

Контракт №: 2010/232-231

# Управление качеством воздуха в странах восточного региона ЕИСП

**“Разработка уровней  
выбросов,  
соответствующих НДТ, и  
предельно-допустимых  
выбросов в выбранных  
секторах и установках”**

*Приложение V. Справочный  
документ по наилучшим доступным  
технологиям для производства  
цемента*

*Дата: 11 сентября 2013г.*



This project is funded  
by the European Union



And implemented  
by a consortium led by MWH

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

## **Краткие сведения**

---

НАЗВАНИЕ ПРОЕКТА: Управление качеством воздуха в странах восточного региона ЕИСП.

Национальный пилотный проект: “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и производствах”

*“Справочный документ по наилучшим доступным технологиям для производства цемента”*

КОНТРАКТ : 2010/232-231

СТРАНА: Армения

---

### **ИСПОЛНИТЕЛЬ**

НАЗВАНИЕ: ООО “Консекоард”

АДРЕС: Армения, Ереван, ул. Грибоедова 1а/12

ТЕЛЕФОН: + 374 91 586635

КОНТАКНОЕ ЛИЦО: Тевосян Врам

---

ДАТА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТА: 11 сентября 2013г.

АВТОР ОТЧЕТА: Тевосян Врам

ВЕДУЩИЙ ЭКСПЕРТ: Айга Кала

## **КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ**

Справочный документ по наилучшим доступным технологиям (НДТ) «Производство цемента» для предприятий Армении составлен на базе «Справочного документа по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента, извести и оксида магния» Европейской комиссии (Объединенный научный центр: Институт по исследованию перспективных технологий, Отдел конкурентоспособности и устойчивого развития Европейского бюро по комплексному предотвращению и контролю загрязнений окружающей среды, 2009).

Справочный документ разработан в составе пилотного проекта “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”, осуществляемого в рамках проекта ЕС “Управление качеством воздуха в странах восточного региона ЕИСП” (Air Quality Governance in the ENPI East Countries - AIR-Q-GOV)

Документ является сокращенным и адаптированным вариантом по существующим в Армении производствам цемента. Документ содержит информацию по основным технологическим узлам, содержит обобщение принципиальных выводов по НДТ и соответствующим уровням потребления и выбросов.

## **ОБЪЕКТЫ НАСТОЯЩЕГО ДОКУМЕНТА**

Настоящий документ охватывает область промышленной деятельности, приведенной в разделе 3.1 Приложения 1 Директивы 2010/75/ЕС(IED), а именно: «а) производство цементного клинкера во вращающихся обжиговых печах с производственной мощностью, превышающей 500 тонн в день, или в других печах с производственной мощностью, превышающей 50 тонн в день».

Настоящий документ содержит главы по производству цемента. В дополнение к основным технологическим процессам настоящий документ охватывает сопутствующие виды деятельности: от приготовления сырьевых материалов до отгрузки конечных продуктов. Некоторые процессы производства, например такие, как добыча на карьере, шахтные печи для производства клинкера не рассматриваются, так как они напрямую не связаны с основными производственными процессами.

Документ не содержит всех подробностей полного справочного документа. Следовательно, он не может рассматриваться как его полноценная замена при принятии решений по применению НДТ.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
1. ВВЕДЕНИЕ.....	7
1.1. Технологии, рассматриваемые при определении НДТ.....	7
1.2. Наилучшие доступные технологии .....	7
1.3. Основные вопросы, связанные с воздействием на окружающую среду.....	7
1.4. Применяемые процессы и технологии .....	7
2. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА .....	8
2.1. Общая информация о производстве цемента .....	8
2.2. Процессы и методы, применяемые при производстве цемента.....	8
2.3. Сырьевые материалы – хранение и подготовка .....	9
2.4. Обжиг клинкера.....	10
2.4.1 Форсунки печи.....	10
2.4.2 Длинные вращающиеся печи .....	10
2.4.3 Вращающиеся печи с подогревателями .....	11
2.4.4 Суспензионный теплообменник .....	11
2.4.5 Четырехступенчатый циклонный теплообменник.....	11
2.4.6 Вращающаяся печь с циклонным теплообменником и декарбонизатором .....	11
2.4.7 Система байпаса печных газов .....	12
2.4.8 Печные отходящие газы.....	12
2.5. Клинкерные холодильники .....	12
2.5.1 Вращающиеся холодильники .....	13
2.5.2 Колосниковые холодильники.....	13
2.5.3 Вертикальные холодильники .....	13
2.6. Помол и складирование цемента .....	13
2.6.1 Складирование клинкера .....	13
2.6.2 Помол цемента.....	14
2.6.3 Складирование цемента .....	16
3. СОВРЕМЕННЫЕ УРОВНИ ПОРТЕБЛЕНИЯ СЫРЬЯ И РЕСУРСОВ .....	17
3.1. Потребление сырьевых материалов .....	17
3.2. Использование энергии .....	17
3.2.1 Потребление тепловой энергии .....	17
3.2.2 Потребление электрической энергии.....	17
4. ВЫБРОСЫ В ВОЗДУХ .....	18

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

4.1.	Обозначения объемов и концентрации дымовых газов.....	18
4.2.	Выбросы.....	18
4.2.1.	<i>Пыль</i> .....	18
4.2.2.	<i>Оксиды азота</i> .....	19
4.2.3.	<i>Выбросы диоксида серы</i> .....	20
4.2.4.	<i>Выбросы оксидов углерода</i> .....	20
4.2.5.	<i>Общие органические соединения</i> .....	21
4.2.6.	<i>Полихлорированные пара-дибензодиоксины (ПХДД) и dibензофураны (ПХДФ)</i> .....	22
4.2.7.	<i>Металлы и их соединения</i> .....	23
4.3.	Контроль параметров и выбросов.....	26
5.	ТЕХНОЛОГИИ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ НДТ.....	27
5.1.	Наилучшие доступные технологии для цементной промышленности.....	27
5.2.	Системы экологического менеджмента (СЭМ).....	29
5.3.	Основные первичные технические решения.....	30
5.4.	Потребление энергии и выбор процесса.....	31
5.4.1.	<i>Выбор процесса</i> .....	31
5.4.2.	<i>Потребление энергии</i> .....	31
5.5.	Выбросы пыли.....	32
5.5.1.	<i>Неорганизованные выбросы пыли</i> .....	32
5.5.2.	<i>Организованные выбросы пыли</i> .....	32
5.5.3.	<i>Выбросы пыли из печи для обжига клинкера</i> .....	32
5.5.4.	<i>Выбросы пыли при охлаждении и помоле</i> .....	32
5.6.	Газообразные соединения.....	33
5.6.1.	<i>Выбросы NOx</i> .....	33
5.6.2.	<i>Выбросы SOx</i> .....	34
5.6.3.	<i>Выбросы CO и проскоки CO</i> .....	34
5.6.4.	<i>Суммарные выбросы органических соединений</i> .....	34
5.6.5.	<i>Выбросы хлорида водорода (HCl) и фторида водорода (HF)</i> .....	34
5.6.7.	<i>Выбросы полихлорированных dibензодиоксинов и dibензофуранов (ПХДД, ПХДФ)</i> .....	35
5.6.8.	<i>Выбросы металлов</i> .....	35
6.	ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА.....	36
6.1.	Технология получения цемента в кипящем слое.....	36
6.2.	Совмещение стадийного сжигания топлива и технологии селективного некаталитического восстановления оксидов азота.....	36
6.3.	Обработка отходящих печных газов порошкообразным бикарбонатом натрия.....	37

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

НДТ – наилучшие доступные технологии

ЕС – Европейский Союз

КПКЗ - комплексное предотвращение и контроль загрязнения

ПВ – промышленные выбросы

ПНДД - полихлорированные дибензодиоксины

ПНДФ - полихлорированные дибензофураны

ДБФ - дибензофураны

СЭМ – система экологического менеджмента

КП – конверторная печь

РФ – рукавный фильтр

ЭФ - электрофильтр

## **1. ВВЕДЕНИЕ**

### **1.1. Технологии, рассматриваемые при определении НДТ**

Важнейшими критериями выполнения Директивы 2010/75/ЕС (IED) в производстве цемента является снижение выбросов в воздух, эффективность применения энергии и сырьевых материалов, минимизация, сбор и повторное использование производственных потерь/отходов, а также эффективные системы охраны окружающей среды и использования энергии. Вышеприведенные критерии относятся к различным технологиям, интегрированным в технологический процесс, и законченным технологическим процессам, используемым в цементной промышленности. Технологии, включенные в настоящий документ, позволяют потенциально достигнуть или содействовать высокому уровню защиты окружающей среды.

### **1.2. Наилучшие доступные технологии**

Разделы НДТ устанавливают те технологии, которые являются наилучшими доступными технологиями для промышленности по производству цемента в общем смысле, принимая во внимание определение наилучших доступных технологий Директивы 2010/75/EU. Разделы НДТ также предлагают уровни потребления и выбросов, связанные с использованием НДТ. НДТ не предлагают ограничительные показатели по выбросам. Для установок, охватываемых Директивой, определять лимиты и величины выбросов при разрешении производственной деятельности на основе НДТ является прерогативой органов власти.

Методы и технологии, перечисленные в настоящем документе, не исчерпывают весь список существующих технологий и направлений развития. Другие методы также могут быть использованы, если они обеспечивают по меньшей мере эквивалентный уровень защиты окружающей среды.

### **1.3. Основные вопросы, связанные с воздействием на окружающую среду**

Цемент является основным материалом, используемым для строительства и возведения зданий и сооружений.

Процесс обжига портландцементного клинкера является наиболее важной частью процесса производства цемента, связанной с вопросами окружающей среды, а именно с использованием энергии и выбросами в атмосферу. В зависимости от используемых процессов производства, цементный завод осуществляет выбросы в воздух. Ключевыми загрязнителями, попадающими в атмосферу, являются пыль, оксиды азота и оксиды серы. Также выделяются оксиды углерода, полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны, общий углерод, содержащийся в органических соединениях, металлы, хлористый и фтористый водород. Типы и количество загрязнителей воздуха зависят от различных факторов, например от вида используемых сырьевых материалов и топлива, типа применяемого процесса.

Среднее потребление сырьевых материалов для получения 1 тонны клинкера на предприятиях стран ЕС составляет 1,52 тонны. Наибольший унос в процессе производства происходит в результате улетучивания диоксида углерода в воздух вследствие реакции декарбонизации ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ).

### **1.4. Применяемые процессы и технологии**

После добычи, измельчения и гомогенизации сырьевых материалов первым этапом производства цемента является кальцинация карбоната кальция путем обжига, в результате чего оксид кальция совместно с оксидами кремния, алюминия и железа при

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

высокой температуре образует портландцементный клинкер. Клинкер затем измельчается совместно с гипсом и другими составляющими с получением цемента. Природные кальцийсодержащие месторождения известняка, мергеля или мела являются источником карбоната кальция. Кремнезем, оксиды железа и алюминия находятся в различных рудах и минералах. В качестве частичной замены природных сырьевых материалов также применяются различные промышленные отходы.

Цементная промышленность является энергоемкой отраслью промышленности, в которой доля расходов на электроэнергию составляет 30 – 40 % от стоимости производства конечного продукта. Тепловая энергия для осуществления процесса обжига обеспечивается путем использования природного топлива или различных топливосодержащих отходов.

## **2. ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА**

### **2.1. Общая информация о производстве цемента**

Цемент – это тонкодисперсный неметаллический неорганический порошок, который при перемешивании с водой образует пасту, которая схватывается и твердеет. Это гидравлическое твердение происходит благодаря образованию гидратов силикатов кальция как результат реакции между водой и составляющими цемента. В случае алюминатных цементов гидравлическое твердение приводит к формированию гидратов алюминатов кальция.

