

## **Раздел V**

**Указания и руководящие принципы по  
категориям источников:**

**Категории источников в Части II Приложения С**

**Категория источников (b):**

**Цементные печи для сжигания опасных отходов**



## Содержание

### В. ЦЕМЕНТНЫЕ ПЕЧИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

1.	ВВЕДЕНИЕ .....	4
1.1	<i>Общая характеристика цементной промышленности .....</i>	4
1.2	<i>Сжигание отходов в цементных печах.....</i>	5
2.	ССЫЛКИ НА ПРОЧИЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ .....	6
2.1	<i>Общие вопросы управления отходами (Раздел III.C (ii)).....</i>	8
2.2	<i>Другие возможности обработки отходов .....</i>	6
2.3	<i>Базельские технические указания .....</i>	6
3.	ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА .....	6
3.1	<i>Общие принципы.....</i>	7
3.2	<i>Подготовка сырья.....</i>	7
3.3	<i>Процессы во вращающейся печи.....</i>	8
3.4	<i>Процессы перемалывания цемента .....</i>	9
3.5	<i>Контроль выбросов .....</i>	9
4.	ГОРЕНИЕ.....	10
4.1	<i>Использование традиционного топлива .....</i>	10
4.2	<i>Сжигание отходов или опасных отходов.....</i>	10
5.	ПРОДУКТЫ НА ВХОДЕ И ВЫХОДЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА .....	16
5.1	<i>Общие продукты процесса.....</i>	16
5.2	<i>Потребление энергии .....</i>	17
5.3	<i>Выбросы ПХДД и ПХДФ .....</i>	18
5.4	<i>Выбросы ПХБ и ГХБ.....</i>	22
6.	НАИЛУЧШИЕ ИМЕЮЩИЕСЯ МЕТОДЫ И НАИЛУЧШИЕ ВИДЫ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ..	22
6.1	<i>Общие меры регулирования отходов.....</i>	23
6.2	<i>Конкретные меры.....</i>	24
7.	ТРЕБОВАНИЯ К ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ, ОСНОВАННЫЕ НА НАИЛУЧШИХ ИМЕЮЩИХСЯ МЕТОДАХ .....	29
8.	МОНИТОРИНГ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ .....	29
	ССЫЛКИ НА ЛИТЕРАТУРУ .....	30
	ПРОЧИЕ ИСТОЧНИКИ .....	31

## Таблицы

Таблица 1. Сводные результаты измерений ПХДД и ПХДФ .....	19
Таблица 2. Подача отходов в подогреватель/прекальцинатор и воздействие на выбросы ПХДД/ПХДФ.	23

## Рисунки

Рисунок 1. Описание процессов и системных ограничений в производстве цемента **Error! Bookmark not defined.**

Рисунок 2. Вращающаяся печь с предварительным подогревателем пульпы и кальцинатором..... **Error! Bookmark not defined.**

Рисунок 3. Температурные профили и типичные фазы по времени удержания в клинкерной печи с циклонным подогревателем и прекальцинатором.....20

## V.B. Цементные печи для сжигания опасных отходов

### Резюме

Основным назначением цементных печей является производство клинкера. Сжигание отходов в этих печах имеет целью получение энергии и замещение ископаемых топлив или минералов. В некоторых случаях в цементных печах уничтожаются опасные отходы.

Процесс производства цемента включает в себя кальцинирование – разложение карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) при температуре около  $900^\circ\text{C}$  для получения окиси кальция ( $\text{CaO}$ , негашеная известь) с последующим спеканием во вращающихся печах при температуре около  $1450^\circ\text{C}$ . Для получения цемента образовавшийся клинкер измельчается вместе с гипсом и другими добавками. В зависимости от физических и химических условий основные этапы производства цемента называют сухими, мокрыми, полусухими или полумокрыми.

Процесс сжигания в цементной печи может приводить к образованию и последующему выбросу химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской Конвенции. Эти вещества могут выделяться также из хранилищ.

Адекватно спроектированный технологический процесс и принятие надлежащих основных мер должны обеспечивать такую эксплуатацию цементных печей при сжигании опасных отходов, при которой сводится до минимума образование и выброс означенных веществ, так что концентрация ПХДД и ПХДФ в дымовых газах оказывается меньше  $0,1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$  (при содержании кислорода 10%), в зависимости от таких факторов, как использование чистого топлива, загрузка отходов, температурный режим и пылеудаление. При необходимости можно применить и дополнительные меры для снижения таких выбросов.

Имеются многочисленные данные по выбросам ПХДД/ПХДФ в атмосферу.

Сообщалось о выбросах ПХДД и ПХДФ с пылью цементных печей и, возможно, с клинкером. Сегодня проводятся дополнительные исследования этого вопроса. Данные о выбросах ПХБ и ГХБ до сих пор весьма немногочисленны.

Уровни эксплуатационной эффективности, соответствующие наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к содержанию ПХДД/ПХДФ в дымовых газах, составляют менее  $0,1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$  при расчетных условиях  $273 \text{ K}$ ,  $101,3 \text{ kPa}$ ,  $10\% \text{ O}_2$ , сухая газовая основа.

### Преамбула

Нижеследующие предварительные руководящие принципы предоставляют указания по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности для сжигания в цементных печах отходов, обозначенных в Статье 5 и Приложении С, Части II Конвенции. Отходы могут подвергаться совместному сжиганию в цементных печах либо как альтернативное топливо, либо в целях уничтожения. Поэтому в данном разделе также рассматриваются требования Статьи 6 Конвенции в отношении уничтожения отходов, содержащих стойкие органические загрязнители.

В данном разделе также рассматриваются «Общие технические указания по экологически обоснованному обращению с отходами  $\text{CO}_2$ , отходами, содержащими  $\text{CO}_2$ , и отходами, загрязненными  $\text{CO}_2$ », разработанные Сторонами Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением (Basel Convention Secretariat 2005). В этом документе даются указания по наилучшим имеющимся методам, применяемым к уничтожению и необратимому преобразованию стойких органических загрязнителей, а также определяется, что совместное сжигание отходов в цементных печах может использоваться для

такого уничтожения и необратимого преобразования стойких органических загрязнителей в отходах.

Процессы уничтожения и совместного сжигания отходов и опасных отходов в цементных печах также подробно рассматриваются в данном разделе. Читая представленный материал, необходимо помнить, что в настоящее время нет четких определений терминов «отходы» и «опасные отходы». В контексте настоящего руководства термин «отходы» используется независимо от теплотворной способности либо потенциальной способности к замещению минеральных ресурсов.

В настоящем разделе рассматриваются вопросы, относящиеся к категориям источников, перечисленных в Части II b Приложения С: цементные печи для сжигания опасных отходов; а в случае совместного сжигания в цементных печах бытовых отходов или осадка сточных вод – Части II а.

## **1 Введение**

### **1.1. Общая характеристика цементной промышленности**

За последние годы объем производства цемента в мире постоянно наращивался, и по прогнозам эта тенденция будет продолжаться и в будущем. Согласно проводимым исследованиям, мировое производство цемента в 2003 году составило 1940 миллионов тонн, что выше показателя за 2001 г. – 1690 миллионов тонн, и за 2002 - 1660 миллионов тонн. Значительная часть производства осуществляется с применением сухих процессов (de Bas 2002; DFIU/IFARE 2002).

За последние годы наблюдался стабильный расчетный годовой прирост в 3,6% вследствие значимого спроса в развивающихся странах и странах с переходной экономикой. В настоящее время общее мировое производство распределяется следующим образом: Европа – 14,4%, США – 4,7%, Другие страны американского континента – 6,6%, Азия – 67,5% (Китай – 41,9%), Африка – 4,1%, прочие страны мира – 2,7%. Глобальное потребление цемента по расчетным данным в среднем составило 260 кг на душу населения в 2004 году (Cembureau 2004).

Производство цемента в Европе составляет около 190 млн. тонн в год. На сухие процессы приходится более 75% его производства, что объясняется активным внедрением этих более энергосберегающих процессов на новых и расширяющихся заводах за последние годы; на полусухие или полумокрые - 16% и на мокрые - 6%. Типичная производительность европейских печей составляет 3000 тонн клинкера в сутки. (Wulf-Schnabel and Lohse 1999).

В Китае в 2005 г цементная промышленность произвела 1038 млн. тонн цемента (808 кг. на душу населения; 45,4% мирового производства)<sup>1</sup>. Примерно 60% цемента было произведено в 4000 вертикальных печей (Karstensen 2006a).

В США средняя современная печь производит 468 тысяч тонн клинкера в год (данные за 2002 г.). Около 81% цемента в США производится с использованием сухих технологий (Portland Cement Association website).

Традиционно в качестве основного топлива в цементных печах используется уголь. Также используются или использовались многие другие виды топлива, включая нефтяной кокс, природный газ и нефть (European Commission 2001). В Европе за последние 20 лет удельное энергопотребление цементной промышленности снизилось на 30% (что эквивалентно около 11 млн. тонн угля в год) (Cembureau 2004). В цементных печах достаточно часто может использоваться несколько видов топлива одновременно, либо виды топлива могут периодически меняться в зависимости от их цены.

### **1.2. Сжигание отходов в цементных печах**

В дополнение к традиционным видам топлива, указанным в разделе 1.1, в цементной промышленности в качестве топлива также используются различные виды отходов. В цементной промышленности Европы потребление отходов в качестве топлива составляет около 6 млн. тонн, что соответствует норме калорического замещения в 18% (Cembureau 2004).

---

<sup>1</sup> Сообщение CEMBUREAU (2006).

Кроме того, цементные печи могут использоваться для уничтожения отходов, включая опасные отходы, некоторые из которых производят нулевую или минимальную энергию либо имеют минимальное содержание минералов. Это может производиться по требованию национального правительства или в соответствии с местной потребностью. На хорошо контролируемых установках может достигаться высокая эффективность уничтожения органических составляющих таких отходов.

Такое совместное сжигание опасных отходов может производиться только при соблюдении требований по контролю загружаемых отходов (например, в отношении содержания тяжелых металлов, теплотворной способности, содержанию золы, содержанию хлора), контролю за технологическими параметрами процесса и контролю за выбросами.

Однако, необходимо напомнить, что цементные печи в первую очередь предназначены для производства клинкера и не все эксплуатационные условия, соответствующие производству надлежащего клинкерного продукта, идеальны для уничтожения отходов; например, в цементных печах обычно более низкие уровни отходящего кислорода и более высокие уровни угарного газа, чем в надлежащим образом эксплуатируемых установках для сжигания. Разрушение органических отходов требует не только высоких температур, но и длительного времени обработки, а также достаточного количества кислорода и надлежащего перемешивания предназначенных для уничтожения органических веществ с кислородом. Могут возникнуть условия, при которых отходы не будут полностью уничтожаться, если они не подаются в печь надлежащим образом, или если уровень наличествующего кислорода слишком низок. Для использования цементных печей в означенных целях критически важными являются их надлежащая конструкция и эксплуатация.

Необходимо подчеркнуть, что такой процесс отличается от технологического замещения топлива или сырья. В таких странах, как Япония, Норвегия и Швейцария цементные печи в течение многих лет использовались для сжигания отходов вследствие нехватки площадей для свалок. В последнее время в некоторых развивающихся странах, испытывающих нехватку инфраструктуры по удалению или сжиганию отходов, стали использоваться цементные печи для уничтожения отходов в качестве наиболее экономичного и доступного варианта. В настоящем разделе будут даны указания в отношении экологических вопросов, связанных с таким подходом. Даже там, где существует адекватная инфраструктура удаления отходов, может быть полезно использовать цементные печи в качестве дополнения к уже имеющимся возможностям.

