

AVRUPA KOMİSYONU

**Çevre Kirliliğinin Entegre bir Biçimde Önlenmesi ve Kontrolü (IPPC)
Çimento ve Kireç İmalat Sanayiinde Mevcut En İyi Teknikler ile ilgili Referans
Dokümanı**

Aralık 2001

ÖZET

Çimento ve kireç sanayiinde mevcut en iyi teknikler ile ilgili Referans Dokümanı 96/61/EC sayılı Konsey Direktifi'nin 16(2). Maddesine göre yapılan bilgi alışverişini yansıtır. Bu belge, belgenin ve kullanılmasının hedeflerini açıklayan önsözün ışığında değerlendirilmelidir.

Bu BREF dokümanı (mevcut en iyi teknikler için referans dokümanı) içerikler kısmında belirtildiği gibi her biri 7 bölümden oluşan biri çimento, diğeri kireç sanayiini işleyen iki bölümden ibarettir.

Çimento Sanayi

Çimento, yapı ve inşaat mühendisliğinde en temel malzemelerden biridir. Çimento sanayiindeki çıktılar genelde inşaat işinin durumu ile doğrudan bağlantılı olup genel ekonomik durumu yakından takip eder. Avrupa Birliği'nde çimento üretimi 1995'te 172 Milyon ton olup, dünya üretiminin yaklaşık %12'sine eşitti.

Ham maddelerin çıkarılmasından, öğütülmesinden ve homojenizasyonundan sonra çimento imalatındaki ilk adım kalsiyum karbonatın kireçlenmesi/ kalsinasyonu ve bunu müteakiben ortaya çıkan kalsiyum oksidin silis, alümin ve demirli oksit ile birlikte klinker elde etmek için yüksek ısılarda yakılmasıdır. Klinker bunun üzerine çimento üretmek için alçı ve diğer bileşenlerle birlikte öğütülür veya işlenir.

Tabi ki kalker, marn veya tebeşir gibi ortaya çıkan kalkerli çökeltiler kalsiyum karbonatın kaynağını teşkil eder. Silis, demir oksit ve alümin kum, taştakta/şist, kil ve demir cevheri gibi çeşitli cevher ve madenlerde bulunur. Güç santrali külü, yüksek fırın cürufu ve diğer süreç artıkları doğal ham maddelerin yerine kısmen kullanılabilir.

1 ton klinker üretmek için AB'de tipik ham madde tüketimi ortalama 1,57 tondur. Bu süreç dengesinin çoğu kireçleme reaksiyonunda karbondioksit emisyonu olarak havaya karışır ve kaybolur ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Çimento sanayi enerji-yoğun bir sanayi olup enerji, üretim maliyetinin % 30-40'ını oluşturur (sermaye maliyeti hariç). Süreç için gerekli olan ısıyı sağlamak için çeşitli yakıt türleri kullanılabilir. 1995'te en çok kullanılan yakıtlar petkok (%39) ve kömür (%36), çeşitli atıklar (%10), fuel oil (%), linyit (%6) ve gaz (%2) türleri olmuştur.

1995'te Avrupa Birliği'nde çimento klinkeri ve işlenmiş çimento üreten 252 fabrika ve aralarından işletilmeyen fırının da bulunduğu 437 fırın vardı. Ayrıca 68 fırınsız öğütme tesisi (değirmen) de bulanmaktaydı. Son yıllarda tipik bir fırının kapasitesi 3000 ton klinker/gün'e erişmiştir.

Klinker, yaş veya kuru uzun fırın sisteminin, yarı-yaş veya yarı-kuru ızgaralı ön-ısıtıcılı (Lepol) fırın sisteminin, kuru süspansiyonlu ön ısıtıcılı fırın sisteminin veya ön ısıtıcılı/ön kireçleme basamağı olan fırın sisteminin bir parçası olan döner fırında yakılır ve pişirilir. Çimento cürufunun üretimi için mevcut en iyi teknik⁽¹⁾ çok aşamalı süspansiyonlu ön ısıtıcılı ve ön kireçleme uygulamalı kuru fırındır. İlgili BAT (mevcut en iyi teknik) ısı denge değeri 3000 MJ/ton cüruftur.

Mevcut durum itibariyle Avrupa'nın çimento üretiminin % 78'i kuru işleme fırınlarında gerçekleşir, üretimin % 16'sı yarı-kuru ve yarı-yaş işleme fırınlarında gerçekleşir, Avrupa çapındaki üretimin geriye kalan kısmı- % 6'sı - ise yaş fırınlarda meydana gelir. Avrupa'da faaliyet gösteren bu yaş süreç fırınlarının yenilenmesi durumunda yarı-kuru ve yarı-yaş fırınlar gibi genelde kuru fırınlara dönüştürülmesi beklenmektedir.

Klinker pişirme, çimento imalatında enerji kullanımı ve hava emisyonları gibi en önemli çevre konuları bakımından işleme sürecinin en önemli parçasıdır. En önemli çevre emisyonları nitrojen oksitleri (NO_x), sülfür dioksit (SO₂) ve tozdur. Toz oranı 50 yıldan fazla bir süre boyunca azaltıldığı ve SO₂ azaltması da tesise özgü bir durum olduğu için, NO_x'nin azaltılması konusu çimento sanayi için göreceli olarak yeni bir konudur.

⁽¹⁾ Uygulanabilirlik ve fizibilite ile ilgili yeterliliklerin yer aldığı Bölüm 1.5'e bakın.

Birçok çimento fabrikası süreç kontrol optimizasyonu, modern gravimetrik katı yakıt besleme sistemleri, optimize soğutucu bağlantıları ve güç yönetim sistemleri gibi genel birincil önlemler almıştır. Bu önlemler klinkerin kalitesini iyileştirmek ve daha düşük üretim maliyeti sağlamak için alınmış olup, aynı zamanda enerji kullanımını ve hava emisyonlarını da azaltır.

NO_x emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler¹⁾, genel birincil önlemler, NO_x emisyonlarının kontrolü için birincil önlemler, aşamalı yanma ve seçici katalitik olmayan redüksiyondan (SNCR) oluşan bir kombinasyondur. Mevcut en iyi tekniklerle ilişkilendirilen BAT (mevcut en iyi teknikler) emisyon düzeyi²⁾ 200-500 mg NO_x/m³'tür (NO₂ olarak). Bu emisyon düzeyi bildirilen mevcut emisyon aralığı <200-3000 mg NO_x/m³ bağlamında da değerlendirilebilir ve Avrupa Birliği'nde birincil önlemler alındığında çoğu fırının 1200 mg NO_x/m³'den daha düşük bir düzeye ulaşacağı düşünülür.

NO_x emisyon kontrolü için yukarıda belirtilen BAT değerleri savunulurken Teknik Çalışma Grubunda bu tekniklerin kullanılmasıyla ilişkilendirilen BAT emisyon düzeylerinin 500-800 mg NO_x/m³ (NO₂ olarak) olduğunu savunan karşıt bir görüş⁽³⁾ de söz konusudur. Seçici katalitik redüksiyonun (SCR) da en iyi tekniklerden biri olduğunu ve bu tekniğe ilişkin emisyon düzeyinin 100-200 mg NO_x/m³ (NO₂ olarak) olduğunu savunan başka bir görüş¹³⁾ de vardır.

SO₂ emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler genel birincil önlemler ve yaklaşık 1200 mg SO₂/m³'ün altında olan ilk emisyon düzeyleri için abzorban desteği ve 1200 mg SO₂/m³'ün üstünde olan ilk emisyon düzeyleri için sulu veya kuru yıkayıcılardan oluşan bir kombinasyondur. Bu tekniklerle ilişkilendirilen BAT emisyon düzeyi²²⁾ 200-400 mg SO₂/m³'tür. Çimento fabrikalarının SO₂ emisyonları ham maddelerin içindeki uçucu sülfür miktarına bağlıdır. Çok az uçucu sülfür içeren veya hiç uçucu sülfür içermeyen ham maddeleri işleyen fırınlar emisyon azaltma teknikleri kullanmaksızın söz

⁽²⁾ Emisyon düzeyleri günlük ortalama temeline ve 273 K, 101,3 kPa, % 10 oksijen ve kuru gazdan oluşan standart durumlara dayanır.

⁽³⁾ Ayrıntılar ve ayrık görüşlerin gerekçeleri için Bölüm 1.5'e bakın.

konusu seviyenin altında SO₂ emisyon düzeylerine sahiptir. Bildirilen mevcut emisyon aralığı <10-3500 mg SO₂/m³'tür.

Toz emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler genel birincil önlemler ve elektrostatik çöktürücü ve/veya bez filtreleri uygulaması ile nokta kaynaklardan partiküllerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını içeren bir kombinasyondur. Bu tekniklerle ilişkilendirilen BAT emisyon düzeyi³²⁾ 20-30 mg toz/m³'tür. Bildirilen mevcut emisyon aralığı 5-200 mg toz/m³'tür. Mevcut en iyi teknikler bölüm 1.4.7.3'te açıklandığı gibi kaçak toz emisyonlarını azaltmayı ve önlemeyi de içerir.

Atığı azaltmak ile ilgili mevcut en iyi teknikler toplanan partiküllerin mümkün olduğunca sürece geri kazandırılmasından ibarettir. Toplanan tozlar geri dönüştürülemez ise, bu tozların başka ticari ürünlerde kullanılması da mevcut en iyi teknik olarak değerlendirilir.

Bu en iyi teknikler referans dokümanının 2005 yılında özellikle NO_x'in azaltılması (geliştirilmiş SCR teknolojisi ve yüksek etkinliğe sahip SNCR) çerçevesinde güncellenmesi tavsiye edilir. Bu belgede tam anlamıyla ele alınmamış olan, ancak gözden geçirme sırasında düşünülebilecek/tartışılabilir diğer konular:

- Çimento harcı incelticisi işlevi gören kimyasal katkı maddeleri ile ilgili daha ayrıntılı bilgi
- CO salınımının kabul edilebilir sıklığı ve süresi ile ilgili sayısal veriler
- VOC, metaller, HCl, HF, CO ve PCDD/P'ler ile ilgili BAT (mevcut en iyi teknikler) emisyon değerleri.

Kireç Sanayi

Kireç geniş bir ürün yelpazesinde örneğin çelik rafinelinde/çeliğin tasfiyesinde ergime maddesi olarak, yapı ve inşaatla bağlayıcı olarak ve su arıtmada suyu kirli maddelerden arındırmak için kullanılır. Kireç endüstriyel atıklar ve baca gazlarının asidik bileşenlerini nötrleştirmek için de yaygın olarak kullanılır. 20 Milyon ton civarındaki yıllık üretimiyle Avrupa Birliği ülkeleri satış amaçlı dünya kireç üretiminin % 15'lik payına sahiptir.

Kireç yapma süreci karbon dioksitin serbest bırakılması ve ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) oksit türevinin elde edilmesi için kalsiyumun ve/veya magnezyum karbonatların yakılmasından oluşur. Fırından çıkan kalsiyum oksit ürünü silo deposuna taşınmadan önce genelde ufalanır, öğütülür ve/veya ızgaradan geçirilir. Silodan pişirilmiş kireç sönmemiş kireç olarak nihai kullanıcıya kullanım amacıyla sevk edilir veya su ile tepkinme yoluyla sönmüş kireç üretmek için bir hidrasyon tesisine gönderilir.

Kireç terimi hem sönmemiş hem de sönmüş kireci içerir ve kireç ürünleri teriminin eşanlamlısıdır. Sönmemiş veya pişmiş kireç kalsiyum oksittir (CaO). Sönmüş kireç ise yoğunluklu olarak kalsiyum hidroksitten ibarettir (Ca(OH)_2) ve hidratlı kireç (kuru kalsiyum hidroksit tozu), kireç sütü ve kireç macunu (su içinde dağılmış kalsiyum hidroksit taneleri) içerir.

Kireç üretiminde genellikle satılabilir sönmemiş kireç tonu başına 1.4 ve 2.2. ton arası kalker kullanılır. Tüketim, ürünün türüne, kalkerin arılığına, kalsinasyonun/kireçlemenin derecesine ve atık ürünlerinin miktarına bağlıdır. İşleme süreci dengesinde kayıp hava emisyonları olarak oluşur.

Kireç sanayi enerji-yoğun bir sanayi olup, enerji toplam üretim maliyetinin % 50'sine eşittir. Fırınlara katı, sıvı veya gaz yakıtlar ile ateşlenir. Doğal gaz kullanımı son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. 1995'te en yaygın olarak kullanılan yakıtlar doğal gaz (% 48) ve sert kömür, kok, linyit ve petkok dahil kömür (% 36), petrol (% 15) ve diğer yakıtlar (% 1) olmuştur.

1995'te Avrupa Birliğinde yaklaşık 240 kireç üretim fabrikası (Kep kireç üretimi dışında) ve çoğu diğer şaft fırınları ve paralel akışlı rejeneratif şaft fırınlar olmak üzere toplam 450 adet fırın mevcuttu. Tipik fırın kapasitesi günde 5 ila 500 ton arasındadır.

Kireç üretimi ile ilişkilendirilen en önemli çevresel konular hava kirliliği ve enerji kullanımınıdır. Kireç pişirme süreci en büyük emisyon kaynağıdır ve birincil enerji kullanım kaynağıdır. Kirecin kalsinasyonu ve öğütülmesi ile ilgili ikincil süreçler de bu açıdan önem arz edebilir. En önemli çevre emisyonları toz, nitrojen oksitleri (NO_x), sülfür dioksit ve karbon monoksittir (CO).

Birçok kireç fabrikası süreç kontrol optimizasyonu gibi genel birincil önlemler almıştır. Bu önlemler genelde ürün kalitesini iyileştirmek ve düşük üretim maliyeti elde etmek için alınır, ancak enerji kullanımını ve hava emisyonlarını da azaltır.

Toz emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler genel birincil önlemlerden ve bez filtreler, elektrostatik çöktürücüler ve/veya sulu yıkayıcılardan oluşan bir uygulamayı içeren nokta kaynakların partiküllerden etkin bir şekilde uzaklaştırılmasıdır. Bu tekniklerin kullanılması ile ilişkilendirilen BAT emisyon düzeyi⁽⁴⁾ 50 mg toz/m³'tür. Mevcut en iyi teknikler bölüm 1.4.7.3'te açıklandığı gibi kaçak maddelerden kaynaklanan toz emisyonlarını azaltmayı ve önlemeyi de içerir.

Atığı azaltmak için mevcut en iyi teknikler tozun, spesifikasyon dışı sönmemiş kirecin ve hidratlı kirecin seçilmiş ticari ürünlerde kullanılmasıdır.

NO_x emisyonları yoğunluklu olarak üretilen kirecin kalitesine ve fırın biçimine bağlıdır. Düşük NO_x emisyonlu brülörler çok az döner fırında mevcuttur. Diğer NO_x azaltma teknolojileri kireç sanayinde kullanılmamaktadır.

⁽⁴⁾ Kendi emisyon koşullarının uygulandığı hidrasyon tesisleri dışında emisyon düzeyleri günlük ortalama esasına ve 273 K, 101.3 kPa, % 10 oksijen ve kuru gazdan ibaret olan standart koşulları temel alır.

Genelde döner fırınların SO₂ emisyonları yakıtın sülfür içeriğine, fırın biçimine ve üretilen kireç için gerekli olan sülfür içeriğine bağlıdır. Bu nedenle düşük sülfür içerikli yakıtları seçmek SO₂ emisyonlarını sınırlayabilir ve aynı durum yüksek sülfür içerikli kireç üretimi için geçerlidir. Ek abzorbanın kullanılması da teknik olarak olasıdır, ancak halihazırda kireç sanayinde uygulanmaz.

Bu referans dokümanı güncellenmeden önce mevcut emisyon azaltma teknikleri, emisyonlar ve tüketim ile ilgili bir araştırma ve kireç sanayini izleme çalışması yapmak faydalı olabilir.

ÖNSÖZ

1. Belgenin statüsü

Aksi belirtilmedikçe bu belgede “Direktif”e yapılan atıflar entegre kirlilik önleme ve kontrol ile ilgili 96/61/EC sayılı Konsey Direktifine yapılmış sayılır. Bu belge AB Üye Devletler ve ilgili sanayiler arasında gerçekleşen mevcut en iyi teknikler (BAT), buna ilişkin izleme ve gelişmeler konusundaki bilgi alışverişinin sonuçlarını sunan dizinin bir parçasıdır. Direktifin 16(2). Maddesine göre Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanmıştır, bu nedenle “mevcut en iyi teknikleri” tespit ederken Direktif Ek IX’ a uygunluk gözetilmelidir.

2. IPPC Direktifi ile ilgili yasal yükümlülükler ve BAT’ın tanımı

Okuyucuya bu belgenin yasal bağlamını anlamada yardımcı olabilmek için, IPPC Direktifinde “mevcut en iyi teknikler” terimi dahil en ilgili hükümlerin bazıları bu önsözde açıklanmıştır. Bu açıklamalar eksik olup sadece bilgi vermek amacını taşır. Herhangi bir yasal değeri yoktur ve bu Direktifin gerçek hükümlerini değiştirmez veya etkilemez.

Bu Direktifin amacı Ek 1’de sıralanan faaliyetlerden kaynaklanan çevre kirliliğini entegre bir biçimde önlemek ve kontrol etmek olup, genel anlamda çevreyi daha üst düzeylerde koruma kavramını da içerir. Bu Direktifin yasal temeli çevre korumasından ileri gelir. Direktifin uygulanması sırasında sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlayacak Topluluk sanayinin rekabet gücünü arttırmak gibi Topluluğun diğer hedefleri de gözetilmelidir.

Daha spesifik olarak gerek işletmeciler gerekse düzenleyicilerin fabrikaların çevreyi kirletme ve tüketim potansiyeline entegre bir biçimde ve genel hatlarıyla bakmasını imkanı kılar ve belirli kategorilerde yer alan sanayi tesisleri için bir izin sistemi getirir. Entegre bir yaklaşımın genel hedefi, bir bütün olarak çevrenin daha üst düzeylerde korunması için sanayi süreçleri yönetimini ve kontrolünü iyileştirilmiştir. Bu yaklaşımın merkezinde Madde 3’te vurgulan, özellikle mevcut en iyi tekniklerin kullanılması ile çevresel performanslarını iyileştirecek olan işletmecilerin kirliliğe karşı tüm uygun önlemleri alması gerektiğini belirten genel prensiptir.

“Mevcut en iyi teknikler” terimi Direktifin 2(11)’inci Maddesinde “genel anlamda çevresel etkiyi ve emisyonları önlemek, bunun mümkün olmadığı durumlarda, bunları azaltmak için belirlenmiş olan sınır emisyon düzeylerinin prensip olarak esasını oluşturmak için belirli tekniklerin pratiğe uygunluğunu gösteren gelişmiş faaliyet ve bunların işletim yöntemlerinin en ileri ve en etkin aşaması” olarak tanımlanmıştır. Madde 2(11)’de bu tanım aşağıdaki şekilde açıklığa kavuşturulmuştur:

“teknikler” terimi gerek kullanılan teknolojiyi gerekse tesisin tasarlanış, yapılış, bakım, işletme ve işletmeden çıkarılış şeklini içerir.

“mevcut” teknikler, ekonomik ve teknik açıdan mümkün şartlar altında maliyetlerin ve avantajların göz önünde tutulmasıyla, işletmeci ilgili tekniklere makul bir şekilde erişebildiği sürece söz konusu Üye Devlette kullanılıp kullanılmadığının veya üretilip üretilmediğinin de göz önünde tutulmasıyla, ilgili sanayi sektöründe uygulanabilir bir ölçekte geliştirilen tekniklerdir.

“en iyi” genel anlamda çevrenin daha üst düzeylerde korunmasında en etkili olanı anlamındadır.

Ayrıca Direktifin IV. Ekinde “ihtiyatlılık ve önleyicilik esasları ve ilgili önlemin olası maliyetleri ve faydaları gözetilerek mevcut en iyi teknikler belirlenirken genel veya spesifik durumlarda göz önünde tutulması gereken konuların” listesi bulunur. Bu konular Madde 16(2)’ye göre Komisyon tarafından yayımlanan bilgileri de kapsar.

Lisans vermekle sorumlu olan yetkili merciler lisansın koşullarını belirlerken Madde 3’te yer alan genel prensipleri de göz önünde bulundurmalıdır. Bu koşullar emisyon düzeyi sınırları ve bunların eşdeğeri olan veya uygun görüldüğünde bunların yerine kullanılabilir olan parametreleri veya teknik ölçümleri de kapsamalıdır. Direktifin 9 (4). Maddesine göre bu emisyon düzeyi sınırları, eşdeğer parametreler ve teknik ölçümler çevre kalite standartlarına uygunluk esasına dokunmaksızın, herhangi bir tekniğin veya spesifik teknolojinin kullanılmasını empoze etmeksizin, ilgili tesisin teknik özellikleri,

coğrafi konumu ve yörenin çevre koşulları gözetilerek mevcut en iyi teknikleri esas almalıdır. Lisansın/iznin koşulları her durumda uzun mesafe ve sınır-ötesi kirliliğin en aza indirilmesi ile ilgili hükümleri içermeli ve genel anlamda çevrenin üst düzeylerde korunmasını sağlamalıdır.

Üye Devletler Direktifin 11. Maddesine göre yetkili mercilerin mevcut en iyi teknikler ile ilgili gelişmeleri izlediğini ve bu konudan bilgilendirildiğini teyit etmekle yükümlüdür.

3. Belgenin Hedefi

Direktifin 16(2). Maddesi, Komisyonun “Üye Devletler ve ilgili sanayiler arasında mevcut en iyi teknikler, ilgili izleme ve gelişmeler konusunda bilgi alışverişini” organize etmesini ve bilgi alışverişinin sonuçlarını yayımlamasını ifade eder.

Bu bilgi alışverişinin amacı “Topluluk düzeyinde mevcut en iyi teknikler konusunda bilgi alışverişinde bulunmak ve bu bilgi alışverişini geliştirmek, Topluluk içindeki teknolojik dengesizliklerin düzeltilmesinde yardımcı olmak, Topluluk içinde kullanılan eşik değerler ve tekniklerin dünya çapında yaygınlaştırılmasını teşvik etmek ve Üye Devletlere bu Direktifin etkin bir şekilde uygulanmasında faydalı olmak” şeklinde Direktifin 25. resitalinde ifade edilmiştir.

Komisyon (Çevre Genel Müdürlüğü) Madde 16(2). altındaki çalışmalara destek olmak üzere bir bilgi alışveriş forumu kurmuş (IEF) ve IEF'nin şemsiyesi altında birkaç teknik çalışma grubu oluşturmuştur. Madde 16(2).’ye uygun olarak gerek IEF gerekse teknik çalışma grupları Üye Devletler ve sanayilerinden temsilciler içerir.

Bu belge dizisinin amacı Madde 16(2).’ye göre bilgi alışverişini doğru bir şekilde yansıtmak ve lisans/izin kurumuna lisans koşullarını belirlerken göz önünde tutması gereken referans bilgiler sunmaktır. Mevcut en iyi teknikler konusunda bilgi verirken bu belgeler aynı zamanda çevresel performansın itici gücü olarak işlev görecektir.

4. Bilgi Kaynakları

Bu belge Komisyon'a çalışmalarında yardımcı olmak amacıyla kurulmuş ve Komisyon birimleri tarafından onaylanmış olan grupların uzmanlıkları dahil birkaç kaynaktan toplanan özet bilgileri kapsar. Tüm katkılar büyük bir memnuniyetle kabul görmüştür.

5. Bu belge nasıl anlaşılmalı ve kullanılmalıdır

Bu belgede sunulan bilgiler ile spesifik durumlar için mevcut en iyi teknikleri belirlerken bunların bir girdi olarak kullanılması amaçlanmıştır. Mevcut en iyi teknikleri belirlerken ve bunlara dayalı izin/lisans koşulları oluştururken çevrenin bir bütün olarak en üst düzeylerde korunması şeklindeki genel hedef her zaman gözetilmelidir.

Bu bölümün geriye kalan kısmında belgenin bölümlerinde verilen çeşitli bilgiler açıklanmıştır.

Bölüm 1.1, 1.2, 2.1 ve 2.2 ilgili sanayi sektörü ve sektör içi sanayi süreçleri ile ilgili genel bilgi sunar. Bölüm 1.3 ve 2.3 doküman yazılırken mevcut tesislerin durumunu yansıtan emisyon düzeyleri ve tüketim değerleri ile ilgili veri ve bilgiler sunar.

Bölüm 1.4 ve 2.4 mevcut en iyi tekniklerin ve bunları esas olan lisans/izin koşullarının belirlenmesinde en ilgili olduğu düşünülen emisyon azaltma tekniklerini ve diğer teknikleri daha ayrıntılı olarak ele alır. Bu bilgiler arasında tekniğin kullanılması sonucu ulaşılabilecek tüketim ve emisyon düzeyleri, teknikle ilgili maliyetler ve diğer faktörler, IPPC izni talep edilen yeni, mevcut, büyük veya küçük tesisler yelpazesine tekniğin uygulanabilirliği ile ilgili bazı fikirler vardır. Çoğunlukla eski olarak değerlendirilen teknikler burada yer almaz.

Bölüm 1.5 ve 2.5 genel olarak mevcut en iyi tekniklerle ilgili emisyon ve tüketim düzeylerini ele alır. Bunun amacı mevcut en iyi tekniklere dayalı izin/lisans koşullarını belirlerken veya Madde 9(8)'e göre genel bağlayıcı kuralları oluştururken yardımcı olacak bir referans noktası görevini üstlenen emisyon ve tüketim düzeyleri konusunda genel

gösterge niteliğinde bilgiler sunmaktır. Ancak bu belgenin eşik emisyon düzeyleri önermediği de vurgulanmalıdır. Uygun izin koşullarını belirlerken ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yörenin çevre koşulları gibi yerel, alana özgü faktörler de elbette gözetilecektir. Halihazırda var olan tesislerin ekonomik ve teknik açıdan mümkünse yenilenmesi de göz önünde tutulması gerekir. Bir bütün olarak çevreyi daha üst düzeylerde koruma hedefi tek başına bile farklı türden çevresel etki arasında karar vermeyi gerektirecek ve bu yargı veya kararlar yerel kaygılardan sıkça etkilenecektir.

Bu meselelerin bazılarını ele alma çabası mevcut olmasına rağmen, bunların hepsinin eksiksiz olarak işlenmesi mümkün değildir. Bölüm 1.5 ve 2.5'te sunulan teknikler ve düzeyler bu nedenle tüm tesisler için geçerli olmayabilir. Öte yandan, uzun mesafe veya sınır-ötesi kirliliğin en aza indirilmesi dahil daha üst düzeylerde çevre koruması ile ilgili yükümlülük izin koşullarının sadece yerel kaygılara dayandırılmayacağını da ima eder. Bu nedenle bu belgede kapsanan bilgilerin lisans/izin otoriteleri tarafından göz önünde tutulması büyük önem arz eder.

