroby měkce páleného dolomitu je podobný principu výroby páleného vápna s vysokým obsahem vápníku. Spotřebovává se méně tepla v důsledku nižší teploty kalcinace a nižší teploty rozkladu dolomitu (MgCO_3).

Mrtvě pálený dolomit se vyrábí ve dvou třídách. Třída s vysokou čistotou používaná pro výrobu žáruvzdornin se vyrábí kalcinací dolomitu při teplotě do 1 800 °C buď v rotačních

nebo šachtových pecích. Třída pro opravy vyzdívek se vyrábí kalcinací dolomitu s 5 až 10 % oxidu železa při 1 400 °C až 1 600 °C, obvykle v rotačních pecích. Výstupní plyny z obou těchto procesů mají vyšší teplotu, než z ostatních vápenických pecí; obvykle se chladí na méně než 420 °C při použití výměníků tepla, chladícího vzduchu nebo vstřikováním vodní mlhy.

Polopálený dolomit ($\text{CaCO}_3 - \text{MgO}$) se vyrábí pomalou kalcinací dolomitu při asi 650 °C. Vyrábí se v relativně malém množství a Německo je jediným státem v Evropě, který jej vyrábí.

2.2.8.2 Výroba hydraulických vápen

Přírodní hydraulická vápna se vyrábějí z křemičitých nebo jílovitých vápenců obsahujících více nebo méně křemíku, hliníku a železa. Typický obsah těchto látek ve vápenci je: 4 až 6 % SiO_2 ; 1 až 8 % Al_2O_3 a 0,3 až 6 % Fe_2O_3 . Obsah uhličitanu vápenatého a hořečnatého se může pohybovat od 78 do 92 %.

Vápenec se obvykle pálí v šachtových pecích, které musí být pečlivě regulovány, aby se zajistilo, že reaguje co nejvíce křemíku a hliníku, aniž by slinovalo volné vápno. Typické kalcinační teploty jsou 950 - 1 250 °C, přičemž požadovaná teplota se zvyšuje se vzrůstem cementačního indexu (tj. od slabě po vysoce hydraulická vápna). Vypálené vápno se hydratuje s dostatkem vody, aby se volný CaO přeměnil na $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Je-li obsah volného CaO větší než 10 až 15 %, rozpadají se tvrdé slinuté kusy na prášek. Jinak se musí vápno před hydratací mlít. Může být také nutné mletí hydratovaného produktu za účelem dosažení požadovaného stupně jemnosti a rychlosti tuhnutí.

„Speciální“ přírodní hydraulická vápna se vyrábí dokonalým smísením práškových přírodních hydraulických vápen s práškovými pucolánovými nebo hydraulickými materiály. Umělá hydraulická vápna se vyrábějí dokonalým smísením práškových hydratovaných vápen s práškovými pucolánovými nebo hydraulickými materiály.

2.2.9 Vápenické pece pro vnitropodnikovou spotřebu

2.2.9.1 Vápenické pece v železářském a ocelářském průmyslu

Většina vápna používaného v železářském a ocelářském průmyslu je na zestrusování nečistot v základní oxidační peci. Vápno se také v menším množství používá ve slinovacím procesu pro přípravu železné rudy, při odsířování surového železa, jako tavidlo v ostatních oxidačních ocelářských procesech, při procesu výroby oceli v obloukové peci a v mnoha sekundárních ocelářských procesech.

Vápenické pece v železářském a ocelářském průmyslu jsou většinou šachtové pece různých konstrukčních typů a kapacit. Od pecí pro komerční výrobu se svojí spotřebou a emisemi nijak neliší.

2.2.9.2 Vápenické pece v průmyslu sulfátové buničiny

V evropském papírenském průmyslu je asi 100 vápenických pecí. Jsou to vesměs rotační pece s kapacitou od 30 do 400 t páleného vápna denně. Většina z nich jsou dlouhé rotační pece, ale jsou tu i moderní rotační pece s předeříváči.

Dlouhé rotační vápenické pece se obvykle plní kalem CaCO_3 s obsahem vody 30 %. Základním palivem je obvykle plyn nebo nafta. Navíc se obyčejně spalují nekondenzovatelné plyny produkované v několika oblastech procesu výroby buničiny, přičemž se v kouřových plynech zvyšuje obsah H_2S , organických sloučenin síry a SO_2 . V některých případech se jako palivo používají také piliny a plyny získané z biomasy.

K čištění odpadních plynů se obyčejně používají venturiho mokré pračky a elektrostatické odlučovače (pro určité látky).

2.2.9.3 Vápenické pece v cukrovarnickém průmyslu

Většina vápenických pecí v evropském cukrovarnickém průmyslu jsou šachtové pece se smíšenou vsázkou. Většina pecí produkuje během řepné kampaně, která v sezóně 1997/98 trvala od 63 do 170 dní při průměru 86 dní, od 50 do 350 t páleného vápna denně.

V cukrovarech se využívá jak pálené vápno, tak CO_2 v kouřových plynech. Plyn produkovaný pecí se zachycuje a než se použije v procesu výroby cukru (karbonizace), odlučuje se z většiny plynu v mokré pračce prach. Většina CO_2 se v čeržené šťávě znovu sloučí s vápenným mlékem na CaCO_3 .

Nejobvyklejším palivem ve vápenických pecích cukrovarnického průmyslu je koks. To je hlavně proto, že produkovaný plyn obsahuje více CO_2 (40 až 42 % objemových CO_2), než plyn produkovaný v naftou nebo plynem vytápěných pecích (28 - 32 % objemových CO_2).

Úroveň spotřeby (vápence a paliva) je ve vápenických pecích cukrovarnického průmyslu přibližně stejná jako u shodných typů vápenických pecí v ostatních odvětvích.

2.3 Současné hladiny spotřeby a emisí

Hlavními ekologickými problémy spojenými s výrobou vápna jsou znečištění ovzduší a spotřeba energie. Proces pálení vápna je hlavním zdrojem emisí a je také hlavním spotřebitelem energie. Sekundární procesy hašení a mletí vápna mohou také být významné, zatímco podpůrné činnosti (zejména drcení, třídění, přeprava, skladování a odběr) jsou poměrně méně závažné jak s ohledem na emise, tak na spotřebu energie.

2.3.1 Spotřeba vápence

Výroba vápna obvykle spotřebovává od 1,4 do 2,2 t vápence na tunu tržního vápna. Spotřeba závisí na typu produktu, čistotě vápence, stupni kalcinace a množství odpadů (např. prach unášený z pece odpadními plyny).

2.3.2 Spotřeba energie

Kalcinace vápence

Typická spotřeba tepla a elektrické energie různých typů vápenických pecí je v tab. 2.8. Spotřeba energie pro daný typ pece také závisí na jakosti použitého kamene a stupni přeměny uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý.

Množství tepla na rozklad vápence je 3 200 MJ/t. Čistá spotřeba tepla na t páleného vápna se podstatně liší podle konstrukčního typu pece. Rotační pece vyžadují zpravidla více tepla než šachtové pece. Spotřeba tepla stoupá se vzrůstajícím stupněm výpalu.

Spotřeba elektřiny se pohybuje od nízkých hodnot 5 - 15 kWh/t vápna u šachtových pecí se smíšenou vsázkou po 20 - 40 kWh/t u modernějších konstrukčních typů šachtových pecí a rotačních pecí.

| Typ pece | Spotřeba tepla (MJ/t vápna) | Spotřeba elektřiny (kWh/t vápna) |
|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| Pálené vápno bílé, měkce a tvrdě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | 4 000 - 4 700 | 5 - 15 |
| Dvojitě skloněná šachtová pec | 4 300 | 30 |
| Vícekomorová šachtová pec | 4 300 - 4 500 | 20 - 45 |
| Prstencová šachtová pec | 4 000 - 4 600 | 18 - 35 |
| Souproudá regenerativní šachtová pec | 3 600 - 4 200 | 20 - 40 |
| Ostatní šachtové pece | 4 000 - 5 000 | 10 - 15 |
| Dlouhá rotační pec ^a | 6 500 - 7 500 | 18 - 25 |
| Rotační pece s roštovým předehřivačem ^a | 5 000 - 6 100 | 35 - 100 |
| Rotační pece s šachtovým předehřivačem ^a | 4 800 - 6 100 | 17 - 45 |
| Rotační pece s cyklonovým výměníkem ^a | 4 600 - 5 400 | 23 - 40 |
| Pec s pohyblivým roštem | 3 700 - 4 800 | 31 - 38 |
| Kalcinace v plynné suspenzi | 4 600 - 5 400 | 20 - 25 |
| Fluidní pec | 4 600 - 5 400 | 20 - 25 |
| Mrtvě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | 6 500 - 7 000 | 20 |
| Rotační pec s roštovým předehřivačem | 7 200 - 10 500 | 35 - 100 |

^{a)} vyrábějící reaktivní bílé pálené vápno

Tab. 2.8: Typická spotřeba tepla a elektřiny u různých typů vápenických pecí
[EuLA], [UK IPC Note, 1996], [Jørgensen]

Hydratace vápna

Hydratační proces je exotermický, a tak se přidává nadbytek vody za účelem regulace teploty v hydrátorech. Tato nadbytečná voda se přeměňuje na páru, která se vypouští do okolního prostředí spolu s malým množstvím vzduchu, které je přisáváno do hydrátoru, aby se zabránilo výstupu vlhkosti a prachu do provozu a do zařízení na přívod páleného vápna a aby se napomohlo odpařování nadbytečné vody.

Energetické nároky provozu hydrátorů, vzduchových třídíčů a dopravníkových zařízení dosahují přibližně 5 až 30 kWh/t páleného vápna.

Mletí vápna

Spotřeba energie při mletí vápna se mění od 4 až 10 kWh/t páleného vápna pro hrubší třídy (např. pro třídy používané ke stabilizaci půd) po 10 až 40 kWh/t páleného vápna u jemnějších tříd. Množství vyžadované energie také záleží na použitém zařízení. Jemné odrazové mlýny lze použít pro hrubší produkty. Kulové mlýny, středověžné válcové mlýny a vysokotlaké mlýny plus dezaglomerátory (s progresivně nižší spotřebou energie) se používají k výrobě jemnějších produktů.

2.3.3 Emise

Atmosférické emise zahrnují oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO_2), oxidy uhlíku (CO , CO_2) a prach. Emise závisí na konstrukčním typu pece, provozních podmínkách, použitém palivu a jakosti vápna a vápence. Hladina emisí oxidu uhličitého se váže k chemickému procesu kalcinace a ke spalovacímu procesu. Charakteristické emise jsou uvedeny v příslušném oddílu pro NO_x , SO_2 , prach a CO .

2.3.3.1 Oxidy dusíku

Šachtové pece obvykle emitují méně NO_x než rotační pece. Je to proto, že teploty v šachtových pecích jsou obvykle pod 1 400 °C, takže tvorba termálních NO_x (reakcí dusíku s kyslíkem) je poměrně nižší. Navíc spalovací systémy obvykle vytvářejí relativně nižší teplotu plamene a podmínky méně intenzivního mísení působící nižší hladinu NO_x uvolňovaného z paliva. Pokud se však šachtové pece používají k výrobě tvrdě pálených bílých vápen nebo mrtvě páleného dolomitu, vzniká vyšší hladina NO_x .

V rotačních pecích je plamen přesněji vymezen a teploty plamene jsou vyšší než v šachtových pecích, z čehož vyplývá vyšší hladina palivového NO_x . Kromě toho je v důsledku odlišného způsobu přenosu tepla maximální teplota pecních plynů také vyšší, což vede ke zvýšené hladině termálního NO_x . Výroba mrtvě páleného dolomitu v rotačních pecích vede k ještě vyšší hladině NO_x .

