

1. Charakteristika cementářských provozů

Usilovnou technologicko informační činností se do obecného povědomí v poslední době i u nás dostala skutečnost, že cementářský pecní agregát na výpal slínku představuje ve své nejrozšířenější variantě (rotační pec s disperzním výměňikovým systémem) téměř ideální zařízení na využívání a zneškodňování celé řady různorodých druhotných paliv s rozdílným obsahem příměsí.

Výroba slínku v cementářské rotační peci je bezodpadovou technologií. Podmínky spalování v cementářských pecích jsou takové, že je možno spalovat alternativní paliva v širokém rozsahu složení, původu a vlastností bez rizika pro životní prostředí. Proces je charakterizovaný vysokou filtrační schopností souproudě a protiproudě se pohybujících částic, obsahujících kromě CaCO_3 i volné CaO . Tyto částice díky intenzivnímu styku s kouřovými plyny jsou schopny zachytit ze spalin veškeré kyselé reagující složky, jako jsou SO_2 , Cl , F . Kromě toho hlavně ve stabilizátoru a elektrostatickém odlučovači slouží jako kondenzační jádra, na nichž se účinně zachycují i sloučeniny těkavých těžkých kovů, kterými jsou Hg a Tl . Ostatní kovy se váží do krystalové mřížky slínkových minerálů s účinností více jak 95 % tak pevně, že se ani ze zatvrdělého betonu, vyrobeného z takového cementu neuvolňují a výluhy z takového betonu splňují požadavky na pitnou vodu. Teplota plamene společně s dobou zdržení paliva v plameni umožňuje také dokonalou destrukci a vyhoření všech organických látek včetně PCB a chlorovaných uhlovodíků.

Výhoda zhodnocení různých vytríděných částí odpadů ve formě alternativních paliv spočívá v bezodpadové destrukci organických látek a v intenzivním a vysoce účinném zachycení těžkých kovů a kyselých škodlivin, čímž je umožněna úspora přírodních neobnovitelných zdrojů paliv a surovin a redukce objemu odpadů, ukládaných na skládky při minimálním riziku pro životní prostředí a zdraví.

Některé z alternativních paliv a materiálů představují pouze druhotný zdroj energie, byť i třeba velmi vydatný (např. směsi odpadního papíru a plastů mají výhřevnost jako kvalitní černé uhlí), některé svým nespalitelným podílem jsou významnou součástí surovinové směsi pro výpal cementářského slínku. V některých případech se tato nespalitelná složka může stát velmi důležitým zdrojem, např. oxidu železitého v surovině. Při výrobě cementářského slínku se jejich nespalitelná složka stává součástí surovinové směsi a nahrazuje jiné surovinové složky. Celý pecní systém, sestávající z disperzních výměníků tepla, rotační pece, chladiče slínku, stabilizátoru a elektrostatického odlučovače prachu představuje dokonalý systém pro zachycení a bezodpadové zneškodnění škodlivin, vznikajících při spalovacím procesu.

Alternativní palivo na bázi přídatných kapalných materiálů může být spalováno v hlavním hořáku rotační pece společně se standardním palivem nebo samostatně v pomocném hořáku v množství představujícím libovolné procento tepelného příkonu pece. Místo pomocného hořáku je také možno u pecí vybavených předkalcinátorem využít hořáku předkalcinátoru, přičemž přídatná paliva mohou být dávkována společně se standardním palivem.

Teplota v plameni dosahuje 2100 °C a délka plamene až 15 m. Doba zdržení hořícího paliva v plameni je při běžných rychlostech proudění plynů v rotační peci asi 2 - 5 sekundy při teplotě proudící vzdušiny nad 1200 °C podle velikosti zařízení. Teplota a doba zdržení spolu s mírně oxidačním prostředím představují ideální podmínky pro tepelnou destrukci a oxidaci molekul i takových látek jako jsou halogenované uhlovodíky, PCB nebo PCDD/DF. Spalování v cementářské rotační peci probíhá za minimálního nutného přebytku vzduchu. Proto pecní atmosféra v celém objemu pece je oxidační. Výměňíkový systém jako celek funguje jako souprouděprotiproudý, kde jednotlivé stupně výměňíkového systému jsou zároveň vlastně cyklónovými odlučovači, v nichž přehříváný materiál postupuje v souproudu se spalinami. Mezi tuhou fází a kouřovými plyny dochází k intenzivnímu kontaktu. Výměňíkový systém tak plně nahrazuje druhý stupeň čištění kouřových plynů s mnohem vyšší účinností, než je tomu u komerčních zařízení tohoto druhu ve spalovnách (polosuchá vypírka vápenným mlékem).

2. Možnosti ekologického odstraňování a energetického využití odpadních olejů

Prvními alternativními palivy, které byly v cementářských provozech využívány, byly odpadní oleje. Odpadní oleje jsou přirozeným produktem technické civilizace naší doby a je třeba přijmout skutečnost, že všechny pohonné jednotky je nutno při používání promazávat a čas od času použítý a znehodnocený olej vyměnit. S takto technologicky znehodnoceným, a tedy odpadním olejem, je nepochybně nutno dále naložit tak, aby byla nalezena cesta k jeho bezproblémovému ekologickému a ekonomickému odstranění.

V současné době odpadní oleje, často i s obsahem příměsi chlorovaných uhlovodíků a různých dalších látek, které se do nich dostanou při neodborném nakládání s odpady, končí v malých tepelných jednotkách. Provozní teplota těchto malých zařízení přitom většinou nepřesahuje 800 °C, což je pro dokonalé spálení výše citovaných látek naprosto nedostatečné. Bohužel, běžně byly a dodnes ještě jsou doporučovány a prodávány i malé kotle pro vytápění rodinných domků, dokonce s atestem pro spalování odpadních olejů. Podle toho pak vypadalo okolní ovzduší, zvláště byla-li lokalita rodinných domků umístěna např. v inverzním údolí bez dostatečného proudění vzduchu.

Proto se následně projevily snahy o regeneraci odpadních olejů. Na první pohled tato ušlechtilá myšlenka nám vrací do spotřeby již jednou použité oleje a šetří neobnovitelné zdroje. Na druhý detailní pohled a zejména s ohledem na zahraniční zkušenosti zjistíme, že:

- uvažovaná regenerace odpadních olejů ve světě probíhá pouze v objemu asi 1 % existujícího množství výskytu těchto olejů,
- uvažovaná regenerace nemůže probíhat bez rozlišení minerálních, hydraulických či syntetických odpadních olejů, tedy bez primárního selektivního sběru olejů,
- kromě toho odpadní oleje obsahují zbytky různých aditiv a produktů, vzniklých během používání,
- tato regenerace přináší vznik dalších (cca 30 %) odpadů ve formě řídkých vodních emulzí se zbytky olejů a tuhých částic, které je třeba opět likvidovat za výrazně horší podmínek,
- vzniklý sortiment produktů výsledné regenerace je z kvalitativních důvodů výrazně omezen,

- regenerační jednotka je obvykle výrazně ekonomicky náročná, a to jak na (obvykle) státní rozpočtové investiční prostředky, tak i na prostředky provozní.

Souhrnem, postavíme-li vysoce investičně náročnou regenerační jednotku a dodáme-li jí s výraznou finanční náročností primárně rozříděné sebrané odpadní oleje, získáme méně kvalitní regenerovaný olej nevhodný pro vysoce kvalitní použití a další nebezpečné odpady, pro něž opět hledáme likvidaci. Důsledný selektivní sběr olejů do příslušných skupin, pokud bude legislativně upraven, bude rovněž náročný pro dopravu a skladové hospodářství a bez dalších státních subvencí těžko pro příslušné firmy rentabilní. Je otázkou, do jaké míry je tedy hospodárné vynakládat nemalé investiční prostředky do technologií, při nichž lze zpracovat jen nepatrné procento odpadních olejů a produkovat další nebezpečné odpady a kvalitativně pochybné výrobky.

Pro využití energetického obsahu odpadních olejů a současně ekologické odstraňování přitom existuje relativně jednoduché řešení. Opravdovým řešením problému je totiž spalování ve velkých zařízeních, kde jsou zaručeny správné podmínky spalovacího procesu a kontrola základního složení spalin. Mezi tato zařízení patří především cementářské rotační pece a některé velké spalovny. Zde je však velký rozdíl v povaze spalovacího procesu. Hlavním úkolem spaloven je zneškodnění odpadu a uvolňované teplo je jakoby vedlejším produktem společně s popílkem a oxidem uhličitým. V cementářské rotační peci je při využití odpadu hlavním produktem výrobek, cementářský slínek a posléze cement. Získané teplo, sloužící k výpalu slínku, uspoří klasické palivo, přičemž veškeré tuhé produkty spalování se stávají bezpečnou součástí výrobku. Důležitá je ale i ta skutečnost, že pokud je v cementárně část klasického paliva nahrazena alternativním palivem, např. odpadním olejem, znamená to nejen úsporu tohoto klasického, neobnovitelného paliva, ale i snížení produkce skleníkového plynu, oxidu uhličitého. Spalování kapalných alternativních paliv na bázi ostatních a nebezpečných odpadů, zejména odpadních olejů, v cementárnách probíhá vždy v ucelených atestovaných dodávkách, podle schválených provozních předpisů a pod kontinuálním emisním dohledem. Tento proces probíhá v cementárnách jednoznačně bez nároku na státní investice.