Применение подходов, включающих управление отходами, например, рециркуляцию и рекуперацию, предпочтительно удалению их на свалки либо уничтожению в цементных печах. В каждом конкретном случае необходимо проводить оценку ситуации на основе общей стратегии управления отходами (см. раздел III С (ii)).

В исключительных случаях цементные печи могут использоваться для безопасного удаления отходов, имеющих низкую теплотворную способность либо малое содержание минералов, независимо от процесса клинкерного производства. Для такого вида обработки в каждом конкретном случае необходимо заключение соглашений между органами власти и операторами цементного завода.

При решении вопроса об использовании цементных печей для уничтожения отходов необходимо тщательно оценить имеющиеся альтернативы. Уничтожение отходов в цементных печах должно соответствовать жестким нормативам по безопасности, охране здоровья и окружающей среды, и не должно ухудшать качество конечного продукта. В странах, где нет жестких норм по качеству конечного продукта, еще более важным является требование применения НИМ и НВПД для установок, осуществляющих совместное сжигание отходов. При уничтожении таких отходов должен жестко контролироваться технологический процесс и должны регулярно производиться замеры выбросов.

## **2. Ссылки на прочие источники информации**

Общая информация об эксплуатации цементных печей и о сжигании отходов в цементных печах приводится в следующих источниках:

European Commission.2001. *Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain<sup>2</sup>. (<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>)

European Commission.2005. *Reference Document on the Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. (<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>)

Holcim. 2006. *Guidelines on Co-Processing Waste Materials in Cement Production*. The GTZ- Holcim public private partnership 2006. ([http://www.holcim.com/gc/CORP/uploads/GuidelinesCOPROCEM\\_web.pdf](http://www.holcim.com/gc/CORP/uploads/GuidelinesCOPROCEM_web.pdf))

CSI (Cement Sustainability Initiative). 2006. *Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process: Fuels and Raw Materials*. World Business Council for Sustainable Development, Geneva, Switzerland. ([http://www.wbcscement.org/pdf/tf2/tf2\\_guidelines.pdf](http://www.wbcscement.org/pdf/tf2/tf2_guidelines.pdf))

## **2.1 Общие вопросы управления отходами (Раздел III.C (ii))**

Общество может управлять отходами различными способами в зависимости от физических и химических свойств отходов и от той экономической, социальной и экологической ситуации, в которой эти отходы производятся. Некоторые из этих факторов описываются ниже. Конкретные решения всегда должны приниматься с учетом местных обстоятельств, таких как наличие предприятий по обработке отходов, рынков альтернативных материалов, а также инфраструктуры, необходимой для безопасного сбора, управления и транспортировки отходов (CSI 2005). Раздел III C (ii) настоящих руководящих принципов представляет иерархию принятия решений по управлению отходами.

## **2.2 Другие возможности обработки отходов**

Применение цементных печей для обработки отходов должно рассматриваться только как часть общего спектра возможностей по управлению отходами, которые приводятся на рисунке ниже в виде иерархической структуры. Сжигание отходов также является вариантом удаления отходов, и при рассмотрении вопроса о применении цементных печей в этих целях необходимо учитывать руководства по НИМ и НВПД для данной категории источников.

## **2.3 Базельские технические указания**

Технические указания, принятые в рамках Базельской конвенции, заслуживают особого внимания, поскольку представляют руководство по наилучшим имеющимся методам, применяемым к уничтожению или необратимому преобразованию стойких органических загрязнителей в отходах.

# **3. Процессы производства цемента**

В настоящем руководстве описание процесса производства цемента ограничивается различными технологиями вращающихся печей. Необходимо помнить, что в Китае большая часть цемента производится в вертикальных печах, потребляющих много энергии и имеющих плохие экологические показатели (H. Klee, World Business Council for Sustainable Development, personal communication 2004). Поэтому вертикальные печи не должны рассматриваться как один из вариантов наилучших имеющихся методов.

## **3.1 Общие принципы**

Химический процесс производства цемента начинается с разложения известняка (т. е. карбоната кальция,  $\text{CaCO}_3$ ) при температуре около  $900^\circ\text{C}$  для получения окиси кальция, или жженой извести ( $\text{CaO}$ ) с выделением углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ); этот процесс называют кальцинацией. Следующим этапом является процесс получения клинкера, в ходе которого  $\text{CaO}$  реагирует при высокой температуре (обычно  $1400 - 1500^\circ\text{C}$ ) с кремнеземом, глиноземом и  $\text{FeO}$ , в результате чего

<sup>2</sup> Данный справочный документ в настоящее время (2006) обновляется.



образуются силикаты, алюминаты и ферриты кальция, которые и составляют портландцементный клинкер. В результате измельчения этого клинкера совместно с гипсом и другими добавками и получается цемент. На рисунке 1 приводится описание процессов и системные ограничения в производстве цемента.

### **3.2 Подготовка сырья**

Подготовка сырья чрезвычайно важна для процесса в печи, поскольку позволяет подготовить сырье нужного химического состава и требуемой степени измельчения. Для получения однородного химического состава сырья также важно точно отмерять компоненты в нужной пропорции. Эти подготовительные мероприятия важны для бесперебойной работы печи и получения высококачественного продукта.

Подготовка твердого топлива (дробление, перемалывание и сушка) обычно проводится на производственной площадке.

Сырье в надлежащих пропорциях перемалывается и смешивается для образования однородной массы с нужным химическим составом. Для сухих и полусухих процессов сырьевые компоненты перемалываются и высушиваются до состояния порошка, для чего используются, в основном, отходящие газы печи и/или воздух из охлаждающей установки. Для сырья с относительно высоким содержанием влаги может потребоваться вспомогательная печь для получения дополнительного тепла.

Мокрое перемалывание используется только в мокрых или полумокрых процессах. Сырьевые компоненты перемалываются с добавлением воды до получения суспензии. Мокрый процесс обычно предпочтителен, когда содержание влаги в сырьевых компонентах превышает 20% от веса.

(European Commission 2001)

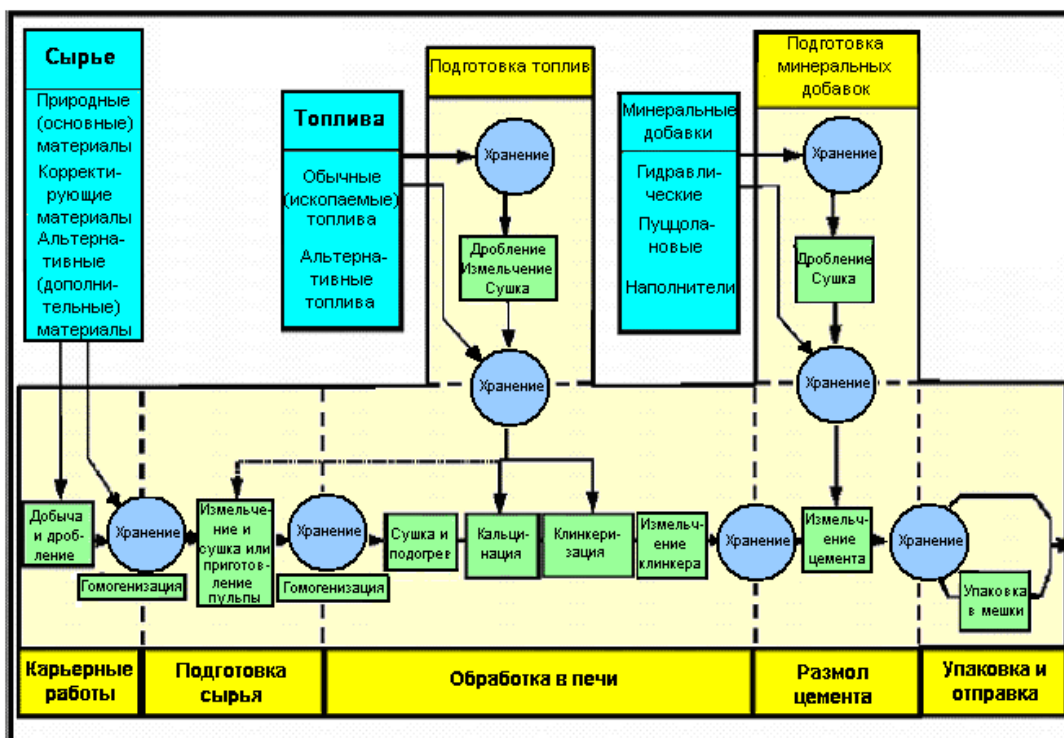
### **3.3. Процессы во вращающейся печи**

Исходное сырье, известное под названиями сырьевой муки, исходной смеси, пульпы (в случае мокрого процесса) или печного сырья, нагревается в печи (обычно большой наклонной стальной вращающейся печи) в режиме противотока газов и твердых веществ, который обеспечивает более высокую эффективность теплообмена. Сырье подается в холодную верхнюю часть печи и в результате ее вращения и наклона постепенно перемещается к горячему нижнему концу. В этот конец подается для сжигания основное топливо (обычно угольный или нефтяной кокс). По мере продвижения сырья вдоль печи оно нагревается, высушивается и подвергается высокотемпературным превращениям, в результате которых и получается клинкер, состоящий из кусков переплавленного негорючего материала. Есть несколько методов введения топлива (как ископаемого, так и альтернативного) в печь. Подробно они описываются ниже в параграфе 4.1.

Клинкер, выгружается из вращающейся печи, имея температуру около 1000° С, и падает на охлаждающее устройство, обычно представляющее собой движущуюся решетку, через которую продувается охлаждающий воздух.

Различные технологические процессы пиропроцессного этапа производства цемента выполняют необходимые физические и химические преобразования. Они различаются конструкциями установок, методами работы и потреблением топлива.

Рис. 1. Описание процессов и системных ограничений в производстве цемента



### 3.3.1 Сухие процессы

В сухих процессах исходное сырье измельчается и высушивается для получения сырьевой муки в виде «текучего» порошка. Эта сырьевая мука подается в печь предварительного нагрева, или предварительной кальцинации либо, реже, в длинную печь сухой кальцинации. Энергоэффективность печи выше, когда сырьевая мука подогревается перед поступлением в печь.

#### 3.3.1.1. Сухой процесс с предварительным подогревом

В этом процессе для повышения термического КПД применяются предварительные подогреватели сырьевой муки. Такой подогреватель представляет собой башню, в которой размещен ряд последовательных циклоноподобных сосудов. Мука подается в подогреватель сверху, а навстречу ей снизу подаются дымовые газы из цементной печи, которые и нагревают эту муку перед подачей ее в печь. От дымовых газов она отделяется в циклоне, из которого падает в следующую ступень. Поскольку мука подается в печь при более высокой температуре, чем при использовании обычных длинных печей сухой кальцинации, длина печи может быть уменьшена.

