



KOMISJA EUROPEJSKA

**Zintegrowany System Kontroli i Zapobiegania Zanieczyszczeniom
(IPPC)**

**Informacja dotycząca najlepszych dostępnych metod w przemyśle
cementowym i wapienniczym**

XXX 2001

CHARAKTERYSTYKA ZBIORCZA

Niniejsza Informacja, dotycząca najlepszych dostępnych metod w przemyśle cementowym i wapienniczym, odzwierciedla proces wymiany informacji w tej dziedzinie zgodnie z artykułem 16(2) Dyrektywy Rady 96/61/EC. Dokument ten należy postrzegać w świetle przedmowy, opisującej jego cele i sposób wykorzystania.

Niniejszy dokument BREF (best available techniques reference) składa się z dwóch części, jednej dotyczącej przemysłu cementowego i drugiej, poświęconej przemysłowi wapienniczemu; każda z części składa się z 7 rozdziałów zgodnie z planem ogólnym.

Przemysł cementowy

Cement to podstawowy materiał w budownictwie oraz w inżynierii lądowej i wodnej. Produkcja przemysłu cementowego jest bezpośrednio związana z ogólnym stanem budownictwa, a co za tym idzie, pozostaje w ścisłym związku z ogólną sytuacją gospodarczą. Produkcja cementu w Unii Europejskiej w roku 1995 utrzymywała się na poziomie 172 milionów ton, co stanowiło 12% produkcji światowej.

Po wydobyciu, zmieleniu i homogenizacji surowców, pierwszą operacją w procesie produkcji cementu jest prażenie wapieni zawierających węglan wapnia. Potem następuje wypalanie w wysokich temperaturach otrzymanego tlenku wapnia z krzemionką, tlenkiem glinu i tlenkiem żelaza, w celu otrzymania klinkieru. Następnie, klinkier miele się lub przemiela z gipsem i innymi składnikami, w celu wytworzenia cementu.

Źródło węglanu wapnia stanowią występujące w przyrodzie złoża wapniste, np. wapienie, margle lub kreda. Krzemionka, tlenek żelaza i tlenek glinu znajdują się w różnych rudach i minerałach, np. w piasku, łupkach osadowych, glinie i rudzie żelaza. Częściowymi substytutami surowców naturalnych mogą być także popioły z elektrowni, żużel wielkopiecowy i inne pozostałości procesów przemysłowych.

Do wyprodukowania 1 tony klinkieru w UE zużywa się przeciętnie 1,57 tony surowców. Na różnicę tych wielkości składa się w większości ditlenek węgla emitowany do atmosfery podczas reakcji kalcynacji ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

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

W roku 1995 w krajach Unii Europejskiej istniały 252 instalacje produkujące klinkier cementowy i cement gotowy, wyposażone łącznie w 437 pieców, jednak nie wszystkie one działały. Ponadto, istniało 68 innych instalacji do mielenia (młynów) bez pieców. W ostatnich latach, wydajność typowego pieca doszła do poziomu ok. 3000 ton klinkieru dziennie.

Klinkier wypala się w piecu obrotowym, który może stanowić część instalacji do wypalania metodą mokrą lub suchą w długim piecu, instalacji do wypalania metodą półmokrą lub półsuchą w piecu z podgrzewaczem paleniskowym (Lepol), instalacji do wypalania w suchej zawieszynie z podgrzewaczem lub z podgrzewaczem / układem wstępnego prażenia. Uważa się, że najlepszą dostępną metodą⁰ produkcji klinkieru cementowego jest wyprażanie w piecu metodą suchą z wielostopniowym podgrzewaniem i wstępnym wyprażaniem zawiesziny. Bilans cieplny BAT dla tej metody wynosi 3000 MJ na tonę klinkieru.

⁰ Kwalifikacje dotyczące stosowalności i wykonalności patrz rozdział 1.5.

Obecnie, ok. 78% europejskiej produkcji cementu pochodzi z pieców działających w oparciu o metodę suchą, 16% cementu wytwarza się w piecach pracujących w oparciu o metodę półsuchą i półmokrą, a reszta produkowanego w Europie cementu, ok. 6%, pochodzi z pieców działających w oparciu o metodę mokrą. Generalnie przewiduje się, że działające w Europie piece, w których produkuje się cement metodą mokrą, zostaną w ramach modernizacji przekształcone w instalacje pracujące w oparciu o metodę suchą, podobnie jak piece wykorzystujące metodę półsuchą i półmokrą.