Pod vlivem těchto argumentů nelze regenerační postup považovat za efektivní řešení. Rovněž současné spalování odpadních olejů v tzv. malých zdrojích lze považovat za problematické, neboť tento spalovací proces není pod důkladnou kontrolou. Chybějící vstupní kontrola spalovaného odpadu, nízké rozkladné teploty, problematické emisní stavy a technický stav kotlů nezabezpečuje dostatečnou ochranu obyvatelstva před škodlivinami.

3. Materiálové a energetické využití použitých pneumatik

V povědomí laické i odborné veřejnosti přetrvává informace, že použité pneumatiky, pro které není další využití, jsou spalovány jako palivo v cementářských rotačních pecích. Většina veřejnosti usoudí, že je to zřejmě lepší než pneumatiky ukládat na skládkách, či vidět, jak se válejí podél silnic či na skládkách černých. Užší část veřejnosti se otáže, zda by použité pneumatiky nebylo možno znovu použít pro výrobu nových. Odborníci z oboru

vulkanizace dokáží, že vulkanizovaný kaučuk není nejvhodnější pro tuto recyklaci a většina z nás uzná, že automobily by přeci jen měly jezdit na kvalitních pneumatikách. Ekonomové nadto prokáží, že výroba nových pneu ze surovin je bohužel lacinější. Další část veřejnosti pochopí, že cementárny využívají pneumatiky jako alternativní palivo, a tím zřejmě nahradí paliva klasická, jakostnější, která tak zůstanou k dispozici pro vytápění např. bytových objektů nebo pro rafinérský průmysl.

Málokdo si ale položí otázku, kam cementárny dávají popel, který z pneumatik zůstane. Je na cementárnách, aby vysvětlily, že pneumatiky využití nejen energeticky, ale že pneumatiky obsahují řadu oxidů a prvků, které při výrobě cementářského slínku pomáhají, a rovněž zbylou popelovinu zabudují do tzv. slínkových minerálů, kde navěky odolává působení rozkladných reakcí. Tím se cementárny liší od spaloven, které popel a škváru opět musí ukládat na skládkách nejpřísnější kategorie.

Pneumatiky po vstupu do rotační pece se rychle ohřívají v místě, kde horká surovinová moučka dosahuje teploty nejméně 800 °C a horké plyny mají teplotu kolem 1 100 °C. Při ohřátí pneumatiky na teplotu asi 350 °C se povrch zapálí. Protože je však parciální tlak kyslíku v kouřových plynech nízký, dochází k pyrolytickému rozkladu. Vzniká velký počet organických sloučenin v plynném stavu a oxid uhelnatý. Tím se vytvoří silně redukční prostředí, které redukuje oxidy dusíku a snižuje jejich koncentraci v kouřových plynech. Organické sloučeniny a oxid uhelnatý v cyklónovém výměníku vyhoří. Jedná se o předání tepla v místě kalcinace, v místě největší spotřeby, a to za podmínek spalování při nižších teplotách než na hlavním hořáku. Dodaný podíl energie na kalcinaci je zatížen výrazně menší emisí NO_x, než kdyby byla tato energie dodávána hlavním hořákem. Výsledkem je tudíž nejenom úspora paliv na hlavním hořáku, ale i snížení měrné spotřeby paliv na výpal slínku, a tak i snížení celkového množství emisí.

Železné dráty a ostatní anorganické složky zreagují se surovinou a stávají se součástí slínkových minerálů a mezerní minerální hmoty. Pneumatiky, zejména radiální, obsahují 18% - 20% ocelového kordu, tedy železa, které při výrobě cementářského slínku působí jako nejen jako součást suroviny, s nímž je nutno počítat při výpočtu surovinové směsi, kde ušetří přidávání železité korekce, ale nadto působí jako účinný mineralizátor, tj. snižují hodnotu teploty vzniku eutektika, tedy teplotu, při níž vzniká první tavenina a tím představují i energetickou úsporu při výrobě.

Z materiálově i energeticky využitě pneumatiky cca 25 MJ/kg dále zůstane i cca 5% - 7% popela, který je zabudován při slinování do pevných roztoků slínkových minerálů. Obsah Cl je v pneumatikách odhadován v rozmezí 0,1% - 0,3% pro osobní vozy. Pneu pro nákladní vozy, které jsou zejména využívány, neobsahují chlorbutylový kaučuk a obsah chloru je u nich nižší. Fluor se v kaučuku nevyskytuje a ani v dalších složkách nelze jeho významný obsah předpokládat. Pneumatiky obsahují rovněž síru, která je důležitým bilančním prvkem pro vlastní provoz rotační pece a souvisejících zařízení. V provozu je třeba, aby v určitém množství byla v pecním systému přítomna, neboť je schopna vázat volné alkálie ve formě síranů. Přebytek síry pak zvyšuje tvorbu nálepků ve výměnících tepla a není žádoucí. Obsah síry v pneumatikách nepřevyšuje 4% a je dán stupněm vulkanizace kaučuku. V případě spalování TTO jako základního paliva problém s nedostatečným množstvím síry zřejmě nehrozí, TTO obsahuje většinou více jak 2% S. Jiná je situace tam, kde je spalováno černé uhlí, jehož obsah síry bývá 0,7% - 1,2%. Zde může v některých případech dojít k situaci, že bude nutno síru v nějaké formě do systému přidávat. V každém případě ale spalování pneumatik problematiku bilance síry stabilizuje. Kromě toho se v pryži mohou vyskytovat organické látky na bázi olejů upravující tvrdost či pružnost pryže. Protože v podmínkách cementářské rotační dojde k jejich úplné destrukci a spálení, není jejich obsah limitován.

České cementárny v současné době nahrazují cca 8% spotřebovávaného tepla energií ze spalovaných pneumatik. Materiálové a energetické využívání pneu v cementářských rotačních pecích na základě všech dosavadních zkušeností přispívá k úspoře klasických surovin i paliv pro jiná ušlechtlejší využití v průmyslu. Jedná se o bezodpadové materiálové a energetické využití odpadu. Využívání pneumatik vede ke snížení měrné spotřeby energie na výpal a přispívá ke snížení emisí NO_x .

4. Spalování městských čistírenských kalů v cementářské rotační peci

Problematika likvidace městských čistírenských kalů mimo tradiční způsoby, tj. ukládání na vhodné skládky, je od počátku 90 let zvýšenou měrou sledována v zahraničí i v ČR. Hlavním důvodem je především fakt, že kaly svým obsahem škodlivin, a to především obsahem těžkých kovů, často nesplňují limity, umožňující jejich využívání pro zemědělské účely jako kompostní substrát.

Energetický potenciál vyhníklých vysušených odpadních kalů, který se pohybuje v rozmezí cca 8 – 11 MJ.kg^{-1} suchého kalu, umožňuje jejich využití jako příměsi uhelného paliva :

- v elektrárnách, kde při tomto způsobu likvidace těžké kovy více či méně podle své afinity a těkavosti obohacují úlet, zvyšují svůj obsah ve škváře a popílku a kladou vyšší nároky na finální složiště nebo
- v cementářských rotačních pecích s výměňkovým systémem. V tomto případě se jedná o úplnou bezodpadovou likvidaci škodlivin obsažených v čistírenských kalcích. Těžké kovy jsou při podmínkách v cementářském pecním systému vázány více než z 95% v pevných roztocích slínekových minerálů a organické součásti beze zbytku rozloženy a spáleny.

Pro zkušenosti bylo možno dojít do některých států Evropské Unie, kde je spalování městských kalů povoleno např. ve Francii, Belgii a Švýcarsku. V posledně jmenovaném státě jsou zkušenosti z tohoto spalování největší, neboť zde je tento proces dlouhodobě realizován. Před více než deseti roky byla provedena v cementárně Radotín od té doby svým rozsahem nepřekonaná spalovací zkouška za účasti zástupců Magistrátu hl. m. Prahy, MÚ Radotín, OHS Praha 5 a ČIŽP a MŽP ČR. Výzkumný ústav maltovin Praha byl garantem a realizátorem provedení zkoušky.