Charakteristické emise NO_x z různých typů vápenických pecí jsou v tab. 2.9.

| Typ pece | mg NO _x /Nm ³ ¹ | kg NO _x /t vápna ² |
|--|--|--|
| Pálené vápno bílé, měkce a tvrdě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | < 300 | < 1 |
| Dvojitě skloněná šachtová pec | < 500 | < 1,7 |
| Vícekomorová šachtová pec | 500 - 800 | 1,7 - 2,8 |
| Prstencová šachtová pec | < 500 | < 1,7 |
| Souproudá regenerativní šachtová pec | < 400 | < 1,4 |
| Ostatní šachtové pece | < 300 | < 1 |
| Rotační pece pro měkký výpal | 100 - 700 | 0,4 - 2,8 |
| Rotační pece pro tvrdý výpal | 400 - 1 800 | 1,6 - 7 |
| Pec s pohyblivým roštem | < 300 | < 1 |
| Mrtvě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | < 300 | < 1 |
| Rotační pec s roštovým předehřivačem | 2 000 - 5 000 | 15 - 45 |

¹ Koncentrace emisí jsou ročními průměry a jsou orientačními hodnotami založenými na různých technikách měření. Obsah O₂ je normálně 10 %.

² na základě typických objemů odpadních plynů (mokrých)

3 500 Nm³/t vápna pro šachtové pece a pece s pohyblivým roštem,

4 000 Nm³/t vápna pro rotační pece kalcinující vápenec s vysokým obsahem vápníku a dolomit,

1 900 Nm³/t vápna pro pece se smíšenou vsázkou produkující mrtvě pálený dolomit,

8 500 Nm³/t vápna pro rotační pece produkující mrtvě pálený dolomit.

Tab. 2.9: Charakteristické emise NO_x z některých typů vápenických pecí

[EuLA]

2.3.3.2 Oxid siřičitý

Charakteristické emise SO₂ z různých typů vápenických pecí ukazuje tab. 2.10.

| Typ pece | mg SO ₂ /Nm ³ ¹ | kg SO ₂ /t vápna ² |
|--|--|--|
| Pálené vápno bílé, měkce a tvrdě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | < 300 | < 1 |
| Dvojitě skloněná šachtová pec | < 500 | < 1,7 |
| Vícekomorová šachtová pec | < 500 | < 1,7 |
| Prstencová šachtová pec | < 300 | < 1 |
| Souproudá regenerativní šachtová pec | < 300 | < 1 |
| Ostatní šachtové pece | < 300 | < 1 |
| Rotační pece pro měkký výpal | < 800 ³ | < 3 |
| Rotační pece pro tvrdý výpal | < 800 ³ | < 3 |
| Pec s pohyblivým roštem | < 300 | < 1 |
| Mrtvě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | < 800 | < 1,5 |
| Rotační pec s roštovým předehřivačem | < 5 000 | < 42,5 |

¹ Koncentrace emisí jsou ročními průměry a jsou orientačními hodnotami založenými na různých technikách měření. Obsah O₂ je normálně 10 %.

² na základě typických objemů výstupních plynů (mokrých)

3 500 Nm³/t vápna pro šachtové pece a pece s pohyblivým roštem,

4 000 Nm³/t vápna pro rotační pece kalcinující vápenec s vysokým obsahem vápníku a dolomit,

1 900 Nm³/t vápna pro pece se smíšenou vsázkou produkující mrtvě pálený dolomit,

8 500 Nm³/t vápna pro rotační pece produkující mrtvě pálený dolomit.

³ U paliv s vysokým obsahem síry může být vyšší.

Tab. 2.10: Charakteristické emise SO₂ z některých typů vápenických pecí

[EuLA]

Při většině způsobů výpalu vápna zachycuje většinu síry přítomné ve vápenci a v palivu pálené vápno. V šachtových pecích a fluidních pecích obvykle zajišťuje účinnou absorpci oxidu siřičitého účinný styk pecních plynů a páleného vápna. To platí obecně také pro rotační a ostatní pece s předehřívací s pevnou vrstvou.

Avšak vyrábí-li se v rotačních pecích pálené vápno s nízkým obsahem síry a tvrdě pálené bílé vápno nebo mrtvě pálený dolomit buď v šachtových, nebo v rotačních pecích, část síry z paliva a vápence odchází v podobě oxidu siřičitého s odpadními plyny.

2.3.3.3 Prach

Výpal vápence

Vznik prachu má původ v jemných částechkách ve vápencové vsázce, v tepelném a mechanickém rozpadu vápna a vápence v peci a menší měrou v popílku z paliva. Hladina tvorby prachu se velmi mění v závislosti mj. na konstrukčním typu pece a pohybuje se od 500 do 5 000 mg/Nm³, což odpovídá přibližně 2 až 20 kg/t páleného vápna (základ: 4 000 Nm³/t vápna). Všechny rotační pece jsou vybaveny zařízeními na zachytávání prachu, stejně jako většina šachtových pecí.

V důsledku velkého rozsahu vlastností zplodin se používají různé odlučovače prachu, vč. cyklonů, mokrých praček, látkových filtrů, elektrostatických odlučovačů a pískových filtrů. Po odlučování se emise obvykle pohybují od 30 do 200 mg/ Nm³, tedy asi od 0,1 do 0,8 kg/t páleného vápna (základ: 4 000 Nm³/t vápna).

Hydratace vápna

Plynný odpad z hydratačních provozů je co do objemu vcelku malý; úroveň se pohybuje kolem 800 m³/t hydratovaného vápna, ale před odlučováním může obsahovat 2 g/m³ prachu. Vznik prachu může tedy představovat asi 1,6 kg/t hydratovaného vápna. K odprášení emisí se používá jak mokrých praček, tak látkových filtrů.

Emisní hladina se po odlučování pohybuje od 20 do více než 200 mg/Nm³, což odpovídá přibližně 0,016 až 0,16 kg/t hydratovaného vápna.

Mletí vápna

Za účelem odtahu mletého vápna požadované velikosti částic je z celého mlecího zařízení odsáván vzduch. Produkt se ze vzduchu separuje v látkových filtrech, před kterými často předcházejí cyklony. Zachytávání prachu je tedy nedílnou součástí procesu.

Emisní hladina se obvykle pohybuje od 20 do 50 mg/ m³, což odpovídá 0,03 až 0,075 kg/t vápna (při charakteristickém průtoku vzduchu 1 500 Nm³/t vápna).

Pomocné činnosti

Pomocné činnosti mohou zahrnovat drcení, prosívání, přepravu, hašení, skladování a odběr. Prachové emise se omezují zakrytím a v mnoha případech odtahem vzduchu, aby se zařízení udrželo pod slabým podtlakem. Vzduch prochází přes látkové filtry a zachycený prach se obvykle vrací do produktu. Prach ze sekundárních zdrojů, např. skladovacích hald surovin a pevných paliv, může působit problémy.

2.3.3.4 Oxidy uhlíku

V závislosti na složení vápence a stupni kalcinace vzniká rozkladem vápence až 0,75 t oxidu uhličitého (CO₂) na t páleného vápna. Množství CO₂ produkovaného hořením závisí na chemickém složení paliva a na spotřebě tepla na t páleného vápna; obvykle se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 0,45 t CO₂ na t páleného vápna.

V posledních letech se ve většině států emise CO₂ na t páleného vápna snížily hlavně nahrazením starých pecí tepelně účinnějšími konstrukčními typy a zvýšením stupně využití (snížením množství prašného odpadu). Německý a francouzský vápenický průmysl přistoupil dobrovolně k dohodám o snížení emisí CO₂ a v Británii bylo vypočteno, že se emise CO₂ na t páleného vápna snížily během 15 let do roku 1994 přibližně o 20 %.

Pokud vznikají nedokonalým spalováním, představují emise oxidu uhelnatého (CO) ztrátu účinnosti. Avšak u některých typů pecí a při výrobě některých produktů je řízená hladina CO nezbytná k vytvoření požadovaných podmínek spalování a jakosti produktu.

Některé vápence obsahují uhlík, což může vést k vyšším emisím CO z procesu vápnu vápna.

Charakteristické emise CO z různých typů pecí ukazuje tab. 2.11.

| Typ pece | g CO/Nm ³ ¹ | kg CO ₂ /t vápna ² |
|--|-----------------------------------|--|
| Pálené vápno bílé, měkce a tvrdě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | 12 - 37 | 42 - 130 |
| Dvojitě skloněná šachtová pec | < 1,4 | < 5 |
| Vícekomorová šachtová pec | < 1,4 | < 5 |
| Prstencová šachtová pec | < 1,4 | < 5 |
| Souproudá regenerativní šachtová pec | < 1,4 | < 5 |
| Ostatní šachtové pece | < 14 | < 50 |
| Rotační pece pro měkký výpal | 1,2 - 12 | 5 - 50 |
| Rotační pece pro tvrdý výpal | 1,2 - 12 | 5 - 50 |
| Pec s pohyblivým roštem | < 1,3 | < 4 |
| Mrtvě pálený dolomit | | |
| Šachtová pec se smíšenou vsázkou | 37 - 63 | 70 - 120 |
| Rotační pec s roštovým přehříváčem | 0,6 - 6 | 5 - 50 |

¹ Koncentrace emisí jsou ročními průměry a jsou orientačními hodnotami založenými na různých technikách měření. Obsah O₂ je normálně 10 %.

² na základě typických objemů výstupních plynů (mokrých)

3 500 Nm³/t vápna pro šachtové pece a pece s pohyblivým roštem,

4 000 Nm³/t vápna pro rotační pece kalcinující vápenec s vysokým obsahem vápníku a dolomit,

1 900 Nm³/t vápna pro pece se smíšenou vsázkou produkující mrtvě pálený dolomit,

8 500 Nm³/t vápna pro rotační pece produkující mrtvě pálený dolomit.

Tab. 2.11: Charakteristické emise CO z některých typů vápenických pecí
[EuLA]

2.3.3.5 Ostatní látky

Těkavé organické látky

Emise těkavých organických látek (Volatile Organic Compounds = VOC) se mohou na krátkou dobu objevit při náběhu výroby nebo při nerovnovážných podmínkách. K takovým případům může docházet různě často. U rotačních pecí jednou nebo dvakrát za rok, u šachtových pecí jednou za 1 rok až 10 let. Ve velmi omezeném počtu případů, pokud vápenec obsahuje významné množství organických látek, mohou být VOC vylučovány trvale.

Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF)

Suroviny nebo paliva, která obsahují chloridy, mohou v tepelném (spalovacím) procesu vápenické pece potenciálně způsobovat tvorbu polychlorovaných dibenzodioxinů (PCDD) a polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF). Údaje zaznamenané v dokumentu „Identifikace relevantních průmyslových zdrojů dioxinů a furanů v Evropě“ naznačuje, že vápenky mají pro emise PCDD/F v Evropě malý význam [Materialien, 1997]. Data z měření shromážděná EuLA ze 7 pecí, z nichž 4 jsou rotační a 3 šachtové, ukazují hladinu dioxinů pod 0,1 ng ekvivalentu TCDD/Nm³. Měření na 2 prstencových šachtových pecích v Německu byla všechna hluboko pod 0,05 ng TE/m³ [LAI, 1994].

Avšak malý počet měření znamená, že nelze vyloučit, že se v Evropě nenajdou jednotlivé závody s lokálním dopadem [Materialien, 1997]. Významné hladiny dioxinů byly naměřeny u 3 pecí, 2 rotačních a 1 šachtové, ve Švédsku. Měření se uskutečnila mezi roky 1989 a 1993 a naměřené hodnoty se pohybovaly od 4,1 do 42 ng ekvivalentu TCDD (Nordic)/Nm³. Všechny vysoké naměřené hodnoty dioxinů se vysvětlily buď obsahem v surovině a nebo palivu, nebo horšími podmínkami hoření, což podtrhlo důležitost kontroly vstupů do pece a udržování stabilních podmínek provozu pece. Dva z těchto závodů používají vápenec s přírodním obsahem dehtu, což také způsobuje vysokou hladinu VOC. U jedné rotační pece byla naměřena 12,1 ng/m³ poté, co bylo změněno palivo z uhlí na naftu v mnohem kratším čase, než je obvyklé. U rotační pece byla naměřena hodnota 42 ng/m³ během provozních zkoušek s odpadním olejem jako palivem. V důsledku vysoké hodnoty dioxinu nebylo povoleno, aby tato pec používala jako palivo odpadní olej [Branschrappoort, 1994], [Junker].