Wypalanie klinkieru jest najważniejszą częścią procesu z punktu widzenia podstawowych kwestii ochrony środowiska związanych z produkcją cementu; tj. zużycia energii i emisji do atmosfery. Głównymi substancjami emitowanymi do środowiska są tlenki azotu (NO_x), ditlenek siarki (SO_2) i pyły. O ile ograniczanie emisji pyłów to zagadnienie szeroko podejmowane od ponad 50 lat, a ograniczenie emisji SO_2 jest sprawą o charakterze specyficznym dla danego zakładu, to ograniczenie emisji NO_x stanowi w przemyśle cementowym zagadnienie stosunkowo nowe.

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

Najlepszą dostępną metodą (BAT – best available technique)⁽¹⁾ ograniczania emisji NO_x jest połączenie podstawowych działań o charakterze ogólnym z podstawowymi działaniami mającymi na celu kontrolowanie emisji NO_x , stopniowanym spalaniem i selektywną redukcją niekatalityczną (SNCR). Poziom emisji BAT⁽⁰⁾, uzyskiwany przy zastosowaniu tych metod, wynosi 200-500 mg NO_x/m^3 (w przeliczeniu na NO_2). Ten poziom emisji można postrzegać w kontekście podawanego obecnie zakresu emisji <200-3000 mg NO_x/m^3 i faktu, iż po zastosowaniu działań podstawowych w większości pieców w krajach Unii Europejskiej można uzyskać emisje na poziomie poniżej 1200 mg/ m^3 .

O ile powyższa metoda BAT zyskała poparcie w dziedzinie kontroli emisji NO_x , to jednak w TWG istniał przeciwny pogląd⁽⁰⁾, głoszący, że poziom emisji metody BAT, związany ze stosowaniem tych technologii, wynosi 500-800 mg NO_x/m^3 (w przeliczeniu na NO_2). Wyrażano także opinię⁽³⁾, iż najlepszą dostępną metodą jest selektywna redukcja katalityczna (SCR), przy której poziom emisji wynosi 100-200 mg NO_x/m^3 (w przeliczeniu na NO_2).

Najlepszą dostępną metodą⁽¹⁾ ograniczania emisji SO_2 jest połączenie podstawowych działań o charakterze ogólnym z dodawaniem adsorbentu w przypadku początkowego poziomu emisji nie przekraczającego ok. 1200 mg SO_2/m^3 i z mokrą lub suchą płuczką w przypadku początkowego poziomu emisji powyżej 1200 mg SO_2/m^3 . Poziom emisji BAT⁽²⁾, uzyskiwany przy zastosowaniu tych metod, wynosi 200-400 mg SO_2/m^3 . Decydujący wpływ na ilość emitowanego przez cementownie SO_2 ma zawartość lotnej siarki w surowcach używanych do produkcji. Piece, w których używa się surowców o niewielkiej lub zerowej zawartości lotnej siarki, odznaczają się poziomami emisji znacznie niższymi niż w przypadku niestosowania technik ograniczających emisję tych zanieczyszczeń. Podawane obecnie poziomy emisji mieszczą się w zakresie <10-3500 mg SO_2/m^3 .

Najlepszą dostępną metodą ograniczania emisji pyłów jest połączenie podstawowych działań o charakterze ogólnym z efektywnym usuwaniem materii pylistej, pochodzącej ze źródeł punktowych, poprzez zastosowanie elektrofiltrów lub odpylaczy tkaninowych. Poziom emisji BAT⁽²⁾, uzyskiwany przy zastosowaniu tych metod, wynosi 20-30 mg dust/ m^3 . Podawany obecnie zakres emisji wynosi 5-200 mg dust/ m^3 dla źródeł punktowych. Do najlepszych

⁰ Poziomy emisji podaje się jako dzienne wartości średnie w warunkach standardowych: 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu i suchego gazu.

⁰ Szczegóły i uzasadnienie rozbieżnych poglądów przedstawiono w rozdziale 1.5.

dostępnych metod zalicza się także ograniczanie do minimum i zapobieganie emisjom pyłów ze źródeł przejściowych, zgodnie z opisem w punkcie 1.4.7.3.

Najlepszą dostępną metodą ograniczania ilości odpadów jest poddawanie zebranej materii pylistej recyklingowi wszędzie tam, gdzie można to działanie przeprowadzić. Jeśli zebranych pyłów nie można poddać recyklingowi, za metodę BAT uznaje się wykorzystanie tych pyłów w innych procesach o charakterze komercyjnym.