Vlastní příprava materiálu probíhala v ÚČOP v Praze Tróji na pilotním zařízení, zapůjčeném ze SRN, kdy bylo vysušeno 45,5 tun kalů, granulováno a uskladněno do přepravních vaků po 500 kg. Kal byl vysušen na zbytkovou vlhkost cca 8 %. Zařízení pro sušení zapůjčila firma Sulzer-Escher-Wyss GmbH.

Dávkovací zařízení pro provozní zkoušku v cementárně sestávalo ze zásobníku na cca 1 tunu sušených kalů, ze šnekového šikmého dopravníku, z dávkovací pásové váhy s malým mezizásobníkem a s ejektorem. Ejektor byl později nahrazen výkonnějším Fullerovým čerpadlem. Pro vlastní spalování byl použit nový hořák Unitherm Combi s přidavným kanálem pro centrální dávkování práškových hmot pro spalování v rotační cementářské peci.

Provozní zkouška spalování zahrnovala přípravné práce a odzkoušení způsobu dávkování materiálu do cementářské rotační pece, následně cca 2 denní srovnávací, tzv. nulté měření, vlastní cca 5 denní spalovací zkoušku a závěrečné rozsáhlé vyhodnocení. V průběhu srovnávací i spalovací zkoušky byl uskutečněn rozsáhlý program měření a odběru vzorků, které byly souběžně analyzovány v několika renomovaných laboratořích v ČR i SRN.

Při spalování městských čistírenských kalů byly odebírány a analyzovány

- polychlorované bifenyly (PCB) ve spalovaných kalech,
- polychlorované dioxiny (PCDD), dibenzofurany (PCDF) v emisích,
- polyaromatické uhlovodíky (PAH) v emisích,
- kovy (Be, Cd, Co, Cu, Ni, Cr, Zn, Mn, Hg, Tl, Se, Te, Pb, As, Sn, Sb, V) v kalech, cementářské surovině, hlavním palivu, v emisích i ve výrobku v podobě absolutního obsahu i ve výluzích,
- chlor vyjádřený jako HCl a fluor vyjádřený jako HF v emisích,
- organické látky vyjádřené jako celkový organický uhlík v emisích,
- plynné (SO₂, NO_x, CO) a tuhé znečišťující látky v emisích,
- všechny provozní silikátové materiály (surovina, slínek, cement, odprašky).

Závěry:

Spalování sušených městských čistírenských kalů spolu s těžkým topným olejem neovlivnilo nepříznivě proces výpalu cementářského slínku. Při dávkování 1 tuny za hodinu sušených městských čistírenských kalů bylo dosaženo úspory 261 kg/hod. TTO, tj. 6 272 kg/den. Po celou dobu pokusného spalování nebyly ani v jediném případě překročeny platné limity jako pro cementárny, tak pro spalovny. Kvalita vyráběného slínku a cementu nebyla ovlivněna. Zkoušky vyluhovatelnosti potvrdily, že stopová množství metaloidů se nevyluhují a jsou pevně vázána v tuhých roztocích slínkových minerálů. Přítomnost Tl a Hg v kalech byla řešena již při procesu sušení v ÚČOV, kde tyto prvky odcházely do brýdových vod a byly zneškodňovány samostatně, spalovaný kal i proces spalování v cementářské rotační peci nebyl těmito těkavými kovy ovlivněn. Výhřevnost sušených městských čistírenských kalů dosáhla cca 10 MJ/kg. Současný požadavek kladený na minimální výhřevnost alternativních paliv činí cca 15 MJ/kg. Při výhřevnosti okolo 10 MJ/kg by spalování kalů nebylo ekonomicky výhodné za předpokladu nakupování kalů jako alternativního paliva. Je však ekonomicky schůdné spalování kalů za úplatu jako za zneškodňování odpadu. Při posuzování vhodnosti uvedeného řešení je třeba vzít u úvahy, že primárním přínosem není náhrada ušlechtilého paliva, ale ekologické zneškodnění potenciálně nebezpečného odpadu náhradou za již nepřípustné využití pro zemědělství.

5. Bezpečná likvidace masokostní moučky ve vysokoteplotních cementářských provozech

Nakládání s masokostní moučkou v r.2001 znamenalo pro Českou republiku naprosto novou skutečnost, navíc zatíženou novou evropskou legislativou. O pomoc byl požádán Státní veterinární ústav, který poskytl potřebné podklady.

U zvířecí hmoty zpracovávané na linkách se jedná o poražená, usmrcená nebo pošlá zemědělská užitková zvířata, jakož i o zvěř ze ZOO a domácí zvířata. Podíl jatečných zvířat zde činí cca 85 %, domácí zvířata a zvěř ze ZOO se podílejí na celkovém množství pouze 0,06 %. Před úpravou hmoty na linkách pro zpracování zvířecích těl je nutno odseparovat tzv. specifický rizikový materiál (SRM). K rizikovému materiálu mimo jiné patří mozek, tkáň centrálního nervového systému, jakož i celá střevní část. Separovanou část je nutno barevně označit a potom zpracovat na zvláštních linkách. Jestliže rizikový materiál není oddělen, což se může stát u pošlých zvířat, je nutno zvířata jako celek přiřadit k rizikovému materiálu. Ten je potom analogicky jako při úpravě nerizikových částí zpracován na zvláštních linkách a přitom sterilizován.

Hlavním krokem při výrobě moučky a tuků živočišného původu v úpravnách je tlakové a teplotní zpracování po dobu 20 minut při 133°C a 3 bar, které je zakotveno v zákoně o likvidaci zvířecích těl (§ 5 nařízení pro linky likvidace živočišných těl). Tímto opatřením je zabezpečeno, že výrobky z linek pro úpravu zvířecí hmoty (jak moučky, tak tuky) jsou z hlediska hygienického považovány za nezávadné a sterilní.

Po vysušení sterilizovaného materiálu dochází k mechanickému odtučnění, při němž je získáván živočišný tuk. Jako pevný zbytek z procesu odtučnění zůstává tzv. síťina, která je drcena v kladivových mlýnech na moučku.

Podle podkladů průmyslu zpracování zbytků zvířat mohou být technologické parametry při drcení, jako např. zrnitost, v návaznosti na další způsob využití, optimalizovány.

Pro další hodnocení byly použity i zahraniční studie, např. z Výzkumného ústavu cementářského v Duseldorfu, a dále i analýzy ověřujících dodané podklady provedené akreditovanými laboratořemi EMPLA potvrzující uvedené závěry možnosti využití těchto produktů ze zneškodňování těl uhynulých zvířat a konfiskátů.

Jde o produkty vyrobené výhradně v ČR bez obsahu rizikových složek (zejména s ohledem na BSE). Technologie v ČR jsou podrobeny sterilizaci, tedy působení teploty 133 C a tlaku 3 atm. po dobu minimálně 20 minut. V EU jsou tyto materiály vyloučeny z krmných a technologických účelů a je zakázáno je vnášet do půdy, hnojit s nimi a kompostovat je a je nařízeno jejich spalování a spoluspalování. Případné hodnocení dle nebezpečných vlastností odpadů bude problematické s ohledem na testování vodného výluhu, z důvodu skutečnosti, že jde o materiál biologické povahy. Nakládání a přeprava se musí řídit zejména nutností zabezpečení při manipulaci. Systém dávkování tohoto doprovodného paliva je závislý na technologii jednotlivého zařízení. Je však zřejmé, že musí být vždy splněn požadavek ochrany životního prostředí a zdraví pracovníků a obyvatel. Spalováním za dodržení požadavků cementářské technologie nebude docházet k poškozování životního prostředí. Spalování v cementářských pecích se zdá jako optimální z komerčně využitelných technologií.

Cílem průzkumných prací bylo prakticky ověřit možnosti a environmentální aspekty termického zneškodnění masokostních mouček a tuků v ČR. Primárně z hlediska zákona o ochraně ovzduší je zřejmé, že pokud má být možné reálně spalovat materiály jako alternativní paliva, musí jít o odpady bez nebezpečných vlastností dle zákona č. 185/01 Sb., o odpadech (definováno zákonem o ovzduší), případně materiál nesmí původcem (nebo zákonem) označen za odpad. Pokud je materiál odpadem s některou z nebezpečných vlastností odpadů (mimo hořlavosti), byla by cementárna spalující toto palivo zařazena inspekcí (ČIŽP) mezi spalovny s náročnějšími měřeními.

Výhřevnost masokostní moučky živočišného původu se pohybuje mezi 15 a 25 MJ/kg. Kostní moučka vykazuje se svými 11 až 18 MJ/kg nižší výhřevnost. Svými specifickými palivovými vlastnostmi je moučka srovnatelná s hnědým uhlím. Má ale vyšší obsah chloru, fosfátu a dusíku.