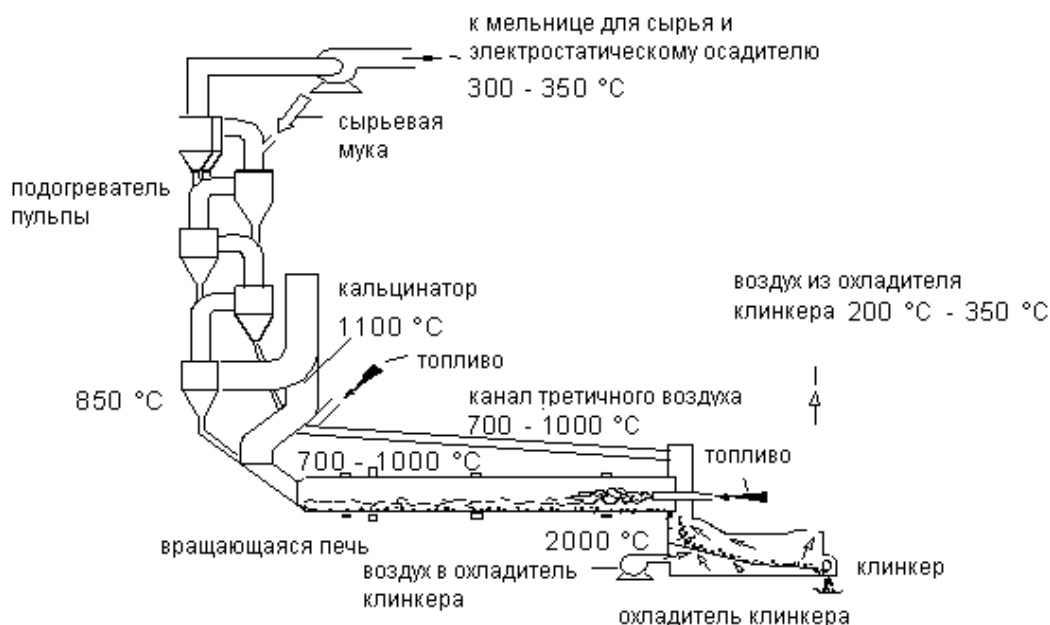
В системах с предварительным подогревом часто требуется удалять такие нежелательные компоненты, как некоторые щелочные вещества. Для этого используются байпасные системы, размещаемые между башней подогревателя и входным концом печи. Если этого не сделать, щелочные компоненты могут накапливаться в печи, а удаление их осадка со стенок резервуара является трудной задачей и может потребовать остановки печи. Уменьшить эту проблему можно путем отвода части газа с большим содержанием щелочей. Если байпасный канал для них выведен в отдельную дымовую трубу, следует ожидать, что через нее будут выбрасываться в атмосферу те же загрязнители, что из цементной печи.

#### 3.3.1.2 Сухой процесс с предварительным подогревом и прекальцинацией

Этот процесс подобен сухому процессу с предварительным подогревом, но отличается добавлением вспомогательной системы для повышения температуры сырья до подачи его в печь (рис. 2). В нижней части башни предварительного подогрева установлена камера предварительной кальцинации. Основное преимущество использования этой предварительной кальцинации состоит в том, что она повышает производительность печи, поскольку в ней происходит только прокаливание клинкера. При этом уменьшение тепловой нагрузки на зону прокаливания ведет

также к увеличению срока службы огнеупорной футеровки. Однако эта система может потребовать применения байпасной системы для удаления щелочей. И если газы из этой системы выпускаются через отдельную дымовую трубу, они могут нести и выбрасывать в атмосферу те же загрязнители, что и дымовые газы из печи.

**Рис 2. Вращающаяся печь с предварительным подогревателем пульпы и кальцинатором**



### 3.3.2. Полусухой процесс

В полусухом процессе сырьевая смесь брикетируется с 12...14% воды и подается в предварительный подогреватель с колосниковой решеткой, установленный перед печью, или в длинную печь с крестовинами, на которых брикеты подсушиваются и частично кальцинируются горячими дымовыми газами печи, а уже оттуда подаются во вращающуюся печь.

### 3.3.3. Полумокрый процесс

В полумокром процессе сырьевые материалы (часто с высоким содержанием влаги) перемалываются в воде до образования пульпы, которая затем обезвоживается на фильтр-прессах. Осадок с этих прессов экструдирован с образованием брикетов, а те подаются либо в предварительный подогреватель с колосниковыми решетками, либо прямо в сушилку для получения сырьевой смеси.

### 3.3.4. Мокрый процесс

В мокром процессе исходное сырье (часто с большим содержанием воды) размалывается в воде для получения пульпы, которую можно перекачивать насосами. Эта пульпа подается либо прямо в печь, либо в сушилку. Мокрый процесс – это самый старый процесс, применяемый в случае мокрого измельчения сырья. Он требует большего количества энергии, чем сухой процесс, поскольку энергия необходима для испарения воды из пульпы.

### **3.4. Процессы перемалывания цемента**

Клинкер перемалывается с гипсом и другими добавками (обычно на шаровой мельнице) до получения конечного продукта – цемента. Далее цемент из цементной мельницы перемещается в крупноразмерные вертикальные бункеры в цехе отгрузки готовой продукции. Из бункеров хранения цемент извлекается при помощи разных устройств и подается в загрузочные блоки или непосредственно в транспортирующие машины.

### **3.5. Контроль выбросов**

Как правило, для улавливания частиц современные цементные печи оснащаются электростатическими осадителями или тканевыми фильтрами, либо и теми, и другими. В некоторых случаях перед подачей в эти устройства дымовые газы охлаждаются. Устройства контроля кислых газов на цементных печах обычно не используются, поскольку сырье для печей высоко щелочное и само в значительной степени поглощает кислые газы (Karstensen 2006b), хотя, если содержание серы в сырье велико, некоторые печи оснащаются мокрыми скрубберами.

Методы сокращения  $\text{NO}_x$  являются, в основном, сочетанием таких мер, как охлаждение пламени, конструкция печи, поэтапное сгорание или селективное некаталитическое восстановление путем впрыскивания аммиака.

## **4. Горение**

### **4.1 Использование традиционного топлива**

Традиционно используемыми в цементных печах видами топлива являются ископаемые топлива, такие как уголь, лигнит, топочный мазут или природный газ. Эти виды топлива могут использоваться отдельно или в комбинации, в последнем случае необходимо обеспечить минимальное качество (с точки зрения теплотворной способности, содержания тяжелых металлов и серы). Некоторые ископаемые топлива (например, уголь) перемалываются в мельницах до использования в печи.

Для бесперебойной работы печи, производства однородного клинкера и достижения полного сгорания необходимо учитывать некоторые важные критерии кондиционирования топлива. Окисление компонентов топлива происходит быстрее, если топливо хорошо перемешивается и его удельная поверхность больше. В случае жидкого топлива требуется тщательное смешивание с другими видами топлива, используемыми одновременно с жидким. Это требование не обязательно, если материал является однородным и единообразным.

Цементный завод потребляет 3000 – 6500 MJ (не включая электричество и транспортировку) на тонну производимого клинкера, в зависимости от сырья и технологического процесса. Большинство цементных печей сегодня работают на угле и нефтяном коксе в качестве основного топлива и в меньшей степени используют природный газ и мазут. Кроме выделения энергии, некоторые виды топлива при прогорании оставляют золу, содержащую оксиды кремния и алюминия (а также иные микроэлементы). Эти компоненты соединяются с сырьевым материалом в печи, определяя структуру клинкера и входя составной частью в конечный продукт. Энергетические затраты обычно составляют 30-40% общих издержек производства. Ниже перечислены различные виды используемого в печах топлива в порядке их важности:

- Угольная пыль и пыль нефтяного кокса
- Тяжелое нефтяное топливо (мазут);
- Природный газ

Подавать топливо в печь можно через:

- главную топку на выходном конце вращающейся печи,
- питающий желоб промежуточной камеры на входном конце вращающейся печи (кусковое топливо),
- вспомогательные топки в вертикальной трубе,

- топки в прекальцинаторе,
- питающий желоб прекальцинатора/предварительного подогревателя (кусковое топливо)
- затвор в средней части длинной печи сухого или мокрого процесса (кусковое топливо)

В зависимости от эксплуатационных условий – и однозначно в случае ненадлежащей эксплуатации установки – могут происходить значительные выбросы полихлорированных dibenzo-p-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных dibензофуранов (ПХДФ). При надлежащей эксплуатации установки выбросы ПХДД/ПХДФ должны быть значительно ниже 0,1 нг ТЕQ/м<sup>3</sup>.

#### 4.2 Сжигание отходов или опасных отходов

При выборе отходов и материалов для сжигания должны учитываться такие дополнительные взаимосвязанные факторы, как:

- влияние на выбросы CO<sub>2</sub> и потребление топлива;
- влияние на стоимость топлива;
- влияние на прочие выбросы, такие как NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, твердые частицы, иные CO<sub>3</sub>, тяжелые металлы, CO, органические вещества;
- влияние на добычу и карьерные работы;
- стабильность работы печи (на которую влияют такие факторы, как теплота сгорания и содержание влаги);
- влияние на качество продукции (например, ограничение содержания хлора в цементе до уровня < 0.1%).

Требования к качеству продукции, в частности, ограничение содержания хлора в цементе до уровня ниже 0.1%, накладывают ограничения на параметры горения (растопливания), при этом также необходим мониторинг содержания хлора в поступающих материалах.

##### 4.2.1. Примеры видов отходов и альтернативных видов топлива

В ряде стран замена ископаемого топлива альтернативным стала широко распространенной практикой. В ряде стран отходы используются в качестве альтернативного топлива почти 30 лет и некоторые национальные правительства активно продвигают такой подход, при условии соблюдения жестких нормативов в отношении контроля загружаемых отходов, технологических процессов и выбросов. Однако в других странах законодательство и заинтересованные стороны рассматривают этот подход с тех же позиций, что и сжигание. В тех странах, где данная практика является устоявшейся, обращается особое внимание на то, какие материалы наиболее пригодны для использования в цементных печах (CSI 2005). Такие материалы включают:

- изношенные шины;
- мясо, костная мука, животный жир;
- пластики;
- импрегнированные опилки;
- древесина, бумага, картон, упаковка;
- осадок сточных вод (отходы бумажного производства, стоки);
- сельскохозяйственные и органические отходы;
- сланец, горючий сланец;
- угольная пульпа;
- остатки дистилляции;
- тонкодисперсные фракции угля или кокса/анодов/химических коксов;

- отработанные масла, вода с содержанием масел;;
- отработанные растворители.

Важно контролировать параметры отходов (теплотворную способность, содержание влаги, содержание золы, содержание хлора, содержание тяжелых металлов).

#### **4.2.2. Список отходов, не пригодных для сжигания в цементных печах**

Совместное сжигание должно применяться только, если выполняются не какие-либо отдельные, но все наличествующие условия и требования экологических, социально экономических, операционных критериев, а также критериев охраны здоровья и безопасности. Соответственно, не все виды отходов пригодны для совместного сжигания. Ниже приводится список отходов, не рекомендуемых для совместного сжигания в цементных печах:

- Ядерные отходы;
- Отходы электронной аппаратуры;
- Взрывчатые вещества;
- Неорганические кислоты;
- Отходы, содержащие асбест;
- Отходы, содержащие высокие концентрации цианида;
- Инфицированные медицинские отходы;
- Химическое или биологическое оружие;
- Целостные аккумуляторы;
- Несортированные бытовые отходы или иные отходы неизвестного состава.

Отходы электронной аппаратуры состоят из компьютеров и компьютерных аксессуаров, электронной аппаратуры развлекательного назначения, электронных средств связи, электронных игрушек, а также электронных кухонных приборов или медицинской аппаратуры. В среднем, отходы электронной аппаратуры состоят, с одной стороны, из материалов, вредных для здоровья и окружающей среды, таких как Cl, Br, P, Cd, Ni, Hg, ПХБ и бромированные огнезащитные материалы, причем содержатся они в высоких концентрациях, зачастую превышающих предельные пороговые величины. С другой стороны, отходы электронной аппаратуры имеют высокое содержание редких драгоценных металлов, которые настоятельно рекомендуется рекуперировать. Совместное сжигание пластиковых частей отходов электронной аппаратуры могло бы быть интересной возможностью, но это требует предварительного демонтажа и сортировки таких отходов (по материалам Holcim, 2006).

Вышеозначенный список не является исчерпывающим. В общем, отходы с низкой теплотворной способностью и очень высоким содержанием тяжелых металлов не подходят для сжигания в цементной печи. Твердые бытовые отходы не должны подвергаться совместному сжиганию в цементных печах вследствие их непредсказуемого состава и параметров. Кроме того, отдельные компании, с учетом местных условий, могут расширить список исключений, добавив в него дополнительные позиции.