Zaleca się aktualizację niniejszej informacji na temat najlepszych dostępnych metod ok. roku 2005, szczególnie w odniesieniu do ograniczania emisji NO_x (rozwój technologii SCR i duża efektywność technologii SNCR). Do nieujętych w pełni w niniejszym dokumencie zagadnień, które można byłoby rozważyć / omówić w przeglądzie, należą:

- szersza informacja na temat dodatków chemicznych działających jako rozcieńczalniki zaczynu,
- informacje liczbowe na temat dopuszczalnej częstości i czasu trwania wędrówek CO oraz
- związane z najlepszą dostępną metodą (BAT) wartości emisji lotnych związków organicznych (VOC), metali, HCl, HF, CO i polichlorowanych dibenzodioskyn / dibenzofuranów (PCDD/F).

Przemysł wapienniczy

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

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

Pojęcie wapno obejmuje wapno palone i wapno gaszone i używa się go synonimicznie z pojęciem produkty wapienne. Wapno niegaszone lub wapno palone jest tlenkiem wapnia (CaO). Wapno gaszone składa się głównie z wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i obejmuje wapno hydratyzowane (wodorotlenek wapnia w postaci suchego proszku), mleko wapienne i ciasto wapienne (zawiesiny cząstek wodorotlenku wapnia w wodzie).

W procesie produkcji wapna zużywa się zazwyczaj od 1,4 do 2,2 tony wapienia na tonę przeznaczonego do sprzedaży wapna palonego. Zużycie zależy od rodzaju produktu, czystości wapienia, stopnia kalcynacji i ilości odpadów. Na różnicę tych wielkości składa się w większości masa ditlenku węgla emitowanego do atmosfery.

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

W roku 1995 w Unii Europejskiej istniało 240 instalacji do produkcji wapna (z wyłączeniem tych, gdzie wapno było koniecznym produktem ubocznym), obejmujących łącznie ok. 450 pieców. Większość z nich stanowią piece szybowe i regeneracyjne piece szybowe z przepływem równoległym. Typowy piec umożliwia wytwarzanie od 50 do 500 ton wapna dziennie.

Podstawowe zagadnienia z zakresu ochrony środowiska, związane z produkcją wapna, to zanieczyszczenia powietrza i zużycie energii. Proces wypalania wapna jest głównym źródłem

emisji i zasadniczym odbiorcą energii. Wtórny proces gaszenia i mielenia wapna może mieć także istotne znaczenie. Głównymi substancjami emitowanymi do środowiska są: pyły, tlenki azotu (NO_x), ditlenek siarki (SO_2) i tlenek węgla (CO).

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

Najlepszą dostępną metodą ograniczania emisji pyłów jest połączenie podstawowych działań o charakterze ogólnym z efektywnym usuwaniem materii pylistej, pochodzącej ze źródeł punktowych, poprzez zastosowanie odpylaczy tkaninowych, elektrofiltrów lub płuczek mokrych. Poziomy emisji BAT^0 , uzyskiwany przy zastosowaniu tych metod, wynosi 50 mg pyłu/m^3 . Do najlepszych dostępnych sposobów zalicza się także ograniczanie do minimum i zapobieganie emisjom pyłów ze źródeł przejściowych, zgodnie z opisem w punkcie 1.4.7.3.

Najlepszą dostępną metodą zmniejszania ilości odpadów jest wykorzystywanie pyłów, produkcja wapna palonego i hydratyzowanego poza zakresem specyfikacji w ramach wybranych produktów handlowych.

Wielkość emisji NO_x zależy głównie od jakości produkowanego wapna i konstrukcji pieca. Palniki, odznaczające się niskim poziomem wytwarzania NO_x , zainstalowano w niewielu piecach obrotowych. Innych technologii ograniczania emisji NO_x w przemyśle wapienniczym nie zastosowano.

Wielkość emisji SO_2 , głównie z pieców obrotowych, zależy od zawartości siarki w paliwie, konstrukcji pieca i wymaganej zawartości siarki w wyprodukowanym wapnie. Z tego względu, wybór paliw o niskiej zawartości siarki może ograniczyć emisję SO_2 , podobnie jak produkcja wapna o wyższej zawartości siarki. Istnieją metody, w których stosuje się dodawanie absorbentów, ale obecnie nie są one stosowane w przemyśle wapienniczym.

Przed dokonaniem aktualizacji niniejszej informacji, użyteczne mogłoby być przeprowadzenie przeglądu stosowanych obecnie metod ograniczania zanieczyszczeń, emisji i zużycia, a także monitoring w przemyśle wapienniczym.

⁰ Poziomy emisji podaje się jako dzienne wartości średnie w warunkach standardowych: 273 K, 101,3 kPa, 10% tlenu i suchego gazu, z wyjątkiem instalacji do hydratyzowania, dla których warunki są takie jak dla emisji.