Kovy

O emisích kovů je k dispozici málo údajů. Vysoká čistota většiny vápenců používaných pro výrobu bílých a dolomitických vápen znamená, že emise kovů jsou obvykle nízké. Měření na různých typech vápenických pecí provedená EuLA ukazují, že hladina kadmia, rtuti a thalia je hluboko pod 0,1 mg/Nm³.

2.3.4 Odpady

Starší konstrukční typy šachtových pecí často produkují dva typy nekvalitních produktů: nečistou jemnou frakci (někdy smíšenou s popílčkem z paliva) a frakci sestávající z nedopálených kusů.

Moderní pece produkují velmi málo produktu neodpovídajícího specifikacím. Jestliže se takové produkty objeví, sestávají hlavně z prachu odloučeného z kouřových plynů a obvykle dosahují 0 - 5 % z celku v závislosti na vsázkovém kameni a páleném vápně. Malé množství

částečně kalcinovaného materiálu se produkuje nabíhá-li pec ze studeného stavu a během odstavování. K těmto událostem dochází s frekvencí jednou za 6 měsíců až jednou za 10 let.

Některé hydratační provozy zvyšují jakost vápenného hydrátu odstraněním nekvalitního podílu sestávajícího z hrubé, na uhličitany bohaté frakce. Pokud je to možné, přidávají se tyto nekvalitní podíly do vybraných produktů. Jinak se ukládají na skládky.

2.3.5 Hluk

Vsázka kusů vápence do vápenické pece může vést k hluku takové úrovně, která vyžaduje zmírnění. Skluzy mohou být vyloženy vnitřně nebo z vnějšku obloženy pružným materiálem. Ventilátory používané k odtahu plynů z pece a přetlakové ventilátory, které se někdy používají k dodávce spalovacího vzduchu, mohou vydávat intenzivní zvuky, což vyžaduje odhlučnění. K dosažení požadovaného snížení hlučnosti se používají výstupní tlumiče a chrániče potrubí.

2.3.6 Právní předpisy

Přehled současných právních předpisů EU je uveden v příloze A.

2.3.7 Monitorování

Podle Evropského vápenického sdružení (EuLA) nebyla pro vápenický průmysl spolehlivost kontinuálního monitorování prokázána a není odůvodněná. EuLA je toho názoru, že v důsledku velikosti provozů, stability výrobního procesu vápna a s ohledem na náklady není kontinuální monitorování ani praktické, ani nezbytné.

Mohlo by být vhodné kontinuálně monitorovat velké rotační pece. K dispozici není mnoho informací, ale nejméně na jedné vápenické peci v Německu se kontinuálně monitorují emise prachu a NO_x.

2.4 Techniky uvažované při stanovení BAT

Hlavními činiteli ovlivňujícími výběr konstrukčního typu pece jsou charakteristiky dostupného vápence, požadavky na jakost vápna, cena dostupných paliv a kapacita pece. Většina moderních konstrukčních typů pecí vyrábí reaktivní vápno. Pokud se požaduje vápno s nízkou reaktivitou, používají se často pece se smíšenou vsázkou.

U většiny nových provozů se dává přednost souproudým regenerativním, prstencovým šachtovým a jiným šachtovým pecím. Rotační pece se používají ke kalcinaci vápence s menšími rozměry částic. Určité konstrukční typy pecí mají zvláštní charakteristiky, např. pec s pohyblivým roštem je obzvláště vhodná k výrobě malých dávek páleného vápna různé jakosti.

Tab. 2.12 uvádí přehled technik, které mají kladný vliv na emise (tzn. snižují je) z výroby vápna. Vyjmenované techniky jsou podrobněji popsány níže. Jsou-li údaje dostupné nebo vhodné, je uveden krátký popis, obvyklé hladiny emisí (nebo potenciál snížení), použitelnost a údaje o nákladech. Kromě těchto technik omezování emisí se v této kapitole diskutuje spotřeba vápence a energie.

| | Technika | NO _x | SO ₂ | Prach | CO |
|-------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------|-------|----|
| Šachtové pece | Řízení výr. procesu | | | | X |
| | Cyklony | | | X | |
| | Látkové filtry | | | X | |
| | Elektrostatické odlučovače | | | X | |
| | Mokré pračky | | | X | |
| | Odstraňování sekundárních zdrojů | | | X | |
| | Rotační pece | Řízení výrobního procesu | X | X | X |
| | Volba paliva | X | X | X | |
| | Cyklony | | | X | |
| | Látkové filtry | | | X | |
| | Elektrostatické odlučovače | | | X | |
| | Mokré pračky | | | X | |
| | Odstraňování sekundárních zdrojů | | | X | |
| Mlýny | Látkové filtry | | | X | |
| Hydratační provoz | Látkové filtry | | | X | |
| | Mokré pračky | | | X | |

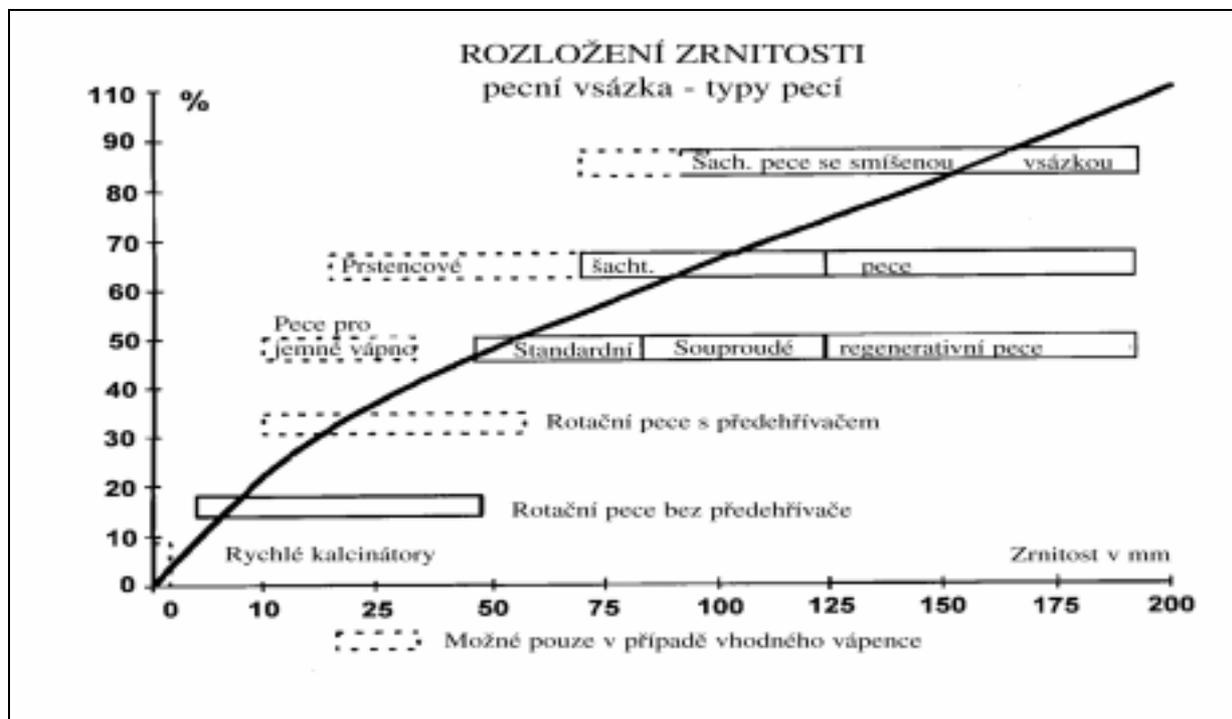
Tab. 2.12: Přehled technik dostupných pro vápenický průmysl

2.4.1 Spotřeba vápence

Minimální spotřeba vápence vyplývá z maximálních výnosů pecního kamene z lomu a prodejného vápna z pecního kamene vyrobeného. Toho lze dosáhnout:

- instalací pecí, které je možné provozovat s různou zrnitostí vápence,
- instalací dvou nebo více typů pecí, které jsou schopny kalcinovat vápenec různé zrnitosti (viz obr. 2.10),

- zvláštní těžbou a správně regulovaným užitím vápence (jakost, zrnitost) podle dostupných typů pecí,
- snížením produkce odpadů (např. odlučovaný prach z odpadních plynů a pálené vápno neodpovídající specifikacím),
- vytvářením tržního uplatnění pro takové odpady.



Obr. 2.10: Rozložení zrnitosti pecní vsázky - typy pecí
[EuLA]

Udržování nízké spotřeby vápence také zahrnuje snižování odpadních produktů v hydratačních provozech (např. prachu a v některých případech odstraňování podílů bohatých na CaCO_3) a využívání odpadů z hydrátorů a mlýnů.

2.4.2 Spotřeba energie

V mnoha případech jsou staré pece nahrazovány novými, ale některé stávající pece byly upraveny tak, aby se snížila spotřeba energie z paliv. Tyto úpravy se pohybují od malých modifikací (např. instalace výměníků tepla za účelem rekuperace tepla v pecních plynech nebo za účelem využití širšího sortimentu paliv) až po velké změny v konfiguraci peci. V některých případech, kde šachtové pece přestaly být ekonomicky způsobilé, bylo možno přeměnit je na moderní konstrukční typ, např. přestavbou jednoduché šachtové peci na prstencový typ nebo vytvoření souproudé regenerativní peci propojením páru šachtových pecí. Konverze prodlužuje životnost drahých součástí zařízení, jako je konstrukce peci, systém závazky kamene a skladovacího a manipulačního zařízení na vápno. Ve výjimečných případech může být hospodárné zkrátit dlouhé rotační pece a osadit je předehřivačem, a tak snížit spotřebu paliva.

Rekuperace tepla z odpadních plynů, které jsou produkovány při exotermické reakci procesu hydratace vápna, se používá k ohřívání vody pro hydrataci vápna. Kromě úspory energie toto zvýšení teploty vody urychluje průběh reakce. Spotřeba elektrické energie může být minimalizována použitím energeticky účinných zařízení, jako jsou vysokotlaké válcové mlýny.

Některé níže popsané redukční techniky, např. optimalizace řízení výrobního procesu, mají také kladný vliv na spotřebu energie.

2.4.3 Optimalizace řízení výrobního procesu

Výsledkem udržování parametrů řízení pece blízko optimálních hodnot je snížení všech parametrů spotřeby a emisí v procesu výpalu vápna. To je mj. důsledkem nižšího počtu odstávkových a nerovnovážných podmínek. Je možné provozovat řídicí systémy s cílem zajistit zavedení a dodržování správné provozní a údržbové praxe všemi zainteresovanými a monitorovat její dodržování.

2.4.4 Výběr paliva

Výběr paliva může ovlivnit emise z pece, zejména emise SO_2 z rotačních pecí. Výrobci vápna mají snahu bránit se spalování odpadů jako paliva kvůli konečnému použití vápna např. v potravinářském průmyslu a vodárnách. V některých případech, kdy nejsou tak přísné požadavky na produkty z vápna, je možné odpadová paliva použít. Použití vhodných typů odpadu jako paliva může snížit vstup přírodních zdrojů, ale je třeba činit tak při uspokojivé kontrole látek zaváděných do pecního procesu.

2.4.5 Techniky omezování emisí NO_x

Emise NO_x závisí hlavně na jakosti vyráběného vápna a konstrukčním typu pece. Několik rotačních pecí bylo opatřeno hořáky s nízkými emisemi NO_x . Jiné technologie snižování emisí NO_x nebyly použity.

Přenos technologie hořáků s nízkými emisemi NO_x z cementářských pecí na vápenické pece není přímočarý. V cementářských pecích je teplota plamene vyšší a hořáky s nízkou emisí NO_x byly vyvinuty ke snížení počáteční hladiny „termického NO_x “. Ve většině vápenických pecí je hladina NO_x nižší a „termické NO_x “ je nepochybně méně důležité.