### 4.2.3. Факторы, значимые при подборе отходов для сжигания в цементных печах

Подбор отходов для сжигания в цементных печах является сложным процессом, на который воздействуют различные факторы, такие как режим эксплуатации печи, характер отходов, общее экологическое воздействие, требуемое качество клинкера и вероятность образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции, а также иных выбросов в окружающую среду. Оператор должен разработать процедуру оценки и приемки различных видов топлива. На основе такой процедуры производится оценка воздействия того или иного топлива на уровень эмиссий, а также оценка возможной потребности в новом оборудовании или технологиях для предотвращения отрицательного воздействия на окружающую среду.

Переменные, подлежащие учету при подборе видов топлива и сырья для сжигания в цементных печах, рассмотрены ниже (CSI 2005):

#### 4.2.3.1. Эксплуатация печи

- Содержание хлора, серы и щелочи: эти материалы могут скапливаться в системе печи, в результате чего может произойти их накопление, засорение печи и нестабильность работы; в результате избытка хлора или щелочи в печи или отводных трубах может формироваться пыль, которую необходимо удалять, рециркулировать или утилизировать надлежащим образом;
- Содержание влаги: высокое содержание влаги может снизить производительность и эффективность системы печи;
- Теплотворная способность (топлива): теплотворная способность является ключевым параметром для расчета энергии, получаемой в результате технологического процесса;
- Содержание золы: содержание золы влияет на химический состав цемента, из-за чего может потребоваться корректировка состава поступающих сырьевых материалов;
- Значимыми являются и такие дополнительные факторы, как перерабатываемая мощность и объем отходящих газов;
- Стабильность эксплуатации (например, пики CO), а также состояние (жидкое, твердое) предварительная подготовка (измельчение, перемалывание) и однородность отходов.

#### 4.2.3.2. Качество клинкера и цемента

- Содержание фосфатов: оно влияет на время схватывания цемента;
- Содержание хлора, серы и щелочи: эти компоненты влияют на общее качество продукции;
- Таллий и хром: эти компоненты значимы для формирования пыли в цементной печи, а также для качества цемента; они также могут вызывать аллергические реакции у чувствительных к этим веществам людей.

#### 4.2.3.3. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу помимо химических веществ, перечисленных в Приложении С

- Высокое содержание серы в сырье и применяемом топливе и отходах: может привести к выбросам SO<sub>2</sub>;
- Контроль выбросов: при устройстве дополнительной отводной системы для щелочных материалов необходимо установить на этой системе надлежащие средства контроля выбросов в атмосферу, аналогичные тем, что устанавливаются на основной дымовой трубе;
- Хлориды в сырье или топливе: могут вступать в реакцию со щелочами, также присутствующими в поступающем материале, с формированием твердых частичек вещества, состоящего из щелочных хлоридов, трудно поддающихся контролю; в некоторых случаях хлориды вступают в реакцию с аммиаком, присутствующем в подаваемом в печь известняке, в результате чего образуются заметные прослойки мелкодисперсного материала, состоящего в основном из хлористого аммония;

- Металлы в топливе или сырье: сырье и топливо всегда содержат металлы в различных концентрациях. Поведение этих металлов в процессе горения зависит от их летучести. Нелетучие металлические соединения остаются в рамках технологического процесса и выходят из печи частью цементно-клинкерной композиции. Полу-летучие металлические соединения частично переходят в газовую фазу при температурах агломерации и конденсируются на сырье в более холодных частях печной системы. Это создает циклический эффект внутри системы печи (внутренние циклы), который нарастает до уровня достижения и сохранения равновесия между материалами на входе и выходе посредством цементного клинкера. Летучие металлические соединения конденсируются на частичках сырья при более низких температурах и могут формировать внутренние или внешние циклы, если не будут выпущены с отходящими газами печи. Таллий и ртуть, а также их соединения, особенно быстро испаряются; несколько менее летучими являются кадмий, свинец, селен и их соединения. (European Commission 2001).
- Концентрация металлов в пыли цементной печи зависит от поступающих материалов и рециркуляции в системе печи. В частности, использование угля и топлива из отходов может повысить уровень содержания металлов в технологическом процессе. Устройства пылеулавливания могут задержать только тяжелые металлы, связанные с твердыми частицами. Уровень улавливания газообразной фракции летучих металлов, таких как ртуть, весьма низок. Поэтому поступление таких компонентов в систему печи должно быть ограничено. Это необходимо принимать во внимание, когда совместному сжиганию подвергаются отходы, содержащие летучие тяжелые металлы, такие как ртуть, свинец или кадмий. При сжигании древесины, обработанной веществами, содержащими медь, хром, мышьяк и т.д., также необходима особая осторожность в отношении эффективности системы очистки дымовых газов.
- Выбор видов топлива может также оказать влияние на выбросы парниковых газов. Например, замена ископаемых видов топлива биомассой приводит к снижению чистых выбросов CO<sub>2</sub>.
- Характер отходов может также повлиять на выбросы NO<sub>x</sub>, в зависимости от состава отходов и содержания в них влаги.

#### 4.2.4. Анализ потоков загружаемого материала

Операторы цементных печей должны разработать критерии по приемке сырья, включая отходы, и должны внедрить процедуру постоянного контроля, включающую следующие позиции:

- Наименование и адрес поставщика, происхождение отходов, объем отходов, содержание влаги и золы, теплотворная способность, концентрация хлоридов, фторидов серы и тяжелых металлов;
- Каждому поставщику материалов должно выставляться требование предоставлять, как изначально, так и через периодические интервалы впоследствии, представительные пробы поставляемого топлива, на основе которых будет произведена оценка этого топлива до его поставки оператору цементных печей;
- Поставщик также должен предоставлять информацию с подробным указанием химических и физических свойств поставляемого топлива, с отдельным указанием факторов воздействия данного топлива на безопасность, здоровье человека и окружающую среду в ходе транспортировки, перевалки и применения;
- Физические и химические параметры предоставляемых образцов должны подвергаться тестированию и проверке на соответствие нормативам.

Необходимо внедрить четкую систему управления и регулирования качеством, включая периодический забор проб и анализ материалов, реально поставляемых на цементный завод, а также обеспечить контроль того, что уровни значимых загрязнителей находятся в пределах установленных нормативов.

#### 4.2.5. Предварительная обработка и хранение отходов, используемых в качестве альтернативного топлива



Условия хранения вторичных топлив зависят от вида материала. В общем случае внимание нужно обращать на сведение к минимуму выбросов загрязнителей и на технические и гигиенические требования.

**Первоначальное хранение:** В соответствии с гигиеническими нормами и правилами, материалы с большим содержанием биологических веществ и высокой влажностью (до 40%) следует хранить в специальных контейнерах. Костную муку следует хранить в полностью замкнутых системах. Поставляется она в контейнерах, содержимое которых выгружается в хранилища с помощью пневматических или механических устройств. Жидкие вторичные топлива (отработанные масла и растворители) следует хранить в специальных емкостях, сконструированных так, чтобы не допускать утечек и взрывов. Следует разработать и претворить в жизнь специальные меры безопасности (с учетом, например, вероятности взрыва).

**Промежуточное хранение** на заводах по кондиционированию топлив имеет целью проверку качества альтернативных топлив после их подготовки. Для такого хранения обычно используются контейнеры.

Первоначальным хранением и подготовкой различных видов отходов для использования их в качестве топлива обычно занимаются поставщики отходов или специальные организации по их подготовке еще до поступления отходов на цементный завод. Такое централизованное решение выгодно оператору цементных печей, поскольку его основной задачей является производство клинкера для изготовления цемента. Однако, в соответствии с надлежащей практикой, такое топливо должно подвергаться проверке качества принимающей стороной. Это значит, что на цементном заводе предварительно рассортированные и обработанные отходы должны только храниться и смешиваться в надлежащих пропорциях для подачи в цементную печь. Поскольку поставки отходов, пригодных для использования в качестве топлива, обычно непостоянны, так как рынки материалов из отходов быстро развиваются, склады и заводы по подготовке отходов желательно с самого начала проектировать как универсальные (Karstensen 2006b). В 2003 году Совет Европы предпринял меры по стандартизации твердых регенерированных топлив на основе неопасных отходов.

Перемешивание отходов с целью достижения соответствия определенным требованиям, приводящее, тем не менее, в результате к сокрытию экологического воздействия вследствие разведения концентраций загрязняющих веществ, не может считаться приемлемой практикой.

#### **4.2.6. Эффективность разложения опасных веществ в отходах**

Совместное сжигание опасных отходов может производиться только при соблюдении определенных требований в отношении контроля поступающих отходов, контроля за технологическим процессом и контроля за выбросами. Одним из значимых в этом контексте технологических параметров является содержание кислорода в отходящих газах. Разрушение органических отходов требует не только высоких температур и длительного времени удержания, но также наличия достаточного количества кислорода, обеспечения надлежащей подачи в печь предназначенных для уничтожения органических веществ, а также надлежащего перемешивания этих веществ с кислородом. При использовании цементных печей в данных целях критически важными являются надлежащая конструкция и эксплуатация печи.

Во многих цементных печах отходы сжигаются на коммерческой основе (т. е. принимаются для сжигания со стороны) и используются для замещения других топлив при производстве портланд-клинкера. Жидкие отходы обычно впрыскиваются с горячего конца печи, а твердые отходы на некоторых заводах вводятся в зону кальцинации. В случае длинных печей это значит, что они должны вводиться в средней части печи, а в печи с предварительным подогревателем или прекальцинатором твердые отходы вводятся обычно на полку питателя в горячей зоне печи.

В случае опасных отходов необходимо обеспечить полное разложение токсичных веществ, в частности соединений галогенов. Отходы, подаваемые в главную топку, разлагаются в зоне первичного горения при температурах свыше 1800° С, а отходы подаваемые во вспомогательную топку, предварительный подогреватель или прекальцинатор, горят при более низких температурах, хотя ожидаемые температуры в зоне горения прекальцинатора превышают 1 000° С.

Летучие компоненты материалов, вводимых через верхний конец печи либо как кусковое топливо, могут испаряться, или подвергаться пиролизу, и выделяться через дымовую трубу несгоревшими, поскольку печь работает в режиме противотока. Порционные отходы, вводимые в средней части печи или в том конце, куда подается сырье, не подвергаются воздействию таких высоких температур, как жидкие отходы, подаваемые с горячего конца печи. В некоторых случаях летучие органические вещества могут выделяться из порции отходов так быстро, что они будут охлаждаться до температур ниже точки воспламенения раньше, чем успеют смешаться с кислородом и воспламениться. При этом будут образовываться продукты неполного сгорания. Датчики CO, устанавливаемые для контроля технологического процесса, могут обнаруживать неполное сгорание, что позволяет принять корректирующие меры.

Опасные отходы, используемые в цементной промышленности в качестве топлива, состоят в основном из органических материалов, но могут содержать и следовые примеси металлов в различном объеме. Чтобы выяснить, способна ли цементная печь эффективно сжигать опасные отходы, необходимо определить судьбу органических соединений в ней.

Проверки содержания органических веществ в выбросах цементных печей при сжигании в них опасных материалов проводятся с 1970-х годов, когда впервые была рассмотрена возможность сжигания опасных отходов в этих печах. Установлено, что эффективность разрушения и удаления таких соединений, как хлористый метилен, четыреххлористый углерод, трихлорбензол, трихлорэтан и полихлорбифенилы (ПХБ) достигает 99,995% и больше (Karstensen 2006b).

Возможность использования цементных печей для сжигания отходов, содержащих ПХБ, исследовалась во многих странах. Ряд испытаний показал, что адекватно сконструированные и эксплуатируемые цементные печи эффективно разрушают и удаляют эти соединения. Законодательство ряда стран требует, чтобы эффективность разрушения ПХБ составляла не менее 99,999% (например, Закон о контроле токсичных веществ США, Федеральные нормативы Канады по обработке и разрушению мобильных ПХБ) при сжигании этих веществ, что можно использовать в качестве стандарта наилучших имеющихся методов в этой области.