V některých případech byla moučka, podávána rovněž do kalcinátoru. Negativní vlivy na provoz pece, resp. na výpal, nebyly zaznamenány, avšak krátké provozní doby zkušebního provozu neumožňují zaujmout konečné stanovisko. Protože jsou však palivové vlastnosti podobné těm, které má hnědé uhlí, není třeba počítat s technickými problémy ani při dávkování do kalcinátoru. Z dosavadních zkušeností tak v úhrnu vyplývá, že limitující množství moučky živočišného původu používané pro spalování v rotačních pecích nespočívá v jejích vlastnostech při spalování. Z hlediska techniky spalování by neměla být problematická výše náhrady 20 % a více. U linek s předkalcinací by technicky bylo možné podávání ještě vyššího množství. V praxi však bude maximálně používané množství omezeno množstvím fosfátů vstupujících do slínku a tím do cementu, jakož i výskytem chloru v procesu výpalu. U pecních linek vybavených bypasem pro chlor, může být množství odtahovaného chloru pomocí bypasu přizpůsobeno množství chloru, vstupujícího do procesu a tím může dojít k omezení cirkulace chloru v pecní lince. Protože se fosfáty plně váží do slínku, je nutno maximální množství podávané moučky odhadnout podle vstupního množství fosfátů nacházejících se v surovině a obsahu těchto sloučenin v podávané moučce.

Obsahy stopových prvků v moučce, resp. v tukách živočišného původu jsou řádově stejné jako obsahy těchto prvků v uhlí nebo nižší. Vstup stopových prvků do pecního systému se tedy použitím moučky nebo tuků živočišného původu prokazatelně nemění. Podle toho je možno vycházet ze skutečnosti, že emise stopových prvků se rovněž nezmění. To bylo potvrzeno měřením emisí, které již bylo provedeno na pecních linkách s použitím moučky živočišného původu nebo bez jejího použití.

Zajímavá je bilance oxidů dusíku při použití masokostní moučky. Výskyt oxidu dusnatého (NO) je u rotačních pecí cementářského průmyslu v první řadě důsledkem částečné oxidace molekulárního dusíku ve spalovacím vzduchu při teplotách nad 1 100⁰C. Tvorba NO ze surovin v primárním spalování oxidací organických dusíkatých sloučenin má ve srovnání s termickou tvorbou NO pouze podřadný význam. Moučka živočišného původu obsahuje mezi 7 a 10 % dusíku, který se vyskytuje především ve formě aminů a pochází z bílkovin obsažených v tělech zvířat. V místě vstupu do pece, resp. stoupací šachty plynu, působí takové vodní sloučeniny dusíku NO_x redukčně. Takto jsou při způsobu SNCR do teplotní oblasti 850 až 1000⁰C dávkovány srovnatelné látky za účelem redukce NO vznikajícího v peci na molekulární dusík. Při dávkování takových dusíkatých sloučenin do hlavního hořáku je třeba vycházet toho, že tyto sloučeniny se v oblasti plamene v rotační peci rychle přeměňují. Protože v jádru plamene převažují redukční, resp. spíše stechiometrické poměry, je právě jako při výskytu dusíkatých sloučenin v palivu – uhlí – třeba vycházet z toho, že tyto sloučeniny budou zoxidovány na NO pouze z velmi malé části. Převážná část by měla být za těchto reakčních podmínek redukována na molekulární dusík. U pecních linek, u nichž již byla dávkována moučka živočišného původu, resp. živočišný tuk do hlavního hořáku, nebyly pozorovány žádné změny emisí NO. Cíleným dávkováním, jakož i eventuelním přizpůsobením provozu kalcinátoru, by mělo být umožněno zabránit zvýšení emisí NO_x.

Spalování v cementářských pecích se jeví v současné době jako optimální způsob využívání a zároveň zneškodnění uvedených produktů.

6. Vlastnosti aditivního paliva KORMUL

Aditivní palivo KORMUL je získáváno těžbou a zpracováním odpadních ropných kalů v rámci asanace starých ekologických zátěží v areálech KORAMO a.s. Kolín. Na aditivní palivo jsou přepracovávány odpady z tzv. sludgeových rybníků. Kaly, uložené ve sludgeových rybnících vznikaly při rafinaci minerálních olejů kyselinou sírovou. Během uložení kalů ve sludgeových rybnících docházelo k jejich odvodnění a k dalším změnám. Obsah sušiny vzrůstal až na 96 %. Vytěžené odpady (sludge) pastovité konzistence jsou míseny s uhelnými multiprachy a vápnem, vápennými nedohasky, popř. vápencem tak, aby výsledný produkt byl sypké konzistence a přitom ještě neprášil. Jedině při této konzistenci je snadno manipulovatelný a umožňuje další použití jako palivo. Posléze bylo vzniklé palivo peletováno.

V bezprostřední návaznosti byly provedeny vlastní zkoušky paliva KORMUL. Jedním z důvodů k provedení pokusného spalování paliva KORMUL bylo praktické ověření podmínek pro jeho dopravu a způsob jeho skladování a spalování a ověření vlivu na provoz rotační pece, kvalitu cementu, emise znečišťujících látek a vyluhovatelnost metaloidů z cementových výrobků. Jedině na základě provozní zkoušky bylo také možno stanovit maximální výši náhrady tepla ze standardního paliva teplem z paliva KORMUL. Před provedením pokusného provozu byly ještě vzorky paliva KORMUL a jeho směs se standardním palivem - černým uhlím testovány na výbušnost a náchylnost k samovznícení ve Vědeckovýzkumném uhelném ústavu v Ostravě - Radvanicích. Dále pak proběhlo veřejnoprávní jednání s orgány ČIŽP a Hygienické služby, na kterém byly stanoveny emisní limity pro cementárnu při spalování paliva KORMUL a maximální koncentrace vybraných znečišťujících látek v palivu. Během přípravné fáze byly prováděny základní laboratorní testy paliva KORMUL za účelem posouzení jeho použitelnosti, způsobu dávkování do hořáku a celkového spalovaného množství.

Aditivní palivo KORMUL bylo porovnáváno s černým uhlím jako standardním palivem a s kaly z ÚČOV v Praze - Troji jako s nejvíce problémovým palivem. Byly porovnávány základní vlastnosti paliv, chemické složení popela a obsah toxických kovů, popř. dalších škodlivin v palivu a byly vysloveny konečné požadavky na jeho vlastnosti a kvalitu.

Na základě proběhlých zkoušek byly vydáno doporučení, že tzv. aditivní palivo KORMUL je použitelné pro spalování v cementářských rotačních pecích. Pro spalování v cementářské rotační peci je třeba stanovit kolísání a mezní hodnoty obsahu některých znečišťujících látek, zejména Cd a Tl, síry a alkálií. Výrobce aditivního paliva KORMUL musí dále sledovat vlastnosti paliva, aby bylo možno definovat dlouhodobější hraniční hodnoty obsahu popela a vody, hraniční hodnoty výhřevnosti a dále hraniční hodnoty obsahu metaloidů, síry a alkálií v palivu.

Rovněž bylo prokázáno, že spalováním tuhého alternativního paliva KORMUL jako výrobku garantované kvality, získaného úpravou odpadních kalů z rafinace ropy, těžených ze sludgeových rybníků v závodě KORAMO, nedojde ke zhoršení emisí znečišťujících látek oproti spalování samotného základního paliva. Zásadní výhodou tohoto řešení je komplexní využití materiálu, přičemž není produkován žádný další odpad.

7. První kroky k alternativním palivům – Refused Derived Fuels (RDF)

Tuhý komunální odpad se vyskytuje ve formě, která neumožňuje přímé dávkování do rotační pece a je nutno jej předem upravovat a třídít. Úprava odpadů je změnou fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností odpadů za účelem umožnění jejich přepravy, dopravy, využití nebo zneškodnění nebo za účelem snížení, případně odstranění jejich nebezpečných vlastností. Využívání odpadů je činnost vedoucí k získání druhotných surovin z odpadů, k recyklaci odpadů, případně jiné využití fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností odpadů. Recyklace odpadů je systém opětovného využití odpadů jako surovinového zdroje.

Fyzikální stav odpadu je rozhodující pro způsob manipulace a dávkování. V zásadě je nutno, aby odpad či jeho složka určená ke spálení přicházela ve formě vhodné k spalování v hořáku na tuhé palivo. V současné době jsou cementárny vybaveny z důvodů operativní změny paliv vícepalivovými hořáky s možností vstupu přídatného paliva do centrální trysky hořáku, takže toto palivo vždy prochází nejteplejší centrální zónou plamene. To umožňuje dokonalé spálení dávkovaného přídatného paliva. Podmínkou pro spalování tohoto paliva cestou přes hořák je vhodná zrnitost, přibližně odpovídající mletému uhlí (většinou do 5 mm, bývá ale i větší) a dostatečné vysušení, aby materiál nebyl lepivý. V praxi to znamená úpravu odpadu či jeho spalitelné složky sušením, mletím a granulací. Dávkování odpadů jako druhotného paliva jinou cestou než přes hořák nelze připustit s ohledem na možný obsah některých škodlivin, které nelze při nižších teplotách spolehlivě zneškodnit.