Mevcut en iyi teknikler zaman içinde değiştiği için bu belge uygun bir biçimde gözden geçirilip güncellenecektir. Yorumlar ve öneriler aşağıdaki adreste bulunan İleriye Dönük Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü'ndeki (Institute for Prospective Technological Studies) Avrupa IPPC Bürosuna (European IPPC Bureau) gönderilmelidir:

Edificio Expo-WTC, Inca Garcilaso s/n, E-41092 Seville – İspanya

Telefon: + 34 95 4488 284

.....Faks: + 34 4488 426

e-mail: eippcb@jrc.es

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Çimento ve Kireç Sanayinde Mevcut En İyi Teknikler ile ilgili Referans Dokümanı

246.....	1
ÇİMENTO SANAYİ.....	18
1. Çimento sanayi ile ilgili genel bilgiler.....	18
1.1. Uygulanan süreçler ve teknikler.....	21
1.2.1 Ham maddenin kazanılması.....	23
1.2.2 Ham maddelerin depolanması ve hazırlanması	24
1.2.2.1 Ham maddelerin depolanması	24
1.2.2.2 Ham maddelerin öğütülmesi	24
1.2.3 Yakıtın depolanması ve hazırlanması.....	27
1.2.3.1 Yakıtın depolanması.....	27
1.2.3.2 Yakıtların hazırlanması.....	28
1.2.3.3 Atığın yakıt olarak kullanılması	29
1.2.4 Klinker pişirme	30
1.2.4.1 Uzun döner fırınlar.....	33
1.2.4.2 Ön ısıtıcılı döner fırınlar	33
1.2.4.3 Ön ısıtıcılı ve ön kireçleme ocaklı döner fırınlar	36
1.2.4.4 Şaft fırınları	37
1.2.4.5 Fırın egzoz gazları	38
1.2.4.6 Klinker soğutucuları	39
1.2.5 Çimentonun öğütülmesi ve depolanması.....	42
1.2.5.1 Klinkerin depolanması.....	42
1.2.5.2 Çimentonun öğütülmesi	43
1.2.5.3 Çimentonun depolanması	45
1.2.6 Ambalajlama ve sevk	46
1.3 Mevcut tüketim/emisyon düzeyleri	46
1.3.1 Ham madde tüketimi	47
1.3.2 Enerji kullanımı.....	48
1.3.3 Emisyonlar.....	49
1.3.3.1 Nitrojen oksitleri.....	51
1.3.3.2 Sülfür dioksit	53
1.3.3.3 Toz	54
1.3.3.4 Karbon oksitler (CO ₂ , CO).....	54
1.3.3.5 Uçucu organik bileşikler	55
1.3.3.6 Poliklorlu dibenzodioksin (PCDD) ve dibenzofurans (PCDF).....	56
1.3.3.7 Metaller ve bileşikleri	57
1.3.4 Atık	58
1.3.5 Gürültü.....	58
1.3.6 Koku.....	58
1.3.7 Mevzuat	59
1.3.8 İzleme.....	59
1.4 BAT (mevcut en iyi tekniklerin) belirlenmesinde gözetilmesi gereken teknikler	60
1.4.1 Ham madde tüketimi.....	61
1.4.2 Enerji kullanımı	61

1.4.3 Süreç seçimi	62
1.4.4 Genel teknikler	62
1.4.4.1 Süreç kontrol optimizasyonu.....	62
1.4.4.2 Yakıt ve ham madde seçimi	63
1.4.5 NO _x emisyon kontrol teknikleri	64
1.4.5.1 NO _x emisyon kontrolü için birincil önlemler.....	66
1.4.5.2 Aşamalı yanma.....	67
1.4.5.3 Fırın ortasından ateşleme	69
1.4.5.4 Mineralleştirilmiş/mineralize klinker.....	69
1.4.5.5 Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR).....	69
1.4.5.6 Seçici katalitik redüksiyon (SCR).....	72
1.4.6 SO ₂ emisyon kontrol teknikleri.....	75
1.4.6.1 Abzorban eki	76
1.4.6.2 Kuru yıkayıcı.....	77
1.4.6.3 Sulu yıkayıcı.....	78
1.4.6.4 Aktive edilmiş karbon.....	79
1.4.7 Toz emisyonu kontrol teknikleri	80
1.4.7.1 Elektrostatik çöktürücüler	81
1.4.7.2 Bez filtreler.....	83
1.4.7.3 Kaçak tozun azaltılması	84
1.4.8 Diğer emisyonların kontrolü.....	86
1.4.8.1 Karbon oksitler (CO ₂ , CO).....	86
1.4.8.2 Uçucu organik bileşikler ve PCDD/PCDF.....	86
1.4.8.3 Metaller	86
1.4.9 Atık.....	87
1.4.10 Gürültü	87
1.4.11 Koku	87
1.5 Çimento sanayi için mevcut en iyi teknikler	87
1.6 Çimento sanayinde yeni gelişen teknikler	95
1.6.1 Akışkan yataklı çimento imalat teknolojisi.....	95
1.6.2 SNCR ile kombine aşamalı yanma.....	96
1.7 Sonuçlar ve tavsiyeler.....	96
2. KİREÇ SANAYİ.....	98
2.1. Kireç Sanayine İlişkin Genel Bilgiler.....	98
2.2 Kireç Üretiminde Uygulanan Prosesler ve Teknikler	103
2.2.1. Kireç taşının çıkarılması	104
2.2.2. Kireçtaşının hazırlanması ve depolanması	105
2.2.3. Yakıtlar, depolama ve hazırlama.....	107
2.2.4. Kireçtaşının Söndürülmesi	108
2.2.4.1. Şaft fırınlar.....	111
2.2.4.2. Döner fırınlar.....	117
2.2.4.3. Diğer fırınlar.....	120
2.2.5. Sönmemiş kireç işleme.....	122
2.2.6. Sönmüş kireç üretimi.....	123
2.2.7. Depolama ve işleme.....	125
2.2.8. Diğer kireç tipleri	127
2.2.8.1. Kalsine edilmiş dolomit üretimi.....	127

2.2.8.2. Hidrolik kireçlerin üretimi.....	128
2.2.9. Kep Kireç Fırınları	129
2.2.9.1. Demir ve çelik sanayinde kullanılan kireç fırınları.....	129
2.2.9.1 Kraft hamuru sanayinde kullanılan kireç fırınları.....	129
2.2.9.3. Şeker sanayinde kullanılan kireç fırınları	130
2.3. Mevcut tüketim/emisyon seviyeleri	130
2.3.1. Kireçtaşı tüketimi.....	130
2.3.2. Enerji kullanımı	131
2.3.3. Emisyonlar	132
2.3.3.1. Nitrojen oksitleri.....	133
2.3.3.2. Sülfür dioksit.....	134
2.3.3.3. Toz.....	135
2.3.3.4. Karbon oksitleri	136
2.3.3.5. Diğer maddeler.....	138
2.3.4. Atıklar	139
2.3.5. Gürültü.....	139
2.3.6. Yasalar.....	140
2.3.7. İzleme.....	140
2.4. Mevcut En İyi Tekniklerin Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler.....	140
2.4.1. Kireçtaşı tüketimi.....	141
2.4.2. Enerji kullanımı	142
2.4.3. Proses kontrolünün optimizasyonu.....	143
2.4.4. Yakıt seçimi.....	143
2.4.5. NOx emisyonlarının kontrolü teknikleri.....	143
2.4.6. SO2 emisyonlarının kontrolü teknikleri.....	144
2.4.7. Toz emisyonlarının kontrolü teknikleri.....	144
2.4.7.1. Siklonlar	146
2.4.7.2. Elektrostatik ayırıcılar.....	146
2.4.7.3. Kumaş filtreler.....	147
2.4.7.4. Islak süpürücüler.....	148
2.4.7.5. Kaçak toz azaltma.....	148
2.4.8. Atık.....	149
2.5. Kireç sanayi için mevcut en iyi teknikler.....	149
2.6. Kireç sanayinde gelişmekte olan teknikler.....	153
2.6.1. Flüdize yataklı kalsinasyon.....	153
2.6.2. Şok kalsine edici/süspansiyon ön ısıtıcı.....	154
2.6.3. SO2 emisyonlarının düşürülmesi için absorban ekleme.....	154
2.6.4. CO-pik yönetimi.....	155
2.6.5. Seramik filtreler.....	155
2.7. Sonuç ve öneriler.....	155
REFERANSLAR	157
TERİM VE KISALTMALAR SÖZLÜĞÜ	158
EK A: MEVCUT ULUSAL VE ULUSLARARASI YASALAR.....	162
EK B: ÇİMENTO SANAYİNDE NOX VE SO2 AZALTIMI	171

KAPSAM

Bu BREF çimento ve kireç üretim süreçlerini kapsar. Açıklamaların kapsamı içine alınmış olan ana faaliyetler aşağıdaki gibidir:

- Ham madde depolama ve hazırlama
- Yakıt depolama ve hazırlama
- Fırın sistemleri
- Ürün hazırlama ve depolama
- Ambalajlama ve sevk

Maden ocağı işleme ve çimento klinker üretiminde kullanılan şaft fırınları kapsam içine alınmamıştır.

ÇİMENTO SANAYİ

1. Çimento sanayi ile ilgili genel bilgiler

Çimento ince öğütülmüş, metalik olmayan, organik olmayan bir toz olup su ile karıştırıldığında donup sertleşen bir hamurdur. Hidrolik sertleşme su karışımı ile çimento bileşenleri arasında meydana gelen reaksiyonun sonucunda kalsiyum silikat hidratları oluşumundan kaynaklanır. Alüminli çimentoda ise hidrolik sertleşme kalsiyum alüminat hidratlarının oluşmasından kaynaklanır.

Çimento yapı ve inşaat mühendisliğinin temel malzemelerindendir. Avrupa’da büyük inşaat çalışmalarında çimento ve beton (çimento, agrega, kum ve su karışımı) kullanımı antik çağa kadar uzanır. Beton ve inşaatla en çok kullanılan çimento türü olan Portland çimentosu 1824 yılında patentlenmiştir. Çimento sanayi çıktıları genel olarak inşaat sektörünün durumu ile yakından ilişkili olup genel ekonomik durumu takip eder.

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi dünya çimento üretimi 1950’lerden beri istikrarlı bir büyüme göstermiştir, özellikle 1990’larda dünya çimento üretiminin aslan payını elinde tutan Asya ülkeleri gibi gelişmekte olan ülkelerde üretim artışı söz konusudur.

Şekil 1.1: AB’de ve dünyada çimento üretimi 1950-1995

(Cembureau)

1995’te dünya çimento üretimi 1420 Milyon tondur. Tablo 1.1 coğrafi bölgelere göre çimento üretiminin dağılımını göstermektedir.

	1995		1995
Çin	% 30		% 5
Japonya	% 7		% 8
Diğer Asya ülkeleri	% 23		% 4
Avrupa Birliği	% 12		% 4
Diğer Avrupa ülkeleri	% 6		% 1

Tablo 1.1: Coğrafi bölgelere göre dünya çimento üretimi 1995

(Cembureau raporu, 1997)

Avrupa Birliğinde üreticiler adam/yıl başına çimento çıktısını/üretimini 1970’te 1700 tondan 1991’de 3500 tona arttırmıştır. Üretkenlikteki bu artış büyük ölçekli üretim birimlerinin kullanılmaya başlanmasının bir sonucudur. Burada ileri işletme otomasyonu kullanır ve bu nedenle daha az sayıda ancak daha kalifiye eleman gerektirir. Çimento sanayinde çalışan insan sayısı Avrupa Birliğinde 60 000’in üstündedir. Şekil 1.2, 1975-1995 arası AB 15’in çimento sanayinde tahmini çalışan sayısını gösterir.

Şekil 1.2: AB’de çimento sanayi; tahmini istihdam 1950-1995

(1991 öncesine ait rakamlar eski Doğu Almanya’daki çalışanları içermez)
(Cembureau)

1995’te Avrupa Birliğinde çimento üretimi 172 Milyon tona ve tüketimi 168 Milyon tondu. 23 Milyon ton çimento ithal edilip, 27 Milyon ton ihraç edilmiştir. Bu rakamlar AB ülkeleri arası ticareti kapsar.

Yol taşımacılığının yüksek maliyeti nedeniyle çimento ithalatı ve ihracatı fazla yapılamamıştır. Dünyada dış çimento ticareti üretimin % 6-7’sine denk gelir ve çoğunlukla deniz yoluyla yapılır. Çimentonun karayolu ile sevki 150 kilometreyi aşmaz. Bunun sonucunda Şekil 1.3’te görüldüğü gibi birçok Avrupa Birliği ülkesinde tüketim oranı üretim oranına eşit, ancak çimento üretiminin yaklaşık % 50’sini ihraç eden Yunanistan ve Danimarka birer istisnadır.

Dünyanın beş en büyük çimento üreticisi dört Batı Avrupa grubudur: Holderbank, Lafarge, Heidelberger ve Italcementi ve Meksiko’dan Cemex. Çimento üretiminin yanı sıra bu şirketler agrega, beton ürünleri, alçı levhası vb gibi diğer yapı malzemesi alt sektörlerine de girmiştir.

Ulaştırma maliyetleri çimento piyasalarının yerel düzeyde kalmasına neden olur. Ancak global ticaret de yapılır ve bazı durumlarda dünyaya çimento sevkıyatı ekonomik açıdan uygundur. Uluslararası rekabet bireysel şirketler için bir tehdittir ve Doğu Avrupa’dan AB’ye çimento ithalatı yerel piyasa koşullarını gerçekten etkilemiştir.

Şekil 1.3: Çimento üretimi; ihracat için klinker üretimi ve AB’de çimento tüketimi 1995

(Cembureau raporu, 1997); (Göller)

1995’te Avrupa Birliğinde çimento klinkeri ve işlenmiş çimento üreten 252 fabrika olup, fırınsız 68 öğütme tesisi (değirmen) de bulunmaktadır. Bakın Tablo 1.2.

Ülke	Çimento Fabrikası (fırınlı)	Çimento Fabrikası (salt çimento değirmenli)
Avusturya	11	1
Belçika	5	3
Danimarka	1	-
Finlandiya	2	-
Fransa	38	5
Almanya	50	20
Yunanistan	8	-
İrlanda	2	-
İtalya	64	29
Lüksembourg	1	1
Hollanda	1	1
Portekiz	6	1
İspanya	37	5
İsveç	3	-
İngiltere	23	1
Toplam	252	68

Tablo 1.2: AB ülkelerinde çimento fabrikalarının sayısı 1995

(Cembureau raporu, 1997); (Schneider)

AB ülkelerinde toplam 437 fırın vardır, ancak hepsi halihazırda işletilmemektedir. Son yıllarda tipik fırın kapasitesi yaklaşık 3000 ton/gündür ve çok farklı büyüklük ve ömürde fırın bulunmasına rağmen çok az sayıda fırının günde 500 tondan düşük kapasitesi vardır.

Bugün Avrupa’nın çimento üretiminin % 78’i kuru süreç fırınlarında yapılır, % 16’sı yarı-kuru ve yarı-yaş süreç fırınlarında yapılır, geriye kalan Avrupa üretimi - % 6’sı - yaş

süreç fırınlarında gerçekleşir. İmalat süreci seçimi öncelikle elde olan ham maddenin niteliğine bağlıdır.

Avrupa ortak çimento standardı taslağı (prEN 197-1) 27 farklı Portland çimento türünü 5 gruba ayırmıştır. Buna ek olarak özel uygulamalar için üretilen bir dizi özel çimento türleri vardır. Tablo 1.3 1994'te iç piyasalara sürülmüş olan çimento türlerinin yüzdelerini verir.

	1994
Portland kompoze çimento	% 44
Portland çimento	% 43
Yüksek fırın cürüflü çimento	% 7
Puzolanik çimento	% 5
Diğer çimento türleri	% 1

Tablo 1.3: AB ve Avrupa Ekonomi Alanında çimento türüne göre ülke içi teslimatlar (Cembureau raporu, 1997)

En büyük endişelere neden olan çimento fabrika emisyonları nitrojen oksitleri (NO_x), sülfür dioksit (SO₂) ve tozdur. Gözetilmesi gereken diğer emisyonlar karbon dioksit (CO, CO₂), uçucu organik bileşikler (VOC), poliklorinat dibenzodioxinler (PCDD) ve dibenzofuranlar (PCDF), metaller ve gürültüdür.

Çimento sanayi sermaye-yoğun bir sanayidir. Yeni bir çimento fabrikasının maliyeti yaklaşık 3 yıllık ciroya eşittir ve bu durum çimento sanayini en yüksek sermaye-yoğun sanayiler arasına girmesini sağlamıştır. Çimento sanayinin karlılığı ciroya oranla % 10 civarındadır (faiz geri ödemesinden önce vergi öncesi kar esasına göre).

1.1. Uygulanan süreçler ve teknikler

Çimento imalat sürecinin temel kimyası kalsiyum karbonatın 900 °C'de (CaCO₃) çözülmesiyle başlar ve bu süreçten kalsiyum oksit ortaya çıkar ve (CaO, kireç) gaz halinde karbon dioksit (CO₂) serbest kalır. Bu sürece kalsinasyon denir. Bunun sonucunda klinkerleme süreci başlar ve kalsiyum oksit yüksek ısıda silis, alümin ve

demirli oksit ile reaksiyona girerek klinkeri meydana getiren silikatları, alüminatları ve kalsiyum ferritlerini meydana getirir. Bunun üzerine klinker alçı ve başka katkı maddeleriyle çimento üretmek amacıyla öğütülür veya işlenir.

Çimento imalatı için dört ana işleme süreci söz konusudur: kuru, yarı-kuru, yarı-yaş, yaş süreçler.

- **Kuru süreçte** ham maddeler öğütülür ve akıcı toz biçiminde farin olarak kurutulur. Kuru farin ön ısıtıcıya veya ön kireçlemeciye veya nadiren de olsa uzun kuru fırına verilir.
- **Yarı-kuru süreçte** kuru farin su ile peletlenir fırından önce ızgaralı ön ısıtıcıya veya kruva/ıstavroz ile donatılmış uzun fırına sürülür.
- **Yarı-yaş süreçte** çimento harcı filtre preslerinde öncelikle susuzlaştırılır. Filtre hamuru küçük topak/pelet olarak ekstrüde edilir/çıkartılır ve ızgaralı ön ısıtıcıya veya farin üretimi için doğrudan filtre hamuru kurutucusuna verilir.
- **Yaş süreçte** (genelde yüksek nem içerikli) ham maddeler pompalanabilir çimento harcı üretmek için suda öğütülür. Çimento harcı doğrudan fırına verilir veya harç kurutucusuna beslenir.

Şekil 1.4 kuru süreçli ön kireçleme ocağının güzergahının ana hatlarını gösterir.

Şekil 1.4: Tipik bir ön kireçleme ocaklı kuru süreç

(UK IPC Note, 1996)'daki şekil esas alınmıştır.

Süreç seçimi büyük ölçüde ham maddelerin durumuna göre yapılır (kuru veya yaş). Dünya klinker üretiminin büyük bir kısmı hala yaş süreçlerde yapılır. Ancak Avrupa'da üretimin % 75'inden fazlası kuru ham maddelerin varlığı sayesinde kuru süreçler ile yapılır. Yaş süreçler çok daha fazla enerji tüketir ve sonuç olarak daha pahalıdır. Yarı-kuru süreçlerde işleyen fabrikalar şirket genişlemesi veya büyük bir yenileme durumunda büyük olasılıkla kuru teknolojilere dönüşüm yapacaktır. Yaş veya yarı-yaş süreçlerde işleyen fabrikalar normalde, örneğin Danimarka ve Belçika'da ve bazen İngiltere'de olduğu gibi, salt nemli ham maddelere erişebilir.

Tüm süreçlerde aşağıdaki alt süreçler ortak olarak uygulanır:

- Ham maddeyi kazanmak
- Ham maddeyi depolamak ve hazırlamak
- Yakıtı depolamak ve hazırlamak
- Klinker pişirme
- Çimentoyu öğütmek ve depolamak
- Ambalajlama ve sevk

1.2.1 Ham maddenin kazanılması

Kalker, marn veya tebeşir gibi doğal yoldan meydana gelen kireçli/kalkerli tortular/çökeltiler kalsiyum karbonatın kaynağıdır. Silis, demir oksit ve alümin kum, şist, kil ve demir cevheri gibi çeşitli cevher ve madende bulunur. Güç santrali külü, yüksek fırın cürufu ve diğer süreç kalıntıları kimyasal uygunluklarına bağlı olarak doğal ham maddelerin yerine kısmen kullanılabilir. Tablo 1.5 bugün Avrupa’da çimento üretiminde ham madde olarak en sık kullanılan atık türlerini gösterir.

Uçucu kül	Yüksek fırın cürufu	Silis dumanı
Demir cürufu	Kağıt çamuru	Pirit külü
Fosfojips (baca gazı desülfürizasyonu ile fosforlu asit üretiminden)		

Tablo 1.5: Avrupa çimento sanayinde ham madde olarak sıkça kullanılan atık türleri (Cembureau)

Neredeyse tüm doğal ham maddelerin kazanılması için maden ocağı ve madencilik faaliyetleri gereklidir. Malzemeler yüzeyi açık olan ocaklardan çıkartılır. Faaliyetler kaya delme, patlatma, kazıma, taşıma ve kırma da zorunlu olarak kapsar.

Kalker, tebeşir marnı ve şist veya kil gibi ana ham maddeler maden ocaklarından çıkartılır. Çoğu zaman maden ocağı fabrikaya yakındır. Ham maddelerin ilk kırılmasından sonra bunlar çimento fabrikasına depolanmak ve hazırlanmak üzere taşınır.

Boksit, demir cevheri, yüksek fırın cürufu veya dökümcülük/silis kumu gibi diğer ham maddeler başka yerlerden getirilir.

1.2.2 Ham maddelerin depolanması ve hazırlanması

Ham maddelerin hazırlanması gerek beslenen ham madde kimyasının doğru olması gerekse beslenen maddenin yeterince ince taneli olması bakımından fırın sistemine sürülmeden önce büyük önem arz eder.

1.2.2.1 Ham maddelerin depolanması

Kapalı depo gereksinimi hava koşullarına ve kırma tesisinden çıkan ham maddeler içindeki ince tanelerin miktarına bağlıdır. 3000 ton/gün kapasiteli tesisin binalarında 20 000 ila 40 000 ton malzeme depolanabilir.

Bir fırın sistemine beslenen ham maddenin kimyasal açıdan mümkün olduğunca homojen olması gerekir. Bunun için beslenen maddenin ham madde öğütme tesisinde kontrol edilmesi gerekir. Maden ocağından çıkan ham madde nitelik olarak çeşitlilik gösterir, depo uzunluğu boyunca (veya depo kenarları boyunca) malzemenin sıralar veya tabakalar halinde yığılması ve yığın boyunca çapraz kesitlerin çıkartılması yoluyla ilk ön homojenizasyon yapılabilir. Maden ocağındaki malzeme oldukça homojense, basit yığma ve ıslah/iyileştirme sistemleri kullanılabilir.

Mineral katkı maddeleri gibi nispi olarak daha az miktarda kullanılan ham maddeler alternatif olarak silo veya bunkerlerde depolanabilir. Uçucu kül ve fosforlu jips/alçı gibi potansiyel olarak zararlı özellikleri ihtiva eden maddeler ilgili gerekliliklere göre depolanmalı ve hazırlanmalıdır.

1.2.2.2 Ham maddelerin öğütülmesi

Değirmene beslenecek olan bileşenlerin ağırlık bakımından doğru bir şekilde ölçülüp oranlanması tutarlı bir kimyasal bileşimin elde edilmesi için önem arz eder. Bunun sebebi fırının istikrarlı olarak işlemlerini sağlamak ve yüksek kaliteli bir ürün elde etmektir. Ölçme ve oranlama öğütme sisteminin enerji etkinliği açısından da önemli faktörlerdir.

Ham maddenin değirmene beslenmesi için ağırlıklı olarak kullanılan ölçüm ve oranlama ekipmanları paletli besleyici ve tartılı bantlı besleyici.

Ham maddelerin öğütülmesi, kuru ve yarı-kuru fırın sistemleri

Ham maddeler kontrollü oranlarda öğütülür ve gerekli kimyasal bileşimi içeren homojen bir karışıma dönüşene kadar karıştırılır. Kuru ve yarı-kuru fırın sistemlerinde ham madde bileşenleri öğütülür ve ince toz olana kadar kurutulur, bu süreçte daha ziyade fırının egzoz gazlarından ve/veya soğutucunun egzoz havasından faydalanılır. Göreceli olarak yüksek nem içerikli ham maddelerde ve başlangıç prosedüründe ek ısı için yardımcı bir fırından da faydalanılabilir.

Tipik kuru öğütme sistemleri aşağıdaki gibidir:

- Boru/tüp değirmen, merkezden deşarj/boşaltma;
- Boru değirmen, pnömatik/girdaplı
- Dikey valsli değirmen
- Yatay valsli değirmen (bugüne kadar sadece birkaç tanesi faaliyet halindedir)

Diğer öğütme sistemleri daha nadiren kullanılır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- Boru değirmen, kapalı devrede çıkıştan deşarj/boşaltma
- Otojen değirmen
- Valsli pres, konkasörlü kurutuculu veya kurutucusuz.

Ham madde öğütme sisteminden çıkan bir ürünün inceliği ve tane büyüklüğü dağılımı bir sonraki adım olan fırınlama/pişirme süreci için çok önemlidir. İlgili parametrelere öğütme tesisinden çıkan ürünün sınıflandırılmasında kullanılan separatör ayarıyla ulaşılır. Kuru sınıflandırmada hava separatörleri kullanılır. En yeni jenerasyon olan rotorlu kafes tipi separatörlerin birkaç avantajı vardır:

- öğütme sisteminde daha düşük özgül enerji tüketimi (daha az aşırı öğütme)
- sistemde geçen ürünün artması (tane ayırmada etkililik) veya
- daha uygun tane büyüklüğü dağılımı ve ürün tekdüzeliği

Ham maddelerin öğütülmesi, yaş veya yarı-yaş fırın sistemleri

Yaş öğütme sadece yaş veya yarı-yaş fırın sistemi kombinasyonu eşliğinde yapılır. Ham madde bileşenleri su eklenerek çamur olana dek öğütülür. Gerekli olan çamur inceliğini elde etmek ve modern kalite anlayışının taleplerini yerine getirmek için kapalı devre öğütme sistemleri seçilmelidir.

Yaş süreç ağırlığa oranla % 20'den fazla nem içeriği olan ham maddeler için normalde tercih edilir. Yapışkan ve yüksek nem içerikli tebeşir, marn veya kil gibi ham maddeler yumuşak olup, hazırlığın ilk aşamasında yıkama değirmeninde öğütülmelidir. Yıkama değirmeni su ve kırılmış madde ile beslenir ve makaslama kuvveti ve döner ölümorgu/hersten gelen etki kuvvetiyle çimento harcı meydana getirilir. Yeterince ince olduğunda malzeme yıkama değirmeni duvarındaki elekten geçer ve depoya pompalanır. Çimento harcın gerekli inceliğe ulaşması için özellikle kum gibi ek bir ham madde eklendiğinde boru değirmende öğütülmesi gerekir.

Fırının yakıt tüketimini azaltmak için ham maddenin öğütülmesi sırasında su gerekli çimento harcı/şap akışı ve pompalanabilirlik özelliği elde edilene kadar kontrollü bir şekilde minimum miktarda eklenir (% 32 - % 40 w/w su). Kimyasal katkı maddeleri su muhtevasını azaltan çimento harcı incelticisi olarak kullanılabilir.

Farin veya sulu harcın homojenizasyonu ve depolanması

Ham madde öğütme sürecinden çıkan farin veya çimento harcı herhangi bir fırın sistemine verilmeden önce, ham karışımına optimum kıvam vermek için tekrar karıştırılmalı/homojenleştirilmelidir. Farin homojenleştirilir ve silolarda depolanır, ham çimento harcı ise ise tanklarda veya silolarda depolanır.

Farini depo silolarına taşımak için pnömatik ve mekanik sistemler kullanılır. Mekanik konveyörler normalde daha büyük bir yatırım maliyetini beraberinde getirir, ancak pnömatik taşıyıcı sistemlerinden çok daha düşük işletme maliyetine sahiptir. Bugün en yaygın olarak kullanılan taşıyıcı sistemleri pnömatik veya bantlı kova elevatörü olan burgulu/zincirli taşıyıcılardır.

1.2.3 Yakıtın depolanması ve hazırlanması

Süreç için gerekli olan ısıyı sağlamak üzere çeşitli yakıtlar kullanılabilir. Çimento fırın sistemlerinde genelde üç tür yakıt kullanılır, bunlar azalan önem sırasına göre aşağıdakilerdir:

- toz halinde kömür ve petkok
- (ağır) fuel oil
- doğal gaz

Bu yakıtların ana kül bileşenleri silis ve alümin bileşikleridir. Bunlar ham maddelerle birleşir ve klinkerin bir parçasını oluşturur. Ham maddenin oranısını hesaplarken bunun gözetilmesi gerekir, bu nedenle kül içeriği sabit olan yakıtın kullanılması tercih edilmelidir, ancak yakıtın kül içeriğinin düşük olması gerekmez.

Avrupa çimento sanayinde kullanılan ana yakıt türleri petkok ve kömürdür (siyah kömür ve linyit). Maliyetin içinde normalde doğal gaz ve petrol tüketimi yoktur, ancak yakıtın seçimi yerel koşullara da bağlıdır (örneğin yurtiçinde kömür olup olmaması gibi). Ancak fırın sistemindeki yüksek sıcaklıklar ve uzun işleme süreçleri organik maddeleri büyük ölçüde tahrip etme potansiyelini de beraberinde getirir. Bunun sonucunda özellikle farklı atık türleri gibi daha az pahalı olan yakıtlar seçilebilir.

Isı kayıplarını minimum seviyede tutabilmek için çimento fırınları mümkünse düşük ve makul oksijen fazlalığı düzeylerinde çalıştırılır. Bunun için kolay ve tam yanma sağlayacak şekilde tekdüze ve güvenilir yakıt metrajı/ölçümlemesi ve beslemesi yapılması gerekir. Bu koşulları tüm sıvı ve gaz halindeki yakıtlar sağlar. Toz halindeki katı yakıtların kullanılması durumunda bu koşulları sağlamak için iyi bir bunker, taşıyıcı ve besleyici tasarımına ihtiyaç vardır. Ana yakıt girdisi (% 65-85) kolaylıkla yanan türden olmalı, geriye kalan % 15-35'i kaba kırma veya topak/yığın biçimde de beslenebilir.

1.2.3.1 Yakıtın depolanması

İşlenmemiş kömür ve petkok ham maddelere benzer şekilde depolanır. Birçok durumda kapalı depolarda tutulur. Açık havada büyük ve sıkıştırılmış/kompakt yığınlar halinde

yapılan depolama/stoklama ise uzun vadeli stoklama içindir. Yağmur suyunun sızmasını ve rüzgar erozyonunu önlemek için bu tarz stokların üzerine ot ekilebilir. Açık hava depolarında toprağa sızma büyük bir sorun olmuştur. Ancak stoklanan yığınların altına su geçirmeyen beton zeminlerin döşenmesi giren suyun dipte birikmesini ve dışarıya atılmasını kolaylaştırır. Sıkıştırmanın ve yığınların yüksekliği için olağan en iyi uygulamalar, uzun vadeli depolama sırasında kendiliğinden tutuşma riskini önlemek için göreceli olarak yüksek uçucu maddeler içeren kömürün depolanması sırasında ortaya çıkan gözlemlere göre belirlenmiştir.

Toz halinde kömür ve petkok sadece silolarda depolanır. Güvenlik nedeniyle (örneğin küllenmiş ateşin sebep olabileceği patlama tehlikesi ve statik elektrik kıvılcımları) bu siloların kütleli akışlı çıkartmalı tipten ve standart güvenlik donanımlı olması gerekir.

Fuel oil ise dikey çelik tanklarda depolanır. Yağı pompalanabilir bir sıcaklıkta tutmak için bazıları yalıtılmıştır (50 – 60 °C), ayrıca lokal yağ ısılarını korumak amacıyla ısıtılabilir emme noktaları ile donatılmış olabilir.

Doğal gaz çimento fabrikasında depolanmaz. Uluslararası yüksek basınçlı gaz dağıtım şebekesi gaz depolama tesisi görevini de görür.

1.2.3.2 Yakıtların hazırlanması

Katı yakıtların hazırlanması (kıırma, öğütme ve kurutma) genelde alanda yapılır. Kömür ve petkok ise ham madde öğütme tesislerinde kullanılan ekipmana benzer bir ekipmanla öğütme tesislerinde kaba un inceliğinde toz haline getirilir. Toz halindeki yakıtın inceliği önemlidir, taneler çok ince olursa alev sıcaklıkları aşırı yüksek olabilir, çok kaba olursa yanma kötü olabilir. Düşük bir uçuculuk oranı olan veya uçucu maddeler içeriği düşük olan katı yakıtların daha da ince öğütülmesi gerekir. Kurutma için fırından veya soğutucudan yeterince sıcak hava temin edilemediğinde yedek bir fırına ihtiyaç duyulabilir. Ekipmanı ateşten ve patlamadan korumak için özel donanımların uygulanması gerekebilir.

Kömür öğütme ve işleme sistemi üç ana türden oluşur:

- boru değirmen, pnömatik

- dik valsli değirmen veya ring bilyalı değirmen
- darbeli değirmeni

Yeraltından kazanılan katı yakıt doğrudan ateşleme için fırına beslenebilir, ancak modern tesislerde düşük primer hava kullanan termik açıdan daha etkin olan brülörlere (dolaylı ateşleme) beslenmek üzere genelde silolarda depolanır.

Katı yakıt için öğütme, depolama ve ateşleme sistemleri patlama veya ateş riskini önleyecek şekilde tasarlanmalıdır ve çalıştırılmalıdır. Hava sıcaklıklarını doğru kontrol edebilmek için yapılması gereken ilk şey ince maddelerin ısıya maruz kalan ölü/kör noktalarda birikmesini önlemektir.

Fuel oil'un hazırlanması: Ölçme ve yanmayı kolaylaştırmak için fuel oil 120-140 °C'ye getirilir ve kıvamlılığı/vizkozitesi 10-20 cST'ye kadar düşer. Ayrıca basınç 20-40 bara çıkar.