Цемент – базовый материал для строительства и возведения гражданских инженерных сооружений. В Европе использование цемента и бетона (смесь цемента, заполнителя, песка и воды) для строительных работ прослеживается с античных времен. Портландцемент, широко применяемый в бетонных конструкциях, был запатентован в 1924 году. Мощность цементной промышленности напрямую зависит от строительного бизнеса и поэтому четко отражает экономическую ситуацию.

Основными выбросами в окружающую среду на цементных заводах являются пыль, оксиды азота (NO<sub>x</sub>) и диоксид серы (SO<sub>2</sub>). Другими выбросами являются летучие органические соединения, полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны и хлористый водород (HCl). Также обычно рассматриваются выбросы оксида углерода (CO, CO<sub>2</sub>), фтористого водорода (HF), аммиака (NH<sub>3</sub>), бензола, толуола, этилбензола и ксилола, полиароматических углеводородов, металлов и их соединений, а также шум и запах.

Традиционные сырьевые материалы и топливо заменяются подходящими топливными отходами и/или биомассой и используются в производственном процессе при выпуске цемента.

Производство цемента является капиталоемким видом промышленности. Стоимость нового цементного завода эквивалентна трехгодичному обороту, что относит цементную промышленность к капиталоемким производствам. Прибыльность цементной промышленности составляет примерно 10 % от товарооборота.

### **2.2. Процессы и методы, применяемые при производстве цемента**

Основной химический процесс производства цемента начинается с разложения карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>) при температурах свыше 900 °С с образованием оксида кальция (CaO или извести) и выделением газообразного диоксида углерода (CO<sub>2</sub>); этот процесс известен как кальцинирование. За ним следует процесс клинкерообразования, в котором оксид кальция реагирует при высокой температуре (обычно 1400 – 1500 °С) с кремнеземом, глиноземом и оксидом железа, формируя силикаты, алюминаты и ферриты кальция,

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

которые образуют клинкер. Клинкер измельчается или мелется совместно с гипсом и другими добавками, образуя цемент.

Существует четыре основных способа производства цемента – сухой, полусухой, полумокрый и мокрый способы:

- при сухом способе сырьевые материалы измельчаются и сушатся в сырьевой мельнице в виде подвижного порошка. Сухая сырьевая шихта используется для питания печи с циклонным теплообменником или кальцинатором, или, реже, длинной сухой печи
- при полусухом способе сухая сырьевая шихта гранулируется с водой и подается перед печью в колосниковый подогреватель или в длинную печь, оборудованную ячейковыми теплообменниками
- при полумокром способе шлам предварительно обезвоживается фильтрацией. Образующийся на фильтре кек гранулируется методом экструзии и подается либо в колосниковый подогреватель, либо непосредственно в сушилку сырьевого кека для получения сырьевой шихты
- при мокром способе сырьевые материалы (часто с высокой влажностью) измельчаются в присутствии воды с образованием сырьевого шлама. Шлам подается либо непосредственно во вращающуюся печь, либо предварительно в сушилку шлама.

Выбор способа производства в значительной степени определяется состоянием сырьевых материалов (сухие или влажные). Значительная часть мирового производства клинкера базируется на мокром способе. Однако в Европе более 75 % клинкера производится по сухому способу благодаря наличию сухих сырьевых материалов. Мокрый способ является более энергоемким, а потому более затратным. Заводы, использующие полусухой способ, обычно переводятся на сухой способ, если требуется их существенная реконструкция и расширение. Заводы мокрого или полумокрого способа обычно имеют в своем распоряжении только влажные сырьевые материалы.

Все способы производства включают в себя следующие общие процессы:

- сырьевые материалы – хранение и подготовку
- топливо – хранение и подготовку
- использование отходов в качестве сырьевых материалов и (или) топлива, определение их качества, контроль и подготовку (на цементных заводах Армении отходы применяются только как добавки к сырью, в качестве топлива они не используются)
- печную систему, систему сжигания топлива и установки для снижения вредных выбросов
- продукты – хранение и подготовку
- упаковку и отгрузку.

### **2.3. Сырьевые материалы – хранение и подготовка**

Подготовка сырьевых материалов, как по химическому составу, так и дисперсности является очень важным этапом процесса производства в зависимости от используемого типа печной системы.

Процесс включает следующие операции:

- Хранение сырьевых материалов
- Измельчение сырьевых материалов
- Топливо – хранение и подготовка

## 2.4.Обжиг клинкера

Эта часть технологического процесса является наиболее важной в отношении количества потенциальных выбросов, качества продукции и её стоимости. При обжиге клинкера сырьевая смесь (или сырьевой шлам при мокром способе производства) подается во вращающуюся печь, где она высушивается, подогревается, кальцинируется и обжигается с получением цементного клинкера.

В процессе обжига клинкера требуется высокая температура чтобы превратить сырьевую смесь в цементный клинкер. Самым главным по существу является обеспечение температуры материала в зоне спекания в пределах 1400 – 1500 °С и температуры пламени факела около 2000 °С. Необходимо также обжигать клинкер в окислительной среде. Поэтому требуется избыток воздуха в зоне обжига печи.

Для производства белого цемента в зоне спекания необходима температура 1600 °С, зависящая от состава сырьевой смеси и проектируемого состава конечного продукта. Температура факела требуется выше 2000 °С из-за отсутствия плавких элементов в сырьевых материалах, которые видоизменяют цвет продукта. В печи должны поддерживаться условия, препятствующие окислению некоторых элементов, которые влияют на цвет клинкера. Кроме того, обязательно выбирается беззольное топливо и талькмагнезитовая или шпинельмагнезитовая футеровка, чтобы избежать загрязнения клинкера.

После того, как в 1895 году была изобретена вращающаяся печь, она является основным агрегатом всех современных установок по производству клинкера. Вертикальные шахтные печи все еще используются для производства извести, но для производства клинкера они используются только в некоторых странах и на малых заводах.

### 2.4.1 Форсунки печи

Топливо, подаваемое в печь через главную форсунку, образует пламя с температурой около 2000 °С. Для оптимизации процесса пламя должно быть регулируемым в определенных пределах. В современных горелках непрямого действия пламя формируется и регулируется первичным воздухом (10 – 15 % от общего топлива, подаваемого на горение).

Потенциальные точки подачи топлива в печную систему следующие:

- через главную горелку на нижний горячий конец вращающейся печи;
- через питающий желоб в переходной камере во входном конце вращающейся печи (для кускового топлива);
- через вторичные горелки в канал стояка;
- через горелку декарбонизатора в декарбонизатор;
- через питающий желоб к декарбонизатору (для кускового топлива);
- через шлюз в середине корпуса печи в случае длинной печи мокрого или сухого способа (для кускового топлива);

Форсунки для природного газа проектируются на многоканальном принципе. В этих форсунках газ заменяет не только уголь мазутили отходы, но и первичный воздух.

### 2.4.2 Длинные вращающиеся печи

Длинные вращающиеся печи могут питаться шламом, раздробленным кеком после его фильтрации, гранулами или сухой смесью и таким образом приспособлены для всех типов производства. Наибольшая по длине печь имеет отношение длины к диаметру 38 : 1 и может быть длиннее 200 м. Длинные вращающиеся печи для сухого способа

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

спроектированы таким образом, что они уже включают в себя зоны для осуществления процессов сушки, подогрева, декарбонизации и обжига; к ним необходимо добавить только систему питания и охлаждения. Часть длинной печи оборудуется цепями и другими устройствами для улучшения теплообмена.

### *2.4.3 Вращающиеся печи с подогревателями*

Вращающиеся печи с подогревателями имеют отношение длины к диаметру в пределах 10 : 1 — 17 : 1. Существуют два типа подогревателя: конвейерный кальцинатор и суспензионный теплообменник с подогревом материала во взвешенном состоянии. При эксплуатации этого типа печей иногда могут возникнуть проблемы, связанные с циркуляцией и повышенным содержанием плавней в составе сырьевых смесей или в топливе – хлоридов, сульфатов, щелочей.

### *2.4.4. Суспензионный теплообменник*

Изобретение суспензионного теплообменника в начале 1930-х годов было значительным достижением. Подогрев и даже частичная кальцинация сухого сырьевого материала (сухой / полусухой способы) происходит во взвешенном состоянии горячими газами из вращающейся печи. Большая площадь контакта поверхности частиц сырьевой муки с газами обеспечивает почти полный теплообмен.

### *2.4.5 Четырехступенчатый циклонный теплообменник*

Отходящие газы с температурой 300 – 400 °С на выходе из верхнего циклона используются для сушки материала. Степень декарбонизации сырьевой смеси, поступающей в печь, достигает 30 %, так как её температура составляет более 850 °С за счет нагрева горячими дымовыми газами.

Некоторые проблемы могут возникнуть на нижней ступени циклонного теплообменника при повышенном содержании в сырьевой смеси легкоплавких соединений (хлоридов, сульфатов, щелочей). Вследствие постепенного накопления этих соединений на стенках нижнего циклона появляются пленки расплава, что приводит к прилипанию к ним частиц сырьевой смеси, общему залипанию циклона и газоходов и, в конечном итоге, к остановке печного агрегата. Для предотвращения этого явления применяют байпас части печных газов. При резком охлаждении газов, следующих в байпас (3 – 15 % от общего объема печных газов), происходит конденсация паров легкоплавких соединений и их осаждение на пылевидных частицах сырьевой смеси. Эти частицы отделяются в циклонах. При высоком содержании легкоплавких веществ в пыли байпасной системы она подлежит захоронению; во всех остальных случаях пыль возвращается в производственный процесс.

### *2.4.6 Вращающаяся печь с циклонным теплообменником и декарбонизатором*

В этом технологическом процессе тепло вводится в двух точках. Первичное топливо подается в печь в зону обжига. Дополнительно осуществляется сжигание топлива в специальной камере – декарбонизаторе, установленной между вращающейся печью и теплообменником. В этой камере сжигается до 65 % всего топлива. Использование отходящих печных газов в нижней части циклонного теплообменника и третичного воздуха обуславливают длительное пребывание материала в горячем состоянии. Энергия в основном используется для обжига сырьевой муки, которая подвергается почти полной декарбонизации ещё до поступления в печь. Степень декарбонизации достигает почти 90%. Горячий воздух для сжигания топлива в декарбонизаторе подается из холодильника. Материал покидает декарбонизатор с температурой 870 °С.

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

### *2.4.7 Система байпаса печных газов*

Хлориды, сульфаты и щелочи, содержащиеся в сырьевых материалах, а также в топливе, попадая в печную систему, циркулируют внутри между печью и теплообменником; при этом их содержание в материале постепенно цикл за циклом увеличивается. При высокой концентрации они приводят к образованию отложений на поверхности входного отверстия печи.

Стабильность работы печи с минимальными нарушениями режима является основой для энергетической эффективности производства клинкера, поэтому необходимо предотвратить образование этой корки (обмазки). Многократная циркуляция щелочей, хлоридов и в некоторой степени сульфатов и их постепенное накопление заставляют использовать систему байпаса печных газов на выходе печи. Удаляемая часть газов не только снижает количество щелочей, хлоридов и сульфатов, но и других веществ. Удаление части горячего материала и горячих газов естественно ведет к повышению потребления энергии на 6 - 12 МДж/т клинкера на процент удаленного печного газа. Типичный уровень байпаса составляет 15 % при высоком содержании хлоридов и до 70 % при высоком содержании серы. Очистка дымовых газов с извлечением оксидов серы с помощью системы байпаса может быть дополнена путем:

- использования активной извести;
- задержкой газов при высокой температуре (более 300 °С);
- задержкой газов при низкой температуре (< 200 °С) в присутствии воды (или её паров).

### *2.4.8 Печные отходящие газы*

Во всех печных системах газы в конечном итоге проходят через устройство, контролирующее концентрацию пыли (электрофильтр или рукавный фильтр) для осаждения пыли до их выхода в дымовую трубу.