Ze všech dosud známých výsledků spalování různých alternativních paliv, získaných úpravou různých odpadů vyplývá, že spalování vytříděné spalitelné složky tuhého komunálního odpadu v cementářských rotačních pecích nepředstavuje pro životní prostředí žádné riziko. Naopak, tato technologie je výhodná pro obě strany - pro cementárny alternativní palivo znamená úsporu konvenčního paliva a pro životní prostředí toto představuje snížení množství odpadů ukládaných na skládky.

Srovnání emisí při konvenčním výpalu slínku a při využití spalitelné složky tuhého komunálního odpadu

Emise v mg.m ⁻³	Konvenční palivo	Konvenční palivo + 30% spalitelné složky
TZL	9,0 - 10,0	9,0 – 10,0
CO	19,0	13,4
NO _x	160	162
SO ₂	76,0	56,36
Cl	1,045	0,762
F	0,057	0,0519
Pb	0,006	0,006
Cd	0,005	0,001
Hg	0,011	0,005
Cr	< 0,001	< 0,001
Zn	< 0,001	< 0,001

SPOTŘEBA SPALIT. SLOŽKY TUHÉHO KOM. ODPADU NA 1 t CEMENTU

Průměrná výhřevnost spalit.složky TKO	12 MJ.kg ⁻¹
Průměrná výhřevnost TTO	39,5 MJ.kg ⁻¹
Prům. měrná spotřeba tepla na výpal slínku	3816 MJ.t ⁻¹
Prům. měrná spotřeba TTO na výpal slínku	97 kg.t ⁻¹
Reálná možnost náhrady tepla z TTO teplem z odpadu	12,5 %

Porovnání spotřeby paliv

	spotřeba TTO (kg.t ⁻¹)	spotřeba TKO (kg.t ⁻¹)
normální provoz	96,608	-
provoz se spalováním TKO	84,532	39,750

Cementárna o produkci slínku 500 kt.r⁻¹ může využít 20 kt spalit. složky TKO

Celk. výroba slínku v ČR 3750 kt.r⁻¹ může využít 150 kt spalit. složky TKO

Obsah spalitelného podílu v TKO 37,5 %

Teoretická aglomerace 400 tis. obyv. produkuje 90 kt.r⁻¹ TKO
33,75 kt.r⁻¹ spalit. složky TKO

1 obyvatel produkuje 84, 375 kg.r⁻¹ spalit. složky TKO

Pro výpal slínku lze spotřebovat spalitelný podíl TKO od 1762 tis. obyvatel

Skutečná spotřeba TKO při výpalu slínku bude ovlivněna následujícími faktory:

- při vyšším podílu TKO v palivu může neúnosně vzrůst spotřeba korekčního vysokoprocenního vápence nebo jiné korekční přísady při přípravě surovinové směsi,
- podíl TKO v palivu může být limitován působením některých složek TKO na provoz pece, na průběh výpalu či na výslednou kvalitu slínku,
- podíl TKO v palivu může být limitován zvýšením emisí některých škodlivin, pocházejících z TKO,
- podíl TKO v palivu může být limitován spotřebou vzduchu na dopravu sekundárního paliva do hořáku a spotřebou vzduchu ke jeho spalování.

8. Soumrak tuhých alternativních paliv TAP ?

Cementárny v současné době využívají celou škálu druhotných paliv pro výpal slínku při výrobě cementu. Cenové hladiny základních cementářských paliv způsobily, že po kapalných alternativních paliv přicházejí v úvahu i certifikovaná paliva tuhá na bázi vyříděných a upravených odpadů. Tak se po známém palivu Kormul na trhu objevuje další alternativní palivo, tentokrát se bázi vybraných průmyslových a komunálních odpadů, s definovanou směsností jednotlivých složek a určenou granulometrickou strukturou tak, aby vznikla palivová směs o definovaných a kontrolovatelných palivářských parametrech a se známým minimalizovaným obsahem cementářských a environmentálních škodlivin.

Jedná se o kvalitativně vyšší krok od RDF paliv k nově vytvářeným směsným palivům. Současně používaná definice tohoto paliva říká, že tuhé alternativní (směsné) palivo TAP na plastopapírové bázi je materiál vzniklý separací a následnou úpravou odpadních materiálů na bázi plastů, papíru, textilu, pryže a jiných spalitelných látek. Je to drcená směs látek obsahující spalitelný průmyslový a tříděný komunální odpad, zejména ostatní, s minimalizovaným obsahem nebezpečného odpadu a odpadu znečištěného nebezpečnými látkami.

Odpadů vhodných pro výrobu tohoto paliva je podle Katalogu odpadů celá řada a pro účely další orientace je výhodné rozdělit je do pěti základních druhů:

- směsné plasty
- textil, textilní vlákno, koberce
- pryž, pneumatiky
- papír, plastopapírové kompozitní obaly
- dřevo, dřevotříska

Toto rozdělení se sice neshoduje přesně s Katalogem odpadů, což je to dáno tím, že pro výrobu tuhého směsného paliva TAP na plastopapírové bázi jsou rozhodující fyzikální a chemické vlastnosti vstupních surovin a nikoliv jeho původ, podle něhož je Katalog odpadů koncipován. Vesměs se ovšem jedná o odpady kategorie O.

Současné i budoucí environmentální předpisy neomezují využívání tohoto paliva v cementárnách, a tak je nasazení tuhého směsného paliva souběžně limitováno požadavky na nepřekročení obsahu obecně známých cementářských škodlivin a dále neovlivnění emisí. Palivo rovněž nesmí ovlivnit provoz pece a kvalitu produktu a samozřejmě musí mít vhodné palivářské parametry a cenovou výhodnost.

Omezujícím faktorem je pouze česká legislativní neochota pochopit smysl invence a práce věnované na přípravu certifikovaného výrobku, který je výhradně pro cementářské vysokoteplotní výroby.

Tuhé alternativní palivo je certifikovaný výrobek s vlastním normovým předpisem, dokladem o primárním původu paliva, bezpečnostním listem a ekologickým atestem. Výrobcem paliva je obvykle firma působící v oblasti nakládání s odpady nebo cementárna a příjemcem paliva pouze cementárna. Palivo jako výrobek je tedy uváděno na trh s prohlášením o shodě ve smyslu zák. č. 22/1997 Sb., ve znění zák. č. 71/2000 Sb. o technických požadavcích na výrobky a respektuje zákonná ustanovení o odpadech a ochraně ovzduší.

Obecně lze shrnout požadavky na tento typ tuhých směsných paliv na plastopapírové bázi následovně :

- zrnitost - granulometrický rozměr drtě vhodný pro manipulaci a dávkování, tj. sypká, nelepivá, biologicky stabilizovaná hmota, prostá zápachu, manipulovatelná s vhodnou měrnou hmotností (min. 200 kg/m³).
- obsah vody, popela a hořlaviny
 - obsah vody max. 20 % předpoklad 0 – 16 %
 - obsah popelu max. 22 % předpoklad 0 – 10 %
- spalné teplo a výhřevnost
 - výhřevnost min. 15 MJ/kg předpoklad 23-32 MJ/kg
- obsah alkálií, síry, chloridů
 - Cl max. 1 % předpoklad do 0,5 %
 - S max. 8 % předpoklad 0 - 3 %
 - alkalický ekvivalent $0,658 \cdot K_2O + Na_2O$ max. 1,2 předpoklad menší než 1
- chemické složení popela
- obsah těžkých kovů a dalších znečišťujících látek
 - PCB max. 30 ppm (četnost stanovení 4x ročně)
 - Tl max. 10 ppm
 - Hg max. 2 ppm
 - Pb max. 0,2 %
 - Zn max. 1 %

Požárně technické charakteristiky. TAP je hodnoceno jako látka vznětlivá. Obsah prachu je nízký a při udávané skladbě směsi je téměř nulový, pravděpodobnost výbuchu zvířeného prachu je nulová. Schopnost samovznícení vrstvy TAP je vzhledem k převažujícímu obsahu syntetických látek, nepodléhajících biologickým rozkladným procesům spojeným s vývinem tepla, velmi nízká a při udávané obrátkovosti paliva (zásoba max. na 2 – 3 dny) zanedbatelná.