Doğal gazın hazırlanması: Yanmadan önce gaz basıncı 30-80 barlık boru hattı basıncından 3-10 barlık tesis şebekesi basıncına düşürülmeli ve daha sonra yaklaşık 1 bar olan brülör giriş basıncına indirilmelidir (basınç fazlası). İlk basınç düşürme aşaması tüketim ölçümünün yapıldığı gaz transfer istasyonunda tamamlanır. Joule-Thompson etkisinden dolayı ekipmanın donmasını engellemek için doğal gaz, basınç azaltma valfindan geçmeden önce ön ısıtmaya tabi tutulur.

Buna alternatif olarak basınç, gaz güç jeneratörüne bağlı bir gaz genişleme türbininden geçirilerek de düşürülebilir. Böylece gazın kompresyonu için gerekli olan enerjinin bir kısmı geri kazanılabilir.

1.2.3.3 Atığın yakıt olarak kullanılması

Ana brülöre beslenen atıklar 2000 °C'lere kadar uzanan sıcaklıklarda primer yanma bölgesinde ayrışacaktır. İkinci brülöre, ön ısıtıcıya veya ön kireçleme ocağına beslenen atıklar her zaman halojenli organik maddelerin ayrışması için yeterli olmayan düşük sıcaklıklarda yakılacaktır.

Fırının üst çıkışından veya topak halinde beslenen maddenin içindeki uçucu bileşenler buharlaşabilir. Bu bileşenler ilk/primer yanma bölgesini geçmez ve çimento klinkerinde çözülüp bağlanmayabilir. Bu nedenle uçucu metaller (cıva, talyum) veya uçucu organik bileşikler içeren bir atık doğru kullanılmazsa daha fazla cıva, talyum veya VOC emisyonuna neden olabilir.

Tablo 1.6 Avrupa’da bugün en sık kullanılan atık türlerini gösterir.

Kullanılmış tekerlek lastikleri	Yağ atıkları	Atık su çamuru
Lastik	Kereste atığı	Plastik
Kağıt atığı	Kağıt çamuru	Kullanılmış çözücüler

Tablo 1.6: Avrupa çimento sanayinde en sık kullanılan atık yakıt türleri (Cembureau)

Değişik atık türleri tedarikçi veya atık işleme konusunda uzmanlaşmış olan kuruluşlar tarafından yakıt olarak kullanılmak üzere çimento fabrikası dışında hazırlanır. Bunların sadece çimento fabrikasında depolanması ve çimento fırınına beslenmek üzere orantılı bir şekilde bölünmesi gerekir. Yakıt olarak uygun olan atıkların tedariki, atık malzemesi arz eden piyasalar halihazırda geliştiği için değişkenlik göstermesinden dolayı çok amaçlı depolama/hazırlama tesislerin tasarlanması tavsiye edilir.

1.2.4 Klinker pişirme

Sürecin bu bölümü emisyon potansiyeli, ürün kalitesi ve maliyet açısından en önemlisidir. Klinker pişirilirken farin (veya yaş süreçte farinden yapılmış çimento harcı) döner fırın sistemine yüklenir, burada kurutulur, ön ısıtmaya tabi tutulur, kireçlenir ve çimento klinkeri üretmek üzere sinterlenir. Klinker hava ile kurutulur ve depolanır.

Klinker pişirme sürecinde 1400 ila 1500 °C aralığındaki fırın besleme sıcaklıklarının ve 2000 °C gaz sıcaklığının korunması önem arz eder. Ayrıca klinkerin oksitleyici koşullar

altında pişirilmesi gerekir. Bu nedenle çimento klinkeri fırınının sinterleme alanında hava fazlalığına gereksinim vardır.

Yaklaşık 1895 yılında ilk kez kullandıktan sonra döner fırın tüm modern klinker üretim tesislerinin merkezi unsuru haline gelmiştir. Dikey şaft fırını hala kireç üretimi için kullanılır, sadece birkaç ülkede küçük ölçekli fabrikalarda çimento klinkeri üretimi için kullanılır.

Şekil 1.5: Zincirli uzun yaş döner fırın

(Cembureau raporu, 1997)

İlk döner fırınlar Şekil 1.5'te görüldüğü üzere uzun yaş fırınlar olup ısı tüketen termik sürecin tamamı fırının içinde meydana gelir. Kuru sürecin kullanılmaya başlanmasıyla optimizasyon ile kurutma, ön ısıtma ve kireçlemenin döner bir fırından ziyade sabit bir fırında gerçekleşmesini sağlayan teknolojiler keşfedilmiştir.

Döner fırın 10:1 ila 38:1 arasından değişen bir uzunluk/çap oranına sahip çelik bir tüpten/borudan oluşur. Tüp ikiden yediye kadar (veya daha fazla) destek istasyonu ile desteklenir, %2.5 – % 4.5 arasında eğimlidir, tahrik kuvvetiyle döner fırın aksı etrafında dakikada 0.5–4.5 devir döner. Tüpün eğimi ve dönmesinden ibaret kombinasyon malzemenin yavaşça fırın boyunca taşınmasını sağlar. Çok yüksek tepe sıcaklıklarına dayanıklılık açısından döner fırın tamamen ısıya dayanıklı tuğla ile döşenmiştir (ateşe dayanıklı malzemeler/refrakterler). Tüm uzun ve bazı kısa fırınlar ısı transferini iyileştirici iç donanıma sahiptir (zincirler, kruva/istavrozlar, kaldırıcılar).

Geçici malzeme birikmesi süreç ve ham maddelere bağlı olarak fırının iç yüzeyi boyunca meydana gelebilir. Bunlara halka denir ve besleme çıkışında (alçı halkaları), sinterleme yakın bir yerde (klinker halkaları) veya ürün çıkış ağzında (kül halkaları) meydana gelebilir. Klinker ve kül halkaları birden kopabilir ve yeniden işlenebilen veya atık olarak bertaraf edilebilen düşük kaliteli sıcak madde akışının fırının dışına çıkmasına yol

açabilir. Ön ısıtma fırınlarının siklon ve ızgaralarında da bloklara sebep olan birikintiler oluşabilir.

Fırının ateşlenmesi

Ana brülör üzerinden sisteme giren yakıt 2000 °C civarında sıcaklığa ulaşabilen ana alevi yakar. Süreç optimizasyonu dolayısıyla alevin belirli sınırlar içinde ayarlanabilmesi gerekir. Dolaylı ateşlenen modern bir brülörde alev primer hava ile şekillenir ve ayarlanır (toplam yanma havasının % 10-15).

Fırın sistemine yakıt ikmal için potansiyel besleme/ikmal noktaları aşağıda verilmiştir:

- döner fırın çıkış ucundaki ana brülörden
- döner fırının giriş ucundaki geçiş odasında bulunan besleme oluğundan (yığın halinde yakıt)
- ikinci brülörden düşey kolona
- ön kireçleme brülörlerinden ön kireçleme ocağına
- besleme oluğundan ön kireçleme ocağına (yığın halinde yakıt)
- uzun yaş ve kuru fırınlar durumunda orta/merkezi bir fırın valfindan (yığın halinde yakıt)

Kömür/petkok ateşleme tesisleri hem dolaylı hem doğrudan ateşleme sistemine sahip olabilir. Doğrudan ateşlemeli sistemler ince kömür deposu ve ince kömür metraji olmaksızın çalışır. Toz halindeki yakıt, taşıyıcı ve primer hava görevini gören değirmenin girdaplı havası ile doğrudan fırına üflenir. Doğrudan ateşlemeli fırınların birkaç eksiği vardır. Fırın sisteminden ısı kaybı 200-250 MJ/ton klinker civarındadır (modern fırın sistemlerinden % 6-8 daha fazla). Bu nedenle doğrudan ateşleme nadiren uygulanır.

Fuel oil uygun viskozite ve basınç altında püskürtme memesi vasıtasıyla örneğin ana alevi oluşturmak üzere fırına boşaltılır. Alevin şekli birçok primer hava kanalı olan brülörler vasıtasıyla yağ püskürtme başlığı merkezi bir pozisyondayken oluşturulur.

Doğal gaz için fırın brülörleri de çoklu kanal prensibine göre tasarlanmıştır ve gaz sadece kömürün ve fuel oil'un değil aynı zamanda primer havanın yerini de alır.

1.2.4.1 Uzun döner fırınlar

Uzun döner fırınlar (Şekil 1.5) çimento harcı, kırılmış filtre keki, nodül veya farin ile beslenebilir ve tüm süreç türlerine uygundur. En büyük uzun fırınlar 38:1 uzunluk/çap oranına sahiptir ve 200 metreden uzun olabilir. Bu büyük birimler yaş süreç ile 3600 ton/günde üretir (Belçika, ABD, eski Sovyet Birliği). Uzun döner fırınlar kurutma, ön ısıtma, kireçleme ve sinterleme/külçeleme olarak tasarlanmış olup, besleme sisteminin ve soğutucunun eklenmesi gerekir. Uzun fırınların üst kısmı zincir perdeleriyle ve ısı transferini iyileştirmek için sabit bir tesisatla donatılmıştır.

1895'ten beri kullanılan yaş süreç fırınları çimento klinkeri üretiminde kullanılan en eski döner fırın türleridir. Sıvı bir malzemeye homojenizasyon yapmak daha kolay olduğu için ilk planda yaş ham maddeler hazırlama sürecine tabi tutulmuştur. Yaş fırın türleri tipik olarak % 32-40 oranında su içerir. Bu su beslemenin sıvılığını koruması için gereklidir. Bu su yakıtın yakılması sonucu serbest kalan ısının önemli bir kısmının kullanıldığı fırının giriş kısmında bulunan özel tasarlanmış kurutma alanında buharlaşmalıdır. Bu teknoloji yüksek ısı tüketimine sahiptir ve yüksek miktarda yanma gazı ve su buharı içeren emisyonlar serbest bırakır.

Uzun kuru fırınlar ham maddenin parti türü kuru homojenizasyon sistemine dayalı olarak hazırlanması için ABD'de geliştirilmiştir. Yüksek yakıt tüketiminden dolayı sadece birkaç tanesi Avrupa'da kullanılmıştır.

1.2.4.2 Ön ısıtıcı döner fırınlar

Ön ısıtıcılar ile donatılmış olan döner fırınların 10:1 ila 17:1 arasında değişen bir uzunluk/çap oranı vardır. Izgaralı ön ısıtıcı ve süspansiyonlu ön ısıtıcı olmak üzere iki tür ön ısıtıcı vardır:

Izgaralı ön ısıtma teknolojisi

Lepol fırını olarak da bilinen izgaralı ön ısıtma teknolojisi 1928 yılında keşfedilmiştir. Klinker üretim sürecinin bir kısmının fırın dışında bulunan sabit bir tesiste cereyan etmesine izin veren ilk yaklaşımdır. Bu sayede döner fırın daha kısa olmuş ve ısı kayıpları azalıp enerji etkinliği artmıştır.

Izgaralı ön ısıtıcıda (bakın Şekil 1.6a) **nodülleme diskinde** kuru farinden veya püskürtme haddesi/ekstrüder içinde sulu çimento harcı filtre keklerinden yapılmış nodüller kapalı bir tünelden taşınan yatay hareketli izgaranın üzerine yüklenir. Tünel izgaranın geçmesi için bir açıklık bırakılarak bölme ile sıcak gaz odası ve kurutma odası olarak ikiye bölünmüştür. Bir fan döner fırındaki egzoz gazını sıcak gaz odasındaki nodül katmanı ve ara toz toplayıcısının siklonlarının içinden ön ısıtıcının üst tarafına doğru çeker. Bu siklonların içinde normalde fanı aşındıracak olan büyük toz partikülleri yok edilir. İkinci fan ise gazı nemli nodül tabakasından kurutma odasının üst bölümüne doğru çeker ve son olarak toz toplayıcısına kadar çıkarır. Optimum termik etkinliğe ulaşmak için yarı yaş izgaralı ön ısıtıcılar üçlü geçişli gaz sistemi ile donatılabilir ve ham maddeyi kurutmak için soğutucunun atık havası kullanılır. İnşa edilen maksimum birim büyüklüğü yarı yaş bir fırın sistemi için 3300 ton/gündür.

Döner fırın egzoz gazı ön ısıtıcıya 1000-1100 °C ile girer. Sıcak gaz odasındaki madde katmanından geçerken egzoz gazı 250-300 °C'ye düşer ve kurutma odasından 90-150 °C'de çıkar. Pişirilecek maddeler kurutma odasında yaklaşık 150 °C'ye ulaşır ve ısıtma odasında tekrar 700-800 °C'ye kadar çıkar.

Şekil 1.6 Çeşitli ön ısıtıcıların şematik diyagramı

(Ullman's, 1986)

Süspansiyonlu ön ısıtma teknolojisi

1930'ların başında süspansiyonlu ön ısıtıcının keşfi önemli bir gelişme olmuştur. Kuru unun (kuru/yarı-yaş süreçlerde) ön ısıtma ve kısmen kireçlemeye tabi tutulması döner fırındaki sıcak gazın un ile birlikte askıda kalması ile olur. Çok geniş olan temas yüzeyi en azından teoride tam ısı değişimi sağlar.

Farklı süspansiyonlu ön ısıtma sistemleri mevcuttur. Bunların genelde 50-120 m yüksek bir kulede birbiri üzerine yerleştirilmiş sayıları dört ila altı arasında değişen siklon aşamaları vardır. En üstteki aşama tozun daha iyi ayrılmasını sağlamak için iki paralel siklondan oluşabilir. Döner fırından gelen egzoz gazları alttan yukarıya doğru siklon aşamalarından geçer. Kuru farin halindeki ham madde karışımı en üstteki aşamaya ulaşmadan önce egzoz gaza karışır. Siklonlarda karışım gazdan ayrılır ve bir sonraki siklon aşamasına geçmeden önce tekrar gazla birleşir. Bu prosedür malzeme son aşamadan döner fırına boşaltılana kadar her aşamada böyle tekrarlanır. Daha yüksek sıcaklıkta ardışık olarak yapılan karıştırma, ayrılma ve yeniden karıştırma faaliyetleri optimum ısı transferi sağlamak için gereklidir.

Şaftlı ön ısıtıcılar

Teorik olarak üstün ısı değişimi özelliğine sahip olmasından dolayı süspansiyonlu ön ısıtma teknolojisi kullanılmaya başlanır başlanmaz birçok shaftlı ön ısıtıcı üretilmiştir. Ancak eşit farin/gaz dağılımını sağlamadaki zorluklar gerçek performansın beklenilenden çok daha kötü olmasıyla sonuçlanmış ve salt shaft aşamalı teknolojilerin yerine siklon aşamalı hibrit sistemler veya salt çok aşamalı siklonlu ön ısıtıcılar kullanılmaya başlanmıştır. Bu hibrit sistemlerinin bazıları hala faaliyet halindedir, ancak birçoğu salt siklonlu ön ısıtıcıya dönüştürülmüştür.

Şaft aşaması, devridaim halinde olan aşırı miktarda bileşen (klorür, sülfür, alkali) olması durumunda alt aşamada avantajlı olan siklon aşamasından birikme sorunlarına karşı daha az duyarlıdır. Alt shaft aşamasına sahip karma ön ısıtıcılar yeni tesislerde hala kullanılır.

Şaftlı ön ısıtma fırınlarının tipik kapasitesi 1500 ton/günde olmakla birlikte karma sistemler 3000 veya daha fazla ton/günde üretebilir.

Dört aşamalı siklonlu ön ısıtıcı

Dört aşamalı siklonlu ön ısıtıcı fırın sistemi (bakın Şekil 1.6) 1000-3000 ton/günde aralığında kapasitesi olan birçok tesisin kurulduğu 1970'lerin standart teknolojisiydi.

330°C civarında sıcaklığı olan egzoz gazı normalde ham maddeyi kurutmak için kullanılır.

Toz döner fırına girdiğinde kireçleme %30 oranında tamamlanmış olur. Devridaim halinde olan beslemenin veya yakıtın aşırı miktarda bileşeni (klorür, sülfür, alkali) olduğunda geçmişte dört aşamalı ön ısıtıcılarla büyük sorunlar yaşanırdı. Bu bileşenlerin çok zenginleştirilmiş döngüleri/çevrimleri siklonlarda ve kanal duvarlarında birikmelere sebep olur ve sonuç olarak sık birikme olayları meydana gelir ve fırınlar birkaç gün boyunca devre dışı kalabilir. Örneğin fırından çıkan partikül yüklü gaz akışının bir bölümünün siklon sistemi baypas edilerek çıkartılmasından ibaret olan fırın gazı baypası soruna sık bir çözüm olarak kullanılır. Bu baypas gazı alkalileri yoğunlaştırmak üzere soğutulur ve boşaltılmadan önce toz toplayıcısından geçirilir. Klinker alkali düzeylerini kontrol etmek için bazı bölgelerde baypas gazının ve fırın tozunun bir bölümünün düzenli depolama alanına gönderilmesi gerekirken başka durumlarda bunlar üretim sürecine tekrar geri beslenir.

Neredeyse tüm dört aşamalı süspansiyonlu ön ısıtıcılar üç desteği olan döner fırın ile çalışır. Bu 1970'ten beri standart bir tasarımdır. 3.5-6 metre aralığında çapı olan fırınlar 13:1 ila 16:1 aralığında uzunluk/çap orantısında yapılırlar, uzun yaş ve kuru fırınlardan mekanik olarak daha basittir ve bugün en yaygın kullanılan fırın türüdür.

1.2.4.3 Ön ısıtıcılı ve ön kireçleme ocaklı döner fırınlar

Ön kireçleme tekniği çimento sanayinde 1970'lerden beri kullanılır. Bu prosedürde ısı girdisi iki nokta arasında bölünmüştür. Birincil/primer yakıt tüketimi fırının yanma bölgesinde meydana gelir. Sekonder yanma ise döner fırın ile ön ısıtıcı arasında bulunan özel bir yanma odasında meydana gelir. Tipik bir ön kireçleme fırınında bu odada toplam yakıtın % 60'ı yakılabilir. Bu enerji fırına girdiğinde neredeyse tamamen kireçlenmiş olan farini kireçlemek için kullanılır. Kireç ocağında sıcak yanma havası soğutucudan alınır. Malzeme kireç ocağından yaklaşık 870 °C'de çıkar.

Şekil 1.6c bu prosedürü süspansiyonlu ön ısıtıcı bir fırında gösterir. Prensip olarak sekonder yanma ızgaralı ön ısıtma fırınına da uygulanabilir. Döner fırının boyutundan bağımsız olarak ön kireçleme klinker kapasitesini arttırır.

Beş siklonlu ön ısıtma aşaması ve ön kireçleme ocağı olan fırın sistemleri yeni kuru süreç işleme tesislerinde standart teknoloji olarak kullanılır.

Yeni bir fabrikanın boyutu tahmini piyasa gelişmeleri ve ölçek ekonomisine bağlıdır. Avrupa'da yeni tesislerin tipik birim kapasitesi 3000-5000 ton/gündedir. Teknik olarak 15000 ton/günde kapasitesi olan daha büyük birimler de olasıdır ve Asya pazarlarında üç 10 000 ton/günde kapasiteli fırın halihazırda işletilir.

Daha önceki ön kireçleme sistemlerinde sadece dört ön ısıtma aşaması vardı ve buna bağlı olarak egzoz gazı sıcaklığı ve yakıt tüketimi yüksekti. Doğal ham madde neminin düşük olması durumunda torbalı filtre ile toz tutma ve yanma için altı aşamalı ön ısıtıcılar tercih edilen seçenek olabilir.

Döngünün içinde fazla sayıda bileşen girdisi olursa fırının sürekli çalışmasını sağlayacak bir fırın gazı baypası gerekir. Gaz akışını farklı özelliklerinden dolayı baypasın ön kireçleme fırınında bulunması salt ön ısıtma sistemli fırında bulunmasından çok daha etkilidir.

Unun fırına % 75-95 kireçlenmiş olarak girmesine rağmen, normal ön ısıtıcı fırınlarında olduğu gibi çoğu ön kireçleme fırını 13:1-16:1 arası uzunluk/çap oranında kireçleme bölgesi olan döner fırın sistemiyle donatılmıştır.

1.2.4.4 Şaft fırınları

Avrupa'da çimento üretimi için birkaç şaft fırını kullanılır. Bu türden fırınlar 2-3 m çapı ve 8-10 m uzunluğu olan ateşe dayanıklı malzemeyle döşenmiş dikey bir silindirden oluşur. Bunlar üstten farin peletleri ve ince taneli kömür veya kok ile beslenir. Pişirilen malzeme fırının genişliği biraz daha büyük olan üst bölümünde yer alan kısa bir

sinterleme/külçeleme bölgesinden hareket eder, alttan üflenen yanma havası ile soğutulur ve fırının alt çıkışından klinker biçiminde bir boşaltma ızgarası üstünde dışarıya çıkar.

Şaft fırınları günde 300 ton klinkerden daha az üretir, sadece küçük fabrikalar için ekonomiktir, bu nedenle sayıları azalmaya başlamıştır.

1.2.4.5 Fırın egzoz gazları

Tüm fırın sistemlerinde egzoz gazları ana bacaya gitmeden önce tozdan arındırılmak üzere son olarak hava kirliliği kontrol cihazından geçer (elektrostatik çöktürücü veya torbalı filtre).

Kuru süreçlerde egzoz gazları göreceli olarak çok yüksek sıcaklıklarda olabilir ve faaliyet halinde olan ham madde öğütme değirmenine ısı sağlayabilir (kombine/birlikte çalışma). Ham madde öğütme değirmeni çalışmaz ise (doğrudan çalışma) gazlar normalde hem hacim azaltma hem çökeltme özelliğini iyileştirmek için toz toplayıcısına gitmeden önce havalandırma kulesinde su spreyi ile soğutulur.

CO'in serbest kalması

Karbon monoksit ham maddeler içinde bulunan organik bileşenlerden ve yakıtın kötü yanmasından dolayı serbest kalabilir. Ham maddelerin katkısı ön ısıtma ile fırın gazları tarafından tüketilir.

Konsantrasyonların alt patlama sınırının altında kalmasını sağlamak için partiküllerin azaltılmasında elektrik çöktürücülerin (EP) kullanıldığı çimento (ve kireç) fırınlarında CO düzeylerinin kontrolü kritik öneme sahiptir. Elektrik çöktürücülerdeki CO seviyesi (normalde hacme göre % 0.5 oranında) arttığında elektrik sistemi patlama riskini önlemek için kapanır. Bunun sonucunda partiküller azalmadan fırının içinden salınır. CO'lerin serbest kalması yanma sisteminin istikrarsız çalışmasından kaynaklanabilir. Bu katı yakıt yüklenirken olabilir, başka bir deyişle katı yakıt besleme sistemleri yakıtın brülöre kaçmasını önleyecek şekilde tasarlanmalıdır. Katı yakıtların nem içeriği bu açıdan kritik bir faktördür ve yakıt hazırlama ve besleme sistemlerinde takılma ve blokajları engellemek için dikkatli bir biçimde kontrol edilmelidir.

1.2.4.6 Klinker soğutucuları

Klinker soğutucusu fırın sisteminin ayrılmaz bir parçasıdır ve ısı ile işleme tesisinin performansı ve ekonomisi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Soğutucunun iki görevi vardır: sürece geri döndürmek üzere sıcak klinkerden mümkün olduğunca fazla ısıyı geri kazandırmak ve klinker sıcaklığını aşağıya akım ekipmanı için uygun bir düzeye düşürmek.

Isı, ana ve sekonder ateşlemede yanma havası olarak kullanılan havanın termodinamik sınıra mümkün olduğunca yakın bir sıcaklıkta ön ısıtmaya tabi tutulmasıyla geri kazanılır. Ancak buna yüksek sıcaklıklar, klinkerin aşırı aşındırıcı özelliği ve geniş granülometrik aralığı engel olur. Hızlı soğutma klinkerin öğütülebilirliğini iyileştirecek ve çimento ile reaksiyona girme kabiliyetini optimize edecek şekilde klinkerin mineralojik bileşimini onarır.

Klinker soğutucuları ile ilgili olarak ortaya çıkan tipik sorunlar termik genişleme, aşınma, yanlış hava akışı ve yukarıda bahsi geçen gerekliliklerin aleyhine olan düşük mevcudiyet. Döner ve ızgaralı olmak üzere iki ana soğutucu türü vardır.

Döner soğutucular

Tüp soğutucu

Tüp soğutucu döner fırın için geçerli olan prensibe dayalı olarak çalışır, ancak geriye doğru ısı değişimi söz konusudur. Dişlisi/tahrik tertibatı olan ikinci bir döner tüp fırın çıkışına, fırının altına, ters konfigürasyonda ayarlanır ve kurulur. Fırın boşaltma yaptıktan sonra klinker, ürünün hava akışına dağılmasını sağlayan kaldırıcılar ile donatılmış soğutucuya girmeden önce bir geçiş davlumbazından geçer. Soğutmanın hava akışı yakıt tüketimi için gerekli olan havaya bağlıdır. Hızın yanı sıra soğutucunun performansını sadece içinde kullanılmış olan malzeme etkileyebilir. Liftlerin optimizasyonu yapılırken ısı değişimi (dağılım yapısı) karşısında fırına geri dönen toz döngüsü gözeticmelidir.

Planet (uydu) soğutucu

Planet (veya uydu) soğutucu özel bir döner soğutucudur. Tipik olarak 9-11 arası birkaç soğutma borusu/tüpü döner fırının boşaltma çıkışına kurulur. Sıcak klinker soğutma borularının takıldığı her noktadan fırın kabuğuna daire şeklinde açılan deliklerden içeriye girer. Soğutma havasının miktarı yakıtın yanması için gereken havaya bağlıdır ve her boruya karşı akımda ısı değişimi sağlayarak boşaltma çıkışından girer. Borulu/tüplü soğutucuda ise klinkeri kaldıran ve dağıtan iç tertibat önemlidir. İşletme parametreleri değişken değildir. Toz döngüleri ile birlikte yüksek aşınma ve termik şoklar daha yüksek klinker çıkış sıcaklıklarının ve optimum altı ısı geri kazanımının olağan olduğunu gösterir. Klinker çıkış sıcaklığı soğutma borularına/tüplerine veya kabuğa su püskürtülerek daha da düşürülebilir.

Tersiyer havanın çıkartılması pratikte mümkün olmadığı için planet soğutucu ön kireçleme için uygun değildir. Fırın rıhtı bölgesinde % 25 oranında yakıt ile sekonder ateşleme yapmak mümkündür.

Izgaralı soğutucular

Izgaralı soğutucularda hava geçirgenli bir ızgaranın üzerine serilmiş klinker katmanından (klinker yatağı) yukarıya doğru hava akımı geçirilerek soğutma yapılır. Klinker iki türlü taşınır: hareketli ızgara veya ileri geri hareketli ızgara üzerinde (itici kenarları olan basamaklar).

Soğutma sonrası bölgeden gelen sıcak hava yanma için kullanılmadığı için örneğin ham madde, çimento katkı maddeleri veya kömür gibi malzemeleri kurutma amaçlı kullanılır. Kurutma amaçlı kullanılmadığı takdirde bu soğutucunun hava atığını düzgün bir şekilde tozdan arındırmak gerekir.

Hareketli izgaralı soğutucular

Bu tür soğutucularda klinker hareketli bir ızgara vasıtasıyla taşınır. Bu ızgara ön ısıtıcı ızgarası (Lepol) ile aynı tasarım özelliklerini taşır. Soğutma havası fanlar vasıtasıyla ızgara altındaki bölmelere üflenir. Bu tasarımın avantajları klinker katmanının

bozulmasını engellemesi (basamaksız) ve fırın durdurulmadan plaka değiştirme imkanı tanınmasıdır. Mekanik karmaşıklığından ve sınırlı yatak kalınlığından kaynaklanan yetersiz geri kazanımdan dolayı (ızgara ve duvarlar arasında etkili bir sızdırmazlık/yalıtım yapmanın zorluğundan dolayı) bu tasarım 1980'lerde yeni tesislerde kullanılmamaya başlandı.

İleri geri hareketli ızgaralı soğutucu, konvansiyonel

Sarsak ızgaralı soğutucuda klinker, klinker yatağı art arda birkaç plakanın ön kenarları ile adım adım itilerek taşınır. Ön kenarların göreceli hareketi iki sıradan birine bağlı olan hidrolik veya mekanik (krank mili) tahrik ile sağlanır. Izgara hareket etmez, klinker ise besleme girişinden boşaltma çıkışına kadar hareket ettirilir.

Izgara plakaları ısıya dayanıklı dökme çelikten yapılır, genelde 300 mm geniştir ve havayı geçirmek üzere delikleri vardır.

Soğutma havası fanlardan 300-1000 mm WG değerinde ızgaranın altında yer alan bölmeler vasıtasıyla üflenir. Bu bölmeler basınç profilini koruyabilmek için birbirinden ayrılmıştır. İki tane soğutma alanı vardır:

- sıcak soğutma havasının ana brülör yakıtının (sekonder hava) ve ön kireçleme ocağı yakıtının (tersiyer hava) yanması için kullanıldığı geri kazanım alanı
- Klinkeri daha düşük sıcaklıklara düşüren ek soğutma havasının bulunduğu soğutma sonrası alan.

Faaliyet halindeki en büyük birimlerin aktif yüzeyi 280 m² civarında olup, bunlar günde 10000 ton klinker soğutur. Bu soğutucuların tipik sorunları hava-klinker dengesizliği, ince klinkerin akışkanlaşması (kıızıl nehir), birikmeler (kardan adamlar) ve plakaların ömrünün kısılmasına neden olan ayrışma/segregasyon ve düzensiz klinker dağılımıdır.

İleri geri hareketli/sarsak ızgaralı soğutucular, modern

Modern teknolojikli sarsak ızgaralı soğutucular ilk kez 1983'te kullanılmış ve geliştirilmiştir. Tasarımın amacı konvansiyonel soğutucuların neden olduğu sorunları

ortadan kaldırmaktı; böylelikle optimum ısı değişimine, daha az soğutma havası ve daha küçük toz tutma sistemleri kullanan kompakt soğutuculara bir adım daha yaklaşıldı.