## 5. Продукты на входе и выходе технологического процесса

### 5.1. Общие продукты процесса

Основными экологическими проблемами, связанными с производством цемента, являются выбросы в атмосферу, потребление энергии и загрязнение грунтовых вод из-за перевалки и хранения пылевидных отходов цементных печей. Сточные воды обычно состоят только из поверхностного стока и охлаждающей воды, так что они не дают существенного вклада в загрязнение грунтовых вод.

Продуктами основного процесса производства цемента являются:

- Основной продукт: Клинкер, который размалывается и далее перемешивается с прочими ингредиентами для получения цемента.
- Дымовые газы печи: Объем дымовых газов от всех типов цементных печей составляет от 1 700 до 2 500 м<sup>3</sup>/Mg (кубических метров на метрическую тонну клинкера при стандартных условиях: 101,3 кПа и 273 К, основа сухого газа). Для систем с подогревателями пульпы и прекальцинаторами объем дымовых газов составляет около 2 000 м<sup>3</sup>/Mg клинкера (сухой газ, 101,3 кПа, 273 К);
- Пыль цементных печей (собираемая пылеулавливающим оборудованием): В США около 64% цементной пыли возвращается в цементные печи, а остальная часть, составляющая примерно 40 кг на тонну клинкера, отправляется на захоронение (WISE 2002; EPA 2000). Компания Holcim, один из крупнейших в мире производителей цемента, в 2001 г. продала или захоронила 29 кг цементной пыли на тонну произведенного клинкера (Web-сайт компании Holcim).
- Непосредственный возврат пыли цементной печи обратно в печь обычно приводит к постепенному увеличению содержания щелочей в получаемой пыли, что может вызвать повреждение футеровки печи, снижение сортности цемента и увеличение выброса пыли в

атмосферу (ЕРА 1998b), а также увеличению объемов цементной пыли, подлежащих удалению, а также выбросов в воздух вследствие перегрузки и удаления такой пыли (ЕРА 1998b). В Европе цементная пыль обычно возвращается в печь или добавляется к товарному цементу (Lohse and Wulf-Schnabel 1996). Накапливания щелочи в системе печи можно избежать путем удаления собранной печной пыли или использования щелочного байпаса. В печах, оборудованных подогревателями пульпы и прекальцинаторами, щелочной байпас иногда размещают в башне подогревателя, что позволяет удалить щелочи из системы печи;

- Газ из щелочного байпаса: В некоторых установках, оборудованных щелочным байпасом, газы из него выпускаются в отдельную дымовую трубу, а в некоторых в общую. По данным Агентства охраны окружающей среды США, загрязнители в газах из щелочного байпаса подобны тем, которые выпускаются в основную дымовую трубу цементной печи, так что для тех и других требуется аналогичное оборудование очистки газов и мониторинга (ЕРА 1999). Для удаления щелочей обычно требуется направлять в байпас больше 10% потока газов (Sutou, Harada and Ueno 2001). Однако сообщалось и о случаях, когда в байпас направлялось 30% потока (Holsiere, Shenk and Keefe 2001).

## 5.2. Потребление энергии

Цементное производство является энергоемким, при этом затраты на потребляемую энергию составляют 30-40% от эксплуатационных расходов (т.е., исключая капитальные затраты). Цементный завод потребляет 3000-6500 MJ топлива на тонну производимого клинкера. Такое высокое энергопотребление характерно для всех типов цементных печей.

Теоретически энергопотребление на процесс горения (включая химические реакции) составляет около 1700-1800 MJ на тонну клинкера. Реальное потребление топливной энергии для различных типов печей находится в следующем диапазоне (MJ на тонну клинкера)<sup>3</sup>:

- 3000-3800 для многокамерных печей с сухим процессом, циклонным нагревателем многоэтапного циклонного подогревателя и прекальцинатором;
- 3100-4200 для вращающихся печей с сухим процессом, оснащенных циклонными подогревателями;
- 3300-4500 для полусухих/полумокрых процессов (печь системы Леполь);
- до 5000 для длинных печей с сухим процессом;
- 5000-6000 для длинных печей с мокрым процессом;
- 3100- до > 6500 для шахтных печей и для специального цемента.

Электропотребление составляет 90-130 кВт.ч на тонну цемента (European Commission 2001). Для оптимизации потребления энергии на существующих заводах можно перейти на сухой процесс с короткими печами и многоступенчатым предварительным подогревом и прекальцинацией. Как правило, сделать это можно только в рамках крупной реконструкции с целью увеличения производственной мощности.

Потребление электроэнергии можно минимизировать путем установки систем управления мощностью и применения энергоэкономного оборудования, например валков высокого давления для измельчения клинкера и приводов изменяемой скорости для вентиляторов.

Энергоэффективность обычно снижается при добавлении большинства выходных очистных устройств, поскольку их функционирование также связано с электропотреблением. Положительно сказываются на расходе энергии некоторые из рассмотренных ниже способов уменьшения выбросов, в частности оптимизация управления процессом.

<sup>3</sup> Раздел CEMBUREAU в Cement & Lime BREF Revision Energy Efficiency; 15 мая 2006

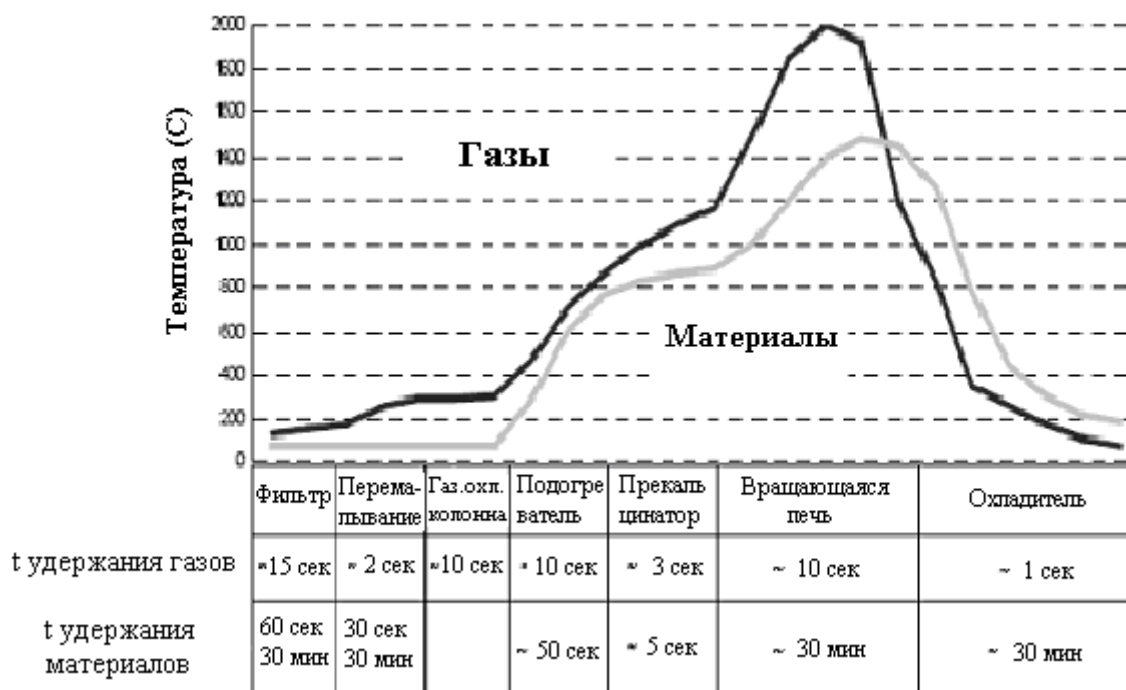
По текущим оценкам считается, что цементная промышленность может снизить энергопотребление на 0,5-2% в год путем замены старого либо устаревшего оборудования. Серьезная экономия энергопотребления возможна при замене старых «мокрых» технологических процессов предприятиями, основанными на новой, «сухой» технологии (CSI 2005).

### 5.3. Выбросы ПХДД и ПХДФ

#### 5.3.1. Образование ПХДД и ПХДФ

Поступление хлора в любом виде в присутствии органических веществ может вызвать образование ПХДД и ПХДФ в ходе высокотемпературных процессов (горения). ПХДД и ПХДФ могут образовываться входе синтеза de novo в предварительном подогревателе или после него, в устройствах контроля загрязнения воздуха, если там присутствуют в достаточных количествах хлор и углеводороды – предшественники ПХДД и ПХДФ из сырья – и диапазон температур составляет 200-450° С. На рисунке 3 приводится температурный профиль для газов и материалов, а также типичное время удержания на каждой стадии пребывания в клинкерной печи с циклонным подогревателем и прекальцинатором (Fabrellas et al. 2004).

**Рисунок 3. Температурные профили и типичные фазы по времени удержания в клинкерной печи с циклонным подогревателем и прекальцинатором**



Источник: Fabrellas et al. 2004.

#### 5.3.2. Исследования выбросов ПХДД и ПХДФ в атмосферу

Подробный обзор по выбросам ПХДД/ПХДФ из цементных печей в развитых и развивающихся странах приводится в (Karstensen 2006). В этом обзоре представлены данные по более чем 2200 замеров на печах, работающих со сжиганием широкого спектра материалов отходов и без такого сжигания, за период с начала 1990-х до недавнего времени. В Таблице 1 приводятся суммарные результаты измерений ПХДД/ПХДФ; некоторые примеры более подробно описаны далее.

Таблица 1. Сводные результаты измерений ПХДД и ПХДФ

Страна или компания	Используются ли альтернативные топлива и сырье?	Концентрации ПХДД и ПХДФ, (нг I-TEQ)/(нм <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	Число измерений	Коэффициент выброса, мкг I-TEQ на тонну цемента <sup>a</sup>
Австралия	Да	0,001-0,07	55	0,0032-0,216
Бельгия	Да	< 0,1	23	
Канада	Да	0,0054-0,057	30	
Чили	Да	0,0030-0,0194	5	
Колумбия	Да	0,00023-0,0031	3	
Дания	Да	< 0,0006-0,0027	?	
Египет	Да	< 0,001	3	
Европа	Да	< 0,001-0,163	230	< 0,001-5
Германия 1989–1996	Да	0,02	> 150	
Германия 2001	Да	< 0,065	106	
Holcim 2001	Да	0,0001-0,2395	71	0,104 (клинкер)
Holcim 2002	Да	0,0001-0,292	82	0,073 (клинкер)
Holcim 2003	Да	0,0003-0,169	91	0,058 (клинкер)
Heidelberg	Да	0,0003-0,44	> 170	
Япония	Да	0-0,126	164	
Lafarge	Да	0,003-0,231	64	
Мексика	Да	0,0005-0,024	3	
Норвегия	Да	0,02-0,13	> 20	0,04...0,40
Филиппины	Да	0,0059-0,013	5	
Польша	Да	0,009-0,0819	7	
Португалия		0,0006-0,0009	4	
RMC	Да	0,0014-0,0688	13	
Siam Cement Co,	Да	0,0006-0,022	4	
ЮАР	(Да)	0,00053-0,001	2	
Испания	Да	0,00695	20	0,014464
Spain Cemex	Да	0,0013-0,016	5	
Spain Cimpor	Да	0,00039-0,039	8	
Taiheiyo	Да	0,011	67	
Таиланд	Да	0,0001-0,018	12	0,00024-0,0045

Страна или компания	Используются ли альтернативные топлива и сырье?	Концентрации ПХДД и ПХДФ, (нг I-TEQ)/(нм <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	Число измерений	Коэффициент выброса, мкг I-TEQ на тонну цемента <sup>a</sup>
Великобритания	Да	0,012-0,423	14	< 0,025-1,2
Uniland		0,002-0,006	2	0,005-0,011
США <sup>b</sup>	Да	0,004-25,8	~265	< 0,216-16,7
Венесуэла	Да	0,0001-0,007	5	
Вьетнам		0,0095-0,014	3	

<sup>a</sup> Представлены либо диапазон значений, либо среднее значение для 10 или 11% O<sub>2</sub> в зависимости от национальных законодательных норм.