2.4.6 Techniky omezování emisí SO_2

Emise SO_2 , hlavně z rotačních pecí, závisí na obsahu síry v palivu, na konstrukčním typu pece a požadovaném obsahu síry ve vyráběném vápně. Volba paliva s nízkým obsahem síry proto může omezit emise SO_2 , stejně jako výroba vápna s vyšším obsahem síry. Dostupné jsou techniky přidávání absorbentu, ale v současnosti se nepoužívají.

2.4.7 Techniky omezování emisí prachu

Rotační pece jsou obvykle kvůli poměrně vysokým teplotám odpadních plynů vybaveny elektrostatickými odlučovači. Látkové filtry se také používají, zejména u pecí s předehřivači, kde jsou teploty odpadních plynů nižší.

Šachtové pece jsou obvykle osazeny látkovými filtry. Někdy se používají mokré pračky.

Provozy na mletí vápna používají látkových filtrů k získání produktu a odloučení prachu z nosného vzduchu.

Hydratační provozy s odpadními plyny nasycenými vodní párou při asi 90 °C jsou obvykle osazeny mokřými pračkami, ačkoli se tam, kde má vstupující vápno vysokou reaktivitu, vzrůstající měrou používají látkové filtry.

Tab. 2.13 představuje přehled dostupných údajů o technikách omezování prachových emisí při výrobě vápna.

| Technika | Použitelnost | Charakt. kapac. (t/rok) | Hladina emisí | | Náklady ³ | |
|---|---------------------------------|----------------------------|---|-------------------|----------------------|-----------|
| | | | mg/m ³ ¹ (~90 %) | kg/t ² | Investiční | provozní |
| Cyklony | Mlýny, pece, ostatní procesy | - | < 50 | - | - | - |
| EO neb látk. f. | Rotační pec | 150 000 | < 50 | < 0,2 | 1,4 - 3,0 | 1,0 - 2,0 |
| Látkový filtr | Souproudá regener. pec | 100 000 | < 50 | < 0,2 | 0,3 - 1,0 | 0,5 - 1,0 |
| Látkový filtr | Prstencová šachtová pec | 100 000 | < 50 | < 0,2 | 0,3 - 1,0 | 0,5 - 1,0 |
| Látkový filtr | Ost. šacht. pec | 50 000 | < 50 | < 0,2 | 0,15 - 0,45 | 0,5 - 1,0 |
| Látkový filtr | Systémy mletí vápna | 150 000 | < 50 | 0,75 ⁴ | 0,08 - 0,45 | 0,1 - 1,0 |
| Látkový filtr | Hydrátor vápna | 50 000 | < 50 | < 0,04 | 0,05 - 0,13 | 0,1 - 0,3 |
| Mokrá pračka | Hydrátor vápna | 50 000 | < 50 | < 0,04 | 0,06 - 0,18 | 0,1 - 0,5 |
| Odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů | Všechny provozy | - | - | - | - | - |

1. Obvykle vztaženo na denní průměr, suchý plyn, 273 K, 101,3 kPa a 10 % O₂, vyjma hydratačních provozů, pro které jsou podmínky uvedeny samostatně.
2. V kg/t vápna: na základě 4 000 Nm³/t vápna pro rotační pece, 3 500 Nm³/t vápna pro šachtové pece a 800 Nm³/t hydratovaného vápna pro hydrátory vápna.
3. Investiční náklady jsou v 10⁶ euro a provozní náklady v euro/t vápna.
4. Při 1 500 m³/t a 50 mg/m³; objemy odpadních plynů se velmi liší v závislosti na typu provozu.

Tab. 2.13: Přehled technik pro omezování prachových emisí z výroby vápna
[EuLA], [Ecotechnici, 1986]

O dosažitelných hladinách prachových emisí není dostupný dostatek informací. Členové technické pracovní skupiny hlásili zkušenosti z jednotlivých závodů. Ty zahrnují rotační pec s EO, která v běžném provozu dosahuje o hodně méně než 20 mg/m³. Některé zkušenosti s látkovými filtry ukazují, že je v denním průměru možné dosáhnout méně než 5 mg/m³, ale v některých z těchto případů to vyžadovalo výměnu pytlů 1 - 3 x za rok.

Hodnoty emisních limitů z vápenek v Evropské unii se pohybují od 25 do 250 mg prachu/m³, viz příloha A.

2.4.7.1 Cyklony

Cyklony jsou poměrně levné a snadno provozovatelné, ale částice s malým průměrem nejsou zachycovány efektivně. Kvůli typické omezené účinnosti odstraňování částic se používají hlavně k předčištění exhalací z mlýnů, pecí a jiných provozů. Zbavují EO a látkové filtry vysoké prachové zátěže, snižují problémy eroze a abraze a zvyšují celkovou účinnost [Ecotechnici, 1986].

Cyklony obvykle odstraňují z vápenických pecí okolo 90 % prachu [EuLA].

2.4.7.2 Elektrostatické odlučovače

Elektrostatické odlučovače jsou popsány v kapitole 1.4.7.1.

Elektrostatické odlučovače jsou vhodné pro použití při teplotách nad rosným bodem a do 370 - 400 °C (s lehkou ocelovou konstrukcí). EO jsou často osazeny rotační pece s přehříváči i bez nich. V některých případech je to kvůli vysokým teplotám odpadních plynů, v jiných případech je to kvůli tomu, že pece mají velkou výrobní kapacitu a v důsledku toho produkují velké objemy plynů (ve srovnání s látkovými filtry cena EO se zvětšující se velikostí klesá).

EO mohou spolehlivě dosáhnout obsahu prachu pod 50 mg/Nm³. Jedna rotační pec osazená EO údajně dosahuje v běžném provozu méně než 20 mg/m³.

Pokud se použijí EO, zejména u rotačních pecí používajících uhlí nebo petrolkoks, je důležité zabránit unikům CO. Počet uniků CO se dá zmenšit použitím moderních systémů řízení s rychlým měřicím a regulačním zařízením, které dovolují vyšší vypínací kritéria, než obvykle používaných 0,5 % objemových.

2.4.7.3 Látkové filtry

Látkové filtry jsou popsány v kapitole 1.4.7.2.

Látkové filtry se obvykle provozují při teplotách nad rosným bodem a do 180 - 200 °C v případě tkaniny „Nomex“ a do 250 °C pro filtrační materiály jako skleněná vlákna a „teflon“. Avšak pro zpracování emisí z hydratačních provozů je možné používat je při teplotě rosného bodu. Látkový filtr je potom umístěn přímo nad hydrátorem, čímž se minimalizuje problém s kondenzací a návratem shromážděných pevných látek do procesu. Používají se různé typy filtračních látek, včetně vláken odolných proti vlhkosti.

Dobře udržované látkové filtry mohou spolehlivě snižovat koncentrace pod 50 mg/Nm³. V některých případech bylo s látkovými filtry dosaženo v denním průměru méně než 5 mg prachu/Nm³, ale v některých z těchto případů to vyžadovalo výměnu pytlů 1 - 3 x ročně. V žádném z těchto případů není s jistotou známa příčina krátké životnosti pytlů. Pravděpodobné příčiny zahrnují kolísání teploty plynů v důsledku cyklické povahy procesu v šachtové peci, chování vápenného prachu a nedostatečnou filtrační plochu. Nedostatečná filtrační plocha také způsobuje příliš vysokou filtrační rychlost, proniká-li do filtru chladicí vzduch. Vysoká rychlost kouřových plynů snižuje účinnost čištění pomocí látkových filtrů. V důsledku toho musí být zvýšen tlak čistícího vzduchu za účelem vyčištění pytlů a to zkrátí jejich životnost. Doporučuje se filtrační rychlost 0,9 - 1,2 m/min.

V jednom případě se považuje za důvod krátké životnosti pytlů nedostatečná velikost filtru. Problém byl vyřešen zvětšením filtru a nyní se dosahuje hodnoty pod 5 mg/m³ s dvouletou zárukou na životnost pytlů [Junker].

Používají se také pytle z „Gore-Texu“ a ty měly také v některých případech problémy s krátkou životností. V jednom závodě se za příčinu problémů považovala periodicky se opakující příliš vysoká provozní teplota [Junker].

Je třeba, aby látkový filtr měl více oddílů, které mohou být v případě porušení pytle jednotlivě odděleny, a je třeba, aby tyto dovozovaly pokračování odpovídajícího provozu, jestliže jeden

oddíl je mimo provoz. Je třeba, aby v každém oddílu byly „detektory poškození pytle“, aby indikovaly potřebu údržby, pokud k tomu dojde.

Dlouhodobý provoz látkových filtrů závisí na údržbě filtru a na tom, jak často se pytle vyměňují. Emisní úroveň může být velmi nízká, ale je to nákladné. Přibližné náklady na náhradu filtračního pytle jsou 50 euro za jeden pytel včetně materiálu, práce a ztráty výroby. Pec typu Maerz s kapacitou 300 t denně vytápěná plynem vyžaduje přibližně 640 filtračních pytlů (3,5 x 0,15 m, látka „Nomex“). Celkové náklady na úplnou výměnu filtračních pytlů lze odhadnout na 32 000 euro. Tyto hodnoty nezahrnují údržbu látkového filtru jinou, než výměnu pytlů.

2.4.7.4 Mokrá vypírka

Existuje mnoho typů praček, ale Venturiho pračka je ve vápenickém průmyslu nejpoužívanější. Plyn nuceně prochází hrdlem, v němž rychlost dosahuje 60 až 120 m/s. Voda přidávaná před hrdlem je aerodynamickými silami rozprašována na kapénky, a tak se důkladně promísí s plynem. Částičky prachu zachycené kapénkami jsou těžší a snadno se odstraňují odlučovačem (obvykle cyklonovým) připojeným k Venturiho pračce.

Mokrě pračky se obvykle volí, pokud je teplota exhalací blízko rosného bodu nebo nižší. Někdy se používají u plynů s vyšší teplotou a v těchto případech voda plyny zchladuje a zmenšuje jejich objem. Mokrě pračky se také mohou volit, je-li k dispozici málo místa.

2.4.7.5 Odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů

Sekundární emise mohou být snižovány správným úklidem. Techniky používané k odstraňování prachu ze sekundárních zdrojů ve vápenickém průmyslu jsou stejné jako v průmyslu cementářském a jsou popsány v kapitole 1.4.7.3.

2.4.8 Odpady

Ve většině případů je zachyceným prachem uhlíčitán vápenatý s proměnným množstvím oxidu vápenatého, popela z paliva a hlíny. Techniky odstraňování nahromaděného prachu sahají od míchání s komerčními produkty (např. stavební vápno, vápno pro stabilizaci půd, hydratované vápno a paletizované produkty) až po ukládání na skládku.

Pokud se používají mokré pračky, nahromaděná suspenze se usazuje, kal se obvykle recykluje a mokré tuhé látky se ve většině případů ukládají na skládky.

2.5 Nejlepší dostupné techniky pro vápenický průmysl

Pro pochopení této kapitoly a jejího obsahu doporučujeme pozornosti čtenáře předmluvu tohoto dokumentu, a zejména pátou část předmluvy "Jak chápat tento dokument a užívat jej". Techniky a s nimi spojené emise a/nebo úrovně spotřeby, nebo rozsahy úrovní předkládané v této kapitole byly posuzovány pomocí iterativního postupu zahrnujícího následující kroky:

- identifikace klíčových otázek ekologie pro daný sektor; pro výrobu vápna jsou to vzdušné emise a spotřeba energie. Vzdušné emise z vápenek zahrnují oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO₂), oxid uhelnatý(CO) a prach;
- zkoumání technik nejzávažnějších pro řešení těchto klíčových otázek;
- identifikace nejkologičtějších úrovní provozu na základě dostupných údajů z Evropské unie a ze světa;
- zkoumání podmínek, za kterých bylo těchto provozních úrovní dosaženo, jako jsou náklady, křížové účinky, hlavní hybné síly působící na zavádění těchto technik;
- volba nejlepších dostupných technik (BAT) a s nimi spojených emisí a/nebo úrovní spotřeby pro toto odvětví všeobecně, to vše podle čl. 2 odst. 11 a přílohy IV nařízení.