Modern soğutma teknolojisinin ana özellikleri (tedarikçiye de bağlı olarak) aşağıdaki gibidir:

- gömme, değiştirilebilir veya sürekli, basınç düşüşlü, hava geçirgenli, ancak klinker geçirmeyen modern plakalar
- kanal ve kirişler vasıtasıyla zorunlu plaka havalandırması
- bireysel olarak ayarlanabilir havalandırma bölgeleri
- daha az sayıda daha geniş ızgaralar
- valsli/merdaneli konkasör
- ısı kalkanı

Dikey soğutucular

Gravity veya G-soğutucusu adında tozsuz bir son soğutucu, planet soğutucusu veya kısa ızgaralı geri kazandırıcı/soğutucusundan sonra kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Isı değişimi klinkerin, klinker yatağı içinden geçen çapraz/enine elik borular üzerinden aşağıya doğru hareket etmesiyle meydana geldiği için ve bu borular ilerinden geçen hava ile soğutulduğu için soğutma havası klinkerle hiç temas etmez.

1.2.5 Çimentonun öğütölmesi ve depolanması

1.2.5.1 Klinkerin depolanması

Klinker ve diğer imento bileşenleri silolarda ve kapalı sundurmalarda/hangarlarda depolanır. Daha büyük stoklar toz oluşumuna karşı gereken önlemler alınırsa açık havada da depolanabilir.

En yaygın klinker depolama sistemleri aşağıdakilerdir:

- ağırlık boşaltmalı uzunlamasına depo (ömrü sınırlı stoklar)
- ağırlık boşaltmalı yuvarlak depo (sınırlı ömürlü stoklar)
- Klinker depolama silosu (ömrü uzun stoklar, bazı silo seviyelerinde klinker silodan çıkartılırken zemin titreşimleri olabilir)
- Klinker depolama kubbesi (sınırlı ömürlü stoklar)

1.2.5.2 Çimentonun öğütülmesi

Portland çimentosu çimento klinkeri, alçı ve anhidrid gibi sülfatların birlikte öğütülmesi ile üretilir. Katkılı çimentolarda (kompoze çimentolar) granüle yüksek fırın cürufu, doğal veya sentetik lava, kalker veya atıl/inert dolgular gibi başka bileşenler de vardır. Bunlar klinker ile birlikte öğütülür veya ayrı olarak kurutulup öğütülmesi gerekebilir (öğütme tesisleri klinker üretim tesislerinden ayrı bir yerde bulunabilir).

Belirli bir alanda seçilen çimento öğütme süreci ve tesis konsepti üretilen çimento türüne bağlıdır. Üretilen çimento türünün bileşenlerinin öğütülebilirliği, nem oranı ve aşındırıcılığı özel önem arz eder.

Birçok değirmen kapalı devrede çalışır, yani öğütülen malzemeden çimentoyu gerekli incelikte ayırabilir ve ham malzemeyi değirmene geri gönderebilir.

Değirmene beslenen malzemenin ölçülmesi ve oranlanması

Değirmene verilen malzeme bileşenlerinin ağırlığa göre ölçülmesi ve oranlanmasının doğruluğu ve güvenilirliği öğütme sisteminin etkililiği bakımından çok önemlidir. Değirmene beslenen malzeme için ağırlıklı olarak kullanılan ölçüm ve oranlama aleti tartılı besleme bandıdır.

Çimentonun öğütülmesi

Piyasa tarafından çeşitli çimento türleri talep edildiği için ağırlıklı olarak dinamik bir hava separatörü ile donatılmış olan son jenerasyon öğütme sistemleri kullanılır.

Yaygın olarak kullanılan son işleme öğütme sistemleri aşağıdaki gibidir:

- boru değirmen, kapalı devre (kuru değilse veya ön kurutmaya tabi tutulmadıysa sınırlı miktarda mineral eklenebilir)
- dikey valsli değirmen (kurutma kapasitesinden dolayı yüksek oranda mineral eklemesi için uygundur, minerallerin ayrı olarak öğütülmesinde en uygun yöntemdir)

- valsli pres (kuru değilse veya ön kurutmaya tabi tutulmadıysa sınırlı miktarda mineral eklenebilir)

Diğer son öğütme sistemleri aşağıdaki gibidir:

- boru değirmen, açık devrede boşaltma çıkışlı
- boru değirmen, mekanik hava separatörü veya daha eski jenerasyondan kalma siklonlu hava separatörü olan kapalı devrede boşaltma çıkışlı
- yatay valsli değirmen

Dikey valsli değirmenlerin çalışma prensibi mafsallı kollar ile desteklenen ve yatay öğütme tablası veya öğütme çanağında hareket eden 2 ila 4 öğütme valsinin hareketine dayanır. Dikey valsli değirmenler beslenen malzemenin göreceli olarak yüksek nem içeriği ile baş edebildikleri için özellikle çimento ham maddelerinin veya cürufunun eş zamanlı öğütülmesi veya kurutulması için uygundur. Malzemenin değirmenin içinden geçme süresi, örneğin çimento cürufu öğütülürken çimento klinkerinin ön hidrasyona maruz kalmasını engelleyecek kısıllıktır.

Yüksek basınçlı çift valsli değirmenin karşılaştırmalı olarak iyi bir bakıma ihtiyacı vardır. Yüksek basınçlı çift valsli değirmenler sıkça bilyeli değirmenlerle birlikte kullanılır. Çimentonun öğütülmesinde daha yeni bir gelişme ise *yatay valsli değirmenlerdir*. Bu değirmenin hidrodinamik veya hidrostatik mesnetlerle desteklenen kısa yatay bir kabuğu vardır. Kabuk dişli/tahrik çemberi vasıtasıyla döndürülür. Kabuğun içinde serbest bir şekilde dönebilen ve hidrolik olarak kabuğa preslenebilen yatay bir vals vardır. Öğütülecek malzeme kabuğun bir veya her iki ucundan beslenir ve vals ile kabuk arasından birkaç kez geçirilir. Değirmenden çıkan öğütülen malzeme separatöre taşınır, malzeme fazlası ise değirmene geri gönderilir.

Mineral ilavelerin öğütülmesi

İlave edilen mineraller genelde klinker ve alçı ile birlikte öğütülür. Bunları ayrı öğütme kararı aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- son üründe ve genel olarak çimento üretimindeki mineral katkı maddelerinin oranı

- yedek bir değirmen sisteminin var olup olmaması
- klinkerin ve mineral katkı maddelerin öğütülebilirliğinde önemli farkların bulunup bulunmaması
- mineral katkı maddelerinin nem oranı

Mineral katkı maddesi önceden kurutulmalı ise fırın egzoz gazları ve/veya soğutucunun egzoz havası veya bağımsız bir sıcak gaz kaynağı kurutma sistemi olarak kullanılabilir.

Birlikte öğütme sistemleri

Kuru/yarı-kuru süreç ile ham madde öğütme sistemleri mineral katkı maddelerinin klinker ve alçı ile birlikte öğütülmesinde kullanılabilir. Ancak birçok sistem beslenen karışımın nem içeriği ile ilgili sınırlar kolay, sıcak gaz kaynağı kullanılacaksa bu sınır % 2 veya maksimum % 4 olur. Bundan daha yüksek nem içeriği olan malzemeler için mineral katkıların bir kurutucuda ön kurutmaya tabi tutulması gerekebilir.

Tane büyüklüğü dağılımına göre ayırma

Çimento öğütme sisteminden çıkan ürünün tane büyüklüğü dağılımı çimentonun kalitesi için çok önemlidir. Bu parametrelere separatörün ayarlanması ile ulaşılır. En yeni jenerasyon olan rotorlu kafes tipi separatörler daha önceki tasarımlardan aşağıdaki özellikleriyle üstündür:

- sistemin daha düşük özgül enerji tüketimi (daha az aşırı öğütme)
- sistemden daha fazla malzemenin geçirilmesi (etkililik)
- ürün soğutma imkanı
- ürün inceliğinde ayarlamalar yapmada daha büyük esneklik
- tane büyüklüğü dağılımının daha iyi kontrolü, daha iyi ürün tekdüzeliği.

1.2.5.3 Çimentonun depolanması

Çimentonun depo silolarına taşınması için gerek pnömatik gerekse mekanik taşıyıcı sistemler kullanılabilir. Mekanik sistemlerin normalde yatırım maliyeti daha büyüktür, ancak işletme maliyeti pnömatik taşımaya göre daha düşüktür. Pnömatik veya zincirli kova elevatörlü burgulu/zincirli taşıyıcılardan oluşan bir kombinasyon bugün en yaygın olarak kullanılan taşıyıcı sistemidir.

Farklı çimentolar silolarda farklı şekillerde depolanır. Çimentonun depolanması için farklı silo çeşitleri gereklidir. Ancak yeni silolar birden fazla çimento çeşidinin aynı silo içerisinde depolanmasına imkan verecek şekilde tasarlanmıştır. Bugün çimento deposu olarak kullanılan silo konfigürasyonu aşağıda verilmiştir:

- boşaltma hunisi olan tek hücreli silo
- merkezi konili tek hücreli silo
- çok hücreli silo
- merkezi konili kubbe silo

Bu silolardan çimento boşaltma sürecini başlatmak ve devam ettirmek için silonun dibinde bulunan havalandırma tamponu/yastığı vasıtasıyla basınçlı hava kullanılır.

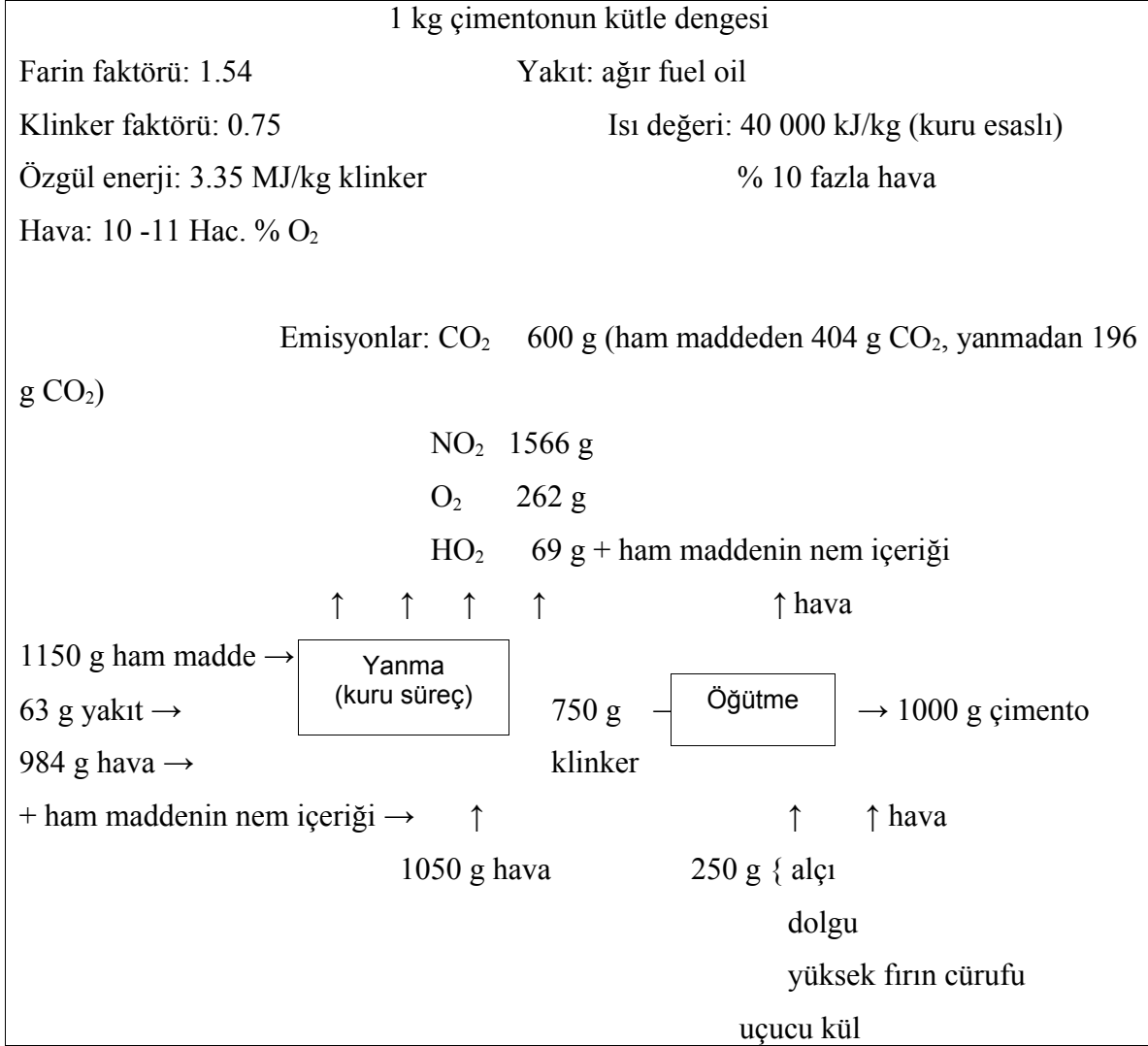
1.2.6 Ambalajlama ve sevk

Çimento silolardan dökme olarak doğrudan karayolu veya demiryolu (veya gemi) tankerlerine veya torba/çuval doldurma istasyonuna transfer edilir.

1.3 Mevcut tüketim/emisyon düzeyleri

Çimento üretimi ile ilgili en önemli çevresel hususlar hava emisyonları ve enerji kullanımındır. Atıksu deşarjı genelde yüzeyden akıtma ve soğutma suyu ile sınırlıdır ve su kirliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Yakıtların depolanması ve yüklenip boşaltılması toprak ve yeraltı suyu açısından potansiyel bir kirlilik kaynağıdır.

Yakıt olarak ağır fuel oil kullanan bir kuru süreç fırınında 1 kg çimento üretiminin kütle dengesi Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 1.7: 1 kg çimento üretiminin kütle dengesi

(Avusturya mevcut en iyi teknikler teklifi, 1996)'dan alınan şekil

1.3.1 Ham madde tüketimi

Çimento üretimi yüksek hacimli bir süreçtir. Tablo 1.7'deki rakamlar Avrupa Birliğinde çimento üretiminde tipik ortalama ham madde tüketimini gösterir. Son sütundaki rakamlar 3000 ton/günde veya 1 Milyon ton/yılda klinker üreten bir fabrikadan alınmıştır ve bu rakamlar Avrupa çimentosunun ortalama klinker içeriği esas alınarak 1.23 Milyon ton/yılda çimento üretimine karşılık gelir.

Malzemeler (kuru)	Ton klinker başına	Ton çimento başına	Mt klinker başına yılda
Kalker, kil, şist, marn, diğerleri	1.57	1.27 t	1 568 000 t
Alçı, anhidrid	-	0.05 t	61 000 t
Mineral katkı maddeleri	-	0.14 t	172 000 t

Tablo 1.7: Çimento üretiminde ham madde tüketimi

(Cembureau raporu, 1997)

1.3.2 Enerji kullanımı

Çimento imalatında enerji ağırlıklı olarak fırın yakıtı için kullanılır. En çok elektrik kullanan birimler toplam elektrik enerjisinin % 80'inden fazlasını tüketen değirmenler (son öğütme ve ham öğütme) ve egzoz fanlarıdır (fırın, ham malzeme değirmeni ve çimento değirmeni). Yakıt ve elektriğin ortalama enerji maliyeti bir ton çimento üretiminin toplam maliyetinin % 50'si kadardır. Elektrik enerjisi bu toplam enerji gereksiniminin yaklaşık % 20'si kadardır (Int. Chem. Rev., Ocak/96).

Yanma süreci için teorik enerji kullanımı (kimyasal reaksiyonlar) 1700–1800 MJ/ton klinker civarındadır. Farklı fırın sistemlerinde gerçek yakıt enerjisi kullanımı aşağıdaki aralıklardadır (MJ/ton klinker).

3000 civarında: çok aşamalı siklonlu ön ısıtıcı ve ön kireçleme ocaklı kuru süreç fırınları için

3100-4200: siklonlu ön ısıtıcı ile donatılmış kuru süreç döner fırınlar için

3300-4500: yarı-kuru/yarı-yaş süreçler için (Lepol fırınları)

5000'e kadar: uzun kuru süreç fırınları için

5000-6000: uzun yaş süreç fırınları için

(3100-4200: şaftlı fırınlar için).

Elektrik gereksinimi 90-130 kWh/ton çimento civarındadır.

1.3.3 Emisyonlar

IPPC Direktifi emisyon sınır değerlerinin belirlenmesiyle ilgili oldukları sürece gözetilmesi gereken hava kirleticilerle ilgili genel bir listeyi de içerir. Çimento imalatı ile ilgili olanlar aşağıdakilerdir:

- nitrojen oksitler (NO_x) ve diğer nitrojen bileşikleri
- sülfür dioksit (SO_2) ve diğer sülfür bileşikleri
- toz.

Çimento fabrikası işletmesinde ve hava kirliliği ve emisyon azaltma teknikleri literatüründe genelde bu üç kirleticiye odaklanılmıştır.

Listeden aşağıdaki kirleticilerin de çimento üretimi ile ilgili oldukları düşünölmektedir:

- karbon monoksit (CO)
- uçucu organik bileşikler (VOC).

Listede çimento üretimiyle ilgili olarak gözetilmesi gereken diğer kirleticiler:

- poliklorlu dibenzodioxinler (PCDD'ler) ve dibenzofuranlar (PCDF'ler)
- metaller ve bileşikleri
- HF
- HCl.

Çimento üretimiyle ilişkili olduğu düşünölen ancak listede adı geçmeyen kirletici ise karbon dioksittir (CO_2). Etkisi normalde çok düşük olan ve/veya yerel düzeyde kalan emisyonlar, atık, güröltü ve kokudur.

Çimento üretiminde serbest kalan en önemli emisyonlar fırın sisteminden havaya olanlardır. Bunlar ham malzemeler ve yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal reaksiyonlardan türetilir. Bir çimento fırınından çıkan çıkış gazlarının ana bileşenleri yanma havasından nitrojen, CaCO_3 kireçlemesinden ve yakıtın yanmasından CO_2 , yanma sürecinden ve ham maddelerden kaynaklanan su buharı ve oksijen fazlasıdır.

Katı malzemeler tüm fırın sistemlerinde sıcak yanma gazlarına doğru karşı akımda hareket eder. Bu karşı akımdan gelen akış devridaimde olan/döngüde olan akışkan gömme bir yatak/tabaka görevi gördüğü için kirleticilerin salınmasını etkiler. Yakıtın yanması veya ham maddenin klinkere dönüştürülmesi sonucu oluşan birçok bileşen karşı akımdan gelen ham malzeme akışı tarafından emilene veya üzerine yoğunlaşana kadar gaz halinde kalır.

Malzemenin emme kapasitesi fiziksel ve kimyasal duruma göre değişkenlik gösterir. Bu da malzemenin fırındaki konumuna bağlıdır. Örneğin fırın sürecinin kireçleme aşamasından çıkan malzemenin hala yüksek bir kalsiyum oksit muhtevası vardır ve bu nedenle HCl, HF ve SO₂ gibi asit türlerini emme kapasitesi yüksektir.

Faaliyet halindeki fırınların emisyon verileri Tablo 1.8’de verilmiştir. Her fırının çalıştığı emisyon aralığı ağırlıklı olarak ham maddelerin özelliklerine, yakıtlara, fabrikanın ömrüne ve tasarımına ve izin otoritesinin belirlediği gerekliliklere bağlıdır.

<i>Avrupa çimento fırınlarının emisyon aralıkları</i>			
	<u>mg/Nm³</u>	<u>kg/ton klinker</u>	<u>ton/yıl</u>
NO _x (NO ₂ olarak)	<200-3000	<0.4-6	400-6000
SO ₂	<10-3500	<0.02-7	<20-7000
Toz	5-200	0.01-0.4	10-400
CO	500-2000	1-4	1000-4000
CO ₂	400-520 g/Nm ³	800-1040	0.8-1.04 Milyon
TOC	5-500	0.01-1	10-1000
HF	<0.4-5	<0.8-10 g/t	<0.8-10
HCl	<1.25	<2-50 g/t	<2-50
PCDD/F	<0.1-0.5 ng/Nm ³	<200-1000 ng/t	<0.2-1 g/yıl
<u>Metaller:</u>			
∑ (Hg, Cd, Tl)	0.01-0.3 (çoğu Hg)	20-600 mg/t	20-600 kg/yıl
∑ (As, Co, Ni, Se, Te)	0.001-0.1	2-200 mg/t	2-200 kg/yıl
∑ (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0.005-0.3	10-600 mg/t	10-600 kg/yıl

Not: Kütle ile ilgili rakamlar 2000 m³/ton klinker ve 1 Milyon ton klinker yılda esasına dayanır. Emisyon aralıkları bir yıllık ortalamalar olup çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ muhtevası normalde % 10'dur.

Tablo 1.8: Avrupa çimento fırınlarının emisyon aralıkları ile ilgili veriler (Cembureau raporu, 1997), (Cembureau), (Hollanda raporu, 1997), (Haug), (Lohse)'den alınmıştır.

M³/ton klinker biriminde ifade edilen tipik fırın egzoz gazı hacimleri (kuru gaz, 101.3 kPa, 273 K) her fırın türü için 1700-2500 arasındadır (Cembureau). Süspansiyonlu ön ısıtıcı ve ön kireçleme fırın sistemleri normalde 2000 m³/ton klinker civarında egzoz gazı içerir (kuru gaz, 101.3 kPa, 273 K).

Ham madde, katı yakıt ve ürün gibi tüm öğütme faaliyetlerinden de partikül serbest kalır. Ayrıca ham maddelerin ve katı yakıtların açık havada depolanmasından, çimento malzemesinin yüklenmesi dahil her türlü malzeme nakil sistemlerinde partikül salınım potansiyeli mevcuttur. Bu salınımlar iyi tasarım veya bakımın yokluğunda yüksek olabilir ve düşük seviyede salınım yerel düzeyde gürültü sorunlarına neden olabilir.

1.3.3.1 Nitrojen oksitleri

Nitrojen oksitleri (NO_x) çimento imalat fabrikalarından kaynaklanan hava kirliliği bakımından büyük önem arz eder. Ortalamada Avrupa çimento fırınlarından yaklaşık 1300 mg NO_x/m³ serbest kalır (NO₂ kuru gazı olarak, 273 K, 101.3 kPa, % 10 O₂) (Ökopol raporu, 1998). 50'den fazla ön ısıtıcılı döner çimento fırınında yapılan NO_x emisyon ölçümleri egzoz gazında 1050 mg NO₂/m³ (kuru gazı, 273 K, 101.3 kPa, % 10 O₂)'ne karşılık gelen ortalama olarak 2.1 g NO₂/kg klinker değerini ortaya koymuştur (Int. Cem. Rev., Ocak/1996). Avusturya'da bir çalışmada bir takvim yılının ortalama değeri sürekli ölçüm yapılarak her fırının yarım saatlik ortalama değeri alınarak hesaplanmıştır. Ortalama değerler 371-964 mg NO_x/m³ arasında değişiklik göstermiştir. Avusturya'daki tüm fırınlar birincil önlemler kullanmaktadır, 1 fırında aşamalı yanma olup yine 1 fırında mineralleştiriciler kullanılmaktadır. Avusturya'daki tüm fırınların ortalama NO_x emisyonu 680 mg NO_x/m³'tür (11 fırın, 9 süspansiyonlu ön ısıtıcı ve 2 ızgaralı ön ısıtıcı

(Lepol) fırın sistemi) (Avusturya araştırması, 1997). NO_x emisyonları kullanılan fırın sürecine göre değişir. Tablo 1.9, 1980'lerde Çimento Sanayi Araştırma Enstitüsü tarafından Almanya Federal Cumhuriyetinde yapılan ölçümün sonuçlarını göstermektedir (Karlsruhe I, 1996).

Süreç türü	NO _x emisyon faktörü (g NO ₂ /ton klinker)	NO _x konsantrasyonu ¹ (mg NO ₂ /m ³ klinker)
Isı geri kazanımlı siklonlu ön ısıtıcı	600-3100	300-1400
Isı geri kazanımsız siklonlu ön ısıtıcı	800-3500	500-2000
Izgaralı ön ısıtıcı	800-4100	400-2100

¹) kuru gazla ilgili, 0 °C (273 K), 101.3 kPa, %10 O₂

Tablo 1.9: 1980'lerde Almanya'da NO_x ölçümlerinin sonuçları
(Karlsruhe I, 1996)

NO ve NO₂ çimento fırınları egzoz gazlarında en fazla bulunan nitrojen oksitleridir (nitrojen oksitlerinden NO >%90). NO_x üretiminin iki ana kaynağı vardır:

- Isıl NO_x: yanma havasındaki nitrojenin bir kısmı çeşitli nitrojen oksitleri oluşturmak üzere oksijenle reaksiyona geçer
- Yakıt NO_x: kimyasal olarak yakıtla bağlanan bileşikleri içeren nitrojen, çeşitli nitrojen oksitleri oluşturmak üzere havadaki oksijenle reaksiyona geçer.

Isıl NO_x 1200 °C'nin üzerinde yanma havasında nitrojen ile oksijen moleküllerinin reaksiyona geçmesi sonucu oluşur. Isıl NO_x bahsi geçen reaksiyon için yeterince sıcak olan fırının pişirme bölgesinde üretilir. Pişirme bölgesinde üretilen ısıl NO_x miktarı gerek pişirme bölgesi sıcaklığı gerekse oksijen muhtevasına bağlıdır (hava fazlalığı faktörü). Isıl NO_x için reaksiyon oranı artan sıcaklıkla artış gösterir; bu nedenle daha sıcak pişirme bölgesine ihtiyaç duyan, pişirilmesi zor olan karışımları işleyen fırınlar daha kolay pişirilen karışımları işleyen fırınlardan daha fazla NO_x üretmeye meyilli olur. Reaksiyona girme oranı artan oksijen içeriğiyle birlikte de artar (hava fazlalığı faktörü). Aynı fırının çıkış tarafında daha fazla oksijenle çalıştırılması (hava fazlalığı faktörü) pişirme bölgesinde daha fazla ısıl NO_x üretimi ile sonuçlanacaktır (ancak SO₂ ve/veya CO emisyonları azalabilir).

Yakıtta NO_x ise yakıtta bulunan nitrojenin yanmasıyla oluşur. Yakıttaki nitrojen N_2 gazını oluşturmak üzere diğer nitrojen atomlarıyla birleşir veya yakıtta NO_x oluşturmak üzere oksijenle reaksiyona geçer. Ön kireçleme ocağında mevcut sıcaklık $850-950^\circ\text{C}$ aralığı civarındadır, ve bu aralık önemli miktarda ısı NO_x üretmek için yeterli yükseklikte değildir, ancak yakıt NO_x oluşacaktır. Benzer şekilde fırın sisteminin arka çıkışında süspansiyonlu ön ısıtma fırınının rıht kolonu veya ön ısıtıcı ızgarasının kireçleme odasında gibi başka sekonder yakıt ateşleme türleri yakıtta NO_x 'in oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle yakıtın % 60'ını kireç ocağında yakan ön kireçleme sistemli fırınlarda yakıtta oluşan NO_x toplam NO_x emisyonlarına önemli ölçüde katkı sağlar. Bu fırınlarda ısı NO_x oluşumu tüm yakıtı sinterleme/külçeleme bölgesinde yakan fırınlara kıyasla çok daha düşüktür.

Sıcaklıkların ve oksijen içeriğinin (hava fazlalığı faktörü) yanında NO_x oluşumu alevin biçimi ve sıcaklığı, yanma odasının geometrisi, yakıtın nitrojen muhtevasının reaksiyona girme kabiliyeti, nem mevcudiyeti, mevcut reaksiyon zamanı ve brülör tasarımına da bağlıdır.

1.3.3.2 Sülfür dioksit

Çimento fabrikasından çıkan SO_2 emisyonları ağırlıklı olarak ham maddelerin uçucu sülfür muhtevasına bağlıdır. Az veya sıfır uçucu sülfür muhtevası olan ham maddeleri işleyen fırınların SO_2 emisyonları ile ilgili pek sorunu yoktur. Emisyon azaltılmadan da bazı fırınların baca gazlarının emisyon konsantrasyonu $10 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ 'den düşüktür. SO_2 emisyonunun konsantrasyonu, kullanılan ham maddenin uçucu sülfür muhtevası arttıkça artar.

Organik sülfür veya pirit (FeS) içeren ham maddeler kullanıldığında SO_2 emisyonları yüksek olabilir. Düşük oranda SO_3 üretilmesine ve redüksiyon koşulları altında H_2S 'in de belirebilmesine rağmen serbest kalan ana sülfür bileşimidir SO_2 'dir (%99). Sülfür ve organik bileşikli sülfür olarak ortaya çıkan ham maddenin içindeki sülfür buharlaşır ve % 30'u veya daha fazlası ön ısıtma sürecinin ilk aşamasında salınabilir. Bu birimden çıkan gazlar doğrudan atmosfere serbest kalır veya ham madde değirmeni çalışır vaziyetteyse değirmene geri beslenir. Ham madde değirmeninde SO_2 'nin %20-70'i ince öğütülmüş

ham maddeler tarafından tutulacaktır. Böylece ham madde değirmeninin fırın için SO₂ azaltıcısı görevini üstlenecek şekilde optimize edilmesi önemlidir.

Ön ısıtma fırınlarına beslenen yakıttaki sülfür, sinterleme bölgesi, kireçleme bölgesi ve ön ısıtıcının alt aşamasının güçlü alkalin doğasından dolayı önemli ölçüde SO₂ emisyonlarına yol açmayacaktır. Bu sülfür klinker içerisinde tutulacaktır. Oksijen fazlalığı (%1-3 arası O₂ fırında yeterli çimento ürün kalitesi temini için bırakılır) salınan her sülfat bileşimini SO₂'ya oksitleyecektir. Uzun fırınlarda SO₂ ile alkalin maddeler arasındaki temas çok iyi değildir ve yakıtların içindeki sülfür önemli ölçüde SO₂ emisyonlarına neden olabilir.

Sülfürün çoğu klinkerde sülfat olarak kalmasına rağmen, yüksek uçucu sülfat muhtevası olan ham maddelerden kaynaklanan SO₂ emisyonları önemli kirletici olarak değerlendirilir.

1.3.3.3 Toz

Geleneksel olarak özellikle fırın bacalarından çıkan toz emisyonu çimento imalatında çevreyle ilgili en önemli kaygıydı. Ana toz kaynakları fırınlar, ham madde değirmenleri, klinker soğutucuları ve çimento değirmenleridir. Tüm bu süreçlerde tozlu malzemelerden büyük toz hacimleri geçer. Modern elektrostatik çöktürücülerin ve torbalı filtrelerin tasarımı ve güvenilirliği sayesinde toz salınımları önemsiz düzeylere düşürülebilmektedir. Bazı tesislerde emisyon düzeyleri 10 mg/m³'ü geçmez.