При сухом способе производства отходящие газы могут иметь относительно высокую температуру и использоваться для сушки сырьевых материалов (комплексное использование тепла). Если отходящие газы не используются для целей сушки (открытый процесс), то они охлаждаются впрыскиванием воды в башню кондиционирования перед тем как они попадут в пылеуловитель, для того чтобы снизить их объем и улучшить процесс осаждения пыли.

## **2.5.Клинкерные холодильники**

Клинкерный холодильник является неотъемлемой частью печной системы и имеет решающее влияние на работу и экономику действующего завода. Холодильник имеет две задачи: рекуперировать тепло горячего клинкера (1450 °С) с возвратом его в технологический процесс и снизить температуру клинкера до приемлемого для последующего оборудования уровня.

Рекуперированное тепло используется для нагрева воздуха, применяемого для сжигания топлива в первичной или вторичной системе; степень такой рекуперации максимально близка к термодинамическому пределу. Однако полной рекуперации мешает высокая температура и абразивность клинкера, а также его широкий гранулометрический состав. Быстрое охлаждение фиксирует такой минералогический состав клинкера, который повышает его размалываемость и оптимизирует гидратационную способность цемента. Типичные проблемы, которые встречаются при работе холодильника – это термическое расширение, износ, неправильная подача воздуха, низкая производительность которые не

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

способствуют реализации приведенным выше требованиям. Существуют два основных типа холодильников: вращающиеся и колосниковые.

Для производства белого цемента используются другие типы холодильников, изготовленные в соответствии со спецификой продукции завода, чтобы обеспечить восстановительные условия при охлаждении клинкера. Для улучшения качества клинкера используется бескислородная атмосфера на первичной стадии отбеливания и быстрое охлаждение водяной струей. Быстрое охлаждение белого клинкера в воде приводит к значительному повышению его белизны. Газовая смесь для первичного отбеливания содержит менее 0,2 % кислорода и более 5 % CO. Кроме того, используется конверторный газ для предварительного охлаждения в течение короткого периода с последующим охлаждением водой. Быстрое охлаждение белого клинкера в воде, содержащий небольшое количество HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и других кислот обеспечивают значительное повышение белизны. В период охлаждения необходимо избегать загрязнения белого клинкера хромофорными элементами и сильными окислителями.

### *2.5.1 Вращающиеся холодильники*

Холодильник работает по такому же принципу, как и вращающаяся печь, но не для подвода, а для отвода тепла от материала. Под печью устанавливается дополнительный вращающийся барабан со своим собственным приводом, соединенный с выходным концом печи. После выгрузки из печи клинкер проходит через кожух в барабан, который оборудован подъемными полками, пересыпающими продукт в проходящем воздухе. Количество охлаждающего воздуха обусловлено количеством воздуха, требуемым для горения топлива. Кроме скорости только внутреннее устройство холодильника может повлиять на его работу. Оптимизация конструкции пересыпных полок-подъемников может значительно изменить интенсивность теплообмена за счет возврата клинкерной пыли в печь.

### *2.5.2 Колосниковые холодильники*

Охлаждение в колосниковых холодильника происходит за счет пропускания воздуха снизу вверх через слой клинкера, находящийся на колосниковой решетке. Обычно применяются два способа транспортировки клинкера: движущимися решетками и возвратнопоступательным движением колосников.

Если воздух, охладивший клинкер, не используется полностью для горения топлива, его можно использовать для сушки сырьевых материалов, добавок в цемент или угля. При невозможности использования для сушки, воздух должен тщательно обеспыливаться.

### *2.5.3 Вертикальные холодильники*

Не имеющий пылевыделения дополнительный холодильник, называемый гравитационным холодильником или G-холодильником, был разработан для установки после планетарного холодильника или короткого колосникового холодильника. Охлаждение клинкера осуществляется за счет его прохождения через систему стальных труб, через которые продувается охлаждающий воздух.

## **2.6. Помол и складирование цемента**

### *2.6.1 Складирование клинкера*

Клинкер и другие компоненты для производства цемента хранятся в силосах или закрытых складах. Большие запасы могут складироваться на открытых площадках; в этом случае необходимо использовать меры предосторожности против образования пыли.

Большинство обычных клинкерных складов представляют собой:

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

- прямые штабельные склады с гравитационной разгрузкой (ограниченная сохраняемость материала);
- кольцевые штабельные склады с гравитационной разгрузкой (ограниченная сохраняемость материала);
- клинкерные силосы (при разгрузке клинкера из силоса до определенного уровня могут появиться проблемы с зависанием материала; хорошая сохраняемость материала);
- куполообразный клинкерный склад (ограниченная сохраняемость материала).

### 2.6.2 Помол цемента

Портландцемент получается путем совместного помола портландцементного клинкера с сульфатсодержащим материалом – гипсом или ангидритом. В смешанных цементах (композитных цементах) могут присутствовать и другие компоненты – гранулированный доменный шлак, зола – унос, природные или искусственные пуццоланы, известняк или инертный филлер. Эти последние могут измельчаться совместно с клинкером и гипсом или сушиться и измельчаться раздельно. Помольные заводы могут располагаться отдельно от заводов, выпускающих клинкер.

Способ помола цемента или дизайн помольной установки зависят от типа производимого цемента. При этом необходимо принимать во внимание такие характеристики цемента, как его размолоспособность, влажность и абразивность компонентов.

Большинство мельниц работает в замкнутом цикле, при котором цемент с заданной тонкостью помола отделяется от измельченного материала, а крупка направляется на доизмельчение.

При производстве белого цемента окончательный помол является одной из основных операций, для которой следует использовать высокочистый гипс. Для повышения тонкости помола или снижения времени помола используются так называемые интенсификаторы помола в количестве до 1 % от массы цемента, что приводит к повышению степени белизны цемента на 5 – 7 %. Кроме того, в состав белого цемента могут добавляться в относительно небольшом количестве тонкоизмельченные добавки – филлер, такие, как белый мрамор, кварц, чистые силикагель, слюда или тальк, каолин или метакаолин, а также порошки, содержащие следы  $TiO_2$ .

#### 2.6.2.1 Дозировка компонентов портландцемента

Точная и постоянная дозировка компонентов портландцемента является необходимым условием поддержания высокой эффективности помольной системы. Для этой цели наиболее часто используются весовые ленточные питателидозаторы.

#### 2.6.2.2 Помол цемента

Благодаря большому разнообразию типов цемента, требуемых цементным рынком, современные помольные системы оборудованы в основном динамическими воздушными сепараторами.

Для тонкого измельчения цементов обычно используются следующие помольные системы:

- шаровые барабанные мельницы замкнутого цикла (при этом содержание минеральных добавок в цементе может быть ограничено, если не осуществляется их сушка в мельнице или перед подачей в мельницу);
- вертикальные валковые мельницы (наиболее пригодны при большом количестве вводимых добавок благодаря их высокой сушильной производительности, а также для отдельного размола минеральных добавок);

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

- Пресс-валки (при этом ввод минеральных добавок ограничивается, если не осуществляется предварительная сушка добавки).

Другие используемые помольные системы:

- трубная мельница открытого цикла;
- трубная мельница замкнутого цикла с воздушно-проходным, центробежным сепаратором или сепаратором с выносными циклонами старого поколения;
- горизонтальные роликовые мельницы.

*Шаровые (трубные) мельницы* имеют диаметр корпуса до 6 м и длину до 20 м включительно. В зависимости от заданной тонкости помола в качестве мелющих тел используются стальные шары различного размера. Этот тип мельницы легко эксплуатируется в стабильных условиях и имеет высокую надежность и пригодность. Ввод минеральных добавок ограничен при их высокой влажности, поэтому они должны подвергаться сушке горячими газами, проходящими через мельницу, или путем использования тепла процесса измельчения. Однако в сравнении с другими типами мельниц шаровые мельницы потребляют повышенное количество энергии и стоят последними в ряду известных мельниц по энергетической эффективности.

Принцип работы *вертикальных роликовых мельниц* основан на действии от двух до четырех мелющих роликов, закрепленных на шарнирных кронштейнах и перекатывающихся по горизонтальной измельчающей плите или помольной чаше. Эти мельницы особенно пригодны для одновременного измельчения и сушки цементных материалов или шлака, поэтому вертикальные роликовые мельницы используются для помола материала с относительно высокой влажностью. Время прохождения материала через мельницу достаточно короткое для предотвращения гидратации цементного клинкера, например в случае помола шлакового цемента.

*Сдвоенные пресс-валки высокого давления* все еще имеют сравнительно большие эксплуатационные расходы. Сдвоенные пресс-валки высокого давления часто используют в сочетании с шаровыми мельницами.

Совсем недавно для помола цемента была разработана *горизонтальная роликовая мельница*. Она состоит из короткого горизонтального цилиндрического корпуса, опирающегося на гидродинамические или гидростатические подшипники. Корпус вращается венцовой шестерней. Внутри корпуса имеется горизонтальный ролик, который свободно вращается, с силой прижимаясь гидравлическими цилиндрами к внутренней поверхности корпуса. Материал измельчается, проходя в течение короткого времени между роликом и корпусом. Измельченный материал выходит из мельницы и направляется в сепаратор, который отделяет крупную фракцию, возвращает её в мельницу.

### 2.6.2.3 Измельчение минеральных добавок

Минеральные добавки обычно измельчаются совместно с клинкером и гипсом. Решение измельчать их отдельно в основном зависит от следующих факторов:

- процентного содержания минеральных добавок в конечном продукте и цементном производстве в целом;
- наличия дополнительной мельницы в рабочем состоянии;
- больших различий в размалываемости клинкера и минеральных добавок;
- влажности минеральных добавок.

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

Если требуется предварительная сушка минеральных добавок, она может осуществляться путем использования либо печных отходящих газов и/или газов, выходящих из холодильника, либо путем использования независимых источников горячего газа.

### *Системы совместного помола*

Любые из упомянутых ранее систем для сухого/полусухого помола сырьевых материалов могут использоваться для совместного помола минеральных добавок с клинкером и гипсом. Однако большинство установок имеют ограничения по влажности смеси – от 2 до 4 % если не используются горячие газы для сушки материала. При повышенной влажности требуется предварительная сушка минеральных добавок в сушильном аппарате. Исключением являются вертикальные роликовые мельницы, которые способны перерабатывать материал с влажностью до 20 %, однако и они требуют подачи горячего газа.

### *Системы раздельного помола*

Для раздельного помола минеральных добавок могут использоваться помольные установки для сухого/полусухого помола сырьевых смесей. Однако, с учетом влажности компонентов, необходимо также использовать системы предварительной сушки материала.

#### 2.6.2.4 Разделение частиц по размерам путем сепарации

Разделение частиц, выходящих из мельницы, по размерам (сепарация) оказывает значительное влияние на качество цемента. Сепарация достигается применением специальных установок – так называемых воздушных сепараторов. Воздушные сепараторы последнего поколения с роторами в виде многоэтажных лопастных клеток имеют ряд преимуществ в сравнении с предыдущими конструкциями:

- низкое потребление энергии помольной системой (меньшее переизмельчение продукта);
- повышенная эффективность;
- возможность охлаждения продукта;
- высокая гибкость в установке тонкости помола продукта;
- лучший контроль распределения частиц по размерам, лучшая однородность продукта.

#### *2.6.3 Складирование цемента*

Для подачи цемента в силос используется как пневматический, так и механический вид транспорта. Обычно механическая система имеет более высокое капиталовложение, но намного меньшую эксплуатационную стоимость, чем пневматический транспорт. Объединение пневматического конвейера или винтового транспортера (шнека) с ковшовым элеватором является наиболее применяемой транспортной системой.

Различные цементы складированы в отдельные силоса. Обычно различные силоса предназначены для хранения определенного класса цемента. Однако новые проекты силосов позволяют хранить более одного типа цемента в одном и том же силосе. Конфигурации используемых силосов для хранения цемента могут быть следующими:

- одноячейковый силос с разгрузочным хоппером;
- одноячейковый силос с центральным конусом;
- многоячейковые силосы;
- куполообразный силос с центральным конусом.