Odborné posouzení Evropským úřadem pro IPPC a příslušnou technickou pracovní skupinou (TWG) hrálo klíčovou roli v každém z těchto kroků a ve způsobu, jakým jsou zde informace předkládány.

Na základě tohoto posouzení se v této kapitole uvádějí techniky, a právě tak možné úrovně emisí a spotřeby spojené s použitím BAT, které se považují za vhodné pro odvětví jako celek a v mnohých případech odrážejí současný provoz některých zařízení v rámci tohoto odvětví. Pokud se uvádějí úrovně emisí a spotřeby "spojené s nejlepšími dostupnými technikami", je třeba chápat je tak, že tyto úrovně představují ekologický provoz, který by bylo možno očekávat jako výsledek uplatnění popsanych technik v tomto odvětví, přičemž se přihlíží k rovnováze nákladů a výhod obsažených v definici BAT. Nejsou však mezními hodnotami ani pro emise, ani pro spotřebu a nelze je jako takové chápat. V některých případech může být technicky možné dosáhnout lepších hodnot emisí nebo spotřeby, ale z důvodů vyžadovaných nákladů nebo s uvážením křížových účinků se nepovažují za vhodné jako BAT pro odvětví jako celek. Avšak tyto hodnoty je možné považovat za odůvodněné ve zvláštních případech, kde se vyskytují specifické vlivy.

Úrovně emisí a spotřeby spojené s použitím BAT je nutné vidět v souvislosti s veškerými specifikovanými referenčními podmínkami (např. průměrování časovými obdobími).

Pojem "úrovní souvisejících s BAT" popsany výše je třeba odlišit od termínu "dosažitelná úroveň" používaného jinde v tomto dokumentu. Pokud se úroveň označuje za "dosažitelnou" při použití určité techniky nebo kombinace technik, je třeba ji chápat tak, že je možné předpokládat dosažení této úrovně po delším období ve správně udržovaném a provozovaném zařízení nebo v procesu využívajícím těchto technik.

Pokud byly k dispozici, byly uvedeny údaje o nákladech spolu s popisem technik uvedených v předchozí kapitole. Tyto údaje dávají hrubou představu o výši dotyčných nákladů. Avšak skutečné náklady na uplatnění techniky budou silně závislé na specifické situaci týkající se např. daní, poplatků a technických charakteristik dotyčného zařízení. V tomto dokumentu není možné plně vyhodnotit takové specifické místní činitele. Pokud údaje o nákladech neexistují, odvíjejí se závěry o ekonomické životaschopnosti technik od sledování stávajících zařízení.

Obecné BAT jsou v této kapitole myšleny tak, že je možné použít je k posouzení provozu stávajících zařízení nebo k posouzení návrhu nového zařízení, a tím napomoci určení vhodných podmínek založených na BAT pro toto zařízení. Předpokládá se, že nová zařízení by mohla být navrhována pro provoz na úrovni srovnatelné nebo dokonce lepší, než jsou obecné úrovně BAT zde uvedené. Má se rovněž za to, že by se u mnohých stávajících zařízení mohl časem předpokládat posun k obecným úrovním BAT nebo lepším.

Vzhledem k tomu, že referenční dokumenty nestanovují právně závazné normy, jsou chápány tak, že podávají informace pro poradenství v průmyslu, pro členské státy a veřejnost o dosažitelných úrovních emisí a spotřeby při použití určených technik. Vhodné mezní hodnoty pro konkrétní případy bude třeba určit s přihlédnutím k cílům nařízení IPPC a místním podmínkám.

Hodnoty emisí uvedené níže jsou vyjádřeny jako denní průměr při standardních podmínkách 273 K, 101,3 kPa, 10 % kyslíku a suchém plynu, vyjma hydratačních provozů, pro které jsou podmínky uvedeny.

Obecná primární opatření

Nejlepší dostupné techniky pro výrobu vápna zahrnují následující obecná primární opatření:

- Plynulý a stabilní pecní proces blízký se určeným parametrům procesu je výhodný s ohledem na všechny emise pecí, jakož i na spotřebu energie. Dosahuje se jej prostřednictvím:
 - optimalizace řízení procesu.
- Minimalizace spotřeby energie prostřednictvím:
 - rekuperace tepla odpadních plynů.
- Minimalizace spotřeby elektrické energie prostřednictvím:
 - použití mlýnů a ostatních elektřinou poháněných zařízení s vysokou účinností.
- Minimalizace spotřeby vápence prostřednictvím:
 - volby pece za účelem optimálního využití vytěženého vápence,
 - určitého způsobu těžby a dobře řízeného používání vápence (jakost, velikost zrna).
- Pečlivá volba a kontrola látek vstupujících do pece, která může snížit/zamezit emise:
 - volba paliv s nízkým obsahem síry (zejména rotační pece), dusíku, chlóru.

Prach

Nejlepšími dostupnými technikami pro snižování prachových emisí jsou kombinace výše uvedených obecných primárních opatření a:

- Minimalizace a prevence prachových emisí ze sekundárních zdrojů popsaných v odstavci 1.4.7.3,
- Efektivní odstraňování částic z bodových zdrojů použitím:
 - látkových filtrů s více komorami a s detektory těsnosti pytlů,
 - elektrostatických odlučovačů,
 - mokrých praček.

Průměr emisní úrovně BAT spojený s těmito technikami je 50 mg/m^3 . Této emisní úrovně lze v rámci vápenického průmyslu na různých typech zařízení dosáhnout látkovými filtry a nebo elektrostatickými odlučovači a/nebo mokkými pračkami.

Odpady

Využití prachu, páleného vápna a hašeného vápna neodpovídajícího specifikacím ve vybraných komerčních produktech se považuje za BAT.

2.6 Nově vyvinuté techniky ve vápenickém průmyslu

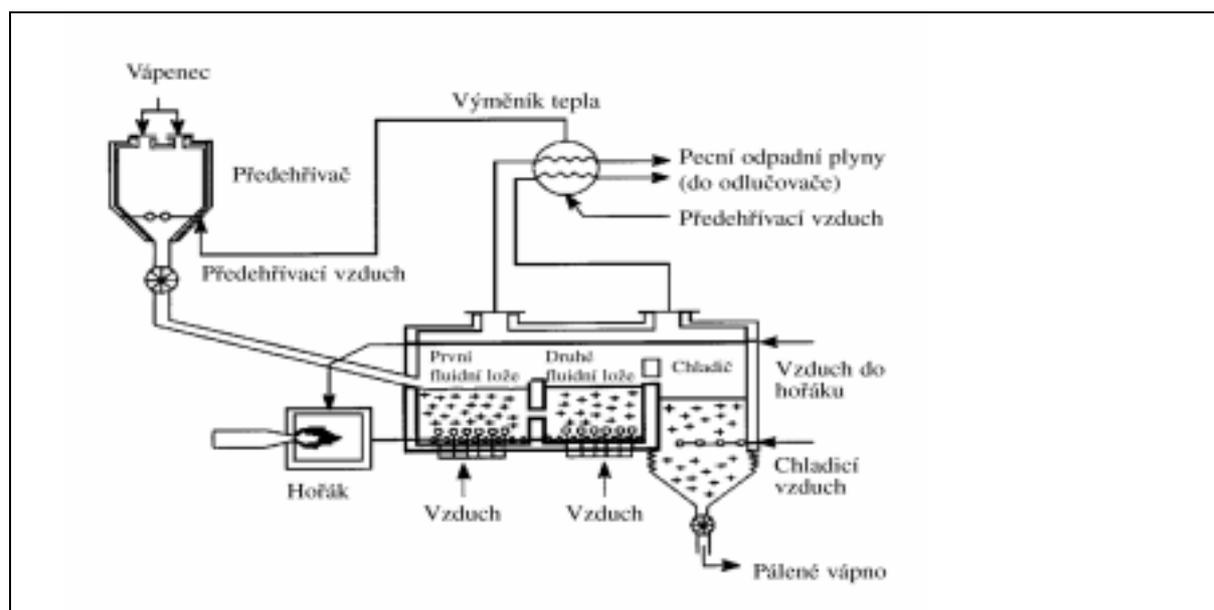
2.6.1 Fluidní kalcinace

Kalcinace jemně rozmělněného vápence ve fluidním loži se v poměrně malém měřítku provádí po mnoho let. Má několik velkých výhod, včetně:

- využití nadbytečných tříd jemného vápence,
- nízké emise NO_x ,
- nízké emise SO_x při použití vysoce sirnatých paliv.

Avšak tato technika nemá zvláště nízkou měrnou spotřebu tepla, jemně rozmělněný produkt není vhodný pro mnoho aplikací a zbytková úroveň uhličitanu vápenatého je poměrně vysoká. Zdá se, že počáteční problémy s použitím této techniky u pecí s výrobní kapacitou přes 150 t denně byly vyřešeny.

Obr. 2.11 znázorňuje schéma fluidní pece. Jemný vápenec se přivádí do nádoby předehříváče s využitím vzduchu zahřátého pecními odpadními plyny přes výměník tepla. Předehřátý vápenec poté vstupuje do prvního oddílu s fluidním ložem, kde teplota stoupá a vápenec se počíná kalcinovat. Jak se vápenec kalcinuje, lehčí pálené vápno přepadává přes přepadovou stěnu do dalšího oddílu s fluidním ložem, kde se kalcinace dokončuje. Vápno poté postupuje chladičem, kde se ochlazuje vzduchem.



Obr. 2.11: Fluidní pec
[UK IPC Note, 1996]

I když může fluidní technologie nabízet nižší znečišťující úniky než ostatní technologie vápenických pecí, není dobře vyzkoušená a může vyrábět pouze jemné vápno s vysokou reaktivitou.

2.6.2 Rychlý kalcinátor/disperzní výměník

Technika přivádění jemně rozmělněného vápence přes disperzní výměník do rychlého kalcinátoru byla vyvinuta v cementářském průmyslu. Je však vhodná pouze pro omezený rozsah jakostí vápence a používá se ve velmi malém počtu zařízení. Dvě pece používající tuto

techniku byly nedávno postaveny v Rakousku. V jedné produkt z rychlého kalcinátoru prochází krátkou rotační pecí. Rotační úsek je konstruován tak, aby v rámci specifikací zákazníka reguloval procento CaCO_3 a reaktivitu vápna.

Technika je zejména vhodná pro „písčité“ vápenec, neboť rychlý kalcinátor připouští vápenec v rozsahu 0 - 2 mm. Rozumí se, že má vysoké investiční náklady, které pravděpodobně omezí jeho použití na poměrně vysoké výkonové hladiny (např. okolo 500 t denně).

2.6.3 Přidávání absorbentu za účelem snížení emisí SO_2

Použití absorbentů za účelem snižování emisí SO_2 je v ostatních průmyslových odvětvích dobře známé. Nepoužívalo se však u vápenických rotačních pecí. Další výzkum by si zasloužily následující techniky:

- Použití jemného vápence: U přímých rotačních pecí plněných dolomitem bylo pozorováno, že může docházet k významnému snížení emisí SO_2 u vsázkového kamene, který buď obsahuje vysoký obsah jemného vápence, nebo je při výpalu náchylný k rozpadání. Jemný vápenec kalcinuje, je unášen pecními plyny a odstraňuje SO_2 cestou do lapače prachu a v něm.
- Vhánění vápna do spalovacího vzduchu: Patentovaná technika (EP 0 734 755 A1) popisuje snižování emisí SO_2 z rotačních pecí vháněním jemného páleného nebo hydratovaného vápna do vzduchu přiváděného do spalovací hlavy pece.
- Vhánění absorbentu do kouřových plynů: Uznávanou technikou snižování koncentrací SO_2 v plynných emisích je:
 - a) vhánění absorbentu (např. vápenného hydrátu nebo uhličitanu sodného) do proudu plynů,
 - b) poskytnutí dostatečného času pobytu plynu mezi místem vhánění a lapačem prachu (nejlépe látkovým filtrem) za účelem dosažení účinné absorpce.Upravit tuto techniku pro vápenické rotační pece by zřejmě bylo proveditelné.