<sup>b</sup> Большие значения из США относятся к измерениям 1990-х годов; число измерений указано приблизительно.

Источник: Karstensen 2006b.

В отчете о недавнем обследовании, проведенном Sebureau, представлены результаты измерений ПХДД и ПХДФ в газах 110 цементных печей в 10 странах (Чехии, Дании, Франции, Германии, Венгрии, Италии, Нидерландах, Норвегии, Испании и Великобритании). Средняя концентрация, с учетом всех данных, составила 0,016 нг I-TEQ/м<sup>3</sup>. Диапазон расхождений между низшей и высшей концентрациями составил, соответственно, от <0,001 до 0,163 нг I-TEQ/м<sup>3</sup> (Karstensen 2006b). Все измерения проводились с поправкой на стандартные условия (сухой газ, 273 К, 101,3 кПа и 10% O<sub>2</sub>).

Компания Holcim Cement имеет цементные печи в разных частях мира. В ее недавнем отчете для концентраций ПХДД и ПХДФ в 2001 и 2002 гг. приводятся средние значения 0,041 (71 печь) и 0,030 (82 печи) нг TEQ/н.м<sup>3</sup> соответственно. Из названных печей 120 находятся в странах Организации экономического сотрудничества и развития (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD). Для них среднее, минимальное и максимальное значения составили соответственно 0,0307; 0,0001 и 0,292 нг TEQ/н.м<sup>3</sup>, причем значения больше 0,1 нг TEQ/н.м<sup>3</sup> дали 9 длинных мокрых печей. 29 измерений в странах, не входящих в OECD, дали среднее значение 0,0146 нг TEQ/н.м<sup>3</sup> и минимальное и максимальное значения 0,002 и 0,074 нг TEQ/н.м<sup>3</sup>, причем значений выше 0,1 нг TEQ/н.м<sup>3</sup> не дала ни одна печь (Karstensen 2006b). Результаты измерений ПХДД/ПХДФ приведены в Таблице 1 выше.

Опыт подсказывает, что при относительно высоких температурах в электростатических осадителях и при использовании сырья с высоким содержанием органических компонентов возможны высокие уровни выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

В 2004 году выбросы ПХДД/ПХДФ из одной длинной сухой печи в Великобритании достигали 136 нг TEQ/м<sup>3</sup> и составили в среднем более 50 нг TEQ/м<sup>3</sup> за год, а суммарные эмиссии составили более 40 г TEQ. Данная печь, в настоящее время закрытая, эксплуатировалась с относительно высокими температурами в электростатическом осадителе и использовала сырье с высоким содержанием органических составляющих вместе с топливной распыленной золой из отходов<sup>4</sup>.

По данным из США выбросы ПХДД/ПХДФ из нескольких цементных печей составили 1,76 нг I-TEQ/м<sup>3</sup> при эксплуатации устройств контроля воздуха при температурах 200-230° С<sup>5</sup>. Проведенные в США тесты также говорят о более высоких выбросах из некоторых печей, где сжигались опасные отходы.

<sup>4</sup> Сообщение IPEN.

<sup>5</sup> 1 нг (нанограмм) = 1 × 10<sup>-12</sup> килограмм (1 × 10<sup>-9</sup> грамм); нм<sup>3</sup> = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеряемый при 0° С и 101,3 кПа. Данные по измерению токсичности приводятся в параграфе 3 раздела I.C настоящих руководящих принципов.

В исследованиях по США и Германии была установлена положительная корреляция между концентрацией выбросов ПХДД и температурой в электростатическом осадителе/трубе. По данным из США была зарегистрирована одна установка с температурой электростатического осадителя 255-400° С. Выбросы ПХДД были максимальными при 400° С и падали в 50 раз при температуре 255° С. Такая закономерность наблюдалась по всем установкам, вошедшим в исследование. При температурах ниже 250° С на электростатическом осадителе/трубе не было отмечено корреляции между температурой и выбросами ПХДД. Эти наблюдения совпадают с известным механизмом образования ПХДД в установках по сжиганию муниципальных отходов (Karstensen 2006b).

Из более подробных исследований видно, что, при условии хорошего сгорания, главным фактором, контролирующим уровень химических веществ, перечисленных в Приложении С, в дымовых газах, является рабочая температура устройства пылеулавливания в системе газоочистки. На предприятиях, оборудованных электростатическими осадителями, функционирующими при более низких температурах (200° С или ниже), концентрации выбросов ниже, независимо от использования или неиспользования отходов (UNEP 2003).

Lafarge исследовал возможный эффект подачи разных типов отходов в низкотемпературный подогреватель/прекальцинатор, результаты данного исследования представлены в Таблице 2. Отходы, подаваемые в средней части или с загрузочного конца печи, попадают в зону менее высоких температур и имеют меньшее время удержания (пребывания), чем отходы, подаваемые в горячий конец печи. При всех измерениях наблюдаемый уровень концентраций ПХДД/ПХДФ был низким (Karstensen 2006b).

**Таблица 2. Подача отходов в подогреватель/прекальцинатор и воздействие на выбросы ПХДД/ПХДФ**

Завод	Год	Тип альтернативного топлива	Выбросы ПХДД/ПХДФ в нг I-TEQ/нм <sup>3</sup>
1	2002	Костная мука, пластик, текстиль	0,0025
2	2002	Костная мука, импрегнированные опилки	0,0033
3	2002	Уголь, пластик, шины	0,0021 & 0,0041
4	2002	Шины	0,002 & 0,006
5	2002	Нефтяной кокс, пластик, отработанное масло	0,001
6	2002	Нефтяной кокс, шелуха подсолнечника, отработанное масло	0,012
7	2002	Обрезки шин	0,004 & 0,021
8	2002	Растворители	0,07
9	2002	Импрегнированные опилки и растворители	0,00003 & 0,00145
10	2002	Растворители	0,00029 & 0,00057
11	2002	Шлам	< 0,011
12	2002	Автомобильные отходы и шлам	0,0036 & 0,07 & 0,0032

Из приведенных данных видно, что цементные печи могут функционировать в рамках уровня выбросов в 0,1 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup>, установленного как предельно допустимый законодательством многих западноевропейских стран по установкам для сжигания опасных отходов.

#### 5.3.4. Исследование выбросов ПХДД/ПХДФ через твердые материалы

Поскольку данные о дымовых выбросах цементных печей говорят о том, что на хорошо спроектированных и адекватно эксплуатируемых печах могут достигаться очень низкие

концентрации ПХДД/ПХДФ в дымовых газах, можно ожидать, что на таких печах будут также низкие уровни загрязнителей в печной пыли, улавливаемой системами по очистке воздуха. Те же факторы, какие влияют на снижение уровней загрязнителя в отходящих газах, должны быть значимы для снижения концентраций таких загрязнителей в улавливаемом твердо-частичном материале. Два основных вида твердых материалов, получаемых в ходе производства цемента – это цементный клинкер из охладителя и пылевые материалы, улавливаемые воздухоочистными устройствами.

Новый сбор материалов анализов твердых частиц был произведен среди цементных компаний, участвующих в Cement Sustainability Initiative (CSI) (Karstensen 2006b). Восемь компаний сообщили о концентрациях ПХДД/ПХДФ в цементно-клинкерной пыли в 2005 году. Результаты по 90 образцам дали среднее значение в 6,7 нг I-TEQ/кг, при этом на среднее значение повлияли очень высокие уровни, зарегистрированные в некоторых образцах. Максимальная концентрация среди полученных образцов составила 96 нг I-TEQ/кг.

В 2005 году восемь компаний CSI предоставили данные о концентрации ПХДД/ПХДФ в 57 клинкерных образцах. Средняя величина по всем образцам составила 1,24 нг I-TEQ/кг. Данные клинкерные образцы поступали из сухих и мокрых печей с подогревателем. Наивысшая концентрация составила 13 нг I-TEQ/кг.

Две компании CSI в 2005 году предоставили данные по концентрациям ПХДД/ПХДФ в 11 образцах загружаемого в печь материала, состоящего из сырьевой смеси, окатышей, пульпы и сырьевых компонентов. Среднее значение по этим образцам составило 1,4 нг I-TEQ/кг. Образцы поступали из сухих и мокрых печей с подогревателем. Наивысшая концентрация составила 7,1 нг I-TEQ/кг.

#### **5.4. Выбросы ПХБ и ГХБ**

Законодательство до сих пор не требует мониторинга гексахлорбензола (ГХБ) и ПХБ на цементных заводах. Большинство проводившихся измерений не выявили выбросов ГХБ. Что же касается выбросов ПХБ, то в 40 измерениях, проведенных на 13 печах в Германии в 2001 г., максимальное значение концентрации составило 0,4 мкг/м<sup>3</sup>, а в 9 из этих 40 измерений ПХБ вообще не были обнаружены. Во Вьетнаме при совместном сжигании пестицидов были зарегистрированы выбросы диоксиноподобных ПХБ на уровне 0,001 нг TEQ/м<sup>3</sup> и ГХБ ниже предела обнаружения в 31 нг/м<sup>3</sup> (Karstensen 2006b).

## **6. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности**

В последующих параграфах приводится сводка наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для цементных печей, в которых сжигаются опасные отходы.



## **6.1. Общие меры регулирования отходов**

### **6.1.1. Законодательные аспекты**

Необходимо создать надлежащую законодательную и нормативно-правовую систему для обеспечения соблюдения принятых мер и гарантий действенной экологической защиты.

Более того, должен быть установлен такой режим управления отходами, который бы строго соответствовал иерархии управления отходами, приведенной в Разделе III С (ii). Этот режим должен быть внедрен до принятия или одновременно с принятием решения о санкционировании сжигания в цементных печах опасных отходов, будь то в виде топлива из отходов, или отходов для уничтожения. В процесс принятия решения о таком санкционировании должны быть вовлечены все надлежащие органы власти, а оператор цементного завода должен будет, среди прочего, предпринять следующие меры:

- создать и поддерживать атмосферу доверия путем открытого, последовательного, ответственного и постоянного обмена информацией с органами власти и общественностью;
- предоставлять всю необходимую информацию для того, чтобы соответствующие ведомства могли оценить безопасность и экологическое воздействие процессов переработки опасных отходов;
- создать консультативные советы общественности еще на ранних этапах планирования процесса;
- применительно к данному разделу надлежащим руководством по НВПД могут служить руководящие правила CSI и Holcim.

### **6.1.2. Экологические аспекты**

Совместное сжигание опасных отходов должно производиться только, если цементная печь эксплуатируется согласно наилучшим имеющимся методам, описанным в настоящем руководстве. Если будут выполнены определенные требования по качеству отходов и процедуре подачи отходов в печь, совместное сжигание отходов не изменит значимым образом характер дымовых выбросов цементной печи. Однако некоторые виды топлива могут содержать обладающие высокой летучестью металлы, такие как ртуть, имеющие низкий коэффициент улавливания. Для контроля за выбросами ртути необходимо ограничить объем поступающей в систему печи ртути. Альтернативные виды топлива должны подвергаться жесткой процедуре приемки и инспектирования до отправки их в печь.

Мониторинг выбросов является обязательной мерой подтверждения соответствия существующим законам, нормативам и соглашениям.

### **6.1.3. Эксплуатационные аспекты**

Операторы должны обеспечить систему, при которой опасные отходы будут приниматься только от надежных партнеров, учитывая всех участников в цепочке поставок. До приема отходов на завод должно быть подтверждено происхождение отходов по всей цепочке, при этом в приемке несоответствующих отходов должно быть отказано.