Для инициации и поддержания процесса выгрузки цемента из силоса используется сжатый воздух, подаваемый в аспирационные коробки, расположенные в днище силоса.

### 3. СОВРЕМЕННЫЕ УРОВНИ ПОРТЕБЛЕНИЯ СЫРЬЯ И РЕСУРСОВ

#### 3.1. Потребление сырьевых материалов

Цементное производство является материалоемким процессом. В таблице 3.1. показано среднее потребление сырьевых материалов для производства цемента в странах ЕС. Цифры в последней колонке таблицы являются показателями завода мощностью 3000 т/сут. по клинкеру или 1 млн.т/год, что соответствует 1.23 миллионам тонн цемента в год при содержании клинкера в цементе, характерном для стран ЕС.

Таблица 1.

Потребление сырьевых материалов при производстве цемента (в сухом состоянии)	на 1 тонну клинкера	на 1 тонну цемента	на 1 млн тонн клинкера в год
Известняк, глина, сланец, мергель и др.	1.57 т	1.27 т	1568000 т
Гипс, ангидрит	-	0.05 т	61000 т
Минеральные добавки	-	0.14 т	172000 т

#### 3.2.Использование энергии

Цементная промышленность является энергоемким производством, зависящим от используемого способа производства. При производстве цемента используется два типа энергии: топливо и электрическая энергия.

##### 3.2.1 Потребление тепловой энергии

Теоретическое количество потребляемой тепловой энергии (топлива) для получения клинкера определяется энергией, необходимой для реакций минералообразования клинкера в процессе обжига (1700 – 1800 МДж/т клинкера) и тепловой энергии, необходимой для сушки и подогрева сырьевых материалов, которая зависит от их влажности, В современных печах с циклонными теплообменниками число циклонов может лимитироваться химическим составом сырьевых материалов.

Практика показывает, что удельный расход тепла на обжиг клинкера заводами, работающими по сухому способу с многоступенчатыми циклонными теплообменниками и декарбонизаторами, изменяется от 3000 и может быть больше 3800 кДж/т клинкера (среднегодовая величина). Изменчивость этих показателей обусловлена пуском-остановкой агрегатов и различиями в свойствах сырьевых материалов.

##### 3.2.2 Потребление электрической энергии

Главными потребителями электрической энергии являются мельницы (помол цемента и сырья), вытяжные вентиляторы и дымососы (печи, сырьевые и цементные мельницы), которые все вместе потребляют более 80 % электрической энергии. В среднем стоимость энергии – в форме топлива или электричества – составляет 40 % от общей стоимости затрат на производство тонны цемента. Электрическая энергия достигает 20 % общей потребности в энергии. Величина потребляемой электрической энергии колеблется от 90 до 150 кВт·ч/т цемента. Мокрый способ является более энергоемким, чем полумокрый или сухой способы. Расход электроэнергии обусловлен природой измельчаемого материала и особенностями процесса его измельчения.

## 4. ВЫБРОСЫ В ВОЗДУХ

### 4.1.Обозначения объемов и концентрации дымовых газов

Если настоящим документом не упоминается другое, для раздела, посвященного цементной промышленности, стандартными условиями для измерения объемов и концентрации дымовых газов являются следующие:

- объемный расход – м<sup>3</sup>/ч, объемный расход измеряется при содержании в газе 10 объемных % кислорода и стандартным условиям;
- концентрация – мг/нм<sup>3</sup>, концентрации газовых веществ или их смесей относятся к сухому газовому потоку с 10 объемными % кислорода в стандартном состоянии;
- стандартное состояние: – соответствует сухому газу при температуре 273 К и давлении 1013 Па.

Необходимо отметить, что степень выбросов относится к эталонному газу с содержанием кислорода 10 %, хотя действительное количество кислорода в отходящих газах меньше 10%, например, 3%. Формула пересчета для определения концентрации выбросов при данном содержании кислорода в газовой смеси:

$$E_R = (21 - O_R)/(21 - O_M) \times E_M, \text{ где}$$

$E_R$  – концентрация выбросов, относящаяся к уровню кислорода 10 об. %, мг/нм<sup>3</sup>;

$O_p$  – уровень кислорода в смеси, об. %;

$E_M$  – концентрация выбросов, относящаяся к измеренному уровню кислорода, мг/нм<sup>3</sup>;

$O_m$  – фактический уровень кислорода, об. %.

### 4.2.Выбросы

В данном разделе представлены величины выбросов в процессе производства цемента, включая все стадии процесса, складирование и переработку сырьевых материалов, добавок и топлива.

Директива КПКЗ содержит список основных загрязнителей воздуха, которые принимаются в расчет, если они относятся к выбросам с фиксируемой величиной ограничений.

Применительно к цементному производству в список включены следующие отходы:

- оксида азота (NO<sub>x</sub>) и другие соединения азота;
- диоксид серы (SO<sub>2</sub>) и другие соединения серы;
- пыль;
- суммарные органические соединения, включая летучие органические соединения;
- полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны;
- металлы и их соединения;
- фтористый водород (HF);
- хлористый водорода (HCl);
- оксид углерода (CO).

#### 4.2.1. Пыль

##### а. Организованные выбросы

Традиционно выделения пыли, особенно из печных труб, являются одной из главных проблем для окружающей среды при производстве цемента. Главными источниками выделения пыли являются процесс приготовления сырьевых материалов, установки по измельчению и сушке, процесс обжига клинкера (печи и холодильники), подготовка топлива и установки для помола цемента (мельницы). Вспомогательные процессы на

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

цементном заводе также могут привести к выделению пыли независимо от использования или не использования отходов. К ним относятся следующие процессы:

- дробление сырьевых материалов;
- транспортировка материалов транспортером или элеватором;
- складирование сырьевых материалов и цемента;
- мельницы для помола сырья, цемента и угля;
- складирование топлива (нефтяной кокс, каменный уголь, лигнит);
- отгрузка цемента.

Во всех этих процессах большой объем газов проходит через пылящий материал. В случаях, подобных дроблению, помолу и отгрузке оборудование работает под небольшим разрежением и эти источники обычно оборудованы рукавными фильтрами. Конструкция и надежность современных электрофильтров и рукавных фильтров обеспечивают снижение пылевых выделений до уровня, при котором они не являются значимыми. Уровень выбросов ниже  $10 \text{ мг/нм}^3$  (среднесуточная величина) достигается для 37 % установок. Большая часть выбросов пыли находится в пределах 0,27 и менее  $30 \text{ мг/нм}^3$ . Содержание пыли в газе (среднесуточная величина) на вращающихся печах, оборудованных электрофильтрами, составляет менее  $10 - 30 \text{ мг/нм}^3$ . При использовании рукавных фильтров величина среднесуточных выбросов пыли составляет  $10 - 20 \text{ мг/нм}^3$ .

### b. Неорганизованные выбросы пыли

Неорганизованные выбросы пыли могут появиться при складировании и переработке материалов и твердого топлива из открытых складов, транспортеров сырьевых материалов и также из дорожных покрытий, вызываемых движением дорожного транспорта. Пыление при упаковке и отгрузке клинкера/цемента может быть также весьма значительным. Влияние неорганизованных выбросов может привести к общему увеличению выбросов пыли, так как процесс выброса пыли осуществляется со значительно большей поверхности.

Транспортеры и элеваторы конструируются как закрытые системы, если они предназначены для транспортировки пылящего материала. Дороги, используемые грузовыми автомобилями, устилаются и чистятся периодически, чтобы препятствовать диффузии пыли. Дополнительно применяется орошение водой для предотвращения распространения пыли. Где возможно, применяются закрытые помещения для складирования.

### *4.2.2 Оксиды азота*

Процесс обжига клинкера является высокотемпературным процессом, в результате которого образуются оксиды азота. Эти оксиды представляют собой одни из ключевых загрязняющих веществ, выбрасываемых в воздух цементными заводами. Они образуются в течение процесса обжига в результате связывания азота топлива с кислородом в пламени или связыванием атмосферного азота и кислорода воздуха, подаваемого для горения.

Имеются два источника для появления NOx:

- а. тепловые NOx: часть азота в воздухе горения взаимодействует с кислородом с образованием оксидов азота;
- б. топливные NOx: соединения, содержащие азот, химически связанные в топливе, реагируют с кислородом воздуха с образованием различных оксидов азота.

Среднегодовое выделение NOx из Европейских цементных печей составляет около  $785 \text{ мг/нм}^3$  (в пересчете на NO<sub>2</sub>) с минимумом в  $145 \text{ мг/нм}^3$  и максимумом  $2940 \text{ мг/нм}^3$ .

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

### 4.2.3 Выбросы диоксида серы

Выбросы  $\text{SO}_2$  на цементных заводах зависят от общего количества сульфатных соединений, применяемого способа производства и в первую очередь определяются содержанием летучей серы в сырьевых материалах и в топливе. Потенциальные выбросы  $\text{SO}_x$  зависят от циркуляции серы в печи. Сера выбрасывается из печей в виде  $\text{SO}_2$  в отходящих газах,  $\text{CaSO}_4$  и других компонентов клинкера и пыли. Однако большая часть серы соединяется (включается) в клинкер или выгружается из системы.

В зависимости от месторождения сырьевые материалы могут содержать серу в виде сульфатов и сульфидов. Сульфаты – это стабильные соединения, которые только частично разлагаются термически при высокой температуре в зоне спекания вращающейся печи, но разложение может увеличиться при наличии местной восстановительной среды при горении топлива и отходов. Следовательно, сера в форме сульфата более или менее полностью выходит из печи с клинкером при сохранении его качества. Сульфиды наоборот окисляются ещё в теплообменнике и частично выделяются в форме диоксида серы.

Сера, поступающая в печь с топливом, окисляется до  $\text{SO}_2$  и не ведет к значительному увеличению выбросов благодаря наличию сильных щелочей в зоне спекания, зоне кальцинирования и на стадии подогрева. Сера вступает в зону кальцинирования вместе с небольшим количеством  $\text{SO}_2$ , образующегося в результате частичного разложения сульфатов в зоне обжига. В зоне кальцинирования  $\text{SO}_2$  реагирует с щелочами и щелочными сульфатами, имеющимися в сырьевых материалах. При контакте с частично декарбонизированной сырьевой смесью избыток  $\text{SO}_2$  реагирует первоначально с образованием  $\text{CaSO}_3$ , а затем –  $\text{CaSO}_4$ . Эти сульфаты снова поступают во вращающуюся печь. Создается кругооборот серы в печи, которая находится в равновесии с выходом серы с клинкером.

Большая площадь зоны декарбонизации во вращающейся печи предоставляет идеальные условия для захвата серы из отходящих печных газов. Выделения  $\text{SO}_2$  могут иметь место, когда концентрация кислорода во вращающейся печи не оптимальна для связывания  $\text{SO}_2$ . Кроме того, различные факторы могут влиять на эффективность реакции: температура, содержание влаги, время пребывания газа, концентрация оксидов в газовой фазе, доступность поверхности твердых частиц и т.д.

В европейских справочных документах («Справочный документ по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента, извести и оксида магния») в качестве уровня выбросов на основе НДТ предстален диапазон 50 – 400 мг/Нм<sup>3</sup>.

На 2 существующих заводах Армении выбросы диоксида серы не нормируются, так как в качестве топлива используется только природный газ, а основные сырьевые материалы не содержат соединений серы (несульфидные). Однако полностью исключить возможность образования диоксида серы нецелесообразно, исходя из чего рекомендуется применять средние показатели по вышеприведенному уровню НДТ: 200 – 250 мг/Нм<sup>3</sup>.