2.6.5 Omezování úniků CO

Technika omezování úniků CO, která byla vyvinuta pro cementářské pece osazené elektrostatickými odlučovači (EO), může být za určitých okolností použitelná u rotačních vápenických pecí vybavených EO. Avšak množství prachových emisí (kg/t produktu) po vypnutí EO je v případě vápenických pecí obvykle mnohem nižší, než u pecí cementářských, vzhledem k poměrně hrubé velikosti vápence a absenci recyklace prachu.

2.6.5 Keramické filtry

Na vápenických pecích se v současnosti keramické filtry nepoužívají. Avšak jsou schopny odstraňovat prach z plynů efektivně při velmi vysokých teplotách a je možné, že u takových pecí, jako jsou rotační pece vyrábějící přepálený dolomit, by mohlo odstraňování prachu z plynů o vysokých teplotách umožnit použití určitých systémů rekuperace tepla.

2.7 Závěry a doporučení

Této výměny informací se zúčastnili všichni odborníci jmenovaní do Technické pracovní skupiny členskými státy, Norskem, Evropským výborem pro životní prostředí a evropským průmyslem (EuLA - Evropský vápenický svaz).

O evropském vápenickém průmyslu není k dispozici mnoho informací a informačních zdrojů je málo. EuLA pomáhalo při shromažďování a poskytování informací, ale není to velké průmyslové sdružení a když začala realizace této výměny informací, nemělo k dispozici mnoho informací.

K dispozici není mnoho informací z ekonomické oblasti.

Před aktualizací tohoto referenčního dokumentu by mohlo být užitečné zpracovat ve vápenickém průmyslu přehled současných technik odlučování, emisí a spotřeb a monitorování.

ODKAZY (Reference)

[Aspelund]

Aspelund, S., člen Technické pracovní skupiny
South west Finland Regional Environment Centre
/Regionální ekologické centrum jihovýchodního Finska/
P.O.Box 47, SF-20801 Turku, Finland

[Austrian BAT-proposal, 1996]

Bundesministerium für wirtschaftliche Angelegenheiten, Republik Österreich,
/Spolkové ministerstvo pro hospodářské záležitosti, Rakousko/
Dipl-Ing R. Göller, Abteilung III/6
Zementherstellung, červenec 1996
Proposal/information for the IPPC BAT Reference Document for the cement industry
/Návrh/informace pro Referenční dokument IPPC BAT pro cementářský průmysl/

[Austrian report, 1997]

Federal Environment Agency, Austria
Basic criteria for BAT-cement, UBA-IB-560 (September 1997)
/Spolková agentura pro životní prostředí, Rakousko/
Základní kritéria pro BAT - cement, UBA-IB-560, září 1997/

[Austrian report, 1998]

Federal Environment Agency, Austria
/Spolková agentura pro životní prostředí, Rakousko/
Beste Verfügbare Technik bei Anlagen zur Zementherstellung, M-105 (1998)

[Austrian study, 1997]

A. Hackl (Weitra/Wien) - G. Mauschwitz (TU-Wien)
Emissionen aus Anlagen der Österreichischen Zementindustrie II,
/Emise ze zařízení rakouského cementářského průmyslu II/
Jahresreihe 1994-1996 (Juli 1997)

[Bournis]

N. Bournis, member of the Technical Working Group
Prefecture of Thessaloniki, Department for the Environmental Protection
/Bournis, M., člen Technické pracovní skupiny
Prefektura Soluň, odbor pro ochranu životního prostředí/
Vas. Olgas Street 227, GR-54655 Thessaloniki, Greece

[Branschrapport, 1994]

Sweedish Environmental Protection Agency
/Švédská agentura pro ochranu životního prostředí/, Branchexpert Per Junker Kalkbruk - Branschrapport för år
1994 (září 1995)
/Přehled/výroční zpráva švédského vápenického průmyslu za rok 1994/

[Cembureau]

Cembureau - The European Cement Association
/Cembureau - Evropské cementářské sdružení/
Rue d'Arlon 55, B-1040 Brusel, Belgium
Tel.: +32 2 234 10 11, Fax: +32 2 230 47 20, E-mail: cembureau@infoboard.be

[Cembureau report, 1997]

Cembureau - The European Cement Association
„Best Available Techniques“ for the Cement Industry, November 1997
A contribution for the European Cement Industry to the exchange of information and preparation of the IPPC
BAT Reference Document for the cement industry
/Cembureau - Evropské cementářské sdružení:
„Nejlepší dostupné techniky“ pro cementářský průmysl, listopad 1997.

Odkazy

Příspěvek evropského cementářského průmyslu k výměně informací a přípravě Referenčního dokumentu IPPC BAT pro cementářský průmysl/

[Cementa AB, 1994]

Cementa AB, Slitefabriken

Underlag för omprövning av utsläppsvillkor - „Information for reconsideration and updating of permit conditions“ - (1994)

/„Informace pro znovuzvážení a aktualizaci podmínek povolování“, 1994./

[Cementa AB]

Information obtained during a plant visit to Cementa AB, Slitefabriken, Sweden, 17. November 1997 and information communicated at other occasions

/Informace získané během návštěvy závodu Cementa AB ..., 17. listopadu 1997 a informace sdělené při jiných příležitostech/

[Coulburn]

D. Coulburn, Environment Agency /Ekologická agentura/

P.O.Box 519, South Preston, PR5 8GD, United Kingdom

Tel.:+44 1772 339882; Fax: +44 1772 311936

[Dutch report, 1997]

Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Netherlands

Dutch Notes on BAT for the Production of Cement Clinker (1997)

/Ministerstvo bydlení, územního plánování a životního prostředí, Nizozemí

Holandské poznámky k BAT pro výrobu cementového slínku (1997)/

[EC Mineral Yearbook, 1995]

European Commission /Evropská komise/, DG III

Cement, European Mineral Yearbook, Chapter 22 /Cement, Evropská ročenka nerostů, kapitola 22/, 1995, s. 129 - 133.

Lime, European Mineral Yearbook, Chapter 24 /Vápno, Evropská ročenka nerostů, kapitola 24/, 1995, s. 140 - 146.

[EC Mineral Yearbook, 1997]

European Commission (Evropská komise), DG III

Draft of the Lime Chapter, European Mineral Yearbook /koncept kapitoly Vápno, Evropská ročenka nerostů/, 1997.

[Ecotechnici, 1986]

Ecotechnici, Athens, Greece, commissioned by EC DG XI

Draft report, Control of emissions from lime manufacturing plants, Contract number 85-B6642-11-011-11-N

/Ecotechnici, Atény, Řecko, pověřený EC DG XI

Koncept zprávy Regulace emisí ze závodů vyrábějících vápno, kontrakt č. 85-B6642-11-011-11-N/

[EuLA]

EuLA - The European Lime Association

/EuLA - Evropské vápenické sdružení/

Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.

/Spolkový svaz německého vápenického průmyslu/

Annastrasse 67-71, D-50968 Köln

Tel.: +49 221 93 46 74-0, Fax: +49 221 93 46 74-10+14

[Gomes]

Gomes, P. C., member of the Technical Working Group

Portugese Minsitry of Economy

/Gomes, P. C., člen Technické pracovní skupiny,

portugalské Ministerstvo hospodářství/

Av. Conselheiro Fernando de Sousa 11, P-1092 Lisboa, Portugal

[Göller]

R. Göller, member of the Technical Working Group

Austrian Ministry of Economic Affairs, Div. III/6

/Göller, R., člen Technické pracovní skupiny,

rakouské Ministerstvo hospodářských záležitostí, odb. III/6/
Stubering 1, A-1011 Vienna, Austria

[Haug]

N. Haug, member of the Technical Working Group
/Haug, N., člen Technické pracovní skupiny/
Umweltbundesamt (UBA)
Seeckstrasse 6-10, Postfach 330022, D-14191 Berlin, Německo

[Int. Cem. Rev., Jan/96]

W. Rother, Krupp Polysius AG, Germany:
Exhaust gas emissions. Available control technology for gaseous emissions in cement plants
/Emise kouřových plynů. Dostupná regulační technologie pro plynné emise v cementárnách/
International Cement Review, leden 1996, s. 39 - 43.

[Int. Cem. Rev. Oct/97]

British Cement Association:
Prevention and abatement of NO_x emissions
/Britské cementářské sdružení: Prevence a zachycování emisí NO_x./
International Cement Review, říjen 1997, s. 51 - 59.

[Japan Cement Association, 1996]

Japan Cement Association
/Japonské cementářské sdružení/
Hattori Bldg No 1-10-3, Kyobashi, Chuo-Ku, Tokyo 104, Japan
Tel.: +81 3 35 61 10 30, Fax: +81 3 35 67 85 70

[de Jonge]

L. de Jonge, Head of Department of Industry, Directorate for Air and Eenergy
Directorate General for Environmental Protection
/Jonge, L. de, vedoucí odboru průmyslu, Ředitelství pro ovzduší a energii
Generální ředitelství pro ochranu životního prostředí/
P.O.Box 30945, 2500 GX The Hague, The Netherlands

[Junker]

P. Junker, member of the Technical Working Group
/Junker, P., člen Technické pracovní skupiny/
Länsstyrelsen Gotland, S-62185 Visby, Sweden

[Jørgensen]

P. Jørgensen, member of the Technical Working Group
/Jørgensen, P., člen Technické pracovní skupiny/
Nordjyllands Amt, Amtsgaarden
Niels Bohrs Vej 30, DK-9220 Aalborg Øst, Denmark

[Karlsruhe I, 1996]

French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe, commissioned by UBA Germany
Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany - Volume I, Sulphur oxide and
Nitrogen oxide emission control (August 1996)
/Francouzsko-německý ústav pro výzkum životního prostředí, Univerzita v Karlsruhe, pověřená UBA Německo.
Regulace emisí u stacionárních zdrojů ve Spolkové republice Německo, Svazek I: Regulace emisí oxidu
siřičitého a oxidu dusičitého, srpen 1996./

[Karlsruhe II, 1996]

French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe, commissioned by UBA Germany
Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany - Volume II, Heavy metal emission
control (August 1996),
(UBA Research report 104 02 360 (January 1997))
/Francouzsko-německý ústav pro výzkum životního prostředí, Univerzita v Karlsruhe, pověřená UBA Německo.
Regulace emisí u stacionárních zdrojů ve Spolkové republice Německo, Svazek II: Regulace emisí těžkých
kovů, 1996.
(výzkumná zpráva UBA č. 104 02 360, leden 1996)/

Odkazy

[LAI, 1994]

Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des Länderausschusses für Immissionsschutz, Německo
/Pracovní skupina podvýboru vzduchotechnika zemského výboru pro ochranu před imisemi/
LAI-Schriftenreihe Band 9, Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und
Furanen /září 1994/
/LAI-spisová řada svazek 9, Rozpracování požadavků na omezování emisí dioxinů a furanů/

[Lohse]

J. Lohse, member of the Technical Working Group (EEB)
/Lohse, J., člen Pracovní technické skupiny (EEB)/
Ökopol
Nernstweg 32-34, D-22765 Hamburg, Germany

[Marchal]

F. Marchal, member of the Technical Working Group
/Marchal, F., člen Technické pracovní skupiny/
Ministère de l'environnement
Place du Béguinage 16, B-7000 Mons, Belgium
/Ministerstvo životního prostředí, Belgie/

[Materialien, 1997]

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, commissioned by EC DG XI
/Zemský úřad pro životní prostředí Severního Porýní-Vesfálska, pověřený EC DG XI/
LUA-Materialien No. 43, Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxines and Furans in Europe, The
European Dioxin Inventory /Identifikace závažných průmyslových zdrojů dioxinů a furanů v Evropě, Evropský
katalog dioxinů/, (1997)

[Schneider]

M. Schneider, member of the Technical Working Group
/Schneider, M., člen Technické pracovní skupiny/
Forschungsinstitut der Zementindustrie
/Výzkumný ústav cementářského průmyslu/
Tannenstrasse 2, D-40476 Düsseldorf, Germany

[Schneider, 1996]

Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, Německo
M. Schneider, K. Kuhlmann, F. Söllenhömer
PCDD/F - Emissions from German Cement Clinker Kilns
Organohalogen Compounds, Volume 27, (1996)
/Schneider, M. - Kuhlmann, K. - Söllenhömer, F.:
PCDD/F - emise z německých pecí na cementový slínek. Organohalogenové složky, svazek 27, 1996/

[Slavin]

C. Slavin, member of the Technical Working Group
/Slavin, C., člen Technické pracovní komise/
Buxton Lime Industries Ltd., Tunstead Quarry
Wormhill near Buxton, UK-Derbyshire SK17 8TG, United Kingdom

[Symeonidis]

K. Symeonidis, member of the Technical Working Group
Greek Cement Industries Association
/Symeonidis, K., člen Technické pracovní skupiny/
Řecké sdružení cementářského průmyslu/
Halkidos 22, GR-11143 Athens, Greece

[TO, 1997]

J. A. H. Oates, draft of
Lime and Limestone - Chemistry and Technology, Production and Uses
/Oates, J. A. H.: koncept
Vápno a vápenec - chemie a technologie, výroba a použití/
ISBN 3-527-29527-5, Wiley-VCH 1998.