Необходим эффективный мониторинг транспортировки, перевалки и хранения материалов, а также подтверждение полного соответствия существующим нормативно-правовым требованиям. Эта процедура включает анализ и предоставление отчетности по таким параметрам, как теплотворная способность, содержание влаги, содержание золы, содержание серы и хлора. Полученные образцы должны храниться в течение определенного периода времени.

### **6.1.4. Аспекты безопасности и охраны здоровья**

Необходимо произвести оценку безопасности производственной площадки для исключения рисков, связанных с ее местоположением (близость к человеческому жилью, потенциальное воздействие выбросов, логистика, транспорт) и инфраструктурой (потенциальные запахи и выбросы паров, либо возможность утечек, в результате которых может произойти выброс в

окружающую среду опасных отходов или иных опасных веществ, для чего требуется контроль с применением адекватных технических решений).

Обязательным является ведение надлежащей документации и наличие информации по безопасному обращению с топливом, полученным из отходов, эксплуатационным процедурам и мерам действий в чрезвычайных ситуациях. Управленческий персонал предприятия должен открыто и прозрачно информировать рабочих о мерах и нормативах по безопасности и охране здоровья. Важно, чтобы сотрудники, контролирующие органы и руководство местных служб действий в чрезвычайных ситуациях (например, пожарной части) получили такую информацию задолго до того, как цементный завод приступит к сжиганию в печах отходов, включая опасные отходы.

#### **6.1.5. Вопросы оповещения общественности и социальная ответственность**

В интересах открытости и прозрачности операторы цементных заводов, планирующие получать и подвергать совместному сжиганию отходы, включая опасные отходы или топливо из отходов, должны предоставить всю необходимую информацию всем заинтересованным сторонам для того, чтобы обеспечить возможность понимания ими целей использования опасных отходов в цементных печах, а также известить их о мерах, которые будут предприняты для предотвращения негативного воздействия на людей и окружающую среду, а также о функциях участвующих сторон и процедурах принятия решений. При этом должны приниматься во внимание следующие общие аспекты управления:

- Общая инфраструктура, мощность, вентиляция.
- Надлежащая административно-хозяйственная деятельность на участке и предприятии.
- Общий мониторинг основных параметров производственного процесса и управление ими.
- Контроль и уменьшение выбросов в атмосферу ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , частиц, металлов).
- Развитие концепции экологического мониторинга (введение стандартных протоколов мониторинга).
- Разработка систем проверки и отчетности.
- Внедрение конкретных систем выдачи разрешений и контрольных проверок в отношении использования отходов и альтернативных видов топлива.
- Проведение измерений, демонстрирующих способность существующих установок уложиться в установленные предельные нормы выбросов.
- Меры по обеспечению охраны труда и техники безопасности: должны быть предусмотрены меры, обеспечивающие защиту персонала, работающего на загрузке отходов или альтернативных видов топлива, которые подаются для сжигания в цементные печи.
- Надлежащее обучение персонала и обеспечение его требуемой квалификации.

### **6.2. Конкретные меры**

Для новых заводов и заводов, подвергаемых коренной реконструкции, наилучшими имеющимися методами производства цементного клинкера считаются применение сухого процесса в печах с многоступенчатым предварительным подогревом и прекальцинацией. На существующих заводах может потребоваться та или иная степень реконструкции.<sup>6</sup>

#### **6.2.1. Основные меры и оптимизация технологического процесса**

##### **6.2.1.1. Оптимизация технологического процесса**

---

<sup>6</sup> При использовании известняка в качестве сырья применим только сухой процесс. В случае переработки мела можно использовать предварительный подогрев и прекальцинацию с высушиванием меловой пульпы в распылительной сушилке перед подачей в процесс.

- Обеспечение быстрого охлаждения дымовых газов печи до температур ниже 200 °С.
- Определение параметров хорошей эксплуатации и использование их в качестве основы для улучшения других эксплуатационных характеристик. Определив должные эксплуатационные параметры печи, следует задать эталонные данные путем добавления контролируемых порций отходов, наблюдения вызываемых этим изменений и определения требуемых мер и практики для уменьшения выбросов.
- Управление технологическим процессом работы печи для обеспечения и поддержания стабильности рабочих условий, например, путем оптимизации управления процессом (включая применение компьютерных автоматизированных систем управления) и применение современных гравитационных систем подачи твердого топлива.
- Минимизация потребления энергии топлива путем возможно более полного применения предварительного подогрева и прекальцинации, рассмотрения существующих конфигураций систем печей, использования современных охладителей клинкера, обеспечения максимальной рекуперации тепла дымовых газов.

Контроль химических веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ являются важной составной частью общей концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений.

#### **6.2.1.2. Подготовка опасных отходов**

Предварительная подготовка отходов, включая опасные отходы, с целью улучшения их однородности и повышения стабильности условий горения может, в зависимости от вида полученного из отходов топлива, включать в себя сушку, измельчение, смешивание и размол (см. также раздел 3.4). Важно обращать серьезное внимание на:

- Хорошее обслуживание, ведение хозяйственной деятельности и внедрение технологических процедур, обеспечивающих безопасную приемку, перевалку и хранение отходов по прибытии их на производственную площадку, а также наличие должным образом спроектированных помещений для временного хранения с учетом опасности и характеристик каждого вида отходов;
- Хорошее обслуживание, ведение хозяйственной деятельности и внедрение технологических процедур, а также наличие должным образом спроектированных помещений для хранения альтернативных видов топлива.

Эти меры не являются специфичными для контроля веществ, перечисленных в Приложении С как подлежащих сокращению или ликвидации, но являются важной составной частью интегрированной концепции ограничения выбросов.

#### **6.2.1.3. Управление загружаемыми материалами**

- Для поддержания стабильности условий технологического процесса необходимы достаточные долговременные (не меньше месячного) запасы вторичного топлива или отходов.
- Вещества, подаваемые в печь, должны проходить тщательный контроль и отбор; должны быть внедрены нормативы, основанные на характеристиках продукта/процесса либо параметрах выбросов, и должен осуществляться мониторинг соответствия этим нормативам..
- Непрерывная поставка альтернативного топлива с указанием содержания тяжелых металлов, хлора и серы.
- Полученное из отходов топливо никогда не должно применяться при запуске и остановке печи.
- Следует избегать подачи сырьевой смеси, содержащей отходы с органическими компонентами, могущими выступать в качестве предшественников загрязняющих веществ.

- Галогенированные отходы должны подаваться в печь через главную топку.
- В общем, отходы должны подаваться в оснащенные подогревателем/прекальцинатором печи либо через главную топку, либо через вторую топку. При подаче через вторую топку необходимо убедиться, что температура в зоне горения поддерживается на уровне  $> 850^{\circ}\text{C}$  в течение достаточного времени удержания (2 сек).
- Отходы, содержащие органические компоненты, могущие служить предшественниками опасных загрязнителей, не должны подаваться в составе сырьевой смеси.
- Полученное из отходов топливо никогда не должно применяться при запуске и остановке печи.

Контроль химических веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ являются важной составной частью интегрированной концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений.

#### **6.2.1.4. Стабилизация параметров технологического процесса**

Для обеспечения должного сгорания и поддержания стабильности процесса необходимо обеспечить:

- Постоянство характеристик топлив (как ископаемых, так и альтернативных).
- Постоянство скорости подачи топлива либо регулярность интервалов подачи загружаемых партиями материалов.
- Поддержание достаточного избытка кислорода для достижения адекватного сгорания.
- Обеспечение мониторинга концентраций СО в отходящих газах и контроля за непревышением установленных уровней вследствие неадекватных условий горения.

Контроль химических веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ являются важной составной частью интегрированной концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений.

#### **6.2.1.5. Модификация технологического процесса**

Необходимо тщательно контролировать содержание пыли в отходящих газах (также называемой пылью цементной печи). Во многих случаях пыль можно вернуть в печь, но в тех объемах, в каких это будет практично и позволит избежать излишних выбросов летучих металлов и щелочных солей. Максимальное использование такой рециркуляции может привести к уменьшению объемов пыли, подлежащих удалению. Пыль, которую нельзя вернуть в процесс, необходимо удалять способом, безопасность которого проверена. В зависимости от уровня содержания опасных загрязнителей (например, тяжелых металлов, стойких органических загрязнителей), такая пыль в некоторых случаях может рассматриваться как опасные отходы, в случае чего потребуются специальные меры по перевалке и удалению этих отходов.

Контроль химических веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ являются важной составной частью интегрированной концепции ограничения выбросов.

#### **6.2.1.6. Основные меры**

Как правило, рассмотренные выше основные меры достаточны для обеспечения уровня выбросов с дымовыми газами ниже  $0,1 \text{ нг I-TEQ/нм}^3$  как на новых, так и на действующих установках. Если же все эти меры не позволяют достичь уменьшения выбросов до указанного уровня, можно рассмотреть применение описанных ниже дополнительных мер.

#### **6.2.2. Дополнительные меры**

Рассматриваемые ниже дополнительные меры обычно применяются для ограничения выбросов других загрязнителей, чем непреднамеренно образуемые стойкие органические загрязнители, но в то же время они также могут способствовать уменьшению выбросов веществ, перечисленных в Приложении С.

### **6.2.2.1. Дальнейшее сокращение выбросов пыли и ее рециркуляция**

Такие меры не приводят к сколько-нибудь значимому снижению уровней химических веществ, перечисленных в Приложении С, в отходящих газах. Соответственно, эффективность данной стратегии снижается с повышением уровня температур в системе улавливания твердых частиц. При переходе от систем без рециркуляции печной пыли к системам с полной рециркуляцией приведет к постепенному изменению химического состава пыли с повышением щелочного содержания, что повлечет за собой эксплуатационные проблемы; некоторая часть собранной пыли должна будет удаляться, а при высоком уровне рециркуляции такая пыль, скорее всего, будет обогащена полуволучими и летучими тяжелыми металлами, что потребует особых процедур перевалки и безопасного удаления на предприятии, специально сконструированном для обработки или хранения опасных отходов. Такой подход имеет общую применимость; техническая сложность его внедрения умеренна; хорошо обеспечивается улавливание перечисленных в Приложении С химических веществ, связанных с твердыми частицами.

Вращающиеся печи обычно оснащаются электростатическими осадителями вследствие относительно высоких температур отходящих газов. Также используются тканевые фильтры, особенно на подогревателях, где температуры отходящих газов ниже.

Шахтные печи обычно оснащаются тканевыми фильтрами. Иногда применяются мокрые скрубберы. На установках по измельчению извести устанавливаются тканевые фильтры для сбора продукции и обеспыливания отходящего воздуха. Гидратационные установки, на которых отходящие газы насыщены водяными парами при 90° С, обычно оснащаются мокрыми скрубберами, хотя все чаще используются тканевые фильтры там, где поступающий известняк имеет высокую реакционную способность.

По данным ЕС (European Commission 2001) твердые частицы из точечных источников могут эффективно удаляться путем применения:

- Электростатических осадителей с устройствами контроля и срочных замеров для контроля СО.
- Тканевых фильтров с мульти-секторной очисткой и детекторами разрывов.

Уровни выбросов, соответствующие наилучшим имеющимся методам, составляют 20-30 мг пыли/м<sup>3</sup> в среднем в сутки. Такой уровень может быть достигнут при установке электростатических осадителей или тканевых фильтров на различных цементных печах.