Kaçak toz emisyonları malzemelerin ve katı atıkların depolanması ve yüklenip boşaltılması sırasında ve yolların yüzeyinden kaynaklanabilir. Klinker/çimentonun ambalajlanması ve sevki sırasında da partiküller salınabilir. Kaçak emisyonların etkisi yerel düzeyde toz seviyesinin artması şeklinde olurken, süreç sırasında salınan tozlar (genelde yüksek bacalardan) çok daha geniş bir alanın hava kalitesi üzerinde etkili olabilir.

1.3.3.4 Karbon oksitler (CO₂, CO)

CO₂ emisyonu yaklaşık 3500 ila 5000 MJ/ton klinker değerinde özgül ısı gereksinimiyle ilgili olarak ve yakıt türüne bağlı olarak 900-1000 kg/ton klinker olarak tahmin

edilmektedir. Çimento'nun mineral katkı olarak öğütülmesinden dolayı CO₂ emisyonu çimento ton başına azalır (bakın Şekil 1.7). Yaklaşık % 60'ı kireçleme sürecinden kaynaklanır ve geriye kalan % 40'ı yakıtın yanması ile ilgilidir. Yakıtın karbon muhtevasının yanmasından kaynaklanan CO₂ emisyonları gerek özgül ısı gereksinimi gerekse yakıtın ısı değerinin karbon muhtevası oranıyla doğrudan orantılıdır. Örneğin 3000 MJ/ton klinker özgül ısı gereksinimi ve 30 MJ/kg ısı değeri olan ve % 88 karbon içerikli sert kömür kullanmak sadece yakıt tarafı gözetilerek ton klinker başına 0.32 ton CO₂ emisyonu ile sonuçlanır. Bunun yerine doğal gaz kullanmak bu düzeyi %25 oranında azaltır (Avusturya raporu, 1997). Yanmadan kaynaklanan CO₂ emisyonları ileriye dönük olarak azaltılmıştır, son 25 yılda daha etkin fırın süreçlerinin uygulanmasıyla %30'luk bir azaltmaya ulaşılmıştır.

CO emisyonu ham malzeme içindeki organik madde muhtevasına bağlıdır, ancak katı yakıt beslemesinin kontrolü optimum altında yapıldığında kötü yanmadan dolayı da meydana gelebilir. Ham madde çökeltisinde/tortusuna bağlı olarak kg klinker başına 1.5 ila 6 g arasında organik karbon doğal ham madde ile birlikte fırın sürecine girer. Cembureau'ya göre kaynağı farklı olan farinin kullanıldığı denemeler %3 oksijen varlığında ham madde içindeki organik bileşiklerin %85-95'inin CO₂'ye dönüştürüldüğünü göstermiştir, ancak aynı zamanda bunların %5-15'i CO'ya dönüştürülmüştür. Uçucu organik karbon bileşikleri (VOC) salınımı bu koşullar altında % 1'in çok altında olmuştur. CO konsantrasyonu 1000 mg/Nm³'e kadar çıkabilir ve bazı durumlarda 2000 mg/Nm³'ü aşabilir (Cembureau raporu, 1997). İyi bir huni, taşıyıcı konveyör ve besleyici tasarımı minimal tepe noktalarıyla birlikte katı yakıt besleme oranının sabit olmasını sağlayarak kritik öneme sahiptir. Aksi takdirde substoikiometrik yanma nedeniyle %0.5 CO'den daha yüksek kısa dönem tepe noktalarına ulaşılabilir. Bu durum elektrostatik çöktürücü ile emisyon azaltma işlemini patlamayı engellemek için otomatik olarak kapatma gereğini beraberinde getirecektir.

1.3.3.5 Uçucu organik bileşikler

Genelde ısı (yanma) sürecinde uçucu organik bileşiklerin (ve karbon monoksitin) belirmesi sıkça eksik yanma ile bağdaştırılır. Çimento fırınlarında normal sabit durum koşulları altında gazların fırında uzun süre kalmasından, yüksek sıcaklıktan ve oksijen

fazlalığından dolayı emisyonlar düşük olacaktır. Konsantrasyonlar fırını çalıştırma veya döngünün bozulması esnasında artabilir. Bu olaylar değişen sıklıkta örneğin haftada bir veya iki kez veya iki üç ayda bir kez meydana gelebilir.

Uçucu organik bileşik emisyonları (VOC) besleme ısındıkça ham maddedeki organik bileşikler uçmaya başladığında sürecin ilk adımlarında (ön ısıtmada, ön kireçlemede) oluşabilir (bakın bölüm 1.2.3.3 Atığın yakıt olarak kullanılması). Organik maddeler 400 ila 600°C arasında değişen sıcaklıklarda salınır. Çimento fırınlarından çıkan egzoz gazının VOC muhtevası tipik olarak 10 ila 100 mg/Nm³ arasındadır, ham maddenin özelliklerinden dolayı emisyonların 500 mg/Nm³'a kadar çıkması nadir görülen bir durumdur (Cembureau raporu, 1997).

1.3.3.6 Poliklorlu dibenzodioksin (PCDD) ve dibenzofurans (PCDF)

Organik maddelere eklenen klor potansiyel olarak ısı (yanma) süreçlerinde poliklorlu dibenzodioksinlerin (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuransların (PCDF) oluşmasına sebep olabilir. PCDD'ler ve PCDF'ler ham maddelerden yeterli miktarda klor ve hidrokarbon öncülleri bulunması durumunda ön ısıtma sırasında/sonrasında ve hava kirliliği kontrol cihazında oluşabilir (bakın bölüm 1.2.3.3 Atığın yakıt olarak kullanılması). Dioksin ve furanların 450°C'den 200°C'ye soğutma penceresinde de novo sentez yoluyla yeniden oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle gazlar fırın sisteminden çıkarken söz konusu aralık boyunca hızlıca soğutulması önem arz eder. Uygulamada fırın gazları sisteme giren ham malzemeleri ön ısıtmaya tabi tutarken ön ısıtma sisteminde olan budur.

Uzun fırında durma sürelerinden ve yüksek sıcaklıklardan dolayı PCDD ve PCDF emisyonları sabit fırın koşulları altında genelde düşüktür. Avrupa'da çimento üretimi nadiren önemli bir PCDD/F emisyon kaynağıdır. Buna rağmen "Avrupa'da Sanayi Kaynaklı Dioksin ve Furanların Belirlenmesi" dokümanında yer alan veriler dioksin emisyonlarıyla ilgili olarak önemli ölçüde belirsizliğin var olduğunu göstermektedir (Materialien, 1997).

Bildirilen bu veriler çimento fırınlarının çoğunlukla Avrupa mevzuatında tehlikeli atık yakma tesisleri için sınır değeri olan 0.1 ng TEQ/Nm³'e uyduğunu göstermiştir (Konsey

Direktifi 94/67/EC). Almanya'da 16 klinker fırınında son 10 yıl boyunca yapılan ölçümler (süspansiyonlu ön ısıtıcı ve Lepol fırınları) ortalama konsantrasyonun yaklaşık 0.02 ng TE/m³ olduğunu göstermektedir (Schneider, 1996).

1.3.3.7 Metaller ve bileşikleri

Ham madde ve yakıtlar her zaman metal içerir. Konsantrasyonlar yerden yere göre çeşitlilik gösterir. Metal bileşikleri metalin uçuculuğuna ve tuzlarına bağlı olarak üç sınıfa ayrılabilir:

1. Ateşe dayanıklı veya uçucu olmayan bileşikler olan veya içeren metaller: Ba, Be, Cr, As, Ni, V, Al, Ti, Ca, Fe Mn, Cu ve Ag
2. Yarı uçucu bileşikler olan veya içeren metaller: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K ve Na
3. Uçucu bileşikler olan veya içeren metaller: Hg ve Tl.

(Hollanda raporu, 1997)

Bu metallerin fırınlama/pişirme sürecindeki davranışı uçuculuğuna bağlıdır. Uçucu olmayan metal bileşikler süreç içinde kalır ve çimento klinker yapısının bir parçası olarak fırından çıkar. Yarı uçucu metal bileşikleri fırın sisteminin daha soğuk bölgelerinde ham maddeler üstüne yoğunlaşmak üzere sinterleme sıcaklıklarında kısmen gaz halini alır. Bu durum çimento klinkeri vasıtasıyla girdi ve çıktı arasında dengenin kurulduğu ve korunduğu noktaya kadar devam eden fırın içi bir döngü/çevrim etkisine neden olur (Cembureau raporu). Uçucu metal bileşikleri daha düşük sıcaklıklarda ham madde partikülleri üzerine yoğunlaşır ve fırının baca gazı ile birlikte dışarıya çıkmadıkları zaman iç veya dış döngüler sonucu dışarıya ulaşır. Talyum, cıva ve bileşikleri çok kolay uçar, kadmiyum, kurşun, selenyum ve bileşikleri ise daha zor uçar. Bu bileşikler kireçlenen besleme maddesi ile reaksiyona geçtiğinde veya kireçleme odasında, ön ısıtıcıda veya daha sonra kurutma tesisinde soğuk bölgelerde besleme maddesinin üzerine yoğunlaştığında kolay uçan metal bileşiklerinden oluşan bir iç döngü oluşur. Toz yoğunlaşmış uçucu bileşiklerle birlikte toz separatörlerinde ayrıldığında ve farina geri verildiğinde metaller bir dış döngü oluşturur (Karlsruhe II, 1996).

Çimento üretiminden çıkan tozlar düşük miktarda arsenik (As), kadmiyum (Cd), cıva (Hg), kurşun (Pb), talyum (Tl) ve çinko (Zn) gibi metal bileşikleri içerebilir. Metalle

yüklü tozların en önemli kaynağı ön ısıtma, ön kireçleme, döner fırınlar ve klinker soğutucuları dahil fırın sistemidir. Metal konsantrasyonları beslenen maddeye ve fırın sistemi içindeki yeniden sirkülasyona bağlıdır. Özellikle kömür ve atık yakıtların kullanılması süreç içindeki metal girdisini arttırabilir. Fırın sistemine giren metallerin uçuculuğun değişiklik göstermesinden ve yüksek sıcaklıktan dolayı çimento fırın sistemindeki sıcak gazlar gaz halinde metal bileşikleri de içerir. Denge ile ilgili araştırmalar yüksek uçuculuk özelliğine sahip maddelerin klinker içinde fazla tutulmadığı için fırın sisteminde biriktiğini göstermiştir (Karlsruhe, 1996).

1.3.4 Atık

Klinker üretimi sırasında ortaya çıkan atık, farin hazırlanırken ham malzemedan uzaklaştırılan gereksiz taş ve kayadan ile baypas akışından ve bacadan temizlenen geri dönüştürülmeyen fırın tozundan ibarettir.

Yarı-yaş süreçlerde kullanılan filtre preslerinin içindeki süzüntü alkalın olup askıda kalmış katı maddeler de içerir.

1.3.5 Gürültü

Çimento üretiminde kullanılan ağır makineler ve büyük fanlar gürültü emisyonlarına ve/veya titreşimlere yol açabilir.

1.3.6 Koku

Koku emisyonları iyi işletilen bir tesiste nadiren bir sorun olarak ortaya çıkar. Ham malzeme yanmayan ancak termik olarak parçalanıp yanıcı/yanabilir bileşikler içerirse ön ısıtıcıda ısıtıldığında (kerogen) hidrokarbon emisyonları oluşur. Bu hidrokarbon emisyonu bacanın üzerinde “mavimsi bir pus” veya ince bir duman olarak belirir ve kötü hava şartlarında çimento fabrikası etrafında hoş olmayan kokulara yol açabilir.

Sülfür içeren yakıtların yakılması ve/veya sülfür içeren ham maddelerin kullanılması koku emisyonlarına yol açabilir (bu sorun özellikle şaft fırınlarında görülür).

1.3.7 Mevzuat

Çimento sanayi ile ilgili emisyon sınırları genelde NO_x , SO_2 ve tozdan oluşan üç ana kirleticilere yöneliktir. Bazı ülkelerin metaller, HCl, HF, organik bileşikler ve PCDD/F için ek sınırları vardır. AB’de mevcut mevzuatın genel hatları Ek A’da verilmiştir.

Çimento sanayinde emisyon sınırları genelde günlük esasa ve/veya yarım saatlik değerlere dayalıdır ve genelde sabit koşullara istinadendir.

1.3.8 İzleme

Fırın sürecini kontrol etmek için aşağıdaki parametrelerin sürekli ölçülmesi tavsiye edilir:

- basınç
- sıcaklık
- O_2 içeriği
- NO_x
- CO ve mümkünse SO_x konsantrasyonu yüksek ise
- SO_2 (CO’yu NO_x ve SO_2 ile optimize etmek için gelişmekte olan bir tekniktir)

Emisyonları doğru bir şekilde niceleştirmek için aşağıdaki parametrelerin sürekli olarak ölçülmesi tavsiye edilir (kontrol amacıyla kullanılmak üzere ölçülen noktadan sonra düzeylerde bir değişiklik olursa bunların tekrar ölçülmesi gerekebilir):

- egzoz hacmi (hesaplanabilir, ancak bazıları çok karmaşık olduğunu düşünür)
- nem (hesaplanabilir, ancak bazıları çok karmaşık olduğunu düşünür)
- sıcaklık
- toz
- O_2
- NO_x
- SO_2
- CO

Aşağıdaki maddelerin düzenli ve dönemsel olarak izlenmesi uygun olacaktır:

- metaller ve bileşikleri

- TOC
- HCl
- HF
- NH₃
- PCDD/F

Aşağıdaki maddelerin özel işletim koşullarında ölçülmesi gerekebilir:

- BTX (benzen, toluen, ksilen)
- PAH (poliaromatik hidrokarbonlar)
- Diğer organik kirleticiler (örneğin klorobenzen, PCB (poliklorlu bifeniller) içeren düzlemdeş kongenerler, kloronaftalenler vs).

Özellikle yüksek metal içerikli atıklar ham madde veya yakıt olarak kullanılacaksa metallerin ölçülmesi çok önemlidir.

Fabrika ilk IPPC izni için başvururken veri sağlamak için bu maddelerin en az bir yerde ölçülmüş olması yeterlidir.

1.4 BAT (mevcut en iyi tekniklerin) belirlenmesinde gözetilmesi gereken teknikler

Bu bölümde çimento imalatı sırasında oluşabilecek emisyonlar üzerinde olumlu etki edebilecek (azaltma) teknikler tartışılmaktadır. Uygun görüldüğünde/mevcut ise kısa tanımlamalar, uygulanabilirlik ve genel emisyon düzeyleri (veya azaltma potansiyeli) ve maliyet ile ilgili bilgiler verilecektir. Bu emisyon azaltma tekniklerinin yanı sıra bu bölümde ham malzeme tüketimi ve enerji kullanımı da ele alınmıştır.

Çimento sanayinde çimento ürününün birim kütlesi başına enerji kullanımı ve emisyon azaltma tekniklerinden biri çimento ürünlerinin klinker içeriğini azaltmaktır. Bu örneğin kum, cüruf, kalker, uçucu kül ve lava gibi dolguları öğütme aşamasına eklemekle yapılabilir. Avrupa'da çimento içindeki ortalama klinker muhtevası %80-85'tir. Birçok çimento imalatçısı klinker muhtevasını daha da azaltacak teknikler üzerinde çalışır. Bildirilen bir tekniğe göre klinkerin % 50'si ürün kalitesi/performansı korunarak üretim

maliyetini arttırmadan ikame edilebilir. Çimento standartları bazı çimento türlerinin % 20'nin altında klinker içerdiğini belirlemiş olup, denge yüksek fırın cürufu ile sağlanmıştır.

1.4.1 Ham madde tüketimi

Toplanan tozun üretim süreçlerinde geri dönüştürülmesi toplam ham madde tüketimini düşürür. Geri dönüştürme doğrudan fırının veya fırın beslemesinin içinde (alkali metal muhtevası sınırlayıcı faktördür) veya işlenmiş çimento malzemelerine karıştırma yoluyla yapılabilir.

Uygun atıkların ham madde olarak kullanılması doğal kaynak girdisini azaltabilir, ancak fırın sürecine verilen maddelerin yeterli düzeyde kontrolü yapıldıktan sonra uygulanmalıdır.

1.4.2 Enerji kullanımı

5 siklonlu ön ısıtma ve ön kireçleme aşaması olan fırın sistemleri olağan yeni tesisler için standart teknoloji olarak değerlendirilir, böyle bir konfigürasyon 2900-3200 MJ/ton klinker kullanır (Cembureau raporu, 1997). Diğer fırın sistemlerinde enerji girdisini optimize etmek için fırın konfigürasyonunu çok aşamalı ön ısıtma ve ön kireçleme adımları olan kısa kuru süreç fırını olarak değiştirmek bir ihtimal olabilir. Bu dönüştürme üretim artışına da yol açan çok büyük bir yenilemenin bir parçası olarak yapılmadığı takdirde makul değildir. Mümkünse en yeni jenerasyon klinker soğutma sistemlerini uygulamak, kurutma ve ön ısıtma süreçlerinde kullanılmak üzere atığın ısınısını geri kazanmak primer enerji tüketimini azaltacak olan yöntemlerden birkaç örnek olabilir.

Elektrik enerjisi, güç yönetim sistemlerinin kurulması ile, klinkeri öğütecek yüksek basınçlı öğütme valsleri ve fanlar için farklı hızlarda çalışan tahrikler gibi enerjiyi etkili kullanan ekipmanların kullanılması ile minimize edilebilir.

Enerji kullanımı boru çıkışında emisyon azaltmasıyla birlikte artar. Süreç kontrol optimizasyonu gibi aşağıda açıklanan azaltma tekniklerinden bazıları enerji kullanımına olumlu etki eder.

1.4.3 Süreç seçimi

Seçilen süreç kirleticilerin salınmasını ve enerji kullanımını etkiler. Yeni tesisler ve büyük yenilenmeler için çok aşamalı ön ısıtma ve ön kireçleme süreci olan kuru işleme fırını en yeni teknoloji olarak değerlendirilir. Avrupa'daki yaş, yarı-kuru ve yarı-yaş fırınlar yenilendiğinde bunların genelde kuru süreçle çalışan fırınlara dönüştürülmesi beklenir (Hollanda raporu, 1997).

1.4.4 Genel teknikler

1.4.4.1 Süreç kontrol optimizasyonu

Klinkerleme sürecinin optimizasyonu genelde süreç parametresinin sabitleştirilmesi yoluyla ısı tüketimini azaltmak, klinkerin kalitesini iyileştirmek ve (ateşe dayanıklı kaplama gibi) ekipmanın ömrünü arttırmak amacıyla yapılır. NO_x , SO_2 ve toz gibi emisyonların azaltılması bu optimizasyonun ikinci derecedeki etkileridir. Süreç parametrelerinin tasarım değerlerine yakın ve sabit ve istikrarlı fırın işletimi tüm fırın emisyonları için faydalıdır. Optimizasyon ham malzemenin homojenizasyonu, düzgün kömür dozajı ve soğutucu operasyonlarının iyileştirilmesi gibi önlemleri de kapsar. İyi bir huni, taşıyıcı konveyör ve modern, gravimetrik katı yakıt besleme sistemi gibi besleyici tasarımıyla katı yakıt besleme oranının küçük tepe noktaları ile birlikte sabit kalmasını sağlamak önemlidir.

NO_x , alev ve pişirme sıcaklıkları düşürülerek, yakıt tüketimi azaltılarak ve fırın sisteminde redüksiyon atmosferleri oluşturularak azaltılır. NO_x kontrolü için oksijen miktarının (hava fazlalığının) kontrol edilmesi önemlidir. Genelde çimento fırınının arka çıkışındaki oksijen miktarı (fazla hava) ne kadar düşükse, NO_x o kadar düşük olur. Ancak daha düşük oksijen düzeylerinde CO ve SO_2 artışı söz konusu olduğu için bunun dengelenmesi gerekir (UK IPC Note, 1996). %30'a kadar NO_x düşüşleri bildirilmiştir (Cembureau raporu, 1997).

SO_2 redüksiyonu düşük alev ve pişirme sıcaklıkları, fırının sabit/istikrarlı çalışması, fırın içindeki oksidasyon atmosferi nedeniyle SO_2 'nin uçucululuğunun azalmasıyla kendini gösterir. Fırın optimizasyonunun SO_2 emisyonlarına etkisi uzun yaş ve kuru fırınlarda

önemli ölçüdedir, ancak ön ısıtma aşaması olan fırınlarında marjinaldir. %50'ye kadar SO₂ düşüşleri bildirilmiştir (Cembureau raporu, 1997).

Fırınların çalışma istikrarının bozulmaması ve elektrostatik çöktürücüler uygulandığında CO salınımının engellenmesi, toz emisyonlarını azaltır ve örneğin metal gibi toz tarafından emilen herhangi bir maddenin emisyonunu düşürür. Daha hızlı ölçüm ve kontrol ekipmanlarından oluşan modern kontrol sistemleri normalde uygulanan %0.5 v/v CO'de fırın kapatma kriterinin daha üstünde kriterler sağlayabilir ve CO salınımlarını azaltabilir.

Fırın optimizasyonu tüm fırınlarda uygulanabilir ve fırın operatörleri için talimatlar/eğitimden dozaj sistemleri, homojenizasyon siloları, ön karışım/harmanlama yatakları/tabakaları ve daha yeni klinker soğutucularının kurulmasına kadar uzanan birçok unsuru kapsayabilir. Bu önlemlerin maliyetleri 0-5 Milyon Euro arasında değişir (Cembureau raporu, 1997).

Bazı çimento ekipmanı tedarikçileri NO_x düzeyleri izlenerek pişirmenin kontrolüne dayalı uzmanlaşmış otomatik kontrol sistemleri geliştirmiştir (UK IPC Note, 1996). Bilgisayar destekli yüksek düzey kontrol sistemi için gerekli olan yatırım 300 000 Euro civarındadır ve tesise gerekli olan ölçüm ve dozaj sistemlerinin kurulması için ek yatırım gerekebilir (Cembureau raporu, 1997).

Fırın optimizasyonu genelde işletme maliyetlerini azaltmak, kapasiteyi arttırmak ve ürün kalitesini iyileştirmek için yapılır. Optimize edilen bir fırının işletme maliyeti optimize edilmemiş fırına kıyasla genelde düşüktür. Azaltılmış yakıt ve refraktör kullanımının sonucunda bakım giderleri düşer ve verimlilik artar (Cembureau raporu, 1997).

1.4.4.2 Yakıt ve ham madde seçimi

Fırına giren maddelerin dikkatli bir şekilde seçilmesi ve kontrol edilmesi emisyonları azaltabilir. Örneğin gerek ham malzemenin gerekse yakıtın içindeki sülfürün sınırlı tutulması SO₂'nin serbest kalmasını minimize edebilir. Aynı şey örneğin nitrojen, metal ve organik bileşikler gibi başka maddeleri içeren ham maddeler ve yakıtlar için de

geçerlidir. Ancak değişik fırın sistemleri ve besleme noktaları arasında farklılıklar vardır. Örneğin yakıt sülfürü kuru ön ısıtma ve ön kireçleme fırın sistemleri için sorun oluşturmaz ve ana brülörden beslenen yakıtın içindeki tüm organik bileşikler tamamen yok edilir.

Girdi malzemesinin klor muhtevasının sınırlı tutulması, birikmeye yol açabilen ve fırın koşullarını düzensizleştiren ve elektrostatik çöktürücülerin performansını bozan – ki bu toz emisyonlarının artmasına yol açar - alkalın klorür (ve başka metal klorürlerin) oluşumunu azaltır. Yüksek alkalili maddeler son üründe yüksek alkali içerikli maddelerin bulunmasını önlemek için tozun fırın sistemine geri dönüştürülmesinden ziyade tozun bir kısmının atılmasını gerektirebilir. Bu durumda düşük alkali muhtevalı maddelerin kullanılması tozun sürece geri kazandırılmasını ve süreçte üretilen atığın azalmasını sağlar.

1.4.5 NO_x emisyon kontrol teknikleri

Tablo 1.10 örneğin çimento imalatı sırasında NO_x emisyonlarını azaltmak gibi olumlu bir etkiye sahip tekniklerin genel hatlarını sunar. Tablo bir özet olup altındaki paragraf eşliğinde okunmalıdır.

Teknik	Fırın sistemine uygulanabilirlik	Azaltmad a etkililik	Bildirilen emisyonlar		Bildirilen maliyetler ³	
			mg/m ³ kg/ton ²	¹	yatırım	m. işletme m.
Alev soğutma	Tüm	%0-50	400-	0.8-	0.0-0.2	0.0-0.5
Düşük NO _x brülörü	Tüm	%0-30	400-	0.8-	0.15-0.8	0
Aşamalı yanma	Ön kireçleme	%10-50	<500- 1000	<1.0- 2.0	0.1-2	0
	Ön ısıtma				1-4	0
Fırın ortası ateşleme	Uzun	%20-40	Bilgi yok	-	0.8-1.7	Bilgi yok
Mineralleştirilmi ş klinker	Hepsi	%10-15	Bilgi yok	-	Bilgi yok	Bilgi yok
SNCR	Ön ısıtma ve ön kireçleme	%10-85	200- 800	0.4-1.6	0.5-1.5	0.3-0.5

SCR – sadece pilot tesislerin verileri	Muhtemelen tüm	%85-95	100-200	0.2-0.4	2.5 ⁴ 3.5-4.5 ⁵ civarında	0.2-0.4 ⁴ Bilgi yok ⁵
--	----------------	--------	---------	---------	---	--

- 1) normalde günlük ortalamalar, kuru gaz, 273 K, 101.3 kPa ve %10 O₂ referans alınmıştır
- 2) kg/ton klinker: 2000 m³/ton klinker kapasitesi esas alınmıştır
- 3) yatırım maliyeti 10⁶ Euro ve işletme maliyeti Euro/ton klinker olarak hesaplanmıştır, normalde 2000 mg NO_x/m³'ye kadar ilk emisyon düzeyi olan 3000 ton/günde klinker kapasiteli fırınlar referans alınmıştır
- 4) Ökopol'ün tam donanımlı bir tesis için tahmini maliyetleri (1300-2000 mg NO_x/m³'ye kadar ilk emisyon düzeyleri olan 1000-5000 ton/günde klinker kapasiteli fırınlar); işletme maliyeti SNCR'a kıyasla %25 daha düşüktür
- 5) Cembureau'nun tam donanımlı bir tesis için tahmini maliyeti

Tablo 1.10: NO_x kontrol tekniklerinin genel hatları

1.4.5.1 NO_x emisyon kontrolü için birincil önlemler

Birçok çimento fabrikası süreç kontrol önlemleri, iyileştirilmiş ateşleme tekniği, optimize soğutma bağlantıları ve yakıt seçimi gibi genel birincil optimizasyon önlemleri almış ve bunlar NO_x azaltmasına katkı sağlamıştır.

Bazı modern iyi optimize edilmiş ön ısıtma fırın sistemleri ve ön ısıtma/ön kireçleme fırın sistemleri sadece birincil önlemlerle veya aşamalı yanma ile 500 mg NO_x/m³'ün altına ulaşmıştır. Ham maddenin kalitesi (ham karışımının yanabilirliği) ve fırın sisteminin tasarımı bu düzeye ulaşamamanın sebepleri olabilir.

Alevin soğutulması

Yakıtı veya doğrudan aleve su eklenmesi sıcaklığı düşürür ve hidroksil radikallerinin konsantrasyonunu artırır. Bu durum pişirme bölgesinde NO_x redüksiyonuna olumlu etki edebilir; redüksiyonun etkililiği %0-50 olarak bildirilmiştir. Fırının toplam CO₂ emisyonu ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olan ilave CO₂ emisyon oranlarına (%0.1-1.5 civarında) yol açan suyu buharlaştırmak için ek ısı gerekmektedir (Cembureau raporu, 1997). Su püskürtme fırının çalışmasında sorunlarına yol açabilir.

3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için yatırım maliyeti 0.0-0.2 Milyon Euro ve işletme maliyeti 0.0-0.5 Euro/ton klinker olarak tahmin edilmektedir (Cembureau).

Düşük NO_x brülörü

Düşük NO_x brülörleri tasarım detaylarında farklılık gösterir, ancak temel olarak koaksiyal/eşmerkezli tüplerden fırının içine kömür (yakıt) ve hava püskürtülür. Primer hava oranı stoikiyometrik yanma için gerekli olan havanın %6-10'u kadardır (geleneksel brülörlerde genelde %20-25). Eksenel hava dış kanala yüksek momentte püskürtülür. Kömür merkezi boru veya orta kanaldan üflenebilir. Girdaplı hava için üçüncü bir kanal kullanılır ve girdap ateşleme borusunda veya arkasında bulunan paletler/kanatçıklar tarafından meydana getirilir.

Bu brülör tasarımının net etkisi özellikle yakıttaki uçucu bileşiklerin oksijensiz bir atmosferde erken ateşlemek ve NO_x oluşumunu azaltmaktır. Başarılı bir şekilde kurulduğunda %30'a kadar NO_x redüksiyonlarına ulaşılabilir (Int.Cem.Rev.,Ekim/97), ancak düşük NO_x brülörlerinin uygulanması her zaman NO_x redüksiyonu ile sonuçlanmaz. Düşük NO_x brülörleri gerek ana fırında gerekse ön kireçleme ocağında tüm döner fırınlara uygulanabilir ve bildirilen emisyon düzeyleri 600-1000 mg/Nm³'dir (Hollanda raporu, 1997). Yeni bir düşük NO_x brülörünün yatırım maliyeti 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için 150 000–350 000 Euro arasında değişir (Cembureau raporu, 1997), (Hollanda raporu, 1997). Mevcut ateşleme sistemi doğrudan ateşleme ise, düşük primer hava akışıyla yanma sağlayan dolaylı ateşleme sistemi ile değiştirilmelidir, bunun yatırım maliyeti ise 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için 600 000–800 000 Euro civarındadır (Cembureau raporu, 1997).

1.4.5.2 Aşamalı yanma

Aşamalı yanma birkaç yanma aşaması olan çimento fırınlarında uygulanır. Bu teknik özel tasarlanmış ön kireçleme ocaklarında uygulanır. Birinci yanma aşaması döner fırında klinker pişirme süreci için optimum koşullar altında meydana gelir. İkinci yanma aşaması sinterleme bölgesinde üretilen nitrojen oksitlerinin bir kısmının çözülmesine/ayrışmasına yol açan bir redüksiyon atmosferinin oluşmasını sağlayan fırın ağzında bulunan ikinci bir brülörde meydana gelir. Bu bölgedeki yüksek sıcaklık NO_x'i elementer nitrojene dönüştürmesi reaksiyonu için çok uygundur. Üçüncü yanma aşamasında kireçleme için kullanılacak olan yakıt üçüncül/tersiyer hava ile birlikte yine redüksiyon atmosferi oluşan kireçleme ocağına beslenir. Bu sistem yakıtın NO_x salınımını azaltır ve fırın içinden çıkan NO_x'i düşürür. Dördüncü ve son yanma aşamasında geriye kalan tersiyer hava artıkları yakmak üzere sisteme “üst hava” olarak beslenir (Hollanda raporu, 1997).