[UK IPC Note, 1996]

Environment Agency, HMSO, The United Kingdom
Cement Manufacture, Lime Manufacture and Associated Processes
IPC Guidance Note S2 3.01 (1996)
/Ekologická agentura, HMSO, Spojené království:
Výroba cementu, výroba vápna a související procesy.
Poradenská zpráva IPC S2 3.01. 1996/

[UK Report, 1996]

Environment Agency, The United Kingdom
Technical and Economic Review of Cement and Lime Processes (1996)
Contract Ref: HMIP/CPR2/41/197
/Ekologická agentura, Spojené království:
Technický a ekonomický přehled výrobních procesů cementu a vápna. 1996.
Kontrakt č.: HMIP/CPR2/41/197./

[Ullmann's, 1986]

VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
Cement and Concrete
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Vol. A 5, 489 - 537 (1986)
/Cement a beton.
Ullmannova encyklopedie průmyslové chemie, 5. vydání, sv. A 5, s. 489 - 537. 1986./

[Ullmann's, 1990]

VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
Lime and limestone
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Vol. A 15, 317 - 345 (1990)
/Vápno a vápenec.
Ullmannova encyklopedie průmyslové chemie, 5. vydání, sv. A 15, s. 317 - 345. 1990./

[World Cement, March 1992]

D. Kupper, L. Brentrup - Krupp Polysius, Germany
SNCR technology for NO_x reduction in the cement industry
World Cement, p. 4 - 8, March 1992
/Kupper, D. - Brentrup, L. (Krupp Polysius, Německo):
Technologie SNCR pro snižování NO_x v cementářském průmyslu.
World Cement, březen 1992, s. 4 - 8./

[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, Volume 49, No. 10, p. 545 - 560, (1996)
/Billhardt, W. aj.: Současný stav odlučování NO_x v cementářském průmyslu.
ZKG International, sv. 49, 1996, č. 10, s. 545 - 560./

[Ökopol report, 1998]

J. Wulf-Schnabel, J. Lohs - Ökopol, Nernstweg 32 - 34, D-22765 Hamburg, Germany:
Economic evaluation of NO_x abatement techniques in the European Cement Industry
Report compiled for DG XI, Contract No B4-3040/98/000232/MAR/E1
/Wulf-Schnabel, J. - Lohs, J. (Ökopol, Nernstweg 32 - 34, D-22765 Hamburg, Německo):
Ekonomické vyhodnocení technik odlučování NO_x v evropském cementářském průmyslu.
Zpráva zpracována pro DG XI, kontrakt č. B4-3040/98/000232/MAR/E1./

SLOVNÍK TERMÍNŮ A ZKRATEK

| | |
|--------------------------------|--|
| atm | normální atmosféra (1 atm = 101 325 N/m ²) |
| Ag | stříbro |
| Al | hliník |
| Al ₂ O ₃ | oxid hlinitý |
| As | arzen |
| bar | (1,013 bar = 1 atm) |
| Ba | baryum |
| Be | beryllium |
| cSt | centistoke |
| °C | stupeň Celsia |
| Ca | vápník |
| CaCO ₃ | uhličitan vápenatý |
| CaO | oxid vápenatý |
| Ca(OH) ₂ | hydroxid vápenatý |
| Cd | kadmium |
| Co | kobalt |
| Cr | chrom |
| Cu | měď |
| CH ₄ | metan |
| CN | kyanid |
| CO | oxid uhelnatý |
| dolomit | typ vápence, v jehož skupině uhličitanů převažuje minerál dolomit, uhličitan vápenato- hořečnatý [CaMg(CO ₃)] |
| EO | elektrostatický odlučovač |
| F | fluor |
| Fe | železo |
| Fe ₂ O ₃ | oxid železitý |
| Hg | rtuť |
| HCl | kyselina chlorovodíková |
| HF | kyselina fluorovodíková |
| H ₂ O | voda |
| H ₂ S | sirovodík |
| kcal | kilokalorie (1 kcal = 4,19 kJ) |
| kg | kilogram |
| křemičitý vápenc | vápenc, který obsahuje oxid křemičitý (SiO ₂) |
| kJ | kilojoule (1 kJ = 0,24 kcal) |
| kWh | kilowatthodina (1 kWh = 3 600 kJ = 3,6 MJ) |
| K | 1) draslík, 2) stupeň Kelvina (0 °C = 273,15 K) |
| m | metr |
| m/min | metr za minutu |
| m ² | metr čtverečný |
| m ³ | metr krychlový |
| μm | mikrometr (1 μm = 10 ⁻⁶ m) |
| mg | miligram (1 mg = 10 ⁻³ g) |
| mm | milimetr (1 mm = 10 ⁻³ m) |
| mmWG | milimetr vodoznaku |
| MgCO ₃ | uhličitan hořečnatý |
| MgO | oxid hořečnatý |
| Mn | mangan |
| Mt | megatuna (1 Mt = 10 ⁶ t) |
| MJ | megajoule (1 MJ = 1 000 kJ = 10 ⁶ joule) |
| např. | například |
| ng | nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ gramů) |
| N ₂ | dusík |
| Na | sodík |
| Ni | nikl |
| Nm ³ | normální krychlový metr (při 101,3 kPa, 273 K) |
| NH ₃ | čpavek |

| | |
|-------------------|--|
| NH ₄ | amonium |
| Ωcm | ohm centimetr, jednotka měrného odporu |
| NO | oxid dusnatý |
| N ₂ O | oxid dusičitý |
| NO _x | oxidy dusíku |
| O ₂ | kyslík |
| Pb | olovo |
| Pd | paladium |
| pucolán | pucolány jsou materiály, které samy o sobě nejsou hydraulické, avšak obsahují křemík (a hliník) v reaktivní formě schopné slučovat se za přítomnosti vody svápem a vytvářet sloučeniny s hydraulickými vlastnostmi. Přírodní pucolány se skládají hlavně z jemné, čokoládově červené vulkanické zeminy. Byl vyvinut umělý pucolán, který kombinuje poléťavý popílek a vodou chlazenou kotelní strusku. |
| pucolánový cement | Pucolánové cementy jsou směsi portlandského cementu a pucolánových materiálů, které mohou být buď přírodní nebo umělé. Přírodní pucolány jsou většinou materiály vulkanického původu, ale obsahují trochu křemeliny. Umělé materiály zahrnují poléťavý popílek, pálené zeminy a břidlice. |
| Pt | platina |
| PCDD | polychlorovaný dibenzodioxin |
| PCDF | polychlorovaný dibenzofuran |
| Rh | rhodium |
| Sb | antimon |
| Se | selen |
| SiO ₂ | oxid křemičitý |
| Sn | cín |
| SCR | (selective catalytic reduction) selektivní katalytická redukce |
| SNCR | (selective non-catalytic reduction) selektivní nekatalytická redukce |
| SO ₂ | oxid siřičitý |
| SO ₃ | oxid sírový |
| SO _x | oxidy síry |
| t | tuna (metrická) |
| tj. | to je, tj. |
| Te | telur |
| Ti | titan |
| Tl | thalium |
| TCDD | tetrachlordibenzodioxin |
| TE | (toxicity equivalents) ekvivalenty toxicity (dioxiny a furany) |
| TEQ | (international toxicity equivalents) mezinárodní ekvivalenty toxicity (dioxiny a furany) |
| TOC | (total organic carbon) celkový obsah organického uhlíku |
| V | vanad |
| VOC | (volatile organic compounds) těkavé organické látky |
| Zn | zinek |
| % v/v | (percentage by volume) procenta objemová |

PŘÍLOHA A: STÁVAJÍCÍ VNITROSTÁTNÍ A MEZINÁRODNÍ PRÁVNÍ PŘEDPISY**Vnitrostátní emisní limity pro výrobu CEMENTU v rámci Evropské unie**

Následující tabulky uvádějí vnitrostátní emisní hladiny. Uplatňování těchto hodnot se stát od státu liší (průměrné časové období, referenční podmínky, techniky měření, kritéria shody apod.).

| Praha mg/m ³ | Údaje na základě | nový/modif. neb stávající provoz | komín pece | chladič slínku | mletí cementu | jiné bodové zdroje |
|----------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|--|--|
| Rakousko | V a) | nový/ modif. stávající | 50 50 | 50 50 | 50 50 | 50 50 |
| Belgie | P | nový/ modif. stávající | 50 50 - 150 | 50 50 - 400 | 50 50 - 150 | 50 - 300 |
| Dánsko | P | stávající | 50 b) | 50 b) | 50 b) | 50 b) |
| Finsko | P | nový/ modif. stávající | 50 50 c) | 50 50 | 30 - 50 30 - 50 | 30 - 50 30 - 50 |
| Francie | V | nový/ modif. stávající | 50 50 d) | 100 100 d) | 50 50 e) | 30 30 |
| Německo | V | nový/ modif. stávající | 50 50 | 50 50 | 50 50 | 50 50 |
| Řecko | V/R | nový/ modif. stávající | 100 150 | 100 150 | 100 150 | |
| Irsko | V | nový/ modif. stávající | 50 50 | 100 100 | 75 75 | 50 50 |
| Itálie | V/P | stávající | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Lucembursko | P | stávající | 30 f) | | | |
| Nizozemí | P | stávající | 15 f) | 10 f) | 10 f) | 10 f) |
| Portugalsko | V | nový/ modif. stávající | 50 100 | 100 100 | 75 75 | 50 50 |
| Španělsko | V | nový/ modif. stávající | 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) |
| Švédsko | P | stávající | 50 i) | 50 | 50 | 20 |
| Spojené království | V j) | nový/ modif. stávající | 40 k) l) | 50 k) l) | 40 k) l) | 50 k) l) |

V = vnitrostátní právní předpisy; R = regionální právní předpisy; P = obvykle povoleno

a) Denní průměry a referenční podmínky: 273 K, 101,3 kPa, suchý plyn a 10 % O₂.

b) Limity se projednávají. Referenční podmínky: 273 K, 101,3 kPa, suchý plyn a 10 % O₂.

c) Stávající provoz musí k 1. lednu 2001 splňovat 50 mg/Nm³. Měsíční průměry a referenční podmínky: 10 % O₂ a suchý plyn.

d) Stávající provoz s emisemi < 150 mg/Nm³ musí k roku 2001 splňovat limit pro nový provoz.

e) Stávající provoz musí k roku 2001 splňovat limit pro nový provoz.

f) Hodnoty denních průměrů.

g) Současné limity.

h) Limity se projednávají.

i) Denní průměrná hodnota. Pro měsíční průměry platí limitní hodnoty 90 mg/Nm³ vč. náběhu a odstavení a úniků CO.

j) Řídicí zpráva IPC S2 3.01.

k) „Srovnávací úlety“.

l) Srovnávací úlety nejsou použitelné zejména pro stávající provozy, ale jsou činitelem při zvažování vhodných hladin.