### **6.2.2.2. Впрыскивание активированного угля**

При использовании тканевых фильтров для улавливания твердых частиц возможно достигать высокой эффективности улавливания металлов и органических соединений посредством впрыскивания порошкового активированного угля перед входом в тканевый фильтр. Улавливание загрязнителей происходит вследствие адсорбции на поверхности дисперсных углеродных частиц в потоке отходящих газов, а также при прохождении газов через фильтрационный кек, формируемый на внутренней поверхности тканевых мешков. Для успешного применения этого метода критически важны низкие рабочие температуры, поскольку температуры в диапазоне de пово синтеза активированного угля (250-400° С) могут служить источником углерода для образования ПХДД/ПХДФ. Активированный уголь также обладает лучшей способностью адсорбции металлов и ПХДД/ПХДФ при температурах ниже 200° С. В то же время, температура должна поддерживаться выше точки росы для отходящих газов с тем, чтобы избежать конденсации и герметизации мешков. Обычно применяется рабочая температура около 160° С, хотя при тщательном мониторинге можно удерживать и более низкие уровни. Контроль температуры обычно достигается путем испарительного охлаждения и уголь обычно впрыскивается в испарительном охладителе или сразу после него. Следует отметить, что при возврате цементной печной пыли в печь такая методика не будет высоко эффективной для контроля за выбросами ртути, поскольку собранная ртуть будет высвобождаться в печи и для достижения адекватного контроля придется отправлять на удаление значительную часть потока цементной печной пыли.

Данная методика имеет общую применимость для контроля химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции, с высокой эффективностью улавливания (более 90%) при надлежащей оптимизации рабочих температур; требования к технической реконструкции минимальные или умеренные; данная технология больше подходит к возможностям модернизации существующего предприятия, чем две нижеследующие технологии.

#### **6.2.2.3. Фильтры с активированным углем**

Фильтрация с использованием активированного угля характеризуется высокой эффективностью удаления некоторых загрязнителей (> 90% в среднем; > 99% для некоторых веществ). Адсорбция на активированном угле позволяет удалять такие загрязнители, как сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ), органические соединения, металлы, аммиак ( $\text{NH}_3$ ), соединения аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), хлористый водород ( $\text{HCl}$ ), фтористый водород ( $\text{HF}$ ) и остаточную (после электростатического осадителя или тканевого фильтра) пыль. На цементных заводах Европы фильтр с активированным углем установлен только в Зиггентале (Швейцария) на печи производительностью 2 000 т клинкера в сутки с 4-ступенчатым циклонным предварительным подогревателем. Измерения показали его высокую эффективность в отношении  $\text{SO}_2$ , металлов, ПХДД и ПХДФ (European Commission 2001).

Контроль выбросов химических веществ, перечисленных в приложении С: Общая применимость, техническая сложность реализации.

#### **6.2.2.4. Избирательное каталитическое восстановление**

Системы избирательного каталитического восстановления применяются в основном для ограничения выбросов  $\text{NO}_x$ . В этом процессе  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  восстанавливаются до  $\text{N}_2$  с использованием  $\text{NH}_3$  как восстанавливающего агента в присутствии надлежащего катализатора при температуре около 300-400° С, что требует подогрева дымовых газов из стандартной цементной печи. Только часть катализаторов, способных к восстановлению окислов азота, подходят также для разрушения загрязнителей из Приложения С, таких как ПХДД/ПХДФ. Пока этот метод избирательного каталитического восстановления для ограничения выбросов  $\text{NO}_x$  опробован только на системах с предварительным подогревателем и системах с полусухими печами (Lerol), но может оказаться применимым и на других печах (European Commission 2001). Относительно высокая стоимость капитальных вложений, а также значительные издержки на энергопотребление для подогревания дымовых газов могут сделать его экономически неоправданным для применения в широких масштабах. Первый полномасштабный завод, на котором применен этот метод (Solnhofen Zementwerke), работает с конца 1999 г. (IPTS 2004).

Контроль выбросов химических веществ, перечисленных в приложении С: Техническая сложность реализации и высокие капитальные/операционные издержки; возможность отличного контроля за выбросами химических веществ, перечисленных в Приложении С, при использовании надлежащего катализатора.

#### **6.2.2.5. Впрыскивание активированного угля, новая технология**

Впрыскивание порошкообразного активированного угля перед пылеулавливающим фильтром может быть эффективным для удаления металлов и органических соединений. Однако, следует отметить следующие моменты:

- Для успешного применения этой технологии критически важны низкие рабочие температуры <160° С.
- В то же время, температура должна поддерживаться выше уровня кислотной точки росы во избежание конденсации или коррозии.
- В случае, если печная пыль возвращается в печь для рециркуляции, как это обычно делается, данная технология не будет эффективна для контроля за выбросами ртути, поскольку ртуть будет снова высвобождаться в печи.
- Не было получено подтверждений эффективности применения данной технологии впрыскивания углерода для контроля выбросов ПХДД/ПХДФ из цементных печей; эта технология применялась только на установках для сжигания бытовых отходов.

## 7. Требования к эксплуатационным характеристикам, основанные на наилучших имеющихся методах

Основанные на наилучших имеющихся методах эксплуатационные требования по содержанию ПХДД и ПХДФ в дымовых газах составляют менее 0,1 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup> при нормативных условиях 273 К, 101,3 кПа, 11% O<sub>2</sub>, сухая газовая основа.

## 8. Мониторинг выбросов загрязнителей и эксплуатационных параметров

Для управления технологическим процессом в цементной печи рекомендуется непрерывное измерение следующих параметров (European Commission 2001):

- давления,
- температуры,
- содержания O<sub>2</sub>,
- содержания NO<sub>x</sub>,
- содержания CO и, возможно, SO<sub>x</sub>, если содержание окислов серы велико
- SO<sub>2</sub>, (разрабатывается метод оптимизации CO с помощью NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub>).

Кроме того, необходимо обеспечить контроль содержания ртути (при высоком содержании ртути в отходах).

Наилучшим имеющимся методом для получения точных количественных оценок выбросов является проведение непрерывных измерений следующих параметров (если за точкой измерений, используемых для управления технологическим процессом, значения этих параметров могут изменяться, может потребоваться повторное измерение):

- объема отходящих газов (он может быть рассчитан, но некоторые считают этот расчет слишком сложным),
- влажности,
- температуры на входе устройства для улавливания частиц,
- пыли/частиц,
- O<sub>2</sub>,
- NO<sub>x</sub>,
- Пыли,
- SO<sub>2</sub>,
- CO.

Наилучшим имеющимся методом является регулярный периодический контроль следующих веществ:

- металлов и их соединений,
- общего органического углерода/органических соединений,
- HCl, HF,
- NH<sub>3</sub>,
- ПХДД и ПХДФ

Время от времени, при особых условиях работы, могут понадобиться следующие измерения:

- эффективности разрушения и удаления стойких органических загрязнителей в случае их уничтожения в цементных печах,
- содержания бензола, толуола и ксилола,
- содержания полициклических ароматических углеводородов,
- содержания других органических загрязнителей (основных опасных органических соединений, например, хлорбензолов, ПХБ и родственных им соединений, а также хлорнафталинов).

При использовании в качестве сырья или топлива отходов с высоким содержанием металлов особенно важно измерять содержания металлов.

## Ссылки на литературу

Basel Convention Secretariat. 2005. *General Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Cembureau. 2004. *Guidelines on Co-Processing of Waste Materials in Cement Production*. Cembureau, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996a. "EN 1948-1: Sampling." Part 1 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs*. CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996b. "EN 1948-2: Extraction and Clean-up." Part 2 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs*. CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996c. "EN 1948-3: Identification and Quantification." Part 3 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs*. CEN, Brussels, Belgium.

CSI (Cement Sustainability Initiative). 2005. *Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process: Fuels and Raw Materials*. World Business Council for Sustainable Development, Geneva, Switzerland.

de Bas P. 2002. *The Economics of Measurement of Emissions into the Air*. European Measurement Project. Pembroke College, Oxford, UK.

DFIU/IFARE (French-German Institute for Environmental Research). 2002. *Cement/Lime Industry*. Draft Background Document in preparation for 5th EGTEI Panel Meeting, 29 November 2002. [www.citepa.org/forums/egtei/cement\\_lime\\_draft.pdf](http://www.citepa.org/forums/egtei/cement_lime_draft.pdf).

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998a. *Technical Background Document on Control of Fugitive Dust at Cement Manufacturing Facilities*. Draft. EPA, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998b. *Technical Background Document on Ground Water Controls at CKD Landfills*. Draft. EPA, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1999. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Portland Cement Manufacturing Industry: Final Rule*. 40 CFR part 63, 14 June 1999. EPA, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. "Combustion Sources of CDD/CDF: Other High Temperature Sources." Chapter 5, *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds*. EPA/600/P-00/001Bb. EPA, Washington, D.C., September 2000.



- European Commission. 2001. *Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.
- Fabrellas B., Larrazabal D., Martinez M.A., Sanz P., Ruizl M.L., Abad E. and Rivera J. 2004. "Global Assessment of PCDD/PCDF Emissions from the Spanish Cement Sector: Effect of Conventional/Alternative Fuels." *Organohalogen Compd.* 66:905–911.
- Holcim. *Sustainable Development: Environmental Performance*. www.holcim.com.
- Holsiepe D., Shenk R. and Keefe B. 2001. *Partners in Progress: A Case Study on Upgrading for the New Millennium, Part I*. Cement Americas. cementtour.cementamericas.com/ar/cement\_partners\_progress\_case\_2/.
- IPTS (Institute for Prospective Technological Studies). 2004. *Promoting Environmental Technologies: Sectoral Analyses, Barriers and Measures*. Draft Report EUR 21002 EN, European Communities.
- Karstensen K.H. 2006a. *Cement Production in Vertical Shaft Kilns in China: Status and Opportunities for Improvement*. Report to the United Nations Industrial Development Organization, 31 January 2006.
- Karstensen K.H. 2006b. *Formation and Release of POPs in the Cement Industry*. Second edition, January 2006. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF.
- Lohse J. and Wulf-Schnabel J. 1996. *Expertise on the Environmental Risks Associated with the Co-Incineration of Wastes in the Cement Kiln "Four E" of CBR Usine de Lixhe, Belgium*. Okopol, Hamburg, Germany. www.oekopol.de/Archiv/Anlagen/CBRBelgien.htm.
- Portland Cement Association. *Industry Overview*. www.cement.org/basics/cementindustry.asp.
- Sutou K., Harada H. and Ueno N. 2001. *Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and Recycling of Waste*. Technical Conference on Cement Process Engineering, 21st Plenary Session of the VDZ Process Engineering Committee, Düsseldorf, Germany, 22 February 2001.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit\_2003.pdf.
- WISE (Waste Indicator System for the Environment). 2002. *Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused*. Indicators: Environmental Issue 1, Waste Generation. www.pepps.fsu.edu/WISE/.
- Wulf-Schnabel J. and Lohse J. 1999. *Economic Evaluation of Dust Abatement in the European Cement Industry*. Report prepared for the European Commission DG XI, Contract No. B4-3040/98/000725/MAR/E1. www.oekopol.de/en/Archiv/archiv.htm.

## Прочие источники

- Environment Canada. 1999. *Level of Quantification Determination: PCDD/PCDF and Hexachlorobenzene*. Environment Canada, Environmental Technology Centre, Analysis and Air Quality Division. www.ec.gc.ca/envhome.html.
- Holcim. 2004. *Guidelines on Co-Processing of Waste Material in Cement Production*. Version 6. Cooperation of Holcim and GTZ, December 2004.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. 1997. *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe*. Commissioned by EC DG XI, LUA-Materialien No. 43. European Dioxin Inventory.
- Marlowe I. and Mansfield D. 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry*. Substudy 10: Environment, Health and Safety Performance Improvement. AEA Technology. www.wbcscement.org/.
- Stieglitz L., Jay K., Hell K., Wilhelm J., Polzer J. and Buekens A. 2003. *Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/Furans and of Other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes*. Scientific Report FZKA 6867. Forschungszentrum Karlsruhe.