Halihazırda kullanılan kireçleme ocakları yakıtın giriş yeri, yakıtın, fırın beslemesinin ve tersiyer havanın dağılımı ve geometrik konfigürasyonu bakımından birbirinden farklıdır (Hollanda raporu, 1997).

Aşamalı ateşleme teknolojisi genelde sadece ön kireçleme ocağı olan fırınlarda kullanılabilir. Ön kireçleme ocağı olmayan siklonlu ön ısıtma sistemlerinde önemli

ölçüde tesis değişikliklerine ihtiyaç vardır. Üretim kapasitesinde artış buna eşlik etmediği durumlarda imalatçılar “küçük” tersiyer hava kanalları ile kireçleme ocağı kombinasyonunu bir çözüm olarak önerir. Bu durumda fırından gerekli olan toplam ısının sadece %10-25’i kireçleme ocağından geçirilir, bu da nitrojen oksitlerinin çözülmesini sağlayan redüksiyon bölgesinin oluşması için yeterlidir (ZKG, 10/1996).

Bazı modern, iyi optimize edilmiş tesisler çok aşamalı yanma ile 500 mg NO_x/Nm³’ün altında emisyon düzeylerine ulaşır. CO ve SO₂ emisyonları yanmanın ön kireçleme ocağında tamamlanmaması durumunda artabilir (Cembureau raporu, 1997) ve sistem yüksek etkinlikte çalışırken yapılan deneyler CO ve tıkanma sorunları olduğunu göstermiştir (Cembureau). %50’a kadar varan olası NO_x redüksiyonları farklı aşamaları olan ateşleme sistemleri arz eden tedarikçiler tarafından bildirilmiştir. Ancak bir yandan CO emisyonlarını sınırlı tutarken öte yandan söz konusu düzeyde NO_x azalması olacağını garantileyen değerleri korumak zordur (ZKG, 10/1996).

Ön kireçleme fırınına aşamalı yanma uygulamasının yatırım maliyeti 0.1-2 Milyon Euro olup, maliyet mevcut kireçleme fırınının tasarımına da bağlıdır (Cembureau). Ön kireçleme fırınına dönüştürülecek olan ızgara soğutuculu 3000 ton/günde kapasiteli ön ısıtma fırını için ön kireçleme fırını ve tersiyer kanalın maliyeti 1 ila 4 Milyon Euro civarındadır. Uydu soğutuculu 3000 ton/günde kapasiteli ön ısıtma fırınının ızgara soğutuculu ön kireçleme fırınına dönüştürme maliyeti 15 ila 20 Milyon Euro civarındadır (Cembureau raporu, 1997).

(Araç lastikleri) gibi yığın halinde yakıt ile ateşleme yakıt öbeği yakıldığında redüksiyon bölgesi oluştuğu için aşamalı yanma tekniğinin bir değişkeni olabilir. Ön ısıtma/ön kireçleme fırınlarında öbek/topak halindeki yakıt fırın ağzından veya ön kireçleme ocağından beslenebilir. Öbek halinde yakıt ile yapılan ateşlemenin NO_x redüksiyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir. Ancak öbek halinde yakıt ile yapılan ateşleme yoluyla kontrollü bir redüksiyon atmosferinin oluşturulması çok zordur (Cembureau raporu, 1997).

1.4.5.3 Fırın ortasından ateşleme

Uzun yaş ve uzun kuru fırınlarda öbek halinde yakıt ile ateşlemesi yapılarak oluşan redüksiyon bölgesi NO_x emisyonlarını azaltabilir. Uzun fırınlar genelde 900-1000 °C sıcaklık aralığına erişemediği için ana brülörü geçemeyen (örneğin araç lastikleri) atık yakıtlar kullanabilmek için bazı tesislerde fırın ortasından ateşleme sistemleri kurulmuştur. (Cembureau raporu, 1997).

Mekanik tasarım yakıtın sadece belirli aralıklarla örneğin fırın döngüsü başına bir kez püskürtülmesini öngörmüştür. Isı girdisinin devamlılığını sağlamak için araç lastikleri gibi katı ve yavaş yanan yakıtlar veya konteynır içinde başka atık yakıtlar kullanılabilir. Böyle tesisler vardır ve bazı durumlarda %20-40 arası redüksiyonlar bildirilmiştir. İkincil yakıtların yanma oranı kritik olabilir. Yanma çok yavaş ise yanma bölgesinde ürün kalitesini önemli ölçüde etkileyebilecek redüksiyon koşulları oluşabilir. Yanma oranı çok yüksek ise fırının zincir bölümü aşırı ısıya maruz kalabilir ve zincirler aşınabilir (Int.Cem.Rev., Ekim/97).

Sermaye maliyetleri fırın dönüştürme ve yakıt ekipmanı için 0.8-1.7 Milyon Euro aralığında olup, yıllık işletim ve bakım maliyeti benzer rakamlara ulaşabilir (Int.Cem.Rev., Ekim/97).

1.4.5.4 Mineralleştirilmiş/mineralize klinker

Mineralleştiricilerin ham maddeye eklenmesi klinker kalitesini ayarlamak ve sinterleme bölgesinin sıcaklığını azaltmak için kullanılan bir teknolojidir. Pişirme sıcaklığı düşürülerek NO_x oluşumu engellenmiş olur. NO_x redüksiyonu %10 ila 15 arasında olabilir, ancak %50'ye kadar redüksiyonlar bildirilmiştir (Cementa AB, 1994).

Kalsiyum flüorür bir mineralleştirici örneğidir, ancak aşırı oranlarda eklenmesi HF salınımlarını arttırabilir.

1.4.5.5 Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)

Seçici katalitik olmayan redüksiyonda (SNCR) NO 'yu N_2 'ye redükte etmek için egzoz gazına $\text{NH}_2\text{-X}$ bileşikleri püskürtülür. Bu reaksiyon 800 °C ila 1000 °C arasında bir

sıcaklık penceresinde optimum düzeyde meydana gelir, püskürtülen ajanların NO ile reaksiyona geçmesi için yeterli bir destekleme süresi tanınmalıdır. Süspansiyonlu ön ısıtma fırınlarında, ön kireçleme fırınlarında ve bazı Lepol fırınlarında doğru sıcaklık penceresine ulaşmak kolaydır. Halihazırda SNCR Lepol fırınlarında tam donanımlı olarak kurulmamış, ancak Almanya'daki pilot araştırmalardan ümit vaat eden sonuçlar elde edilmiştir (Göller). Uzun yaş ve kuru süreçli fırınlarda gereken doğru sıcaklığa ve fırında durma süresine ulaşmak zor veya imkansız olabilir. En yaygın NH₂-X ajanı yaklaşık %25 NH₃ içeren amonyak suyudur (Cembureau raporu, 1997). Endüstriyel ölçekte kullanılacak diğer olası redüksiyon ajanları amonyak gazı, üre solüsyonları, nitrolim veya siyanamid ve benzer maddelerdir (Int.Cem.Rev., Ocak/96). Deneyimler çoğu uygulama için amonyak suyunun ön ısıtma ve ön kireçleme fırın sistemlerinde SNCR için en iyi ajan olduğunu göstermiştir (Cembureau raporu, 1997).

Fabrikanın halihazırda aşamalı yanma sistemi varsa SNCR teknolojisi kullanımında daha fazla gelişmenin olması gerekir. Bu teknolojileri eşzamanlı olarak kullanabilmek için reaksiyon bölümündeki sıcaklıkları, fırında durma sürelerini ve gaz atmosferini birbiriyle uyumlu olacak şekilde ayarlamak gerekir (ZKG, 10/1996).

Ek B'de ifade edildiği gibi AB ve EFTA ülkelerinde 18 adet tam donanımlı SNCR tesisi faaliyettir.

Bugün faaliyette olan çoğu SNCR tesisi bazı ülkelerin mevcut mevzuatına uyum açısından yeterli olan %10-50 NO_x redüksiyonunu (0.5-0.9 moleküler orantılı NH₃/NO₂) ve 500-800 mg NO_x/m³ emisyon düzeylerini sağlayacak şekilde tasarlanmış ve/veya işletilmektedir. Daha yüksek redüksiyon sağlamak üzere tasarlanmış olan ve/veya işletilen tesisler daha iyidir. %80 redüksiyon garantisi veren iki farklı tedarikçi tarafından SNCR ile donatılan iki tesis - ayrıntılar için aşağıya bakın - 200 mg NO_x/m³'ten düşük emisyon düzeylerine karşılık gelen %80-85 redüksiyon oranlarına ulaşmıştır. %80-85 redüksiyon oranlarıyla çalışan SNCR tesislerin ilk düzeyleri 2000 mg NO_x/m³'ten daha yüksek olsa bile teorik olarak 500 mg NO_x/m³'ten düşük günlük ortalama konsantrasyonlara ulaşabilir.

Yukarıda bahsi geçen sıcaklık aralığını korumak önemlidir, sıcaklık bu seviyenin altına inerse dönüştürülmemiş amonyak (NH_3 kayması olarak da adlandırılır) serbest kalır ve daha yüksek sıcaklıklarda amonyak NO_x 'e oksitleştirilir. NO_x kayması NH_3/NO_2 moleküler orantısı arttığında da görülür, örneğin 1.0-1.2 NH_3 moleküler orantısında kayma bazı sanayi kollarında filtreden geçip, egzoz gazı bacasının üzerinde beyaz ince bir duman tabakası olarak görülen amonyak klorür ve amonyak sülfat aerosollerinin oluşması ile sonuçlanır. Araştırmalar çimento fabrikalarının oldukça düşük aerosol seviyeleri ürettiğini göstermiştir (World Cement, Mart 1992). Kullanılmamış amonyak atmosferde oksitleştirilebilir, NO_x 'e dönüştürülebilir ve NH_3 kayması çimento değirmeninde geri dönüştürülemeyen amonyak ile zenginleştirilmiş toz oluşumuna yol açabilir (Cembureau). SNCR tesislerinin tasarımında olası NH_3 kayması gözetilmelidir. Karbon monoksit (CO) ve nitrikli oksit (N_2O) emisyonları da oluşabilir (World Cement, Mart 1992). Düşük bir CO_2 emisyonu artışına yol açan suyu buharlaştırmak için ek ısıya ihtiyaç vardır. Amonyanın depolanması ve taşınması çevre için potansiyel bir tehlike olmakla birlikte ek güvenlik önlemlerinin alınmasını gerektirir (Cembureau raporu, 1997). %25 amonyaklı su solüsyonu depolanarak amonyak ile ilgili bazı sorunlar çözülebilir.

NO_x redüksiyonunun etkililiği NH_3/NO_2 moleküler orantısı arttıkça artar. Ancak NO_x redüksiyon oranı istendiği gibi arttırılamaz, daha yüksek bir dozaj NH_3 kaymasına yol açabilir. Bir fabrikada 2000 ton klinker/günde maksimum kapasiteli 1.0 civarında moleküler orantısı olan dört aşamalı siklonlu bir ön ısıtma fırın sistemi NH_3 kaymasına yol açmadan %80'lik bir NO_x redüksiyon oranı elde etmiştir. SNCR sisteminin doğru kullanılması (uygun kontrol sistemi, NH_3 suyu için optimize püskürtme sistemi) normalin üstünde amonyak emisyonlarına yol açmaz (Int.Cem.Rev., Ocak/96).

Siklonlu ön ısıtma/ön kireçleme kuru süreç fırınları olan İsveç'te iki fabrika 1996/97'de SNCR kullanmaya başlamıştır. 1.0-1.1 NH_3/NO_2 moleküler orantısı uygulandığında her iki fırında %80-85 redüksiyona ulaşılmış ve düşük bir NH_3 artışı olacağı tahmin edilmiş, N_2O bulunmamış, CO emisyonunda bir artış ölçülmemiş ve çimentoda NH_3 izine rastlanmamıştır. Fırınlardan biri 20 yıllık ve 5800 ton klinker/günde kapasiteli, ilk NO_x

düzeyleri 1100 mg/Nm³ (NO₂ olarak, kuru gaz) olmakla beraber yatırım maliyeti 1.1 Milyon Euro civarında (0.55 Milyon Euro SNCR'nin kurulması ve 0.55 Milyon Euro amonyak suyu deposu için) ve işletme maliyeti 0.55 Euro/ton klinker'dir. Toplam maliyet (yatırım+işletme maliyeti) 0.6 Euro/ton klinker'den daha azdır. Diğer fırının kapasitesi 1900 ton klinker/günde olup, ilk NO_x düzeyleri 750-1350 mg/Nm³ (NO₂ olarak) olmakla beraber yatırım maliyeti 0.55 Milyon Euro civarında ve işletme maliyeti 0.3 Euro/ton klinker'dir (Cementa AB), (Junker).

Bu tesislerde yüksek performanslı SNCR donanımına yatırım yapmanın ardındaki itici güç İsveç'in NO_x emisyonları ile ilgili politikasıdır. Bu politikaya göre azaltılmış NO_x (NO₂ olarak) kilosu başına toplam maliyeti (yatırım+işletme maliyeti) 4.5 Euro'nun (40 SEK) altında olan herhangi bir emisyon azaltma yatırımı kabul edilebilirdir.

2000 mg/m³'e kadar ilk NO_x emisyon düzeyleri ve %65 NO_x redüksiyonu için 3000 ton/günde kapasiteli bir ön ısıtma fırınında redüksiyon ajanı olarak amonyak suyunun kullanıldığı SNCR yatırım maliyeti 0.5-1.5 Milyon Euro olup, maliyet amonyak suyunun depolanması ile ilgili yerel mevzuata da bağlıdır. Aynı fırının işletme maliyeti 0.3-0.5 Euro/ton klinkerdir ve önemli ölçüde püskürtülen amonyağın maliyetine bağlıdır (Cembureau raporu, 1997).

1.4.5.6 Seçici katalitik redüksiyon (SCR)

SCR NH₃ ve sıcaklık aralığı 300-400 °C olan bir katalizör vasıtasıyla NO ve NO₂'yi N₂'ye redükte eder. Bu teknoloji başka sanayilerde yaygın olarak NO_x azaltması için kullanılır (kömürle ateşlenen güç santralleri, atık yakma tesisleri). Aynı sanayide temel olarak düşük toz içerikli egzoz gazı ve yüksek toz içerikli egzoz gazının işlenmesi ile ilgili iki sistemden bahsedilebilir. Düşük toz içerikli egzoz gazı işleme sistemlerinde toz temizlendikten sonra egzoz gazları yeniden ısıtılmalıdır, ki bu da ek maliyete neden olur. Yüksek toz içerikli gaz sistemleri teknik ve ekonomik sebeplerden dolayı tercih edilir (Cembureau raporu, 1997), (Hollanda raporu, 1997). Bugüne kadar SCR sadece ön ısıtma ve yarı-kuru (Lepol) fırın sistemlerinde denenmiştir, ancak başka fırın sistemlerine de uygulanabilir.

SCR yüksek toz içerikli gaz sistemleri büyük NO_x redüksiyonlarına ulaşabilir (%85-95) (Cembureau raporu, 1997). Avusturya, Almanya, İtalya ve İsveç'te egzoz gazının küçük bir bölümü üzerinde (%3) yapılan pilot tesisi denemeleri ümit vaat edici sonuçlar ortaya koymuştur. Katalizör ömrünü bir yıldan daha kısa kılan 5000 çalışma saatinden sonra önemli aşınmaların bildirildiği Avusturya'da yapılan en yeni deneme dışında, katalizör aktivitesinde kayıp olmaksızın NO_x emisyon düzeyleri 100-200 mg/m³ civarında kaydedilmiştir (Göller). SCR tekniğinin güncellenmesiyle ilgili teknik ve ekonomik belirsizlikleri ortadan kaldırmak için tam SCR donanımı ile üretim yapılması gerekir. En önemli belirsizlikler gaz içindeki yüksek toz konsantrasyonları (500 g/Nm³'ye kadar), katalizör tozunu temizleme teknikleri, katalizör ömrü ve toplam yatırım maliyetleridir (Cembureau).

Katalizörler hidrokarbonları da ortadan kaldırdığı için SCR normalde VOC ve PCDD/F'leri de azaltır. Bir tedarikçiye göre yeni NO_x azaltma teknolojileri geliştirilmektedir ve ek VOC ve CO emisyonlarını azaltmak için spesifik katalizörler kullanılabilir (Hollanda raporu, 1997).

Yüksek redüksiyon potansiyeli, başarılı pilot denemeleri ve SCR'ın karşılaştırmalı olarak tesisler için en son teknoloji olduğu göz önünde tutulduğunda SCR çimento sanayi için ilginç bir teknik olabilir. Avrupa'da 100-200 mg/m³ performans düzeyleri ile çimento sanayine tam donanımlı SCR arz eden en az üç tedarikçi vardır. Ancak SCR sermaye harcamasının SNCR'den daha yüksek olduğu düşünülür (Hollanda raporu, 1997).

Avusturya, Almanya, Hollanda ve İsveç'te fizibilite araştırmaları yapılmıştır. Çimento sanayinde SCR tekniğinin tahmini bedeli üretim maliyetleri ve katalizörün ömrü gibi değişkenlere bağlı olarak değişir. Tam donanımlı bir SCR demonstrasyon tesisi hükümetin mali desteği ile Almanya'da inşa edilmektedir. Bu ilk tam teçhizatlı tesis (Solnhofen Zementwerke) 1999'nın sonuna doğru işletmeye alınacaktır. Avusturya'da yine hükümetin mali desteğiyle tam donanımlı bir SCR tesisi öngörülmüştür (Göller).

Avusturya ABA'nın raporuna göre %10 O₂ referans alınarak 100-200 mg/Nm³'e ulaşmanın toplam maliyeti tahmini olarak 850 ton klinker/günde kapasiteli fırın için 2.3 Euro/ton klinkerden daha azdır (Avusturya raporu, 1997).

Hollanda'da yapılan bir çalışma Hollanda'da bir çimento fabrikasında kurulan SCR'in azaltılmış NO_x tonu başına 2500 Euro civarında bir maliyetle sonuçlanacağını göstermektedir. Hollanda'nın azaltılmış NO_x tonu başına 5000 Euro'ya kadar oluşan maliyetleri makul gören bir NO_x politikası vardır. Buna göre Hollanda çimento sanayisi için SCR'ı maliyeti etkili bir NO_x azaltma tekniği olarak değerlendirir (de Jonge).

Slite, İsveç'te Cementa AB 5800 ton klinker/günde kapasiteli kuru süreç süspansiyonlu ön ısıtma/ön kireçleme fırınına sahiptir. Cementa AB, SNCR'a göre akış aşağı olarak, yüksek toz içerikli gaz işleyen pilot SCR'ı bir yıl süreyle çalıştırmış ve SNCR' a göre akış aşağı kurulmuş olan tam donanımlı bir SCR'ın maliyetini araştırmıştır (SCR içine 200 mg/m³'ten düşük ilk NO_x emisyon düzeyleri). Tahmini yatırım maliyeti 11.2 Milyon Euro civarında olup, işletme maliyeti 1.3 Euro/klinker tonu ve toplam maliyet 3.2 Euro/klinker tonu olarak bulunmuştur. Azaltılmış her ek NO_x kilosu başına maliyet SCR için 5.5-7.3 Euro olarak hesaplanmıştır. Bu maliyet şirkete göre çok yüksek olup makul değildir. Ancak İsveç'te EPA, kombine SNCR ve SCR tesisleri için ortalama maliyetin azaltılmış NO_x kilo başına 4.5 Euro'dan daha düşük olacağını savunur. Bu da İsveç'in NO_x emisyonu politikasına göre kabul edilebilir bir maliyettir (Junker).

DG XI için derlenen bir rapora göre Ökopol 200 mg/Nm³'e ulaşmanın maliyetini 0.75 Euro/ton klinker (5000 ton klinker/günde kapasiteli fırın, ilk NO_x emisyon düzeyi 1300 mg/Nm³) ve 1.87 Euro/ton klinker (1000 ton klinker/günde kapasiteli fırın, ilk NO_x emisyon düzeyi 2000 mg/Nm³) arasında tahmin etmektedir. Hesaplarda tedarikçiler ve pilot tesisinin işletmecileri tarafından temin edilen 2.5 Milyon Euro civarında yatırım maliyeti ve SNCR'dan %25 daha az işletme maliyeti ile ilgili veriler esas alınmıştır. Hesaplarda katalizörün 5 yılda bir değiştirilmesi göz önünde tutulmuştur (Ökopol raporu, 1998).

Cembureau 3000 ton klinker/günde kapasiteli ön ısıtılmalı fırının yatırım maliyetini 3.5-4.5 Milyon Euro civarında tahmin ederken, yatırım maliyetinin ise fabrika modifikasyonları dahil edilmeksizin sadece tedarikçiden alınan fiyatları kapsadığını ifade etmiştir (Cembureau raporu, 1997).

Bir tedarikçiye göre yüksek toz içerikli gazlar için SCR sürecinin toplam maliyeti (yatırım + işletme) 1.5-2.5 Euro/ton klinker civarındadır. Düşük toz içerikli gazlar için SCR sürecinin toplam maliyeti ise 5 Euro/ton klinker civarında tahmin edilmektedir (Hollanda raporu, 1997).

1.4.6 SO₂ emisyon kontrol teknikleri

SO₂ kontrolünde ilk adım düzgün fırın faaliyeti, oksijen konsantrasyonu seçimi ve ham malzeme ve yakıt seçimi gibi birincil süreç optimizasyon önlemleridir. Uzun fırınların oksijen muhtevasını arttırmak SO₂ düzeyini azaltır ve NO_x düzeyini artırır. Fırın arka çıkışındaki oksijen içeriği ayarlanarak NO_x/ SO₂/CO denge optimizasyonu ile çevre korunabilir. Bu önlemlerin yeterli olmaması durumunda boru çıkışında ek önlemler alınabilir. Tablo 1.11’de çimento imalatından kaynaklanan SO₂ emisyonları üzerinde olumlu, yani azaltıcı etkisi olan tekniklerin bir özeti verilmiştir. Tablo bir özet olup alttaki paragraf eşliğinde okunmalıdır.

Teknik	Fırın sistemine uygulanabilirlik	Azaltılma etkinliği	Bildirilen emisyonlar		Maliyetler ³	
			mg/m ³	kg/ton ²	yatırım m.	işletme m.
Abzorban eki	Tüm	%60-80	400	0.8	0.2-0.3	0.1-0.4
Kuru yıkayıcılar	Kuru	%90’a kadar	<400	<0.8	11	1.4-1.6
Sulu yıkayıcılar	Tüm	>%90	<200	<0.4	6-10	0.5-1
Aktive karbon	Kuru	%95’e kadar	<50	<0.1	15 ⁴	Bilgi yok

1) normalde günlük ortalamalar, kuru gaz, 273 K, 101.3 kPa ve %10 O₂ referans alınmıştır

- 2) kg/ton klinker: 2000 m³/ton klinker kapasitesi esas alınmıştır
- 3) yatırım maliyeti 10⁶ Euro, işletme maliyeti Euro/ton klinker birimine göre
- 2) Bu maliyet ilk emisyon düzeyleri 50-600 mg SO₂/m³ olan ve 2000 ton/günde klinker kapasiteli bir fırını referans alarak SNCR sürecini de içerir

Tablo 1.11: SO₂ kontrol tekniklerinin genel hatları

1.4.6.1 Abzorban eki

Söndürülmüş kireç (Ca(OH)₂), sönmemiş kireç (CaO) veya yüksek CaO içerikli aktive uçucu kül gibi abzorbanların fırının egzoz gazına eklenmesi SO₂'nin bir kısmını emebilir. Abzorban püskürtmesi kuru veya yaş süreçlere de uygulanabilir (Hollanda raporu, 1997). Ön ısıtma fırın sisteminde söndürülmüş kireci doğrudan egzoz gazına püskürtmenin söndürülmüş kirecin fırın beslemesine eklenmesinden daha az etkilidir. SO₂ kireçle CaSO₃ ve CaSO₄'ya dönüşecek şekilde reaksiyona girer, bunun üzerine ham malzemelerle birlikte fırına girer ve klinkerin bir yapıtaşını oluşturur (Hollanda raporu, 1997), (Cembureau raporu, 1997). Bu teknik orta düzeyde SO₂ konsantrasyonu olan gaz akımlarını temizlemek için uygun olup, 400 °C'nin üstünde bir sıcaklıkta uygulanabilir. En yüksek redüksiyon oranları 600 °C'nin üstünde bir sıcaklıkta elde edilebilir. Yüksek özgül bir yüzeysel alanı ve gözenekliliği olan Ca(OH)₂ bazlı bir abzorbanın kullanılması tavsiye edilir (Hollanda raporu, 1997). Söndürülmüş kirecin yüksek bir reaksiyon kabiliyeti yoktur, bu nedenle 3 ila 6 arasında Ca(OH)₂ moleküler orantıları uygulanmalıdır (Cembureau raporu, 1997). Yüksek SO₂ konsantrasyonlu gaz akımları yüksek işletme maliyeti ile birlikte stoikiometrik abzorban miktarının 6-7 mislisini gerektirir (Hollanda raporu, 1997).

Süspansiyonlu ön ısıtmalı fırın sistemlerinde abzorban püskürtmesi ile %60-80'lik SO₂ redüksiyonlarına ulaşılır. 400 mg/m³'ten yüksek olmayan ilk düzeylerle birlikte teorik olarak yaklaşık 100 mg/m³'e ulaşmak mümkündür. Hiçbir fabrika ilgili redüksiyona ulaşmak için bu tekniği henüz uygulamamıştır. Avrupa'da birçok fabrikanın gerçek emisyon düzeylerine karşılık gelen emisyon düzey sınırları olup, azaltmaya gereksinim duyulmamıştır. 1200 mg/m³'ye kadar ilk emisyon düzeyleri için ek abzorban ile 400

mg/m³'e ulaşmak mümkündür. 1200 mg/m³'ün üstünde olan ilk emisyon düzeyleri için fırın beslemesine söndürülmüş kirecin eklenmesi maliyet etkili bir yöntem değildir (Hollanda raporu, 1997). Bu teknik uygulandığında fırına daha yüksek sülfür düzeyleri geri gönderildiği için yeniden yüksek sülfür sirkülasyonu ve fırın çalışma istikrarsızlığı riski yüksektir (Cembureau).

Prensip olarak abzorban eki tüm fırın sistemlerine uygulanabilir (Hollanda raporu, 1997), ancak süspansiyonlu ön ısıtmada daha sık kullanılır. SO₂ tepe noktası emisyonlarını azaltmak için elektrostatik çöktürücü devreye girmeden önce egzoz gazına kuru NaHCO₃ püskürtüldüğü en az bir adet uzun yaş süreç çimento fırını vardır (Marchal). Fırın beslemesine kireç eklenmesi granül/nodüllerin kalitesini düşürür ve Lepol fırınlarında akış sorunlarına yol açar.

Abzorban eki mevcut sınırların istisnai koşullarda aşılmaması için birkaç fabrikada halihazırda kullanılır. Genelde sürekli olarak uygulanmaz, sadece koşullar talep ettiğinde uygulamasına geçilir (Hollanda raporu, 1997). 3000 mg/Nm³'a kadar olan ilk SO₂ emisyon konsantrasyonu ve %65 redüksiyon için söndürülmüş kirecin maliyeti 85 Euro/ton olan 3000 ton klinker/günde kapasiteli ön ısıtma fırınının yatırım maliyeti 0.2-0.3 Milyon Euro olup, işletme maliyeti 0.1-0.4 Euro/ton klinker'dir (Cembureau raporu, 1997).

1.4.6.2 Kuru yıkayıcı

Çok yüksek (1500 mg/Nm³'ün üstünde) SO₂ emisyonlarını azaltmak için ayrı bir yıkayıcının olması gerekir. Bir kuru yıkayıcı söndürülmüş kireç ve ham malzeme karışımından oluşan akışkan bir yatak oluşturmak için venturi reaktör kolonu/sütunu kullanır. Gaz ve abzorban arasındaki yoğun temas, fırında uzun durma süresi ve (yoğuşma noktasına yakın) düşük sıcaklık SO₂'nin etkin emilimini sağlar. Venturiden çıkan gaz elektrostatik çöktürücüde toplanan abzorbanla yüklüdür. Toplanmış abzorbanın bir kısmı yıkayıcıya geri gönderilir ve kalan kısmı fırın ağzından girip klinkere dönüştürülür (Cembureau raporu, 1997).

İlk SO₂ konsantrasyonu 3000 mg/m³ olduğunda 300 mg SO₂/m³ temiz gaz içeriğine karşılık gelen %90'lık bir SO₂ redüksiyonu elde edilebilir. Kuru yıkayıcı HCl ve HF emisyonlarını da düşürür. Kuru yıkayıcılar tüm kuru fırın türlerine uygulanabilir. 3000 mg/m³ değerinde ilk SO₂ konsantrasyonu ve 85 Euro/ton değerinde söndürülmüş kireç maliyeti için 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir ön ısıtma fırınının yatırım maliyeti 11 Milyon Euro civarında olup, işletme maliyeti 1.6 Euro/ton klinker'dir. Klinkerin ek sülfür muhtevası çimento değirmeni için gerekli olan ek jips/alçı miktarını da azaltır. Alçı idamesinin katkısı da maliyet değerlendirmesine eklendiğinde işletme maliyeti 1.4 Euro/ton klinker civarına düşer (Cembureau raporu, 1997).

Avrupa'da İsviçre'de HCB-Untervaz adlı bir çimento fabrikasında sadece tek bir sülfürlü kuru yıkayıcı faaliyet halindedir (muhtemelen dünya çapında tektir). Bu fırın sisteminin 4 aşamalı süspansiyonlu ön ısıtma fırını olup planet soğutucusu ve 2000 ton klinker/günde maksimum kapasitesi vardır. Emisyon düzeyleri azaltma olmadan doğrudan ateşleme için 2500 mg SO₂/Nm³ (kuru gaz, % 10 O₂) civarında olup, birlikte/kombine çalıştırma için 2000 mg SO₂/Nm³'e kadardır. 1998'de azaltma yapıldıktan sonra ortalama emisyon düzeyi 385 mg SO₂/Nm³ olarak kaydedilmiştir (Cembureau).