### 4.2.4 Выбросы оксидов углерода

#### а. Диоксид углерода

Подсчитано, что выбросы  $\text{CO}_2$  составляют 900 – 1000 кг/тонну серого клинкера при потреблении тепла 3500 – 5000 МДж/т клинкера, однако эта величина зависит от типа применяемого топлива. Благодаря измельчению цемента с минеральными добавками, количество выделяемого  $\text{CO}_2$  снижается в пересчете на тонну цемента. Около 62 % от общего количества  $\text{CO}_2$  выделяется в процессе декарбонизации известняка сырьевой смеси, а оставшееся 38 % – при горении топлива. Выделение  $\text{CO}_2$  при сгорании топлива прямо пропорционально удельному расходу тепла на обжиг клинкера и отношению

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

содержания в нем углерода к его теплотворной способности. За последние 25 лет выделение  $\text{CO}_2$  при сгорании топлива снизилось примерно на 30 % в связи с постоянным увеличением эффективности процессов его сжигания в печи.

### b. Оксид углерода

Выделение  $\text{CO}$  и углерода, связанного в органические соединения, в процессе обжига клинкера в печи вызвано наличием небольшого количества органических соединений в природных сырьевых материалах (остатки организмов и растений, включенных в горные породы в ходе геологических отложений). В период нахождения материала в теплообменнике они окисляются с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В этом процессе из органического углерода также могут образоваться небольшие количества (следы) органических газов. Следовательно, содержание  $\text{CO}$  и следов органических газов в отходящих газах не позволяет сделать каких-либо заключений по условиям горения топлива в самой вращающейся печи.

Дополнительные выбросы  $\text{CO}$  могут быть результатом неполного сжигания топлива или неправильно подобранных условий горения в декарбонизаторах. Однако такое увеличение выбросов  $\text{CO}$  обычно совпадает со снижением выбросов оксидов азота  $\text{NO}_x$ . В то же время такие восстановительные условия горения могут способствовать образованию и увеличению  $\text{SO}_2$ .

На теплоэлектростанциях концентрация  $\text{CO}$  в отходящих дымовых газах и органически связанных углерод является критерием недожога топлива. В отличие от этого процесс обжига клинкера является процессом превращения материала, который может происходить с избытком воздуха с целью улучшения качества клинкера. Совместно с длительным пребыванием при высокой температуре это приводит к полному сжиганию топлива.

В зависимости от месторождения сырьевого материала от 1,5 до 6 г органического углерода на кг клинкера привносится в процесс с природным материалом. Исследования различных сырьевых смесей показали, что 85 – 95 % органических соединений в сырьевом материале преобразуются в  $\text{CO}_2$  в присутствии 3 % кислорода, но в то же время 5 – 15% превращается в  $\text{CO}$ . Количество органических углеродных соединений в этих условиях значительно ниже 1 %. Концентрация  $\text{CO}$  может быть выше 1000 мг/м<sup>3</sup>, превышая 2000 мг/м<sup>3</sup> или даже, в некоторых случаях, выше 5000 мг/м<sup>3</sup>. Хороший дизайн системы топливоподачи обеспечивает устойчивый уровень питания твердым топливом с минимальным пиком выбросов. В противном случае при нестехиометрии горения, могут появиться короткие пики выбросов  $\text{CO}$  более 0,5 %. Это создает дополнительные проблемы с электрофильтрами, которые вынуждены автоматически отключаться во избежание взрыва.

#### *4.2.5 Общие органические соединения*

В тепловом процессе появление летучих органических соединений (и оксида углерода) в основном связано с неполным сгоранием топлива. В цементных печах при нормальных и стабильных условиях работы выбросы этих веществ будут меньше благодаря применяемому типу печи, времени пребывания газов в печи, высокой температуре, природы пламени (2000 °C) и избытку кислорода. В этих условиях органические соединения разлагаются с высокой эффективностью (> 99,9999 %). Эти выбросы могут увеличиваться при внезапных остановках или при ненормальных условиях эксплуатации оборудования. Эти события могут появляться с частотой 1 – 2 раза в неделю или один раз в два – три месяца.

Выбросы летучих органических соединений могут появиться на первых стадиях процесса обжига (теплообменник, декарбонизатор), когда органическое вещество, присутствующее в сырьевой смеси, улетучивается при нагревании материала. Органическое вещество высвобождается при температурах 400 – 600 °C. Содержание летучих органических

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

соединений в отходящих газах вращающихся печей типично находится в пределах 1 – 80 мг/нм<sup>3</sup> в пересчете на общие органические соединения. Однако в редких случаях выбросы могут достигнуть 120 мг/нм<sup>3</sup> в зависимости от характеристик сырьевого материала. Основная величина концентрации выбросов находится ниже 30 мг/нм<sup>3</sup> (среднегодовая величина) (минимальный порог обнаружения 1,5 – 2,1 мг/нм<sup>3</sup>).

### 4.2.6 Полихлорированные пара-дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ)

Дибензодиоксины и дибензофураны могут в результате сложных процессов, зависящих от конструкции печи, условий горения, условий питания печи и типа эксплуатируемого обеспыливающего оборудования. Кроме того, присутствие хлора совместно с органическими соединениями может потенциально вызвать образование ПХДД и ПХДФ в любом высокотемпературном процессе. Указанные соединения могут образоваться в циклонном теплообменнике или после теплообменника, в установках обеспыливания, если в сырьевых материалах присутствуют в достаточном количестве хлор и углеводороды. Однако образование дибензодиоксинов и дибензофуранов и их последующие выбросы происходит, если одновременно соблюдаются пять условий:

- наличие углеводородов;
- наличие хлоридов;
- наличие катализатора (считается, что  $\text{Cu}_2^+$  и  $\text{Fe}_2^+$  оказывают каталитический эффект);
- наличие соответствующего температурного интервала: между 200 и 450 °С с максимумом при 300 – 325 °С;
- длительное время пребывания материалов в соответствующем интервале температур.

Кроме того, молекулярный кислород должен присутствовать в газовом потоке. Скорость образования ПХДД и ПХДФ увеличивается с повышением концентрации кислорода с порядком реакции примерно 0,5.

Как отмечалось выше, преобразование хлордибензооксинов и дибензофуранов может осуществиться в температурном интервале 450 – 200 °С. Таким образом, важно, чтобы газы, выходящие из печной системы, быстро охлаждались ниже этих температур. На практике это достигается тем, что дымовые газы в теплообменнике контактируют с сырьевыми материалами. Образование ПХДД и ПХДФ в теплообменнике не происходит при превышении температуры, при которой эти соединения разлагаются. Быстрое разложение ПХДД и ПХДФ происходит при температурах выше 925 °С. Более того, деструкция поддерживается динамикой процесса перемещения материала в более горячие зоны теплообменника, в то время как газ перемещается в более холодные зоны. Адсорбированные на материале, поступающем в печь, ПХДД и ПХДФ транспортируются к зонам с повышенной температурой (400 – 600 °С), где они термически разлагаются или деградируют до более легких гомологов. Они переходят в газовую фазу и в более холодных зонах (200 – 300 °С) ресублимируются на материале, входящем в печь. Следовательно, благодаря длительному времени пребывания в печи и высокой температуре, при постоянных режимах работы печи выбросы указанных соединений в основном невелики. Детальные исследования и измерения показали, что уровень выбросов ПХДД и ПХДФ в цементной промышленности может быть классифицировано в настоящее время как низкое, даже когда отходы и опасные отходы используются в качестве вспомогательного топлива. Данные были собраны с печей мокрого и с печей сухого способа производства, работавших в различных эксплуатационных условиях и с использованием широкого класса отходов и опасных отходов, подаваемых как через горелку, так и через вход печи (теплообменник или декарбонизатор). Эти исследования

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

позволили сделать заключение, что в Европе цементное производство является редчайшим (очень незначительным) источником выбросов ПХДД и ПХДФ, потому что:

- большинство цементных печей имеют выбросы на уровне  $0.1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$  при применении первичных мер предосторожности (см. раздел 1.4.6),
- использование отходов в качестве топлива и сырьевых материалов при подаче в главную горелку, печной питатель или в декарбонизатор не влияет на выбросы ПХДД и ПХДФ.

Для оценки результатов измерений и для сравнение результатов, полученных в различных лабораториях, было введено понятие об I-TEQ, являющегося аббревиатурой для международного эквивалента токсичности.

### 4.2.7 Металлы и их соединения

Сырьевые материалы и топливо всегда содержат металлы. Их концентрация изменяется в широких пределах, а на их выбросы в атмосферу влияет очень сложный механизм. Кроме того, концентрация металлов в топливных отходах изменяется с изменением источника отходов. Все металлы могут быть разделены на 4 класса в зависимости от летучести металлов и их солей:

a. Металлы, которые индивидуально или в смеси представляют собой тугоплавкие, нелетучие вещества, такие как Ba, Be, Cr, As, Ni, Al, Ni, Ca, Fe, Mn, Cu и Ag: эти металлы полностью адсорбируются клинкером и выводятся вместе с ним, поэтому не циркулируют в печной системе; в отходящих газах имеются только выбросы пыли; величина выбросов пыли зависит только от эффективности пылеотделения; выбросы этих металлов крайне малы;

b. Металлы или их соединения, являющиеся полуметаллами: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K, Na: эти металлы конденсируются в виде сульфатов и хлоридов в температурном интервале  $700 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и циркулируют в печи; полуметаллы аккумулируются в теплообменнике и осаждаются в циклонах, и в большом количестве, почти полностью остаются в клинкере;

c. Таллий или его смесь с летучими соединениями: соединения таллия (например, хлорид таллия) конденсируются в интервале  $450 - 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , в случае использования печей с циклонными теплообменниками – в верхней зоне теплообменника, где они могут постепенно накапливаться (внутренняя циркуляция);

d. Ртуть: металл или его соединения крайне летучи: ртуть и соединения ртути свободно выходят из печи и теплообменника и только частично адсорбируются сырьевой смесью в зависимости от температуры дымовых газов.

Поведение и уровень выбросов отдельных металлов в процессе обжига клинкера зависит от их летучести, схемы ввода в печь, концентрации металла в сырьевых материалах и топливе, особенно при использовании опасных топливных отходов, типа процесса и, в основном, от эффективности осаждения пыли в пылесадительной системе.

Металлы, внедренные в процесс обжига через сырьевые материалы и топливо, могут испаряться полностью или частично в теплообменнике и/или в печи в зависимости от их летучести, взаимодействия с соединениями, присутствующими в газовой фазе, и конденсироваться на клинкере, подаваемом в холодильник. Металлы из топлива первоначально поступают в дымовые газы, но выбрасываются вместе с ними из печи в очень малом количестве благодаря удерживающей способности печи и теплообменника. Поскольку отношение сырьевых материалов к топливу в клинкере составляет примерно  $10 : 1$ , вид и природа сырьевых материалов являются решающим фактором для выбросов металлов.

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

Нелетучие металлы и их соединения остаются в процессе и выходят из печи в составе клинкера (более 99,9 % от всего их количества). Соединения полунлетучих металлов частично переходят в газовую фазу при температуре обжига, а затем конденсируются на сырьевом материале в холодной части печи. Это приводит к циркуляции металла в печной системе (внутренние циклы), циркуляция металла может происходить только в печи и теплообменника или также охватывать установки сухого помола сырья. Если металлы в значительной степени конденсируются в теплообменнике, они будут возвращаться в печь вместе с материалом. Это приводит к внутренней циркуляции металла (цикл печь/теплообменник). Этот цикл приводит к повышению концентрации металла в местах, где устанавливается равновесие и поддерживается равновесием между входом с сырьем и выходом с портландцементным клинкером.

Летучие металлы и их соединения конденсируются на частицах сырьевых материалов при низкой температуре и потенциально образуют внутренний или наружный циклы кругооборота, если не выбрасываются с выходящим из печи дымовыми газами. Таллий, ртуть и их соединения легко переходят в газовую фазу. Они не связываются в достаточной мере в состав портландцементного клинкера. Таллий и его соединения конденсируются в верхней зоне теплообменника в температурном интервале 450 – 500 °С. Таким образом, большая часть таллия, привнесенная в печную систему, остается в теплообменнике. Как следствие этого формируется внутренний или внешний цикл кругооборота металла между теплообменником, зоной сушки сырьевых материалов и системой очистки отходящих газов. Уровень выбросов таллия зависит от его концентрации во внешнем цикле и эффективности работы системы пылеосаждения. Например, концентрация таллия в пыли электрофильтров напрямую зависит от уровня его концентрации в цикле.