Ekologické testy. Na směsném palivu byly prováděny testy ekotoxicity, vč zkoušek vyluhovatelnosti a stanovení BSK 5 výluhu. Stanovené hodnoty EC (IC) 50 a hodnoty TU byly porovnány se směrnými hodnotami podle přílohy č. 1 vyhlášky MŽP č. 339/1997 Sb. Podle výsledků porovnání zkoumané palivo TAP nevykazuje ekotoxicitu. Posuzovaný materiál s největší pravděpodobností nemá nebezpečnou vlastnost ekotoxicita a následná nebezpečnost. Koncentrace sledovaných látek ve výluhu, jeho pH a měrná vodivost vyhovují třídě vyluhovatelnosti I/I podle přílohy č. 4 vyhlášky MŽP č. 338/1997 Sb o podrobnostech nakládání s odpady.

Možnosti spoluspalování různých alternativních paliv. Možnosti spoluspalování různých druhotných paliv jsou značné, většinou se jedná o společné spalování pneumatik a směsi černého uhlí s aditivním palivem KORMUL, k tomu často i kapalná paliva typu Arol. Některé cementárny mohou TAP dávkovat a spalovat pouze pomocí hlavního hořáku. Jiné pak mají pece s předkalcinací a TAP mohou být spalována v předkalcinátoru. Při takové aplikaci paliv může být poněkud odlišný vnitřní koloběh některých látek v systému, navenek se ale systémy s předkalcinací a bez ní výrazně neliší.

Vliv použití TAP na emise z rotační pece. Emise TZL jsou závislé na stavu elektrostatických odlučovačů a na teplotě a vlhkosti odprašovaných plynů. Při správné funkci stabilizátoru a elektroodlučovače nemůže mít spalování TAP na emise TL žádný vliv. Emise SO₂ jsou v zásadě ovlivňovány obsahem sloučenin síry v surovinové směsi. Síra, vstupující do systému s palivem, je prakticky úplně zachycována kalcinující surovinou v peci a předkalcinátoru, případně na posledním stupni výměníků tepla.

TAP obecně mají nižší výhřevnost než standardní paliva. V důsledku toho má plamen hořáku poněkud nižší teplotu než při použití pouze standardních paliv. Vznik NO_x je tak poněkud potlačen. Praktické zkušenosti ze zahraničí se spalováním odpadů tento předpoklad potvrdily. Při spalování TAP tedy je očekáván spíše pokles emisí NO_x.

Emise CO jsou ovlivněny především přebytkem spalovacího vzduchu. Snížení teploty plamene při spalování TAP není tak významné, aby vedlo ke zvýšení emisí CO. Kromě toho obsah CO ve spalinách je přísně sledován a automaticky regulován kvůli bezpečnosti provozu elektrostatických odlučovačů.

Praxe rovněž prokázala, že i metaloidy jak ze suroviny, tak z paliva se velmi dobře vážou v krystalové mřížce vznikajících slínekových minerálů. Stupeň vázání těchto kovů ve slínku činí více jak 99 %.

Podmínky v rotační peci – teplota plamene 2000 – 2100 °C, doba zdržení paliva v zóně teplot nad 1200 °C 3 – 7 vteřin, přebytek vápenatých iontů, mírně oxidační prostředí v atmosféře pece a konečně rychlé zchlazení plynů ve výměňkovém systému a stabilizátoru na teplotu pod 180 °C potlačují vznik sloučenin typu PCDD/F natolik, že koncentrace těchto látek ve spalinách se pohybují o jeden až dva řády pod emisním limitem 0,1 ng/m³. Spalování TAP tyto podmínky nemění.

Pro PAU platí totéž – podmínky v plameni a uvnitř rotační pece vedou k úplné a rychlé destrukci organických sloučenin včetně PAU či TOC.

Spalování těchto paliv jednak vede k náhradě klasických paliv a rovněž pomůže při likvidaci části dosud nevyužívaných materiálů pod přísnou kontrolou jak výrobce tak i uživatele těchto paliv danou normovým předpisem na tento materiál a certifikací tohoto druhotného paliva.

9. Legislativa na scestí !

Platná legislativa tuhých alternativních paliva se při své vzniku řídila vyhláškou o palivech č. 357/2002 Sb., kterou se stanoví požadavky na kvalitu paliv z hlediska ochrany ovzduší k zákonu o ochraně ovzduší. I přes svoji různé problémy, např.

- hodnocení paliv jako výrobku kritérii pro odpady, např. § 2 odst. b) alternativní palivo - směs spalitelných materiálů přírodního nebo umělého původu bez nebezpečných vlastností uvedených pod kódy H1, H4 až H14 v příloze č. 2 zvláštního právního předpisu. Skutečné složení alternativního paliva se ověřuje autorizovanou zkušebnou. Vlastnosti produktů spálení (plynných odpadních plynů a tuhých zbytků) jsou ověřovány autorizovanou osobou podle § 15 zákona na konkrétním zařízení zdroje znečišťování,

- neúplný výčet možný paliv odporující zkušenostem v zahraničí, např. v § 3 chybí tuhé produkty zpracování ropy,

V rámci prvních návrhů novelizace platné legislativy tvůrci novel nejprve začlenili některé základní pojmy, např.

- alternativním spalitelným materiálem - výrobek podle zvláštního právního předpisu, určený ke spalování v konkrétním zařízení zdroje znečišťování za účelem získání jeho energetického obsahu, a který splňuje požadavky stanovené touto vyhláškou. Skutečné složení alternativního spalitelného materiálu včetně zjištění skutečných emisí všech potenciálních znečišťujících látek se ověřuje akreditovanou zkušebnou. Vlastnosti produktů spálení (plynných odpadních plynů a tuhých zbytků) jsou ověřovány autorizovanou osobou na konkrétním zařízení zdroje znečišťování,
- druhy paliv - pevné produkty primárního zpracování ropy (petrolkoks)
 - kapalné produkty (už ne primárního?) zpracování zemního plynu,

nebo naopak navrhli vypustit, např.

- alternativní palivo lze spalovat jen v zařízení zvláště velkého, velkého nebo středního zdroje znečišťování, na kterém byla provedena spalovací zkouška včetně měření emisí a podmínky využití jeho spalování jsou uvedeny v souboru technickoprovozních parametrů a technickoorganizačních opatření daného zdroje..

popřípadě záhadně zařadili např.

- žádná ze složek, ze kterých byl alternativní spalitelný materiál připraven, nesmí mít při spalování endotermní charakter.

ale vhodně ponechali

- alternativní spalitelné materiály lze spalovat jen v zařízení zvláště velkého nebo velkého zdroje znečišťování, na kterém byla provedena spalovací zkouška s daným alternativním spalitelným materiálem, včetně měření emisí všech znečišťujících látek, které mohou spálením daného alternativního spalitelného materiálu vzniknout.

zcela nově pak byly zařazeny

- požadavky na složení alternativních spalitelných materiálů

Následně byl však tento systém odmítnut a to i přes poměrně pozitivní externí posudek, který si tvůrci legislativy v této věci nechali vypracovat s následujícími připomínkami :

Tuhá AP : Nevhodné stanovování koncentrací polutantů , které se ve zdrojích pro tuhá alternativní paliva nevyskytují a analýzy prodraží AP natolik , že je uživatel nebude vyhledávat. Chybí porovnání se základními palivy – potom by autor od podobného záměru upustil , či ho výrazně zredukoval. Autor se drží jednotlivých podskupin, aniž by uvažoval přechod do popeloviny , či sorpci systému např. do slínku. Není důvod netěkávé kovy stanovovat. Naopak nejsou rozděleny halogeny , které se chovají v popelovině , ale i v emisích rozdílně.

Kapalná AP : Opačný přístup zvolil autor v případě kapalných AP. Chybí zde těžké těkávé kovy , jako Tl a Hg. Tyto kovy jsou obsaženy v převážné části minerálních olejů , při zpracování ropných a uhelných olejů vzrůstá díky kondenzaci jejich koncentrace. Při spálení přecházejí do plynné fáze a při teplotách kouřových plynů nad 150°C přechází do emisí. Limity pro kovy přecházející do popela jsou namísto pouze pro kotle.

Souhrn : Pokud bude schválena novela v navrhovaném znění , žádná z cementáren nebude moci současná alternativní paliva využívat. Naopak kotelny budou do ovzduší vypouštět nelimitované TK. Výrazně zredukované množství AP navrhovaných vlastností nebude cenově konkurenceschopné vůči základním palivům.