1.4.6.3 Sulu yıkayıcı

Sulu yıkayıcı kömürle ateşlenen güç santrallerinde baca gazı desülfürizasyonunda en yaygın olarak kullanılan tekniktir. SO_x püskürtme kulesinde püskürtülen bir sıvı/çimento harcı tarafından emilir veya sıvı/çimento harcı içerisine hava kabarcıkları oluşturularak alınır. Abzorban kalsiyum karbonat, hidroksit veya oksit olabilir. Avrupa çimento sanayinde halihazırda kullanılan beş sulu yıkayıcı vardır, hepsi püskürtme kulesidir. çimento harcı egzoz gazına doğru karşı akımdan püskürtülür ve oluşan sülfidin hava ile oksitlenerek sülfata dönüştüğü ve kalsiyum sülfat dihidrat oluşturduğu yıkayıcının alt bölümünde bulunan bir geri dönüştürme tankında toplanır. Dihidrat ayrılır, çimento öğütülmesinde alçı olarak kullanılır, su ise yıkayıcıya geri gönderilir (Cembureau), (Cembureau raporu, 1997), (Cementa AB, 1994), (Coulburn).

Ulaşılan SO₂ redüksiyonu %90'dan daha fazla olabilir. Cementa AB 5800 ton klinker/günde kapasiteli bir ön ısıtma fırın sistemi işletir ve ilk baca gazı SO₂

konsantrasyonları 1200-1800 mg/m³ olmuştur. Castle Çimento ise 2500 ton klinker/günde kapasiteli bir ön ısıtma fırın sistemi işletir ve 2000 mg/m³'ten daha yüksek tepe/zirve değerleri olmak üzere ilk baca gazı SO₂ konsantrasyonları günde ortalama olarak 800-1400 mg/m³ olmuştur. Her ikisi de yıkayıcıyı devreye aldığı anda 200 mg/m³'ten daha düşük emisyonlara ulaşır (Cembureau), (Cementa AB), (Junker).

Sulu yıkayıcı HCl, artık toz, metal ve NH₃ emisyonlarını da önemli ölçüde azaltır (Cementa AB, 1994). Sulu yıkayıcı tüm fırın türlerine uygulanabilir. Castle Çimento'nun yıkayıcısının yatırım maliyeti (fabrika modifikasyonu dahil) 7 Milyon Euro civarında olup, işletme maliyeti 0.9 Euro/ton klinker'dir (Cembureau). Cementa AB'de yatırım maliyeti 10 Milyon Euro civarında olup, işletme maliyeti 0.5 Euro/ton klinker'dir (Cementa AB). 3000 mg/Nm³ düzeyinde ilk SO₂ konsantrasyonu için 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için yatırım maliyeti 6-10 Milyon Euro civarında olup, işletme maliyeti 0.5-1 Euro/ton klinkerdir (Cembureau).

1.4.6.4 Aktive edilmiş karbon

SO₂, organik bileşikler, metaller, NH₃, NH₄ bileşikleri, HCl, HF ve artık toz gibi kirleticiler (elektrik çöktürücüden veya bez filtresinden sonra) aktive edilmiş karbon üzerine emme ile egzoz gazından temizlenebilir. NH₃ bulunursa veya eklenirse filtre NH_x'i de ortadan kaldırır. Aktive edilmiş karbon filtresi modüler bölme duvarları olan paketli yatak olarak yapılandırılmıştır. Modüler tasarım sayesinde filtrenin büyüklüğü farklı gaz ürünleri ve fırın kapasitelerine göre ayarlanabilir. Kullanılmış aktive kok dönemsel olarak ayrı bir siloya özütleme/çıkarılır ve yeni abzorban ile değiştirilir. Doymuş kok fırında yakıt olarak kullanılarak tuzaklanan maddeler sisteme iade edilir ve büyük ölçüde çimento klinkerinde sabitlenir (Cembureau raporu, 1997), (Cementa AB, 1994), (Hollanda raporu, 1997).

Avrupa'da bir çimento tesisinde kurulan tek aktive karbon filtresi İsviçre, Siggenthal'dedir. Siggenthal firması 2000 ton klinker/günde kapasiteli 4 aşamalı bir siklonlu ön ısıtma fırın sistemidir. Ölçümler SO₂, metal ve PCDD/F'lerle ilgili olarak yüksek arındırma etkililiği olduğunu göstermiştir. 100 günlük bir denemede filtre girişindeki SO₂ konsantrasyonları 50-600 mg/m³ arasında değişirken, çıkış

konsantrasyonları her zaman 50 mg/m^3 'ün önemli ölçüde altında kalmıştır. Toz konsantrasyonları 30 mg/m^3 'ten 10 mg/m^3 'ün önemli ölçüde altına düşmüştür (Hollanda raporu, 1997).

Aktive karbon filtresi her türlü kuru fırın sistemine uygulanabilir. Siggenthal'deki sistemin aynı zamanda SCNR süreci olup, Zürih şehri 15 Milyon Euro civarındaki toplam yatırım maliyetinin yaklaşık % 30'unu finanse etmiştir. Bu emisyon azaltma sistemine yapılan yatırımın amacı çimento tesisinde çürütülmüş atıksu çamurunu yakıt olarak kullanılmasını sağlamaktır (Hollanda raporu, 1997), (Cementa AB, 1994).

1.4.7 Toz emisyonu kontrol teknikleri

Çimento fabrikalarından kaynaklanan toz emisyonları ile ilgili üç ana nokta kaynağı vardır. Bunlar fırın sistemleri, klinker soğutucuları ve çimento değirmenleridir. Bu üç kaynak için geçmişte çeşitli tozdan arındırma cihazları kullanılmış, ancak bugün sadece elektrostatik çöktürücüler veya bez filtreleri kullanılır. Maddelerin yüklenip boşlatılması ve depolanması, ham madde ve yakıtların kırılması ve öğütülmesi sırasında oluşan kaçak toz salınımı da önemlidir. Tablo 1.12 mevcut verilerin özetini verir. Tablo bir özet olup altında bulunan paragraf eşliğinde okunmalıdır.

Elektrostatik çöktürücü ve bez filtrelerin hem avantajı hem dezavantajı vardır. Her iki türün tozu temizleme etkililiği fırın normal çalışırken çok yüksektir. Yüksek CO konsantrasyonu, fırın çalıştırma, fırın kapatma veya kombine çalıştırmadan (ham malzeme değirmeni çalışır durumdayken) doğrudan çalıştırmaya (ham malzeme değirmeni kapalı durumdayken) geçmek gibi özel koşullarda elektrostatik çöktürücülerin etkililiği önemli ölçüde azalabilirken bez filtreler etkililiklerini korur. Bu nedenle bez filtreler iyi bakım yapılırsa ve filtre torbaları periyodik olarak değiştirilirse daha üstün genel etkililiğe sahiptir. Bez filtrelerin dezavantajı kullanılmış filtre torbaları atık olduğu için ulusal düzenlemelere göre bertaraf edilmeleri gerektiğidir (Cembureau raporu, 1997).

Teknik	Uygulanabilirlik	Bildirilen emisyonlar		Maliyetler ³	
		mg/m^3 ¹	kg/ton ²	Yatırım m.	işletme m.

Elektrostatik çöktürücüler	Tüm fırın sistemleri,	5-50	0.01-0.1	2.1-4.6	0.1-0.2
	klinker soğutucuları,	5-50	0.01-0.1	0.8-1.2	0.09-0.18
	çimento değirmenleri	5-50	0.01-0.1	0.8-1.2	0.09-0.18
Bez filtreler	Tüm fırın sistemleri,	5-50	0.01-0.1	2.1-4.3	0.15-0.35
	klinker soğutucuları,	5-50	0.01-0.1	1.0-1.4	0.1-0.15
	çimento değirmenleri	5-50	0.01-0.1	0.3-0.5	0.03-0.04
Kaçak tozun azaltılması	Tüm fabrikalar	-	-	-	-

- 1) normalde günlük ortalamaları, kuru gaz, 273 K, 101.3 kPa ve %10 O₂ referans alan fırın sistemleri için
- 2) kg/ton klinker: 2000 m³/ton klinker kapasitesi esas alınmıştır
- 3) emisyonu 10-50 mg/m³'e kadar azaltmak için 3000 ton/günde klinker kapasiteli ve ilk emisyon düzeyleri 500 g toz/m³'ün altında olan bir fırın referans alınarak 10⁶ Euro olarak yatırım maliyeti ve Euro/ton klinker olarak işletme maliyeti;

Tablo 1.12: Toz kontrol tekniklerinin genel hatları

1.4.7.1 Elektrostatik çöktürücüler

Elektrostatik çöktürücüler hava akımındaki partikül maddelerinin hareket ettiği yol üzerinde elektrostatik bir alan oluşturur. Partiküller negatif yükle dolar ve pozitif yüklü toplama plakalarına doğru göç eder. Toplama plakaları periyodik olarak sallanır veya titreşir ve maddeleri yerinden oynatıp alttaki toplama hunilerine düşmesini sağlar. Elektrostatik çöktürücülerin sallama döngülerinin partiküllerin tekrar sürüklenmesini minimize edecek şekilde optimize edilmesi, böylece dumanın görünürlüğüne etki etme potansiyelinin minimize edilmesi önemlidir. Elektrostatik çöktürücülerin yüksek sıcaklık koşullarında (400 °C'ye kadar) ve nemde çalışabilme özelliği vardır.

Etkililiğe müdahale eden faktörler baca gazının akış oranı, elektrik alanının kuvveti, partiküllerin yük oranı, SO₂ konsantrasyonu, nem içeriği ve elektrotların biçimi ve bulunduğu yerdir. Performans özellikle toplama plakaları üzerinde yalıtım tabakası

oluşturan ve elektrik alanını küçülten malzemenin birikmesi sonucu bozulabilir (Hollanda raporu, 1997). Bu durumun sebebi alkali metal klorürleri ve sülfatları oluşturan yüksek klor ve sülfür içerikli maddelerin fırın sürecine girmesidir. Alkali metal klorürleri çok ince bir toz oluşturur (0.1-1 µm) ve yüksek özgül toz dirençliliğe sahiptir (10^{12} - 10^{13} Ω cm), elektrotlar üzerinde yalıtım tabakaları oluşturur ve tozun temizlenmesinde sorunlara yol açar. Bu özellikle demir ve çelik sanayinde gözlenmiş ve araştırılmıştır. Yüksek toz dayanıklılığı ile ilgili sorunlar buharlaştırma soğutucularına su püskürtmekle çözülebilir (Karlsruhe II, 1996). Sorunun çözmenin başka bir yolu ise bez filtreleridir.

Sinter tesislerinde (demir ve çelik sanayi) alkali metal klorürlerinden oluşan bu ince toz iyi tasarlanmış ve çalıştırılan elektrik çöktürücülerin 100-150 mg/m³'ün altında toz emisyonu konsantrasyonları sağlayamamasına sebep olur. Alkali metal klorürleri ve elektrik çöktürücülerin işlevini kaybetmesi ile ilgili benzer bir sorun Avusturya'da bir çimento fabrikasında önceden ısıtılmış plastik atıklar yakıtın bir parçası olarak yakılırken (%1.3 Cl) yaşanmıştır.

Yeterli büyüklükte elektrostatik filtreler iyi bir havalandırma ve optimize elektrostatik çöktürücü temizleme rejimi ile birlikte emisyon düzeylerini ortalama ayda (kuru gaz, 273 K, %10 O₂) 5-15 mg/m³'e düşürebilir (Avusturya raporu, 1997). Mevcut elektrostatik çöktürücüler genelde değiştirme yapılmaksızın da güncellenebilir, böylece maliyetler de sınırlı tutulabilir. Daha modern elektrotlar veya daha eski tesislere otomatik voltaj kontrolü uygulanarak da buna ulaşılır. Ayrıca elektrostatik çöktürücüden gaz geçişini iyileştirmek ve/veya ek aşamalar uygulamak da mümkündür. Bir çimento fabrikasında 50 mg/m³ düzeyine ulaşmak için 1979'da alınan elektrostatik çöktürücüler yenilenmiş ve bugün 30 mg/m³ düzeyinin altına inilmiştir (Cementa AB). Tozun yanı sıra elektrostatik çöktürücüler dioksin ve metal gibi toz partiküllerini emen maddeleri de temizler.

Elektrostatik çöktürücülerin genel performansı için CO salınımlarının engellenmesi önemlidir. Bakın bölüm 1.4.4.1 Süreç kontrol optimizasyonu.

Mevcut literatürde çimento sanayinde kullanılan çeşitli süreçlere elektrostatik çöktürücü uygulanabilirliğinde kısıtlamalar olmadığı yazılıdır (Hollanda raporu, 1997). Ancak elektrostatik çöktürücüler çalıştırma ve kapatma sırasında göreceli olarak yüksek olan emisyonlardan dolayı artık çimento değirmenini tozdan arındırmak için uygulanmaz.

Yeni elektrostatik çöktürücünün kurulmasının yatırım maliyeti, ilk emisyon düzeyi 500 g/m³, temiz gaz toz içeriği 10-50 mg/m³ ve 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için 1.5-3.8 Milyon Euro olup, havalandırma kulesi ve gerekirse filtre fanı içi 0.6-0.8 Milyon Euro tutarında ek bir maliyet oluşur. Aynı fırının elektrostatik çöktürücüsünün işletme maliyeti 0.1-0.2 Euro/ton klinkerdir. İlk emisyon düzeyi 20 g/m³, temiz gaz toz içeriği 10-50 mg/m³ ve 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırının klinker soğutucusu ve ilk emisyon düzeyi 300 g/m³, temiz gaz toz içeriği 10-50 mg/m³ ve 160 ton çimento/saatte kapasiteli bilyalı bir çimento değirmeni için elektrostatik çöktürücü yatırım maliyeti 0.8-1.2 Milyon Euro olup, işletme maliyeti 0.09-0.18 Euro/ton klinkerdir (Cembureau raporu, 1997).

1.4.7.2 Bez filtreler

Bez filtrelemesinin temel prensibi gazı geçiren, ancak tozu tutan bir kumaş zarının kullanılmasıdır. Toz öncelikle hem yüzey dokularına hem kumaşın derinliklerine çöker, ancak yüzey tabakası biriktiğinde tozun kendisi dominant filtre ortamı olur. Süreçte kullanılacak olan gaz torbanın içinden dışına doğru veya dışından içine doğru akabilir. Toz tabakası kalınlaştıkça gaz akışına karşı direnç de artar. Filtre ortamını periyodik olarak temizlemek filtre çapındaki basınç düşüşünü kontrol etmek bakımından gereklidir. En yaygın temizleme yöntemleri ters hava akımı, mekanik sallama, titreşim ve basınçlı hava darbesidir. Torba işlevini yitirmesi durumunda, bez filtresinde bireysel olarak izole edilebilen birkaç tane bölme olmalıdır; bir bölme devre dışı kaldığında geriye kalan bölmeler mevcut performansı korumalıdır. Her bölmede ilgili bölmenin bakıma gereksinimi olup olmadığını saptamak üzere 'torba patlama detektörlerinin' bulunması gerekir.

Modern bez filtre kullanımı toz emisyonlarını 5 mg/m^3 'ün altına düşürebilir (kuru gazı, 273 K, % 10 O_2), (Avusturya raporu, 1997). Tozun yanı sıra bez filtreler dioksin ve metal gibi toz partiküllerini emen maddeleri de ortadan kaldırır.

Mevcut literatürde çimento sanayinde kullanılan çeşitli süreçlere bez filtrelerinin uygulanabilirliği açısından kısıtlamalar olmadığı yazar (Hollanda raporu, 1997). Yüksek sıcaklık uygulamaları "normalde" tedarik edilenden daha egzotik kumaş türlerine olan talebi arttıracaktır.

Yeni bir bez filtre uygulaması için gerekli olan maliyet, ilk emisyon düzeyi 500 g/m^3 , temiz gaz toz içeriği $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$ ve 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için 1.5-3.5 Milyon Euro olup, gerekirse havalandırma kulesi ve filtre fanı içi 0.6-0.8 Milyon Euro'luk ek bir maliyet oluşur. Havalandırma kuleleri örneğin poliakrilnitril torbaları gibi sadece düşük sıcaklıktaki uygulamalar için gereklidir. Aynı fırının bez filtresini işletme maliyeti 0.15-0.35 Euro/ton klinkerdir. 20 g/m^3 ilk emisyon düzeyi, $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$ temiz gaz toz içeriği ve 3000 ton klinker/günde kapasiteli bir fırın için havadan havaya ısı eşanjörlü jet pulse tipi bez filtresi ve ızgaralı klinker soğutucusu için filtre fanının maliyeti 1.0-1.4 Milyon Euro olup, işletme maliyeti 0.10-0.15 Euro/ton klinkerdir. 300 g/m^3 ilk emisyon düzeyi, $10\text{-}50 \text{ mg/m}^3$ temiz gaz toz içeriği ve 160 ton çimento/saatte kapasiteli bir bilyalı çimento değirmeni için darbe jeti bez filtresinin yatırımı maliyeti filtre fanı dahil 0.3-0.5 Milyon Euro olup, işletme maliyeti 0.03-0.04 Euro/ton klinkerdir (Cembureau raporu, 1997).

1.4.7.3 Kaçak tozun azaltılması

Kaçak toz ham madde, yakıt ve klinkerin yüklenmesi, boşaltılması ve depolanmasından veya imalat tesisindeki araç trafiğinden kaynaklanabilir. Olası kaçak toz kaynaklarını minimize etmek için basit ve doğrusal bir tesis sahası yapısı gerekir. Tesislerin düzgün ve eksiksiz bakımı sonucu hava sızıntı ve dökülme noktaları azaltılarak kaçak toz dolaylı olarak azalır. Otomatik cihazların ve kontrol sistemlerinin kullanılması kaçak tozun azaltılmasını, sorunsuz ve sürekli çalışma sağlar (Cembureau raporu, 1997).

Aşağıda kaçak tozu azaltacak bazı teknikler verilmiştir:

- Açık havada bulunan yığını rüzgardan korumak: tozlu malzemelerin açık havada yığın halinde depolanmasından kaçınılmalı, ancak söz konusu olduğunda uygun tasarımı olan rüzgar bariyerleri kullanarak kaçak tozu azaltmak mümkündür.
- Su püskürtme ve kimyasal toz baskılayıcıları: Toz kaynağı tespit edildiğinde buraya bir su spreyi püskürtme sistemi uygulanabilir. Toz partiküllerini nemlendirmek yığışmayı sağlar ve tozları çökeltir. Su spreyinin genel etki gücünü iyileştirmek için geniş bir kimyasal ajan yelpazesi mevcuttur.
- Yol kaplama, yol ıslatma ve temizleme: Kamyonların geçtiği alanlar mümkün kaplanmalı ve yüzeyleri mümkün olduğunca temiz tutulmalıdır. Yollar ıslatılarak özellikle kuru havada toz emisyonları azaltılabilir. Kaçak toz emisyonunu minimumda tutmak için devamlı olarak iyi temizlik uygulamaları dahilinde temizlik yapılmalıdır.
- Hareketli ve sabit otomatik süpürme: Bakım faaliyetleri sırasında veya taşıyıcı sistemlerle ilgili sorunlar çıktığında malzemeler dökülebilir. Döküntüyü temizlerken kaçak toz oluşumunu engellemek için otomatik süpürme sistemleri kullanılmalıdır. Yeni binalar kolaylıkla sabit/hareketsiz otomatik süpürme sistemleriyle donatılabilirken mevcut binalarda hareketli ve esnek uygulamalar daha iyidir.
- Havalandırma ve bez filtrelerde toplama: mümkünse tüm malzemeler negatif basınçlı kapalı sistemlerde yüklenip boşaltılmalıdır/taşınmalıdır. Bu amaca hizmet eden emme havası atmosfere salınmadan önce bez filtresi ile tozdan arındırılır.
- Otomatik yükleme/boşaltma sistemi olan kapalı depolar: Klinker siloları ve kapalı tam otomatik ham malzeme depoları yüksek hacimli stokların yol açtığı kaçak toz sorununa en etkili çözümdür. Bu depolar yükleme ve boşaltma sırasında kaçak toz oluşumunu engellemek için bir veya daha fazla bez filtre ile donatılmıştır (Cembureau raporu, 1997)

1.4.8 Diğer emisyonların kontrolü

1.4.8.1 Karbon oksitler (CO₂, CO)

Yakıt enerjisini düşüren tüm önlemler CO₂ emisyonlarını da düşürür. Mümkünse düşük organik madde içerikli ham maddelerin ve ısıl değer karşısında karbon içeriği oranı düşük olan yakıtların seçilmesi CO₂ emisyonlarını azaltır.

Mümkünse düşük organik madde içerikli ham maddelerin seçilmesi CO emisyonlarını da düşürür.

1.4.8.2 Uçucu organik bileşikler ve PCDD/PCDF

Normal şartlar altında VOC ve PCDD/PCDF emisyonları düşüktür. Yüksek uçucu organik bileşik içeriğine sahip maddeler mümkünse fırın sistemine ham malzeme besleme yolundan beslenmemeli ve yüksek halojen içerikli yakıtlar sekonder ateşlemede kullanılmamalıdır. PCDD/F'lerin yeniden oluşma olasılığını minimize etmek için fırın gazlarının 450'den 200°C'ye kadar olan sıcaklık penceresinde mümkün olduğunca hızlı bir soğutmaya tabi tutulması önem arz eder.

VOC ve PCDD/PCDF'lerin konsantrasyonları arttığında aktive karbon üzerine emme yapılabilir.

1.4.8.3 Metaller

Yüksek uçucu metal içerikli malzemelerin fırın sistemine beslenmesinden kaçınılmalıdır.

Talyum gibi metallerin çimento fırın sisteminin iç ve dış döngülerinde birikmesi fırının çalışma süresi arttıkça emisyonların artmasına yol açar. Bu durum ilgili döngüler kısmen veya tamamen durdurularak engellenebilir. Ancak iç ve dış döngüler arasındaki yakın bağlantılılık sadece dış döngüleri ara vermenin yeterli olacağı anlamına gelir. Bu durumda toz toplayıcısında birikmiş toz farina geri gönderilmeden atılabilir. Atılan bu çimento fırın tozu kimyasal bileşimi uygunsa doğrudan çimento öğütme aşamasına verilebilir (Karlsruhe II, 1996). Salınan metaller (civanın bir bölümü hariç) büyük ölçüde toz ile bağlandığı için metalleri azaltma stratejileri tozu azaltma stratejileri ile iç içedir.

Cıva emisyonlarını azaltmanın bir yolu egzoz sıcaklığını azaltmaktır. Uçucu olmayan bileşenler süreç içerisinde kalır ve çimento klinkeri yapısının bir parçası olarak fırından çıkar. Yüksek uçucu metal konsantrasyonları (özellikle cıva) oluştuğunda aktive edilmiş karbon abzorpsiyonu bir seçenektir.

1.4.9 Atık

Toplanmış toz uygulanabildiği ölçüde üretim süreçlerine geri dönüştürülmelidir. Bu geri dönüştürme doğrudan fırın içine veya fırın beslemesine (alkali metal içeriği sınırlayıcı faktördür) veya işlenmiş çimento ürünlerine harmanlanarak yapılabilir. Geri dönüştürülemeyen malzeme için alternatif kullanımlar bulunabilir.

1.4.10 Gürültü

Gürültünün azaltılması için mevcut en iyi teknikler bu dokümanda yer almaz.

1.4.11 Koku

Hidrokarbon emisyonlarından kaynaklanan hoş olmayan kokular pişirme sonrası yakma/son yakma ile, aktive karbon filtresi kullanılarak veya kokuya neden olan ham maddeyi fırının sıcak bölgesine besleyerek engellenebilir.

Koku sülfür bileşiklerinden kaynaklanırsa yakıtı ve/veya ham maddeyi değiştirmek bir çözüm olabilir, bakın bölüm 1.4.6.

1.5 Çimento sanayi için mevcut en iyi teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılması için okuyucunun dikkatini bu dokümanın önsözüne ve özellikle “Bu doküman nasıl anlaşılmalı ve okunmalıdır” adlı önsözün beşinci bölümüne çekmek isteriz. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilişkili emisyonlar ve/veya tüketim düzeyleri veya düzey aralıkları aşağıdaki adımlardan oluşan tekrarlayıcı bir süreç ile değerlendirilmiştir:

- sektör ile ilgili ana çevresel konuların belirlenmesi; çimento imalatı için bu konular enerji kullanımı ve hava emisyonlarıdır. Çimento fabrikalarının emisyonları arasında nitrojen oksitler (NO_x), sülfür oksit ve toz bulunur;
- bu ana konuları çözecek en uygun tekniklerin araştırılması

- Avrupa Birliği'nde ve dünya çapında mevcut veriler temelinde en iyi çevresel performans düzeylerinin belirlenmesi
- Maliyet, diğer faktörler, bu tekniklerin uygulanmasına katkı sağlayan itici gler gibi bu performans düzeylerine ulaşılmasındaki Őartların araştırılması
- Mevcut en iyi tekniklerin (BAT) ve ilgili emisyon ve/veya bu sektör için genel anlamda tüketim düzeylerinin bu Direktifin 2(11). Maddesine ve Ek IV'e göre seçilmesi

Avrupa IPPC Bürosu ve ilgili Teknik alışma Grubunun (TWG) uzman görüşleri bu adımların her birinde ve doküman içerisinde bilgilerin sunuluş Şeklinde anahtar rol oynamıştır.

Söz konusu değerlendirmeler temel alınarak bu bölümde genel anlamda sektör için uygun olduğu dşnlen ve birçok durumda sektör içerisinde bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca bu tekniklerin kullanılmasıyla ilişkilendirilen olası emisyon ve tüketim düzeyleri verilmiştir. "Mevcut en iyi tekniklere" ilişkin emisyon ve tüketim düzeylerinden bahsederken mevcut en iyi tekniklerin tanımının içinde olan maliyet ve avantajlar arasındaki denge gözetilerek tekniklerin bu sektörde uygulanması sonucu beklenen çevresel performansı temsil eden düzeyler anlaşılmalıdır. Ancak bunlar ne emisyon ne tüketim sınır değerleri değerildir ve böyle anlaşılmamalıdır. Bazı durumlarda teknik olarak daha iyi emisyonlara veya tüketim düzeylerine ulaşmak mümkün olabilir, ancak maliyetler ve başka faktörlerden dolayı bunlar bir bütün olarak sektör için mevcut en iyi tekniklerle ilişkilendirilmeyebilir. Ancak böyle düzeyler özel itici glerin desteği söz konusu olduğunda spesifik durumlarda uygulanabilir.

BAT (mevcut en iyi teknikler) ile ilişkilendirilen emisyon ve tüketim düzeyleri belli referans koşullarıyla birlikte değerlendirilmelidir (rneğin ortalama dönemler gibi).

Yukarıda açıklanan "BAT ile ilişkilendirilen düzeyler" kavramını bu dokümanın başka bölümlerinde kullanılan "ulaşılabilir düzey" kavramından ayrı anlaşılmalıdır. Bir teknik veya birkaç teknikten oluşan bir kombinasyon kullanılarak "ulaşılabilir" olarak

tanımlanan düzeyler bu teknikler kullanılarak bakımı iyi yapılan ve iyi işletilen bir tesiste uzun bir zaman ölçeğinde ulaşılması beklenen düzeyler olarak anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğunda maliyet ile ilgili veriler bir önceki bölümde açıklanan tekniklerle birlikte verilmiştir. Bunlar ilgili maliyetin kabaca büyüklüğünü gösterir. Ancak bir tekniği uygulamanın gerçek maliyeti vergi, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri gibi spesifik durumlara da bağlıdır. Alan faktörlerini bu dokümanda tam anlamıyla değerlendirmek mümkün değildir. Maliyet ile ilgili verilerin mevcut olmadığı durumlarda tesisler ile ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliği bakımından çıkarımlar yapılmıştır.

Bu bölümdeki genel mevcut en iyi tekniklerin var olan bir tesisin mevcut performansını ölçmek ve yeni bir tesisin kurulması ile ilgili teklifleri değerlendirmek için kullanılması ve böylelikle ilgili tesisler için “mevcut en iyi tekniklere dayalı” koşulların belirlenmesinde yardımcı olması amaçlanmıştır. Yeni tesislerin burada sunulan genel “mevcut en iyi teknikler” düzeylerine göre veya bunlardan daha iyi performans göstermek üzere tasarlanabileceği öngörülmektedir. Mevcut birçok tesisin de zaman içerisinde genel “mevcut en iyi teknikler” düzeyine doğru kayacağı veya daha iyi performans göstereceği beklentisi de makul bir düşünce olarak değerlendirilir.

BREF’ler yasal açıdan bağlayıcı standartlar koymazken sanayi, Üye Devletler ve kamuoyuna spesifik teknikler kullanılarak ulaşılabilir emisyon ve tüketim düzeyleriyle ilgili bilgi vermek amacını güder. Her spesifik duruma uygun sınır değerler IPPC Direktifinin hedefleri ve yerel koşullar gözetilerek belirlenmelidir.

Aşağıda verilen emisyon düzeyleri günlük ortalama esasına ve 273 K, 101.3 kPa, %10 O₂ ve kuru gazdan oluşan standart koşullara dayanır.

Süreç seçimi

Seçilen süreç çimento klinkeri imalatı sırasında enerji kullanımı ve hava emisyonları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

- Yeni veya yenilenen tesislerde çimento klinkeri üretimi için mevcut en iyi teknik çok aşamalı ön ısıtma ve ön kireçleme uygulaması olan kuru süreç fırınıdır. İlişkili BAT ısı denge değeri 3000 MJ/ton klinkerdir.

Genel birincil önlemler

Çimento imalatı için mevcut en iyi teknikler aşağıdaki genel birincil önlemleri içerir:

- Süreç parametreleri olarak belirlenmiş değerlere yakın, istikrarlı ve aralıksız çalışan bir fırın süreci tüm fırın emisyonları ve enerji kullanımı için faydalıdır. Buna aşağıdaki uygulamalar ile ulaşılabilir:
 - Bilgisayar destekli otomatik kontrol sistemleri dahil süreç kontrol optimizasyonu
 - Modern, gravimetrik katı yakıt besleme sistemlerinin kullanılması
- Yakıt enerjisi aşağıdakiler ile minimize edilebilir:
 - Mevcut fırın sistemini konfigürasyonu gözetilerek ön ısıtma ve ön kireçleme sistemlerinin mümkün olduğunca kullanılması
 - Maksimum ısı geri kazanımı sağlayan modern klinker soğutucularının kullanılması
 - Atık gazlardan ısı geri kazanımı
- Elektrik enerjisi kullanımını aşağıdakiler ile minimize edilebilir:
 - Güç yönetim sistemleri
 - Yüksek enerji etkinliğine sahip öğütme ve elektrik gücüyle çalışan diğer ekipmanlar
- Fırına giren maddelerin dikkatle seçilmesi ve kontrolü emisyonları azaltabilir:
 - Mümkünse düşük sülfür, nitrojen, klor, metal ve uçucu organik bileşik içerikli ham madde ve yakıt seçimi

Nitrojen Oksitleri

NO_x emisyonlarını azaltmanın mevcut en iyi teknikleri yukarıda açıklanan genel birincil önlemler ile birlikte aşağıdakilerden oluşur:

- NO_x emisyon kontrolü için birincil önlemler
 - Alev soğutma
 - Düşük NO_x brülörü
- Aşamalı yanma
- Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)

Aşamalı yanma ve SNCR NO_x redüksiyonu için henüz eşzamanlı olarak kullanılmamıştır.