Менее распространенные кадмий, свинец, селен и их соединения также легко переходят в газовую фазу. Образуется внутренний цикл кругооборота высоколетучих металлов, в котором они реагируют с разложившимся при обжиге материалом или осаждаются на материале, поступающем в холодную часть зоны кальцинации, в теплообменнике или в сушильном отделении.

Металлы из внешнего цикла возвращаются в сырьевую смесь совместно с осажденной в системе пылеулавливания пылью, на которой они конденсируются.

Пыль от производства цемента содержит небольшое количество металлов и их соединений, таких, как мышьяк As, кадмий Cd, ртуть Hg, свинец Pb, таллий Tl, цинк Zn. Главными источниками богатой металлами пыли является печная система с теплообменником и декарбонизатором, вращающаяся печь и клинкерный холодильник. Использование угля и топливных отходов могут увеличивать поступление металлов в технологический процесс. Поскольку металлы, поступающие в печную систему, различаются по летучести, при высокой температуре нагретых газов в цементной печи металлические соединения находятся в также в газовой фазе. Исследования баланса показывают, что имеется низкое удерживание элементов с высокой летучестью в клинкере, они аккумулируются в основном в печной системе.

### *4.2.8 Ртуть*

Ртуть и ее соединения очень легко переходят в газообразное состояние (высокая летучесть металла). Это токсичный элемент и загрязнения ртутью являются глобальными, поэтому выбросы ртути в атмосферу со стороны предприятий должно быть снижены. Для снижения выбросов ртути необходимо ограничивать её введение в печную систему с сырьевыми материалами и топливом.

Ртуть и ее соединения не осаждаются в печной системе и/или теплообменнике и поэтому не входит в состав клинкера. Они попадают в отходящие газы, конденсируются при их

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

охлаждении и частично адсорбируются частицами сырьевых материалов в зависимости от температуры газа. Эта доля удаляется из системы при очистке отходящего газа от пыли. Концентрация ртути может увеличиваться только при наружном цикле, где уровень концентрации и выбросов в основном определяются условиями отходящего газа. Чтобы предотвратить длительное циклическое увеличение выбросов ртути, необходимо ограничить концентрацию наружного цикла, например, постоянной экстракцией и безвозвратным удалением части пыли, собранной в обеспыливающей системе. Кроме того, осаждение и следовательно удаление ртути с отходящими газами увеличивается при снижении их температуры. Измерения на печной системе с циклонным теплообменником показали, что более 90 % ртути находится на частицах, которые образуются в отходящем газе при температуре ниже 130 °С. Соединения ртути полностью удаляются вместе с пылью из пылеуловителя печной системы. При высокой эффективности пылеуловителя концентрация ртути в обеспыленных дымовых газах вращающейся печи часто ниже предела определения.

Пыль из пылеуловителя может возвращаться назад в цементную мельницу. В случае использования топливных отходов ввод ртути в печь необходимо регулярно ограничивать. Другой возможностью снижения выбросов ртути является снижение температуры газа после башни кондиционирования чтобы улучшить осаждение ртути и ее соединений в период пылеулавливания. Кроме того, на одном из цементных заводов Германии использовался активированный уголь в качестве адсорбента паров ртути из отходящих дымовых газов.

### 4.2.9 Хлорид и фторид водорода (HCl и HF)

Хлориды и фториды являются малыми дополнительными компонентами при производстве цемента. Они могут попасть в печную систему различными путями – как через сырьевые материалы, так и через топливо. Для контроля содержания этих веществ необходимо осуществлять регулярный периодический мониторинг.

#### а. Газообразные неорганические соединения хлора

Соединения хлора являются малыми составляющими в производстве клинкера, содержащимися в сырьевых материалах и топливе. Они могут поступать в печь с различными подаваемыми материалами в процессе обжига. Они реагируют с щелочами с образованием хлоридов щелочей. Эти соединения, вначале испаряющиеся, конденсируются на сырьевой смеси или печной пыли в интервале температур 700 – 900 °С, а затем вновь попадают в печь и испаряются. Они образуют циклический кругооборот и могут накапливаться в пространстве между вращающейся печью и циклонным теплообменником. Байпас печных газов позволяет эффективно снижать кругооборот щелочных хлоридов и тем самым уменьшить трудности эксплуатации печи. При концентрации хлоридов 0.2 г Cl на кг клинкера, в зависимости от специфики завода, для предотвращения залипания материала в нижней секции циклонного теплообменника часть дымовых газов из печи направляют через байпас и охлаждают. При охлаждении потока газа щелочные соединения, находящиеся в газе, конденсируются на частицах пыли и могут быть затем удалены из печной системы с помощью пылеуловителя. Собранная в байпасной системе пыль возвращается при определенных контролируемых условиях в цементную мельницу.

#### б. Газообразные неорганические соединения фтора

Из всего количества фтора, присутствующего во вращающихся печах, 90 – 95 % находится в составе клинкера, а остальная часть находится в пыли в виде фторида кальция (CaF<sub>2</sub>), который стабилен в условиях процесса обжига. Благодаря большому избытку

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

кальция, выбросы газообразных соединений фтора и фторида водорода фактически исключаются. Ультратонкие фракции пыли, проходящие через фильтр при измерении, могут симулировать небольшое выделение газообразных соединений фтора из вращающейся печи. Малое количество фторидов выделяется с печной пылью в виде  $\text{CaF}_2$ .

### 4.2.10 Аммиак ( $\text{NH}_3$ )

Выбросы аммиака происходят на начальных процесса обжига клинкера из сырьевых материалов. Содержание аммиака в отходящем газе из цементных печей может достигать 200 мг/м<sup>3</sup>. Дополнительно  $\text{NH}_3$  может появиться при нарушении технологии, такой, как селективное некаталитическое восстановление оксидов азота, при которой выделяется непрореагировавший аммиак. Регулярный контроль выбросов  $\text{NH}_3$  является необходимым.

### 4.2.11 Бензол, толуол, этилбензол и ксилол

Измерения этих веществ могут быть затребованы при случае, когда деятельность предприятия происходит в специальных условиях.

### 4.2.12 Полиароматические углеводороды

Измерения концентраций этих веществ могут потребоваться в специальных случаях при определенных условиях эксплуатации.

### 4.2.13 Другие органические загрязняющие вещества

Другими органическими соединениями, появляющимися в цементном производстве, являются хлорбензолы, полихлорированные бифенилы, включающие копланарные гомологи, и хлорнафталины.

Измерения этих веществ могут потребоваться в специальных случаях при определенных условиях эксплуатации.

## 4.3. Контроль параметров и выбросов

При контроле процесса обжига клинкера рекомендуется осуществлять постоянное измерение следующих параметров:

- давление;
- температура;
- содержание  $\text{O}_2$ ,
- $\text{NO}_x$ ;
- $\text{CO}$  и особенно при высокой концентрации  $\text{SO}_2$ ;
- $\text{SO}_2$  (создана техника для оптимизации  $\text{CO}$  с  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ ).

Для определения точного количества выбросов рекомендуется производить непрерывные, постоянные измерения следующих параметров (может появиться необходимость их повторных измерений, если измеренный уровень изменился в сравнении с контрольной точкой):

- объем выбросов дымовых газов (может быть рассчитан, но это относительно сложно);
- влажность (может быть рассчитана, но это сложно);
- температура;
- пыль;
- $\text{O}_2$ ;

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

- NO<sub>x</sub>;
- SO<sub>2</sub>;
- CO.

Регулярный периодический мониторинг выполняется для следующих веществ:

- металлы и их соединения;
- общие органические соединения;
- HCl;
- HF;
- NH<sub>3</sub>;
- ПХДД и ДБФ

Однако, можно измерять и контролировать содержание общих органических соединений, NH<sub>3</sub>, HCl и HF постоянно и непрерывно отбирать кумулятивные пробы на содержание ПХДД, ДБФ и их прекурсоров для анализа в течение 1-30 суток. Содержание ртути замеряется постоянно в двух государствах – членах ЕС.

Измерения следующих веществ необходимо осуществлять при необходимости при специальных условиях деятельности:

- бензол, толуол, ксилол;
- полиароматические углеводороды;
- другие органические загрязнители (например, хлорбензол, полихлорированные бифенилы), хлорнафталин и др).

## **5. ТЕХНОЛОГИИ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ НДТ**

В данном разделе излагаются общие меры/методы (технологии) для достижения высокого уровня потенциала по защите окружающей среды в промышленности, что является целью настоящего документа. В него включены системы менеджмента, интегрированные в процесс меры/методы (технологии) и конечные меры/методы (технологии).

Рассматриваются процедуры предотвращения, контроля, минимизации и рециркуляции, а также повторное использование материалов и энергии.

### **5.1. Наилучшие доступные технологии для цементной промышленности**

Технические решения и связанные с ними выбросы вредных веществ и уровни (или диапазон уровней) ресурсо- и энергопотребления, представленные в этом разделе, оценены путем повторяющихся процессов, включающих:

- идентификация основных источников воздействия на окружающую среду по данной отрасли производства; для производства цемента – это использование энергии, включая использование отходов как топлива и выбросы в атмосферу;
- анализ наиболее целесообразных технических решений, связанных с источниками воздействия на окружающую среду;
- выявление лучших уровней защиты окружающей среды на базе имеющихся данных Европейского Сообщества и во всем мире;
- исследование условий, при которых достигаются указанные уровни: стоимость, перекрестные эффекты, основные движущие силы, вовлекаемые в выполнение технических решений;

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

- отбор наилучших доступных технологий (НДТ) и связанных с ними воздействий на окружающую среду и/или уровней ресурсо- и энергопотребления для отрасли.

В данном разделе представлены наилучшие доступные технологии и связанные с ними уровни воздействия на окружающую среду и ресурсо- и энергопотребления, полученные путем реализации пошаговой стратегии, описанной выше. Уровни воздействия на окружающую среду и уровни ресурсо- и энергопотребления следует понимать как показатели, которые могут быть достигнуты при применении НДТ с учетом стоимости реализации этих технологий. Уровни воздействия на окружающую среду и уровни ресурсо- и энергопотребления не могут рассматриваться сами по себе, без учета других факторов. В некоторых случаях технически возможно достигнуть лучших показателей по выбросам или потреблению, но из-за стоимости или перекрестных эффектов они не рассматриваются как присущие НДТ для отрасли в целом. Однако такие уровни могут приниматься во внимание в специальных случаях, если имеются специальные условия для их применения.

Уровни воздействия на окружающую среду и уровни ресурсо- и энергопотребления, связанные с использованием НДТ, должны рассматриваться с использованием установленных технических условий и за определенные усредненные периоды.

Необходимо различать понятие «уровни, связанные с НДТ» и «достижимый уровень». Если используется понятие «достижимый уровень» при использовании определенного метода или технологии или их комбинации, то оно должно пониматься как ожидаемое значение показателя за определенный период времени для отлаженного агрегата или процесса, использующих настоящие технические решения.

Конкретная величина по стоимости внедрения будет зависеть от конкретной ситуации, например налогов, сборов, субсидий и технических характеристик соответствующих установок. В настоящем документе невозможно полностью оценить все указанные факторы. При отсутствии соответствующих данных заключения по экономике и жизнеспособности технических решений сделаны на основании данных по существующим установкам.