[Na základě [Cembureau report, 1997] a informací poskytnutých odborníky Technické pracovní skupiny]

| SO ₂ , NO _x , mg/Nm ³ , PCDD/F | Údaje na zákl. | nový/modif. nebo stávající provoz | SO ₂ normální provoz | SO ₂ suroviny bohaté na síru | NO _x | PCDD/F ng TEQ/ Nm ³ |
|---|----------------------|---|--|--|--|--------------------------------------|
| Rakousko | V a) | nový/ modif. stávající | 200 200 | 400 400 | 500 1 000 | |
| Belgie | P | nový/ modif. stávající | 1 000 1 000 | | 1 800 1 800 | |
| Dánsko | P a) | stávající | 5/250/450 b) | žádný limit | 1 200/2 500/850 c) | žádný limit |
| Finsko | P d) | stávající | 150 - 400 | | 1 200 - 1 800 | |
| Francie | V | nový/ modif. stávající | 500 500 e) | 1 200/1 800 f) 1 200/1 800 e,f) | 1 200/2 500/1 800 g) 1 200/2 500/1 800 g) | |
| Německo | V | nový/ modif. stávající | 400 400 | 400 400 | 500 800 | |
| Řecko | | | | | | |
| Irsko | V | nový/ modif. stávající | 400 400 | 700 700 | 1 300 1 300 | Data Chybí |
| Itálie | V/P | nový/ modif. stávající | 600 | | 1 800 | data chybí |
| Lucembursko | P | stávající | 100 i) | | 800 j) | 0,1 k) |
| Nizozemí | P | stávající | l) | | 1 300 j) | 0,1 |
| Portugalsko | V | nový/ modif. stávající | 400 | | 1 300 | 0,1 0,1 |
| Španělsko | V | nový/ modif. stávající | 2 400/6 000 m) 600 n) 2 400/6 000 m) 600 n) | 2 400/6 000 m) 1 800 n) 2 400/6 000 m) 1 800 n) | 1 300 - 1 800 n) | |
| Švédsko | P | stávající | - | < 200 | < 200 | 0,1 |
| Spojené království | V o) | nový/ modif. stávající | 200 p) q) | 600 - 2 500 r) | 900 p) 500 - 1 200 q), s) | |

V = vnitrostátní právní předpisy; R = regionální právní předpisy; P = obvykle povoleno

- a) Denní průměry a referenční podmínky: 273 K, 101,3 kPa, suchý plyn a 10 % O₂.
b) 5 pro polosuchý proces, 250 pro mokřý proces a 450 pro mokřý proces s mokřou pračkou a rekuperací tepla. Limity se projednávají.
c) 1 200 pro polosuchý proces, 2 500 pro mokřý proces a 850 pro mokřý proces s mokřou pračkou a rekuperací tepla. Limity se projednávají.
d) Měsíční průměry, referenční podmínky: 10 % O₂ a suchý plyn.
e) Stávající provoz musí k roku 2001 splňovat limit pro nový provoz.
f) 1 200 mg/Nm³ je-li ≥ 200 kg/h; 1 800 mg/Nm³ < 200 kg/h.
g) 1 200 pro polosuchý proces s rekuperací tepla, 1 500 pro polosuchý a polomokřý proces a 1 800 pro mokřý a suchý proces bez rekuperace tepla.
h) Obecné pravidlo pro jakékoli průmyslové emise.
i) Půlhodinový průměr.
j) Hodnota denního průměru.
k) Šestihodinový průměr.
l) Denní průměr 90 kg/h, maximálně 375 t/rok.
m) Současné limity
n) Limity se projednávají.
o) Řídicí zpráva IPC S2 3.01.
p) „Srovnávací úlety“.
q) Srovnávací úlety nejsou vhodné zejména pro stávající provoz, ale jsou činitelem při zvažování vhodných hladin.
r) Limitní hodnoty odrážejí skutečné hladiny úletů. Denní průměry a referenční podmínky: suchý plyn a skutečný obsah O₂.
s) Skutečné úlety, denní průměry, ne všechny provoz, mají v současnosti stanovené limity.

[Na základě [Cembureau report, 1997] a informací poskytnutých odborníky Technické pracovní skupiny]

Příloha A

Následující tabulka uvádí vnitrostátní emisní hladiny pro kovy a ostatní emise z komína pece. Stejně jako u předchozích tabulek, uplatňování hodnot se stát od státu liší (průměrné časové období, referenční podmínky, techniky měření, kritéria shody apod.).

| Kovy, ostatní mg/Nm ³ | Interval měření | Σ (Cd, Tl, Hg) | Σ (Se, Te, As, Co, Ni) | Σ (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn) | TOC | HCL | HF | NH ₃ | CO |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|------|-----------------|-------|
| Rakousko | 3 roky a) | 0,1/0,2 b) | 1,0 c) | | | | | | |
| Belgie | 6 měsíců | 0,2 | 1 d) | 5 | 75 e) | 30 | 5 | | |
| Dánsko | | | | | | | | | |
| Finsko | | | | | | | | | |
| Francie | 1 rok | 0,2 | 1,0 | 5,0 f) | | | | | |
| Německo | 3 roky | 0,2 | 1,0 | 5,0 g) | h) | 30 i) | 5 i) | | |
| Řecko | | | | | | | | | |
| Irsko | | | | | | | | | |
| Itálie | různé | 0,2 | 1,0 j) 1,0 k) | 5,0 l) 5,0 m) | n) | 30 | 5 | 250 | |
| Lucembursko | 1 rok | 0,2 | 1 | 5 p) | 30 | 30 | 5 | | |
| Nizozemí | 1 rok 0,15 | 1,0 q) | 1,0 q) | 40 | 10 | 1 | | | |
| Portugalsko | 6 měsíců | 0,2 | 1,0 | 5,0 | 50 | 250 | 50 | | 1 000 |
| Španělsko | různé | 0,2 r) | 1,0 r) | 5,0 r) | | | | | |
| Švédsko | 1 rok | s) | s) | s) | | | | | |
| Spojené království | | | | | | | | | |

- a) Půlhodinové průměry a referenční podmínky: 273 K, 101,3 kPa, suchý plyn a 10 % O₂.
- b) Skupina zahrnuje Cd, Tl, Be. Limit 0,1 platí individuálně, 0,2 platí pro součet.
- c) As, Co, Ni, Pb.
- d) As, Co, Ni.
- e) CH₄, předpoklad.
- f) Je rovněž zahrnut Zn.
- g) Kyanidy (rozpustné) uvedené jako CN, fluoridy (rozpustné) uvedené jako F, Pt, Pd a Rh jsou rovněž zahrnuty.
- h) Pro organické sloučeniny rozdělené do tří tříd nebezpečnosti se vyžaduje dodržování následujících limitů: (od TA-Luft) TŘÍDA I: 20, TŘÍDA II: 100, TŘÍDA III: 150.
- i) Emisní limit platí pro součet těchto a jiných sloučenin.
- j) Pouze Se, Te.
- k) As, Cr (VI), Co, Ni.
- l) Sb, Cr (III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V.
- m) Σ (Cd, Tl, Hg, Se, Te, Sb, Cr (III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V)
- n) Pro určité organické sloučeniny (cca 200) rozdělené do pěti tříd nebezpečnosti se vyžaduje dodržování následujících limitů: TŘÍDA I: 5, TŘÍDA II: 20, TŘÍDA III: 150, TŘÍDA IV: 300, TŘÍDA V: 600.
- o) Půlhodinový průměr.
- p) Σ (Cd, Hg, Tl, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cu, Pb, Cr, V, **Fluorures**).
- q) Σ (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Se, Te)
- r) Limity se projednávají.
- s) V povolení nejsou stanoveny žádné limity. Skutečné hladiny se hlásí na počátku a přihlíží se k nim při vydávání povolení. Vybrané prvky se hlásí každoročně.

[Na základě [Cembureau report, 1997] a informací poskytnutých odborníky Technické pracovní skupiny]

Vnitrostátní emisní limity úletů do vzduchu z VÁPENICKÝCH pecí v Evropské unii

Následující tabulka uvádí vnitrostátní emisní hladiny pro kovy a ostatní emise z komína pece. Uplatňování hodnot se stát od státu liší (průměrné časové období, referenční podmínky, techniky měření, kritéria shody apod.).

| Prach, SO ₂ , NO _x , HCl mg/Nm ³ | Údaje na zákl. | Hmotnostní průtok kg/h | Prach | SO ₂ | NO _x | HCl |
|--|-------------------|------------------------------|------------|-----------------|-----------------|-----|
| Rakousko | P | | 50 | | | |
| Belgie | | > 0,5 < 0,5 | 50 150 | | | |
| Dánsko | P | | 20 – 40 | 500 | 500 | 100 |
| Finsko | P | | 50 – 150 | 250 | 150 - 200 | |
| Francie | V | > 1 < 1 > 25 | 40 100 | 300 | 500 | 50 |
| Německo | V, R | > 0,5 > 5 | 50 | 500 | 500 a) | 30 |
| Řecko | V | | 100/150 b) | | | |
| Irsko | V | | 50 | 750 | 1 800 | |
| Itálie | V | > 5 | 50 | 500 | 1 800 | |
| Lucembursko | | | | | | |
| Nizozemí | | | | | | |
| Portugalsko | V | | 150 | 2 700 | 1 500 | |
| Španělsko | V | | 250 | | | |
| Švédsko | P | | 25 - 50 c) | | | |
| Spojené království | V d) | | 40/50 e) | 200 e) | 900 e) | |

V = vnitrostátní právní předpisy; R = regionální právní předpisy; P = obvykle povoleno

a) Pro rotační pece se emisní limity zvažují případ od případu.

b) 100 pro nové/modifikované provozy, 150 pro stávající provozy.

c) Pro staré vápenické pece do 250 mg/m³.

d) Řídicí zpráva IPC S2 3.01.

e) „Srovnávací úlety“. Srovnávací úlety nejsou emisními limity, ale jsou podkladem úvah o mírně specifických emisních limitech.

[Na základě informací poskytnutých odborníky Technické pracovní skupiny]

Právní předpisy ES použitelné na výrobu cementu a vápna

- Nařízení Rady č. 94/67/ES o spalování nebezpečných odpadů;
- návrh Směrnice o spalování odpadů přijatý Komisí 7. října 1998 (Úř. věst. č. C372, 2. 12. 1998, s. 11 - 26).

PŘÍLOHA B: ODLUČOVÁNÍ NO_x A SO₂ V CEMENTÁŘSKÉM PRŮMYSLU

Následující tabulky uvádějí (v současnosti známý) počet plnohodnotných průmyslových provozů s technikami odlučování NO_x a SO₂ ve státech EU a EFTA.

| NO _x | Chlazení plamene | Mineralizovaný slínek | Postupné spalování | SNCR | SCR |
|-----------------|------------------|-----------------------|--------------------|-----------|-----------------|
| Rakousko | 3 | 1 | 1 | | |
| Dánsko | | 1 | | | |
| Francie | 10 | 1 | | | |
| Německo | | 4 | 7 | 15 | 1 ¹⁾ |
| Itálie | | | 3 | | |
| Švédsko | | | 1 | 2 | |
| Švýcarsko | | | | 1 | |
| Celkem | 13 | 7 | 12 | 18 | 1 |

¹⁾ Bude v provozu koncem roku 1999.

[Na základě přehledu z Cembureau, provedeného v dubnu 1999, a informací poskytnutých odborníky z Technické pracovní skupiny]

| SO ₂ | Přidávání absorbentu | Mokrá vypírka | Suchá vypírka | Aktivované uhlí |
|-----------------|----------------------|---------------|---------------|-----------------|
| Rakousko | | 1 | | |
| Belgie | 2 | | | |
| Dánsko | | 2 | | |
| Německo | 11 | | | |
| Itálie | 1 | | | |
| Švédsko | | 1 | | |
| Švýcarsko | | | 1 | 1 |
| Spojené král. | | 1 | | |
| Celkem | 14 | 5 | 1 | 1 |

[Na základě přehledu z Cembureau, provedeného v dubnu 1999, a informací poskytnutých odborníky z Technické pracovní skupiny]