Návrh : Vyhláška by měla v každém případě přihlédnout k filosofii nařízení vlády č. 354/2002 Sb. o spalování odpadů, která kopíruje legislativu EU, kde je specifická výroba cementářského slínku vyzdvížena zvláštním ustanovením. Současně by měla zohlednit i současné materiálové využití, kde některé složky paliva přecházejí do výrobku (pneumatiky, vysušené kaly z ČOV). Navrhuje se vypracovat samostatné specifické limity polutantů v alternativních spalitelných materiálech pro výrobu slínku , které zohlední sorpci systému. Rovněž se navrhuje vyřadit omezení výhřevnosti a obsahu popela, protože u tuhých materiálů se jedná i o materiálové využití. Z hlediska ochrany ovzduší není výhřevnost významná, je zajímavá hlavně z hlediska obchodního a technologického a paliv také není omezena.

Přímo nebo nepřímo se předmětné problematiky dotýkají ustanovení zákona č. 185/2002 Sb. o odpadech., zákona č. 406/2002 Sb. o hospodaření energií, a zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší.

V přílohách jsou pod kódy Q uvedeny skupiny odpadů, H – nebezpečné vlastnosti odpadů, R – způsoby využívání odpadů, D – způsoby odstraňování odpadů, C – složky, které činí odpad nebezpečným. Použitý rozdíl v terminologii – R12 - předúprava odpadů a D13, 14 – úprava ... není jasný, není zřejmé, zda autoři chtěli tyto způsoby zpracování odpadů odlišit a v jakém smyslu. Domnívám se, že by bylo vhodné terminologii sjednotit a použít slovo „úprava“ v obou případech.

Zákon č. 406/2002 Sb. o hospodaření energií v definiční části § 2 – Základní pojmy uvádí pod pojmem druhotný energetický zdroj takový využitelný energetický zdroj, jehož energetický potenciál vzniká jako vedlejší produkt při přeměně a konečné spotřebě energie a při likvidaci odpadů.

Návrhu vyhlášky lze tedy vytknout jistou neúplnost a nesystematičnost. Taxativní výčet paliv je neúplný a nesystematický. Např. v odst. 3, písm. f) jsou uvedeny „kapalné“ produkty zpracování uhlí, ropy a oleje, a naproti tomu v odst. 2, písm. a) a b) jsou uvedena tuhá paliva, vyráběná z uhlí (černého a hnědého), tuhé produkty zpracování ropy však zcela chybí.

Přestože se požaduje ověření skutečného složení alternativního paliva autorizovanou zkušebnou, a jedná se tedy o režim podle zákona č. 22/1997 Sb. o technických požadavcích na výrobky (viz Hlava III – Státní zkušebnictví, § 11 – Autorizace, § 12 – Posuzování shody výrobků, § 13 – Prohlášení o shodě), požaduje se vyloučení nebezpečných vlastností uvedených pod kódy H1, H4 až H14 v příloze č. 2 zákona o odpadech č. 185/2002 Sb.

Systémově jasnější je případně nebezpečné vlastnosti výrobku charakterizovat s využitím zákona č. 157/1998 o chemických látkách a chemických přípravcích, resp. podle nařízení vlády 258/2001, kterým se mění nařízení vlády č. 25/1999 Sb., kterým se stanoví postup hodnocení nebezpečnosti chemických látek a chemických přípravků, způsob jejich klasifikace a označování a vydává Seznam dosud klasifikovaných nebezpečných chemických látek. Tento zákon mimo jiné ukládá povinnost pro nebezpečné látky

zpracovat bezpečnostní list, obsahující identifikační údaje o výrobcí a dovozci, o nebezpečné látce nebo přípravku, o zkoušení nebezpečné látky nebo přípravku na zvířatech a údaje potřebné pro ochranu zdraví člověka a životního prostředí. Dále tento zákon zná institut autorizace k nakládání s nebezpečnými látkami a přípravky, a podmínky udělení autorizace. Z hlediska zajištění dostatečné míry předběžné opatrnosti by v tomto režimu přibyl další významný bezpečnostní prvek ke dvěma již existujícím, tj. certifikaci alternativního paliva podle zákona č. 22/1997 Sb., a provedení spalovací zkoušky, včetně měření emisí autorizovanou osobou podle § 15 zákona o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. Výsledky spalovací zkoušky jsou předmětem schvalovacího procesu provozního řádu zdroje znečišťování Českou inspekcí životního prostředí v rámci stanovení emisních limitů. Vzhledem k náročnosti a ceně správně provedené spalovací zkoušky včetně měření emisí se doporučuje zvážit omezení využití alternativních paliv na zvláště velké a velké zdroje. Tento návrh se může jevit jako diskriminační, ale dosavadní úprava – jak v oblasti výroby, resp. testování a ověřování kvality alternativních paliv, tak při jejich využití důsledně postupuje případ od případu. Lze se domnívat, že vzhledem k vysokému počtu středních zdrojů by mohlo být rozhodování v těchto případech formální a využívání těchto paliv málo regulované a obtížně kontrolovatelné.

V zájmu sjednocení terminologie lze doporučit změnu názvu alternativní palivo na druhotné palivo a navázat tak na definici druhotného energetického zdroje podle zákona č. 406/2000 Sb. o hospodaření energií.

Návrh variantní textace definice je tedy následující :

b) druhotným palivem – směs spalitelných materiálů přírodního nebo umělého původu, jejíž skutečné složení a vlastnosti se ověřují autorizovanou zkušebnou. Vlastnosti produktů spálení (plynných odpadních plynů a tuhých zbytků) jsou ověřovány autorizovanou osobou podle § 15 zákona na konkrétním zařízení zdroje znečišťování.

Požadavky na složení alternativních spalitelných materiálů

Limitní hodnoty fyzikálních a chemických vlastností pro

a) tuhý alternativní spalitelný materiál

Výhřevnost :	> 15 MJ/kg
když existuje řada materiálů s výhřevností nižší, zpravidla v důsledku vysokého obsahu vody či popela (odpad z papíren, čistírenské kaly), tj.	> 10 MJ/kg
Obsah popela:	< 20 % hm.,
opět jsou vyřazeny čistírenské kaly a řada sludgů, tj.	> 30 MJ/kg
Skupina Be, Cd, Hg, Tl :	
Be	< 5 mg/kg,
Cd	< 2 mg/kg,
Hg	< 0,5 mg/kg,
Tl	< 2 mg/kg,
Skupina As, Co, Ni, Se, Te, Cr :	
As	< 30 mg/kg,
Co	< 20 mg/kg,
Ni	< 100 mg/kg,
Se	< 5 mg/kg,
Te	< 5 mg/kg,
Cr	< 100 mg/kg,
Skupina Sn, Mn, Cu, Pb, V, Zn:	
Sn	< 10 mg/kg
Mn	< 50 mg/kg,
Cu	< 100 mg/kg,
Pb	< 100 mg/kg,
V	< 100 mg/kg,
Zn	< 200 mg/kg,

Komentář – řada těchto hodnot je zcela nereálná, do alternativních spalitelných materiálů se kovy dostávají jak ve formě umletých jemných pilin (izolace z kabelů), nebo pigmentu z gumy (Cu, ZnO).

Další kovy:

Ba	< 200 mg/kg
Sb	< 300 mg/kg
Ag	< 5 mg/kg
Al	< 2,5 % hm.
K/Na	< 0,5 % hm.

Halogeny:

Σ F, Cl, Br	< 1000 mg/kg
--------------------	--------------

Obsah síry:

a) S	< 1 % hm.
------	-----------

b) pro výrobek určený k energetickému využití určený výhradně pro cementářské rotační pece

S	< 3 % hm.
---	-----------

Tuhý výrobek určený k energetickému využití nesmí obsahovat persistentní organické polutanty;

b) kapalný alternativní spalitelný materiál

Výhřevnost : > 30 MJ/kg
když existuje řada materiálů s výhřevností nižší, zpravidla v důsledku vysokého obsahu vody (dehty), tj. > 20 MJ/kg
Obsah popela: < 1,5 % hm.
Síra: < 0,2 % hm
když topné oleje obsahují až 1% hm.

Další kovy

Cd	< 0,1 mg/kg	
Co	< 0,2 mg/kg	
Ni	< 0,5 mg/kg	
Sn	< 5 mg/kg	
Mn	< 5 mg/kg	
Cu	< 20 mg/kg	
Pb	< 70 mg/kg	
V	< 5 mg/kg	
Zn	< 1100 mg/kg,	
zatímco v tuhé látce se očekává jen		200 mg/kg
Cl	< 300 mg/kg,	
zatímco v tuhé látce se očekává jen		1000 mg/kg
PCB	< 10 mg/kg	

Výsledně však byla tato celá logika odmítnuta a pojem druhotných, či alternativních paliv či spalitelných materiálů kompletně vypuštěn a to i přesto, že v Evropě pro tyto materiály je navrhována evropská norma.

10. Description of Solid Recovered Fuels for use in the cement industry

This document is made for the TC 343 (Regenerovaná pevná paliva) WG2 of CEN as a basis for explaining the constraints linked with the use of SRF in cement plants .