НДТ и уровни воздействия на окружающую среду и уровни ресурсо- и энергопотребления, представленные в настоящем разделе, являются «общими», присущими отрасли в целом. Они являются «реперными точками», относительно которых производится оценка существующего агрегата или принимается решение о строительстве нового агрегата. В этом смысле они призваны оказать помощь в оценке, основаны ли данная установка или процесс на принципах использования НДТ в соответствии с Директивой 2010/75. Новые установки или процессы могут быть спроектированы так, что будут совершеннее тех, что описаны в НДТ. Также следует принимать во внимание тот факт, что и существующие установки и процессы могут совершенствоваться с учетом технической и экономической оценки их внедрения.

НДТ не имеют прямой связи со стандартами, они являются усредненной информацией для руководства промышленности, государства и общественности по достижимым выбросам и уровню потребления при использовании специальных технических решений.

Для специальных, уникальных установок НДТ могут использоваться или индивидуально, или в комбинации с другими НДТ, описанными в данном разделе.

Если технические решения, применяемые индивидуально, рассматриваются как НДТ, то, вопрос, является ли технология при использовании комплекса решений также НДТ должен рассматриваться в каждом конкретном случае специально.

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

## **5.2. Системы экологического менеджмента (СЭМ)**

Ряд инструментов, присущих системам экологического менеджмента, является НДТ. Степень охвата (т.е. уровень детализации) и вид СЭМ (стандартизованная или нестандартизованная) должны соответствовать природе, масштабу и сложности установки и уровню её воздействия на окружающую среду.

**I. НДТ – это реализация и выполнение определенных требований СЭМ, которые включают, в соответствии с теми или иными местными особенностями, следующие основные положения:**

- (a) ответственность высшего руководства (ответственность высшего руководства рассматривается как обязательное условие выполнения других требований СЭМ)
- (b) принятие высшим руководством экологической политики, которая включает требование постоянного улучшения (экологической результативности) установки;
- (c) планирование и внедрение необходимых процедур, целей и задач с учетом финансовых планов и инвестиций
- (d) внедрение процедур, с особым вниманием к таким позициям, как:
  - ❖ структура и распределение ответственности;
  - ❖ обучение, осведомленность и компетентность (персонала);
  - ❖ коммуникации;
  - ❖ вовлечение в процесс развития СЭМ всех сотрудников;
  - ❖ документирование;
  - ❖ эффективный процессный контроль;
  - ❖ программа технического обслуживания;
  - ❖ готовность к нештатным ситуациям и авариям;
  - ❖ гарантии обязательного соблюдения требований природоохранного законодательства.
- (e) проверка и корректирующие действия, с особым вниманием к таким позициям, как:
  - ❖ мониторинг и измерения;
  - ❖ корректирующие и предупреждающие действия;
  - ❖ ведение записей;
  - ❖ независимый (где осуществимо) внутренний аудит, чтобы определить, соответствует ли СЭМ заложенным изначально принципам, должным ли образом она внедрена и функционирует.
- (f) регулярный анализ и пересмотр СЭМ высшим руководством на предмет её пригодности, адекватности и эффективности (действенности).

Ниже перечисляются три основных параметра СЭМ:

- система менеджмента и процедура аудита должны соответствовать международным стандартам;
- регулярные экологические заявления (отчеты) должны готовиться и публиковаться (в тех случаях, когда это возможно, заверяться третьей стороной) и отражать значимые экологические аспекты установки так, чтобы можно было осуществить сопоставление (по годам) с целями, задачами и отраслевыми характеристиками (когда это целесообразно);
- подготовка и публикация (возможно – внешнее утверждение) регулярных бюллетеней о состоянии окружающей среды, описывающая все важные аспекты влияния

## **“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

установки на окружающую среду, позволяющей выполнить из года в год сравнение целей и задач по защите окружающей среды с возможностью анализа соответствующих достижений;

- подтверждение приверженности и добровольное принятие обязательств по СЭМ в соответствии с международной системой, такой, как Схема экологического менеджмента и аудита (EMAS) и EN ISO 14001:2004. Этот добровольный шаг может обеспечить высокий уровень доверия к СЭМ. В частности, EMAS, включающая в себя все три вышеперечисленных принципа, обеспечивает такой уровень доверия. Однако и нестандартизованные системы могут быть в равной степени эффективными, если они должным образом разработаны и внедрены.

Специфически для цементной промышленности важно принять во внимание следующие потенциальные особенности СЭМ:

- воздействие на окружающую среду при выводе установки из эксплуатации должно учитываться на стадии проектирования нового завода;
- развитие более чистых технологий и учет вновь возникающих возможностей (результатов исследований);
- проведение, где осуществимо, регулярного отраслевого сравнительного анализа (бенчмаркинга) с учетом таких параметров, как энергетическая эффективность и энергосбережение, выбор сырьевых и вспомогательных материалов, характеристики выбросов в атмосферу, сбросов сточных вод, потребления воды и образования отходов.

### **5.3. Основные первичные технические решения**

**2. НДТ – это достижение ровного и стабильного процесса обжига в печи в соответствии с установленными параметрами, что является полезным с точки зрения всех выбросов из печи, а также потребления энергии путем применения следующих технических решений:**

- (a) оптимизация процесса контроля, включая компьютерный автоматический контроль;
- (b) использование современных весовых систем подачи твердого топлива.

**3. НДТ – это осуществление тщательного отбора и контроля всех веществ, поступающих в печь, чтобы предотвратить и/или снизить количество выбросов.**

**4. НДТ – это выполнение на постоянной основе мониторинга и измерений параметров процесса и выбросов, таких, как:**

- (a) постоянное измерение параметров процесса, демонстрирующих стабильность процесса: температуры, содержание  $O_2$ , разряжение, скорость потока, выбросы  $NH_3$  при использовании технологии SNCR;
- (b) контроль и стабилизация критических параметров процесса, то есть гомогенизации сырьевой смеси и питания топливом, постоянства дозирования и избытка кислорода;
- (c) постоянное измерение выбросов пыли,  $NO_x$ ,  $SO_x$  и  $CO$ ;
- (d) периодическое измерение выбросов полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов, металлов;
- (e) постоянные или периодические замеры выбросов  $HCl$ ,  $HF$  и общих органических соединений.

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

В этом контексте, при сжигании отходов должны учитываться требования Директивы по сжиганию отходов.

#### **5.4. Потребление энергии и выбор процесса**

##### *5.4.1 Выбор процесса*

Выбор процесса производства оказывает важнейшее влияние на использование энергии и на выбросы в атмосферу в производстве цементного клинкера

**5.** Для новых и полностью реконструируемых заводов НДТ – это применение печей сухого способа с многостадийным теплообменником и декарбонизатором. При регулярных и оптимизированных условиях эксплуатации в соответствии с НДТ расход тепла на обжиг находится в пределах 2900 – 3300 МДж/тонну клинкера

##### *5.4.2 Потребление энергии*

Основные соображения относительно потребления энергии можно найти в разделах

**6.** НДТ – это снижение/минимизация расхода тепла путем применения объединенных технических решений:

(a) применение улучшенной и оптимизированной печной системы и плавного, стабильного процесса эксплуатации печи в соответствии с установленными параметрами, используя:

- ❖ оптимизацию контроля процесса, включая компьютерный автоматический контроль;
- ❖ современную весовую систему подачи топлива;
- ❖ расширение (по возможности) теплообменника и декарбонизатора, принимая во внимание конфигурацию существующей печи.

(b) рекуперация избытка тепла из печей, особенно из зоны охлаждения. В частности, избыток тепла из зоны охлаждения печи (горячий воздух) или из теплообменника может использоваться для сушки сырьевых материалов;

(c) применение соответствующего числа циклонов в соответствии с характеристиками и свойствами сырьевых материалов и используемого топлива;

(d) использование топлива с характеристиками, которые оказывают положительное влияние на потребление тепловой энергии;

(e) при замене обычного топлива отходами необходимо использовать специально оптимизированную и подходящую печную систему для сжигания отходов;

(f) минимизация газового потока в систему байпаса.

**7.** НДТ – это снижение потребления тепловой энергии путем снижения содержания клинкера в цементе.

**8.** НДТ – это снижение потребления тепловой энергии путем выработки дополнительного количества энергии или тепла путем объединения заводов с теплоэлектростанциями или теплоцентралями, по возможности, на базе полезной потребности тепла, в пределах схем регулирования энергии, которые экономически устойчивы.

**9.** НДТ – это минимальное потребление электроэнергии путем применения отдельно или совместно следующих технических решений:

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

- (а) использование системы управления электрическими мощностями;
- (б) использование помольного и другого оборудования с высокой энергетической эффективностью.

## **5.5. Выбросы пыли**

### *5.5.1 Неорганизованные выбросы пыли*

**10. НДТ – это минимизация/предотвращение неорганизованных выбросов пыли путем применения отдельно или совместно следующих технических решений:**

- (а) технические решения по операциям, связанным с неорганизованными выбросами пыли.
- (б) технические решения при навалном складировании материалов.

### *5.5.2 Организованные выбросы пыли*

Раздел представляет НДТ для выбросов пыли, появляющейся при деятельности, отличной от обжига, охлаждения и основного процесса помола. Имеется в виду дробление сырьевых материалов, их транспортирование и подъем, складирование сырьевых материалов, клинкера, цемента, топлива (нефтяной кокс, уголь, бурый уголь) и погрузка цемента.

**11. НДТ – это применение системы управления ремонтом, специально направленной на наблюдение за состоянием фильтров. Принимая во внимание указанную систему, НДТ позволяет снизить выбросы пыли из сосредоточенных источников до величины менее 10 мг/нм<sup>3</sup> как средний показатель за время отбора проб путем применения сухой очистки газа.**

Следует отметить, что данная величина выбросов должна применяться прежде всего к малым (< 10000 нм<sup>3</sup>/ч) источникам выбросов.

### *5.5.3 Выбросы пыли из печи для обжига клинкера*

Данный раздел НДТ связан с выбросами пыли, появляющейся из печи при обжиге.

**12. НДТ – это снижение выбросов пыли из отходящих из печи газов путем применения сухой очистки газа с помощью фильтра. В случае применения НДТ среднесуточная величина выбросов составляет < 10 – 20 мг/нм<sup>3</sup>. При применении рукавных фильтров, новых или модернизированных электрофильтров могут быть достигнуты более низкие величины выбросов пыли.**

### *5.5.4 Выбросы пыли при охлаждении и помоле*

Этот раздел представляет НДТ для выбросов пыли, появляющихся при охлаждении клинкера и помоле материалов.

**13. НДТ – это снижение выбросов пыли из газов при охлаждении клинкера и помоле материалов путем применения сухой очистки газа с помощью фильтра. В случае применения НДТ среднесуточная величина выбросов (точечный отбор через каждые полчаса), составляет < 10 – 20 мг/нм<sup>3</sup>. При применении рукавных фильтров, новых или модернизированных электрофильтров может быть достигнута ещё более низкая величина выбросов пыли.**

“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

## 5.6. Газообразные соединения

### 5.6.1 Выбросы NOx

#### **14. НДТ – это снижение выбросов NOx в отходящих печных газах путем применения отдельно или совместно следующих технических решений:**

(a) первичные технические решения:

- . охлаждение пламени;
- . горелки с низким выделением NOx;
- . сжигание топлива в средней части печи;
- . добавление минерализатора для улучшения спекаемости сырьевой смеси;
- . оптимизация процесса.