Abstract : The SRF are Solid Recovered Fuels prepared from non hazardous waste, with the exclusion of biofuels. The European Commission gave a mandate to the CEN to prepare a European standard for those fuels. The present document is based on different studies and practical experience of several cement plants in Europe. A first part of the work has been to establish a summary of the impact of the different elements based on process aspects, emissions, quality of cement, leaching behaviour of concrete and health and safety aspects.

The relevant elements have been taken back into a proposal of specifications for the use of SRF in cement plants where relevant impact has been detected on one of those aspects.

Scope : The use of SRF in the cement industry presents the advantage to offer a double recovery process : the organic fraction of the waste replaces fossil fuels while the mineral fraction is replacing raw material. For this reason, the scope of SRF should not be restricted to classical RDF pellets but should cover other wastes like (dried) industrial sewage sludges, etc.

The following elements have to be declared for the use of SRF in cement plants :

Calorific value : The low heating value (LHV) is relevant due to the fact that a cement plant uses SRF to replace fossil fuels. In addition the fluctuations in LHV are important (stability of the kiln conditions). Consequently, it is essential to know the value of the LHV, as well as the standard deviation of the delivered SRF.

Biomass content : This specification is only needed in order to determine the CO₂ impact coming from renewable energy sources. It is not linked to process or product quality requirements.

Moisture content : Has to be declared for a good control of the process parameters. A negative effect is that the quantity of water evaporated can increase the quantity of energy lost by the gases going out of the kiln.

The total quantity that can be injected, as well as the acceptable fluctuations will have to be defined case by case. It is an important parameter that need to be precised in the specifications between the SRF producer and the user.

Chlorine content : This is as important as sulphur. The total chlorine injected into the kiln can provoke process problems with alkalis, similar to the problems with alkalisulfates. The concentration in cement is limited to a maximum of 0.1% in the cement (Standard EN197-1) in order to avoid corrosion problems of steel reinforcement elements in concrete. HCl is not emitted when using chlorinated SRF because the chlorine is neutralised, in the kiln, by the alkalis present into the raw material. The neutralised dust is removed from the exhaust gases with electro-precipitator or with bag filters and recycled in the process. Chlorine can also be deliberately added for the production of low alkali cement. It has the preference to react with K and Na, to form salts (dust) that can be separated in a by pass. By keeping that dust separated from the clinker, it reduces the quantity of alkalis present in the clinker. Depending of the process (wet or dry process), the content of chlorine of the raw materials and the content in other raw materials and fuels, the chlorine content has to be declared and agreed between the provider of the SRF and the cement plant.

Sulphur content : This is an important parameter, that can be a source of technical problems in dry processes, due to its reaction with alkalis to alkalisulfates. These may form encrustations in the preheater zone. Sulphur is also an important element in the clinker where it activates the reactivity of cement at early ages . This is why the level of sulphur has to be declared.

Ash content and composition : The mineral part of the SRF is incorporated, after combustion of the organic fraction, directly into the material in the kiln, where it reacts with the other components in order to produce clinker. The mineral content of the SRF can have an influence on the combustion behaviour in the kiln, because it reduces the concentration of organic content into the flame and increase the radiation of the energy of the flame to the raw materials. It has a direct impact on the flame temperature. The mineral fraction becomes part of the composition of the clinker. It is therefore essential to know the average composition of the mineral content of SRF, especially the content of Ca, Si, Al, Fe or S. Since some SRF accepted in cement plants contain up to 50 % of minerals, the quantity or proportion between those elements will vary case by case, depending on the available raw material, and availability in other substitution fuels or raw materials.

Phosphate : Phosphate can have an effect on the sintering process, in particular on the alite formation if the concentration in clinker reach values above approx. 0.6 % of P_2O_5 . It has no other relevant effect in the cement process. The possibility to accept SRF containing phosphate will depend on the phosphate coming from the raw material, fuel ashes, and other waste used in the cement production, like for example fly ashes from power plants. The specification on phosphate content will be important for some plants where the base level of phosphate is still high, or where fuels or other wastes used still brings a significant quantity of phosphate. For other plants, the impacts can be negligible so far the total quantity in cement does not reach 0.6% on clinker. In that case, no specification is required. Some SRF can have very high concentrations of P_2O_5 , as for example animal meal or some dried sludge or mixtures there-off.

Alkalis (K, Na) : These elements have some positive effects on cement as the increase of short term strength and the fixation of sulphate into the clinker. They are also an important factor in the problems that could occur in dry processes, by reaction with chlorine and sulphur. High concentrations have also negative effects as the alkali-aggregate reaction in concrete, that may provoke, after several years, cracks by formation of amorphous silicates that expand and thus cause internal pressures. Low alkali cement production obliges to put specifications on those elements, mainly on K and Na. Limit values will depend on the other sources of Na and K used in the process, and the concentration in SRF has to be declared.

Magnesium (Mg) : According to the standard EN 197-1 the concentration of MgO is limited to a maximum of 5% in clinker due to the risk of expansion.

Fluorine content : Fluorine is usually well captured and does not provoke higher emissions than the limits of the European directive on incineration.

Titanium : Has some positive effect on the processes (reducs the temperature of sintering), and a negative effect is known on the early strength if its concentration in cement reaches 1%. With the exception of some specific waste streams, the quantities of

TiO₂ are never sufficient to reach that level of 1% in cement. This is why no specification is required.

Trace elements : With the exception of mercury, and to a lesser extent for thallium and cadmium, the heavy metals are well captured in the clinker as oxides in rates higher than 99.99%. The leaching of heavy metals out of concrete is also reduced because they are integrated in the crystal structure of concrete. Only barium, strontium and molybdenum may leach and should be declared. For all the other heavy metals, the concentrations usually reached in cement, are far below the concentrations where any effect (positive or negative) can be detected (process, quality of product, emissions to air, health and safety aspects). In lot of cases, no specifications will be defined for the concentration of heavy metals in SRF, with the exception of Hg, Cd, Tl, Ba, Sr, Cr and Mo.

Mercury : This element is the heavy metal having the highest impact on emissions of metal to air. The rate of transfer into the cement varies from 51 to 95%. The concentration of Hg has to be declared, but should not exceed 5 ppm in the SRF.

Cadmium : Depending on the source of information, the transfer rate for cadmium to cement fluctuates from 98.03 to 99.98%.

Thallium : The transfer rate to cement fluctuates from 95 to 99.78% depending on the source of information. Thallium is so a little more emitted with the exhaust gases than cadmium and its emission is strongly depending of the process used.

Chromium : The presence of chromium oxide may have a positive influence on the quality of cement, but the oxidising conditions in the kilns provoke the oxidation of a part of the chromium into chromium 6⁺. This has to be minimised for health and safety aspects since chromium 6⁺ may cause an allergic dermatitis, when the skin is not properly protected from the contact with wet cement. The presence of chromium 6⁺ is not only related to the use of SRF. It may come from the other raw material used. The specifications for the use of SRF in cement plants have to take into account the presence of chromium in the SRF, and acceptable concentrations have to be fixed case by case, after test of use of the SRF in the plant.

Barium, strontium and molybdenum : Those elements have to be declared because, in some concentrations, they could be partly released into water, especially when the concrete is continuously in contact with water.

Others : Some other elements can have an influence on the process, quality of the product, health and safety aspects or emissions to the environment. This is the case for :

Boron : This element is, even in small concentration (about 400 ppm B₂O₃ in cement) has major influence on the reactivity of cement and early strength. It has to be avoided if possible. Fortunately, only some specific waste streams contains significant concentrations of boron. This is why, instead of putting a limit for the boron content in SRF, it seems to be better to avoid the preparation of SRF for the cement industry with waste having a high concentration of boron. Usual concentrations in SRF does not affect at all the quality of cement.

Bromine : When transferred into the cement as calcium bromide, the effect is positive on the short time strength of concrete. But unfortunately, a part of bromine can be transformed as Br_2 (volatile), and provoke emissions if burned in high concentrations. Some waste streams originating from flame retardant for plastic in electronic parts (old computer frames, for example) can contain up to some % of bromine. These SRF are not acceptable.

Radioactivity : The provider of the SRF has to ensure, by an appropriate control, that the delivered SRF will be free of contamination by radioactive waste.

Physical properties : The specifications also need to include the physical properties of the SRF that are necessary for a good storage and handling as : shape, relative density, quantity of air needed to inject it into the kiln, combustion properties, etc.

Material safety data sheet : One of the main specification, often forgotten, is that a material safety data sheet, complying the requirements of the European directive and national legislation on safety information must be provided by the producer to the user of SRF. It has to inform the user of the composition, safety rules for storage, use, workers protection, etc.