(b) постадийное сжигание обычного топлива или топливных отходов в сочетании с декарбонизатором и использование оптимизированной топливной смеси;

(c) применение технологии селективного некаталитического восстановления оксидов азота SNCR,

(d) применение технологии селективного каталитического восстановления оксидов азота SCR при условии разработки подходящего катализатора и развития процесса в цементной промышленности

В случае применения указанных выше НДТ могут быть достигнуты следующие уровни выбросов NOx:

Таблица 2

Уровни выбросов NOx из печей в цементной промышленности при использовании НДТ	Ед. измерения	Среднесуточная величина выбросов
Тип печи:		
Печи с циклонным теплообменником	мг/нм <sup>3</sup>	< 200 – 450 <sup>2)3)</sup>
Печи Леполь и длинные вращающиеся печи	мг/нм <sup>3</sup>	400 – 800 <sup>1)</sup>
1) зависит от начального уровня и проскока аммиака 2) связанные с НДТ уровни выбросов – это 500 мг/нм <sup>3</sup> , после использования первичных технических решений выбросы NOx > 1000 мг/нм <sup>3</sup> 3) конструкция печи, свойства топливной смеси, включающей отходы, спекаемость сырьевой смеси влияют на диапазон выбросов. Ниже 350 мг/нм <sup>3</sup> достигается на печи с благоприятными условиями. Более низкая величина 200 мг/нм <sup>3</sup> сообщалась только тремя заводами (использовалась легко спекаемая смесь).		

#### **15. При применении технологии SNCR НДТ – это:**

(a) применение подходящего и эффективного уровня снижения NOx в течение стабильного протекания процесса;

(b) применение хорошего и стехиометрического распределения аммиака, для достижения наивысшей эффективности снижения выбросов NOx и снижения проскоков аммиака,

(c) удерживание выбросов и проскоков NH<sub>3</sub> в отходящих газах на минимально возможном уровне, но ниже 30 мг/нм<sup>3</sup> (среднесуточная величина). Должна учитываться корреляция между эффективностью снижения выбросов NOx и появлением следов аммиака. В

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

зависимости от начального уровня NOx и эффективности снижения NOx проскоки аммиака могут быть выше 50 мг/нм<sup>3</sup>. Для печи Леполь и длинных вращающихся печей указанный уровень может быть даже выше.

#### 5.6.2 Выбросы SOx

**16. НДТ – это поддерживать выбросы SOx на низком уровне или снижать выбросы SOx из отходящих газов из печи и/или из теплообменника/декарбонизатора путем применения одного из следующих технических решений:**

- (a) добавка абсорбента;
- (b) мокрый скруббер.

В случае применения указанных выше НДТ могут быть достигнуты следующие уровни выбросов SOx:

Таблица 3. Уровни выбросов SOx из печей в цементной промышленности при использовании НДТ

Параметр	Размерность	Среднесуточная величина
SOx, выраженное как SO <sub>2</sub>	мг/нм <sup>3</sup>	< 50 – < 400 <sup>1)</sup>
<sup>1)</sup> интервал принимается с учетом содержания серы в сырьевых материалах, для армянских предприятий с учетом низкого содержания серы предлагается 200 – 250 мг/нм <sup>3</sup>		

**17. НДТ – это оптимизация процесса измельчения сырья (для сухого способа производства), обеспечивающая снижение выбросов SO<sub>2</sub> из печи.**

#### 5.6.3 Выбросы CO и проскоки CO

**18. При применении электрофильтров или гибридных фильтров НДТ – это минимизация частоты проскоков CO и поддержание их общей длительности менее 30 минут в год, используя для этого следующие объединенные технические решения:**

- (a) снижение времени простоя электрофильтра;
- (b) использование непрерывного автоматического измерения концентрации CO;
- (c) использование оборудования для быстрого измерения и контроля, включая систему контроля CO с коротким временем отклика, расположенную вблизи источника CO.

#### 5.6.4 Суммарные выбросы органических соединений

**19. НДТ – это поддерживать выбросы суммарных органических соединений из газов, выходящих из печи, на низком уровне путем применения следующих технических решений:**

- (a) избегать питания печи сырьевыми материалами, содержащими высокое количество летучих органических соединений, через средства подачи сырьевых материалов в печь.

#### 5.6.5. Выбросы хлорида водорода (HCl) и фторида водорода (HF)

**20. НДТ – это поддержание выбросов HCl ниже 10 мг/нм<sup>3</sup> как среднесуточной величины или средней величины за период отбора проб (точечное измерение через каждые полчаса) путем применения отдельно или совместно следующих первичных технических решений:**

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

- (a) использование сырьевых материалов и топлива, содержащих малое количество хлора;
- (b) ограничение количества хлора в любых отходах, которые используются как сырьевой материал и/или топливо в цементной печи.

**21. НДТ – это поддержание выбросов HF ниже 1 мг/нм<sup>3</sup> как среднесуточной величины или средней величины за период отбора проб (точечное измерение через каждые полчаса) путем применения отдельно или совместно следующих первичных технических решений:**

- (a) использование сырьевых материалов и топлива, содержащих малое количество фтора,
- (b) ограничение количества фтора в любых отходах, применяемых в качестве сырьевого материала или топлива в цементной печи.

*5.6.7 Выбросы полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов (ПХДД, ПХДФ)*

**22. НДТ – это избегать выбросов полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов или поддерживать эти выбросы из отходящих печных газов низкими путем применения отдельно или совместно следующих технических решений:**

- (a) тщательно выбирать материалы, подающиеся в печь и контролировать в них содержание хлора, меди и летучих органических соединений;
- (b) тщательно выбирать топлива для обжига клинкера и контролировать в нем содержания хлора и меди;
- (c) ограничивать/избегать использование отходов, в которых имеются хлорсодержащие органические материалы;
- (d) избегать использование топлива с высоким содержанием галогенов (хлора) при вторичном сжигании;
- (e) быстро охлаждать печные отходящие газы до температуры ниже 200 °С и минимизировать время пребывания газов и содержание кислорода в зонах, где температура находится между 300 и 450 °С;
- (f) прекращать сжигание отходов при розжиге и охлаждении (пуске и остановке) печи.

В случае применения указанных выше НДТ могут быть достигнуты уровни выбросов ПХДД и ПХДФ < 0,05 – 0,1 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup> (международный эквивалент токсичности, средний показатель за период отбора проб 6 – 8 часов).

*5.6.8 Выбросы металлов*

**23. НДТ – это минимизация выбросов металлов из отходящих печных газов путем использования отдельно или совместно следующих технических решений:**

- (a) отбор материалов с низким содержанием соответствующих металлов и ограничение их содержания в используемых материалах, особенно ртути;
- (b) использование системы обеспечения качества, гарантирующей требуемые характеристики используемых отходов;
- (c) использование эффективных технических решений по улавливанию пыли.

В случае применения указанных выше НДТ могут быть достигнуты следующие уровни выбросов металлов:

Таблица 4. Уровни выбросов металлов из печей в цементной промышленности при использовании НДТ

**“Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”**

Металл	Размерность	Среднее значение за период отбора проб (точечные измерения через каждые полчаса)
Hg	мг/нм <sup>3</sup>	< 0,05 <sup>2)</sup>
Σ (Cd, Tl)	мг/нм <sup>3</sup>	< 0,05 <sup>1)</sup>
Σ(As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mg, Ni, V)	мг/нм <sup>3</sup>	< 0,5 <sup>1)</sup>

1) сообщалось о более низких уровнях,  
2) Величины выбросов выше, чем 0,03 м/нм<sup>3</sup> требуют дальнейших исследований. Величины выбросов, близкие к 0,05 мг/нм<sup>3</sup>, требуют дополнительных технических решений.

## **6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА**

### **6.1. Технология получения цемента в кипящем слое**

Технология обжига портландцементного клинкера в кипящем разрабатывается в Японии при поддержке Министерства внешней торговли и промышленности с 1986 года. Пилотный завод производительностью 20 т клинкера в сутки работал в течение шести лет, в период 1989 -1995 годов, на заводе Тошиги, Сумитомо Осака Цемент, Япония. Пилотный завод производительностью 200 т/сутки был построен в конце 1995 года.

Запечный теплообменник состоит из обычного четырехступенчатого циклонного теплообменника, который подогревает и декарбонизирует сырьевую смесь. Грануляционная печь гранулирует сырьевую смесь в виде гранул размером 1,5 – 2,5 мм при температуре 1300 °С. В обжиговой печи завершается гранулообразование и обжиг клинкера при температуре 1400 °С. В установке резкого охлаждения клинкер охлаждается с 1400 до 1000 °С. Окончательное охлаждение клинкера до 100 °С производится в холодильнике плотного слоя.

Клинкер, полученный в печи кипящего слоя по качеству аналогичен или лучше клинкера, получаемого в обычной печи. Выбросы NOx составляют 115 – 190 мг/нм<sup>3</sup> при использовании в качестве топлива тяжелой нефти и 440 – 515 мг/нм<sup>3</sup> при использовании порошкообразного угля. Согласно выполненным исследованиям, для завода производительностью 3000 т клинкера в сутки расход тепла может уменьшен на 10 – 12 % в сравнении с вращающейся печью с запечным теплообменником и колосниковым холодильником, следовательно выбросы CO<sup>2</sup> могут быть снижены на 10 – 12 %.

Конечной целью развития технологии кипящего слоя (согласно предварительным оценкам для печи производительностью 3000 т/сутки на основе результатов испытаний пилотной печи производительностью 20 т клинкера в сутки) является:

1. Снижение расхода тепла на обжиг на 10 – 12 %;
2. Снижение выбросов CO<sub>2</sub> на 10 – 12 %;
3. Снижение уровня выбросов NOx до 380 мг/нм<sup>3</sup> и менее;
4. Сохранение текущего уровня выбросов SOx;
5. Снижение стоимости строительства на 30 %;
6. Снижение площади застройки на 30 %.

### **6.2. Совмещение стадийного сжигания топлива и технологии селективного некаталитического восстановления оксидов азота**

Теоретически объединение стадийного сжигания топлива с технологией селективного некаталитического восстановления оксидов азота по своей эффективности может

## “Разработка уровней выбросов, соответствующих НДТ, и предельно-допустимых выбросов в выбранных секторах и установках”

сравниться с технологией каталитического восстановления оксидов азота. Это направление снижения выбросов оксидов азота считается весьма многообещающим.

### **6.3.Обработка отходящих печных газов порошкообразным бикарбонатом натрия**

Этот метод предназначен, в основном, для десульфуризации отходящих дымовых газов при использовании в качестве топлива топливосодержащих отходов. Чтобы достигнуть высокой эффективности процесса и значительного снижения выбросов  $\text{SO}_2$  используется сухой бикарбонат натрия; в зависимости от характеристик и состава натрийсодержащих отходов, они часто могут использоваться вторично в производственном процессе. Однако, в некоторых случаях, указанные отходы не могут быть использованы, потому что могут примеси к высокому содержанию натрия в составе цемента.

Для того, чтобы обеспечить заметное снижение выбросов  $\text{SO}_x$  при низком количестве используемого реагента и в то же самое время позволить повторное использование отходов из отработанных газов, может быть использована технология двухстадийной фильтрации газов.

#### *Двухстадийная фильтрация газов*

Первый фильтр улавливает пыль, которая может быть возвращена в технологический процесс, поскольку не содержит соединений натрия. Инжектирование сухого порошкообразного бикарбоната натрия осуществляется в газовый поток, выходящий из этого фильтра, где он взаимодействует с  $\text{SO}_x$  с образованием солей натрия, в основном сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Эти пылеобразные отходы из обработанных дымовых газов улавливаются вторым, обычно рукавным, фильтром.

#### Экологические преимущества

Данная технология обеспечивает высокую эффективность и степень снижения  $\text{SO}_x$  в отходящих газах; в то же время нет компромиссного интегрального вторичного использования отходов, поскольку:

- нет избытка натрия в цементе;
- не добавляется  $\text{SO}_x$  в отходящие газы.

К тому же дополнительно не образуются отходы и дополнительные природные ресурсы не используются.

#### Эффекты воздействия на различные компоненты окружающей среды

Натрийсодержащие отходы могут повторно применяться только в ограниченном количестве. До 2008 года это не осуществлялось, потому что указанные отходы оказывали влияние на качество цемента и клинкера.

В некоторых случаях могут появиться дополнительные выбросы  $\text{SO}_x$ , причиной которых является рециркуляция сульфатов кальция и натрия.

Дополнительные природные ресурсы не используются, потому что реагент  $\text{NaHCO}_3$ имеется на заводе кальцинированной соды.