Bu tekniklerin kullanılmasıyla ilişkilendirilen BAT emisyon düzeyleri günlük ortalama esasında ve NO₂ olarak 200-500 mg NO_x/m³ aralığındadır (TWG'nin bu konudaki uzlaşısı ile ilgili aşağıdaki yorumlarına bakın). Her bir tesis için bu aralıktaki emisyonlara ulaşabilme kolaylığı çok değişir ve aşağıda tartışılmıştır, bu nedenle tüm fırınların belli bir tarihe kadar bu emisyonlara ulaşması söz konusu değildir. SNCR kullanımı zaman içerisinde emisyon düzeylerinde daha az varyasyon ile sonuçlanması beklenen etkin bir kontrol mekanizması sunarken SNCR'siz fırınlar bu düzeylere ortalama olarak daha uzun dönemlerde ulaşabilir.

Bazı modern iyi optimize edilmiş süspansiyonlu ön ısıtıcı fırın sistemleri ve süspansiyonlu ön ısıtma/ön kireçleme uygulamalı fırın sistemleri sadece birincil önlemler ile veya aşamalı yanma ile kombine edilerek 500 mg/m³'ten düşük NO_x emisyonlarına ulaşır. Ham maddenin kalitesi ve fırın sistemi tasarımı bu emisyon düzeyine ulaşamamanın nedeni olabilir.

SNCR ile ulaşılabilir NO_x emisyonu düzeyi en iyi durumda ilk düzey 1000-3000 mg/m³'ten daha yüksek olmamak kaydıyla 200 mg/m³'ten daha düşük olabilir (%80-85 redüksiyon), ancak bugün tesislerin çoğu 500-800 mg/m³ emisyon düzeyleri aralığına

ulaşacak şekilde çalıştırılır (%10-50 redüksiyon). Olası NH₃ kayması SNCR tesisi tasarımında göz önünde tutulmalıdır.

Avrupa Birliğinde fırınların çoğunun sektör düzeyinde birincil önlemlerle 1200 mg/m³'ten daha düşük bir düzeye ulaşabileceği bildirilmiştir. %60 civarında orta düzeyde azaltma etkinliğinde SNCR uygulamasıyla NO_x emisyon düzeyi 500 mg/m³'ten daha düşük olabilir.

SNCR uygulayabilmek için uygun bir sıcaklık penceresine gerek vardır. Doğru sıcaklık penceresi süspansiyonlu ön ısıtmalı fırınlarda, süspansiyonlu ön ısıtma/ön kireçleme fırınlarında ve büyük olasılıkla bazı Lepol fırın sistemlerinde kolaylıkla oluşturulabilir. Bugün Lepol fırınlarında tam donanımlı bir SNCR uygulaması olmamakla birlikte pilot fabrikalardan umut vaat eden sonuçlar bildirilmiştir. Uzun yaş ve kuru süreç fırınlarında gerekli olan doğru sıcaklık penceresine ve fırında durma süresine ulaşmak çok zor veya mümkün olmayabilir. Bugün Avrupa çimento üretiminin %78'i kuru süreçli fırınlarda yapılır ve bu fırınların büyük bir çoğunluğu süspansiyonlu ön ısıtma fırın sistemleri veya süspansiyonlu ön ısıtma/ön kireçleme fırın sistemleridir.

TWG içerisinde NO_x emisyonu kontrolü için mevcut en iyi teknikler konusunda bazı konularda uzlaşıya varılmıştır. Yukarıda yer alan BAT'lar ile ilgili destek oluşurken, mevcut en iyi tekniklerin kullanılması ile ilişkilendirilen 500-800 mg NO_x/m³ (NO₂ olarak) emisyon düzeyi aralığına karşı görüşler bildirilmiştir. 800 mg NO_x/m³'ün altında emisyon düzeylerine ulaşmak için SNCR tekniklerini göreceli olarak düşük bir etkinlik seviyesinde kullanan 15 fırın olmasına rağmen, daha fazla redüksiyona ulaşmak için SNCR uygulamasının daha yüksek etkinlikte çalıştırılması ile ilgili sınırlı sayıda deneyim söz konusudur ve bunun sonucunda yüksek amonyak suyu püskürtme oranlarının yol açabileceği ek amonyak emisyonları ile ilgili bir belirsizlik bu görüşe hakimdir. Amonyak kaymasının amonyak sülfat ve klorürlerinden oluşan görünür ve sürekli emisyonlar ile sonuçlanacağı endişesi de vardır. Ayrıca kullanılmamış amonyak atmosferde NO_x'e dönüşebilir ve kullanılmamış amonyak geri kazanılan tozun çimentoda tekrar kullanılmasını engelleyebilir. Az sayıda modern fabrika uzun vadede 500 mg/m³'ün

altında NO_x emisyon düzeyleri elde ederken, sanayinin görüşüne göre sektör düzeyindeki tesisler 800 mg/m³'ün altında emisyon düzeylerine ulaşmak için birincil önlemleri aşamalı yanma veya SNCR ile kombine etmelidir ve bu teknikler sadece bazı fırın sistemlerine uygulanabilir.

Seçici katalitik redüksiyonun (SCR) mevcut ve ekonomik açıdan uygun bir teknik olarak 100-200 mg NO_x/m³'ün (NO₂ olarak) altında emisyon düzeyleri ile mevcut en iyi tekniklerden biri olduğunu savunan bir görüş de vardır. Bu sonuca fizibilite çalışmaları ve başarılı pilot fabrika uygulamalarından sonra varılmıştır. Avrupa'da çimento sanayine 100-200 mg NO_x/m³ performans düzeyli tam donanımlı SCR arz eden en az üç tedarikçi vardır. Ancak ilk tam donanımlı SCR tesisi çimento sanayinde 1999'ın sonuna kadar işleme alınmayacaktır.

Sülfür Oksitleri

SO₂ emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler yukarıda açıklanan genel birincil önlemlerin aşağıdakiler ile kombine edilmesinden oluşur:

- 1200 mg SO₂/m³'ü geçmeyen ilk emisyon düzeyleri için:
 - ek abzorban

- 1200 mg SO₂/m³'ü geçen ilk emisyon düzeyleri için:
 - sulu yıkayıcı
 - kuru yıkayıcı

Bu tekniklerin kullanılmasıyla ilişkilendirilen BAT (mevcut en iyi teknikler) emisyon düzeyi günlük ortalama SO₂ olarak 200-400 mg/m³ aralığındadır.

Çimento fabrikalarından SO₂ emisyonları ağırlıklı olarak ham maddeler içindeki uçucu sülfür içeriğine bağlıdır. Az veya sıfır uçucu sülfür içerikli ham maddeleri kullanan fırınların SO₂ emisyon düzeyleri azaltma teknikleri kullanılmadan bu düzeyin çok altındadır.

1200 mg SO₂/m³'ü geçmeyen ilk emisyon düzeyleri için abzorban eki ile 400 mg/m³'a ulaşmak mümkündür. Abzorban prensip olarak tüm sistemlere eklenebilir, ancak çoğunlukla süspansiyonlu ön ısıtma fırınlarında kullanılır.

Kuru ve sulu yıkayıcı tekniklerinin etkililiği yüksek uçucu sülfür içerikli ham maddeleri işleyen birkaç fırında kanıtlanmıştır. Bu tekniklerin maliyeti oldukça yüksektir ve çevreye olan faydaların yüksek maliyet için bir gerekçe oluşturup oluşturmadığı yerel düzeyde verilecek kararlara bağlıdır. Sulu yıkayıcı ile ilk konsantrasyondan bağımsız olarak 200 mg SO₂/m³'ü geçmeyen emisyon düzeylerine ulaşılabilir. Kuru yıkayıcı ile ulaşılan SO₂ redüksiyonu %90'e kadar çıkabilir; bu 3000 mg/m³'ü geçmeyen ilk SO₂ konsantrasyonu için 300 mg SO₂/m³ temiz gaz içeriğine karşılık gelir. Sulu yıkayıcı tüm fırınlara uygulanabilir ve kuru yıkayıcı tüm kuru fırınlarına uygulanabilir.

Toz

Toz emisyonlarını azaltmak için mevcut en iyi teknikler yukarıda açıklanan genel birincil önlemlerin aşağıdakilerin ile kombine edilmesinden oluşur:

- Bölüm 1.4.7.3'te tarif edildiği gibi kaçak toz kaynaklarından ileri gelen toz emisyonlarını minimize etmek/önlemek
- Partiküller ilgili kaynaklardan aşağıdakiler ile etkin bir şekilde uzaklaştırılabilir:
 - CO salınım sayısını azaltmak için hızlı ölçüm ve kontrol ekipmanı ile donatılmış elektrostatik çöktürücüler
 - Çoklu bölmeli ve 'torba patlama detektörlü' bez filtreler

Bu tekniklerin kullanılmasıyla ilişkilendirilen BAT (mevcut en iyi teknikler) emisyon düzeyi günlük ortalama olarak 20-30 mg toz/m³ aralığındadır. Bu emisyon düzeyine çimento sanayinde çeşitli fabrikalarda elektrostatik çöktürücüler ve/veya bez filtrelerle ulaşılabilir.

Atık

Toplanan partikül maddeleri mümkünse sürece geri göndermek mevcut en iyi teknik olarak değerlendirilir. Toplanan toz geri dönüştürülemez ise bu tozların mümkünse başka ticari ürünlerde kullanılması yine mevcut en iyi teknik olarak değerlendirilir.

1.6 Çimento sanayinde yeni gelişen teknikler

1.6.1 Akışkan yataklı çimento imalat teknolojisi

Akışkan yataklı çimento fırın sistemi ile çalışan yeni çimento sinterleme teknolojisi Japonya'da Uluslar arası Ticaret ve Sanayi Bakanlığı tarafından 1986'dan beri finanse edilen bir projedir. 20 ton klinker/günde kapasiteli bir pilot tesis 1989-1995 arası altı yıl boyunca Japonya'da Toshigi Fabrikasında Osaka Cement Co. Ltd tarafından işletilmiştir. 1995'in sonunda 200 ton klinker/günde kapasiteli büyük ölçekli bir pilot tesis inşa edilmiştir.

20 ton klinker/günde kapasiteli akışkan yataklı çimento fırın sistemine sahip pilot tesisin konfigürasyonu aşağıda gösterilmiştir. Sistem süspansiyonlu ön ısıtıcı (SP), oluk ağızlı yatak granüle fırın (SBK), akışkan yataklı sinterleme fırını (FBK), akışkan yataklı tavlama/söndürme soğutucusu (FBK) ve paketli yatak soğutucusundan ibarettir.

Şekil 1.8: Akışkan yataklı çimento fırını

(Japonya Çimento Birliği, 1996)

Süspansiyonlu ön ısıtıcı ham maddeyi ön ısıtmaya ve kireçlemeye tabi tutan 4 aşamalı konvansiyonel bir siklonlu ön ısıtıcıdır. Granüle fırın ham malzemeyi 1300 °C sıcaklıkta 1.5-2.5 mm çapında granüllere ayırır. Sinterleme fırınında granüller 1400 °C sıcaklıkta sinterlenir. Akışkan yataklı tavlama soğutucusu çimento klinkerini 1400'den 1000 °C'ye hızlı bir şekilde soğutur. Son olarak çimento klinkeri paket yataklı soğutucuda 100 °C'ye kadar soğutulur.

Akışkan yataklı fırında üretilen çimento klinkeri ticari tesiste üretilenle aynı veya daha iyi bir kalitededir. Yakıt olarak ağır yağ kullanıldığında NO_x emisyonu 115-190 mg/m³tür,

toz halinde kömür kullanıldığında $440-515 \text{ mg/m}^3$ 'tür (%10 O₂'ye dönüştürüldüğünde). 3000 ton klinker/günde kapasiteli fırının fizibilite araştırmasına göre ısı kullanımı, ızgaralı soğutucusu olan süspansiyonlu ön ısıtma sistemli döner fırına kıyasla %10-12 azaltılabilir, bu nedenle CO₂ emisyonunun %10-12 oranında azaltılabileceği beklentisi vardır.

Akışkan yataklı çimento fırın sisteminin teknik olarak geliştirilmesinin hedefleri aşağıda verilmiştir (3000 ton klinker/günde kapasiteli fırının fizibilite araştırmasına ve 20 ton/günde kapasiteli pilot fabrikadan elde edilen sonuçlara göre):

1. Isı kullanımını %10-12 oranında azaltmak
2. CO₂ emisyonunu %10-12 oranında azaltmak,
3. 380 mg/m^3 veya daha düşük bir NO_x emisyonu (%10 O₂'ye dönüştürülmüştür)
4. Mevcut SO_x emisyon düzeyini korumak
5. İnşaat maliyetini %30 oranında azaltmak
6. Tesis alanını %30 oranında azaltmak

1.6.2 SNCR ile kombine aşamalı yanma

Teoride SNCR ve aşamalı yanma kombinasyonu performans itibariyle SCR ile kıyaslanabilir, yani $100-200 \text{ mg/m}^3$ NO_x emisyon düzeyleri söz konusu olur. Bu kombinasyon tedarikçiler tarafından ümit vaat edici olarak değerlendirilir, ancak bu henüz kanıtlanmış değildir.

1.7 Sonuçlar ve tavsiyeler

Teknik Çalışma Grubuna Üye Devletler, Norveç, Avrupa Çevre Ofisi ve Avrupa Sanayi (Cembureau – Avrupa Çimento Birliği) tarafından atanan uzmanlar bu bilgi alış verişine katılmıştır.

Çimento imalatı ile ilgili oldukça geniş bilgiler mevcuttur. Genel emisyon ve tüketim düzeyleri ve uygulanan üretim ve azaltma teknikleri sorunsuz olarak derlenmiştir. Fabrikalara özgü bilgiler veya en iyi ve/veya en kötü performanslarla ilgili verileri elde etmek daha zor ve neredeyse imkansız olmuştur.

Maliyet verileri mevcut, ancak genelde maliyetin içinde neyin olduğu veya nasıl hesaplandığı bilinmemektedir. Bu nedenle bu dokümanda verilen maliyetler kesin rakamlardan ziyade büyüklük göstergeleridir.

SCR teknolojisi çimento sektörüne uygulanmak üzeredir. Tam donanımlı ilk fabrika Almanya'da 1999'un sonuna doğru faaliyete geçecektir ve bir tesis de Avusturya'da öngörülmektedir. Mevcut takvime göre 2000 yılının sonuna doğru tesis işletmesinden ve performans ile ilgili uzun vadeli denemeler sonucu ulaşılan sonuçlar Almanya'daki tesisten elde edilebilecektir.

Bu en iyi teknikler referans dokümanının 2005 yılında özellikle NO_x'in azaltılması (geliştirilmiş SCR teknolojisi ve yüksek etkinliğe sahip SNCR) çerçevesinde güncellenmesi tavsiye edilir. Bu belgede tam anlamıyla ele alınmamış olan, ancak gözden geçirme sırasında düşünülebilecek/tartışılabilir diğer konular:

- Çimento harcı incelticisi işlevi gören kimyasal katkı maddeleri ile ilgili daha ayrıntılı bilgi
- CO salınımının kabul edilebilir sıklığı ve süresi ile ilgili sayısal veriler
- VOC, HCl, HF, CO ve PCDD/P'ler ile ilgili BAT (mevcut en iyi teknikler) emisyon değerleri.

2. KİREÇ SANAYİ

2.1. Kireç Sanayine İlişkin Genel Bilgiler

Kireç, her biri belirli piyasa ihtiyaçlarına uygun olmak üzere çok çeşitli bir ürün yelpazesinde kullanılır. Örneğin, kireç ve türevleri örneğin çelik inceltmede eritici olarak, inşaat ve yapılarda bağlayıcı olarak, ve su arıtımında saflığı bozan maddelerin çökertilmesinde kullanılır. Kireç, endüstriyel lağım suları ve baca gazlarının asidik bileşenlerinin nötrlenmesinde yaygın olarak kullanılır.

Sönemiş kireç ve sönmüş kirecin M.Ö. 1000 yıllarında, aralarında Yunanlar, Mısırlılar, Romalılar, İknalar, Mayalar, Çinliler ve Moğol yerlilerinin de bulunduğu pek çok medeniyette inşaat alanında yaygın olarak kullanıldığına dair kanıtlar bulunmaktadır. Romalılar bu maddenin kimyasal özelliklerini biliyor ve kumaşların beyazlatılmasında ve tıpta kalsiyum hidroksit olarak kullanıyorlardı.

Sönmemiş kireç ya da adi kireç, kireç taşının (CaCO_3) karbonunun çıkarılması ile elde edilen kalsiyum oksittir (CaO). Söndürülmüş kireç, sönmemiş kirecin su ile reaksiyona girmesi ya da “söndürülmesi” ile elde edilir ve temel olarak kalsiyum hidroksit içerir ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Söndürülmüş kireç, hidratlı kireç (kuru kalsiyum hidroksit tozu), kireç sütü ve kireç kaymağı (suda kalsiyum hidroksit partiküllerinin dağılması) içerir. Kireç ifadesi hem sönmemiş hem de sönmüş kireci içerir ve kireç ürünleri terimi ile eşanlamlıdır. Ancak, kireç kimi zaman kireçtaşı ürünlerini ifade etmek üzere hatalı biçimde kullanılır ki, bu durum sıklıkla karışıklığa neden olmaktadır.

Dünya kireç üretimi 1960’da yaklaşık 60 milyon tondan 1989’da en üst seviyelere ulaşarak yaklaşık 140 milyon tona süreklilik gösteren bir büyüme sağlamıştır. Kireç üretimi 1970lerin ortaları ve 1980lerin başlarında, söz konusu dönemdeki genel ekonomik durgunluğun bir sonucu olarak ani bir düşüş göstermiştir ve dünyada en son yaşanan ekonomik durgunluk, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, üretimin 1995’de 120 milyon tona düşmesine neden olmuştur. Ancak burada yer alan rakamlar bütün olarak durumu yansıtmamaktadır çünkü toplam kireç üretiminin önemli bir bölümü kullanım yerinde

gerçekleşmektedir (yani, diğer alanların yanı sıra demir-çelik, kraft hamuru ve şeker sanayilerinin parçası olarak kireç üretimi) ve bu nedenle de piyasaya girmemektedir. Avrupa Kireç Derneği, EuLA, dünyada toplam kireç üretimini sanayi dalları kapsamındaki kireç dahil olmak üzere 300 milyon ton olarak tahmin etmektedir.

Şekil 2.1: Dünya’da ve AB’de satışa yönelik kireç üretimi, 1960, 1984-1995

[AK Mineral Yıllığı, 1995 ve 1997]

Yıllık yaklaşık 20 milyon tonluk kireç üretimi ile AB ülkeleri satışa yönelik dünya kireç üretiminin yaklaşık %15’ini üretmektedir. AB ülkelerinin büyük bölümünde kireç sanayi küçük ve orta ölçekli şirketlerden oluşmaktadır. Ancak son yıllarda az sayıda büyük uluslar arası şirketin kayda değer bir Pazar payını ele geçirmesi ile yoğunlaşmaya doğru bir eğilim söz konusu olmuştur. Yine de Avrupa Birliğinde halihazırda faaliyet gösteren 100’den fazla şirket bulunmaktadır.

Almanya, İtalya ve Fransa Avrupa Birliği’nin en büyük kireç üreticileri olup bu ülkeler toplam hacmin yaklaşık üçte ikisini oluşturmaktadır. AB ülkelerinde kireç üretimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Şekil 2.2: AB ülkelerinde satışa yönelik kireç üretimi, 1995

[AK Mineral Yıllığı, 1997], [EuLA]

AB ülkelerinde kireç üretimi 1980li yılların sonlarında düşüş göstermiş ve ancak 1994 başında yeniden artmıştır. Bu tüketim şekillerindeki değişikliklerin bir sonucudur. Başlıca kireç tüketicilerinden olan demir-çelik sanayi bir ton çelikte spesifik kireç tüketimini 100 kg’dan 40kg’a düşürmüştür. Ancak, 1990lı yılların ortalarında kirecin çevre koruma alanındaki kullanımının artması ile satış rakamları yeniden yükselmiştir.

Taleplerinde artış görülen su arıtma ve baca gazında kükürt giderme gibi sektörlerin, geleneksel çelik ve metalurji sektörlerinde azalan talebi ancak kısmen telafi

edebilmesinden dolayı, AB’de toplam kireç tüketimi duraklama yaşamıştır. Orta vadede AB kireç pazarı stabil kalacaktır ancak Doğu Avrupa kaynaklı ithalatlardan etkilenebilir.

AB ülkelerinde satışa yönelik kirecin farklı sektörler tarafından tüketimi Tablo 2.1’de verilmektedir. Dahili kullanıma yönelik kireç üretimi ayrıntıları mevcut değildir ancak 1996’da büyük kullanıcıların dahili kullanıma ve satışa yönelik toplam tahmini kireç tüketimi aşağıdaki gibidir:

Demir çelik yapımı: yılda 6-10 milyon ton

Kraft hamuru yapımı: yılda 4 milyon ton

Şeker sanayi: yılda 2 milyon ton

Kireç maliyeti düşük ancak yükte ağır bir malzeme olduğundan nakliyesi genellikle nispeten kısa mesafelere gerçekleşmektedir. AB’den kireç ihracatı üretimin ancak küçük bir yüzdesini oluşturmaktadır. AB içerisinde başlıca ihracatçı ülke Belçika olup, kireç üretiminin yaklaşık %50’sini ihraç etmektedir.

	1995
Çelik yapımı ve demir içermeyen metallerin işlenmesi	Yaklaşık %40
İnşaat ve bayındırlık hizmetleri	% 20
Tarım	% 12
Kimya – petrokimya	% 10
Çevresel uygulamalar	% 8
Şeker sanayi	% 5
İnşaatta toprak stabilizasyonu	% 3
Kağıt ve karton sanayi	% 2

Tablo 2.1: AB ülkelerinde 1995 yılında sektörlere göre kireç tüketimi (dahili kullanım amaçlı kireç hariç)

[AK Mineral Yıllığı, 1997]

Avrupa Birliğinde yaklaşık 240 adet kireç üretim tesis bulunmaktadır (dahili kullanım amaçlı kireç üretimi hariç); bunların Üye Ülkelere dağılımı Tablo 2.2’de yer almaktadır.

Ülke	Kireç Tesisi
Avusturya	7
Belçika	6
Danimarka	2
Finlandiya	4
Fransa	19
Almanya	67
Yunanistan	44
İrlanda	4
İtalya	32
Lüksemburg	0
Hollanda	0
Portekiz	12
İspanya	26
İsveç	6
İngiltere	9
Toplam	238

Tablo 2.2: Avrupa Birliği Üye Ülkelerinde 1995 yılında Dahili Kullanım Dışı Kireç Tesisleri Sayısı

[EuLA], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Göller], [Junker], [Jorgensen]

AB’de toplam yaklaşık 450 fırın bulunmaktadır (dahili kullanım için kireç fırınları dışında); bunların çoğu diğer şaft fırınlar ve paralel akışlı reaktif şaft fırınlardır (Bakınız Tablo 2.3). Tipik fırın ebatları günlük 50 ila 500 ton arasında değişmektedir. Fırınlara ancak yaklaşık %10’unun günlük kapasitesi 50 tonun altında ya da 500 tonun üzerindedir.

Ülke	Döner	Silindirik şaft	Reaktif şaft	Diğer şaft	Diğer fırınlar	Toplam
Avusturya	0	2	6	3	1	12
Belçika	8	5	14	0	2	29
Danimarka	2	0	0	0	0	2
Finlandiya	5	0	0	0	0	5
Fransa	4	21	20	18	1	64
Almanya	7	31	12	74	12	136

Yunanistan	1	2	1	39	1	44
İrlanda	1	0	1	3	0	5
İtalya	0	5	25	30	0	60
Lüksemburg	0	0	0	0	0	0
Hollanda	0	0	0	0	0	0
Portekiz	0	0	2	1	9	12
İspanya	4	1	21	16	0	42
İsveç	5	0	3	2	0	10
İngiltere	8	0	7	10	1	26
Toplam	45	67	114	196	27	449

Tablo 2.3: AB Üye ülkelerinde, dahili kullanım fırınları hariç faal kireç fırınları sayısı, 1995

[EuLA], [Aspelund], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Junker], [Slavin]

Çok çeşitli uygulamalarda farklı tiplerde kireç kullanılır. Kalsiyum kireçleri, dolomit kireçleri ve hidrolik kireçler arasında bir ayırım yapılmıştır. Kalsiyum kireçleri en büyük kategoriyi oluşturmaktadır ve yığın halinde, toz halde ve hidratlı olarak satılmaktadır. Dolomit kireçler daha özel ürünlerdir ve toprak halde, toz halde, hidratlı ve tamamen sönmüş şekillerde, daha küçük miktarlarda satılır. Hidrolik kireçler kısmen sönmüştür ve sementit bileşenler içerir ve sadece inşaat ve yapılarda kullanılır. Farklı kireç tiplerinin 1995 yılında toplam adi kireç toplam üretim yüzdesi olarak tahmini dağılımı Tablo 2.4'de yer almaktadır.

	1995
İnce taneli kireç	%50
Toprak kireç	%30
Sönmüş kireç	%16
Tam yanmış dolomit	%2.5
Hidrolik kireç	%1.5

Tablo 2.4: 1995 yılında AB'de farklı kireç tiplerinin tahmini dağılımı

[EuLA]

Her spesifik kireç tipinin belli bir reaktivitesi vardır ve bu nedenle kullanılan kireç tipi uygulamanın ve spesifik sürecin gerekliliklerine göre belirlenir. Sert, orta ve yumuşak adı kireçler arasında bir ayırım söz konusudur. Yumuşak adı kireçler reaktivitesi en yüksek olanlardır. Kireçlerin özellikleri ayrıca kireç taşı besleme malzemesine ve kullanılan fırın ve yakıt tipine de bağlıdır. Örneğin, kömürle çalışan şaft fırınlarda reaktivitesi orta ile düşük arasında değişiklik gösteren sönmemiş kireç üretilirken, gaz ile çalışan paralel akışlı reaktif şaft fırınlarda genellikle reaktivitesi yüksek kireç üretilir.

Kireç sanayi enerji yoğunluğu yüksek bir sanayi olup, enerji, toplam üretim maliyetlerinin %50'sine varan bir oranı oluşturur. Fırınlara katı, sıvı ve gaz yakıtlarla yanar. Doğal gaz kullanımını son birkaç yılda önemli ölçüde artırmıştır. Tablo 2.5'de 1995 yılında AB'de kullanılan yakıt tiplerinin dağılımı yer almaktadır.

	1995
Doğalgaz	%48
Kömür ¹⁾	%36
Petrol	%15
Diğer	%1
1) sert kömür, kok, linyit ve petkok dahil	

Tablo 2.5: 1995 yılında Avrupa kireç sanayinde kullanılan yakıtların dağılımı

[EuLA]

Kireç üretiminde açığa çıkan temel maddeler fırından çıkan atmosferik salınımlardır. Bunlar kullanılan hammadde ve yakıtların belirli kimyasal kompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Ancak, partiküllerin önem arz edecek biçimde salınması proses içerisinde herhangi bir bölümde, özellikle hidratörde söz konusu olabilir. Kireç işletmelerinde açığa çıkan, potansiyel olarak önem arz eden emisyonlar karbon oksitler (CO, CO₂), nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO₂) ve tozdur.

2.2 Kireç Üretiminde Uygulanan Prosesler ve Teknikler

Kireç yapımı prosesi kalsiyum ve/veya magnezyum karbonatların 900 ila 1500 °C arasında bir sıcaklıkta yakılması işlemini içerir; bu sıcaklık karbon dioksitin açığa çıkması ve türemiş oksit ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) elde etmek için yeterince yüksektir.

Bazı prosesler için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır, örneğin tamamen pişmiş dolomit.

Fırından gelen kalsiyum oksit ürün, silo depoya aktarılmadan önce kırılır, değirmenden ve/veya elekten geçirilir. Pişmiş kireç silodan sönmemiş kireç olarak kullanılmak üzere son kullanıcıya gönderilir ya da hidratlı ya da sönmüş kireç elde edilmek üzere suyla reaksiyona sokulduğu hidrasyon tesisine aktarılır.

Kireç prosesleri temel olarak aşağıdaki adımları içerir; proses Şekil 2.3’de resmedilmiştir.

- Kireçtaşının çıkarılması
- Kireçtaşının depolanması ve hazırlanması
- Yakıt depolanması ve hazırlanması
- Kireçtaşının kalsinasyonu
- Sönmemiş kireç işleme
- Sönmemiş kirecin hidrasyonu ve söndürülmesi
- Depolama, taşıma ve nakliye

2.2.1 – 2.2.8 paragrafları büyük ölçüde [TO, 1997]’den alınmıştır.

2.2.1. Kireç taşının çıkarılması

Kireç üretiminde hammadde kireç taşıdır ya da daha nadiren dolomit ya da dolomitik kireç taşıdır. Dolomit ve dolomitik kireç taşı kalsiyum karbonat ve %44’e kadar magnezyum karbonat karışımıdır. Her ne kadar kireç taşı yatakları pek çok ülkede bol miktarda bulunsa da, sadece küçük bir bölümü ticari olarak çıkarılmaya uygundur.

Saflığı yüksek kireç taşı ya da dolomit ocakta çıkarılır, kırılır ve kimi zaman yıkanır. Daha sonra elekten geçirilir ve fırına aktarılır. Kireç taşı genellikle yüzeysel taş ocaklarında elde edilse ve bu ocaklar genellikle kireç tesisine bitişik olsa da, bazı durumlarda deniz dibinin taranması ya da yer altı madenciliği de kullanılabilir. Tipik bir madencilik prosesi aşağıdakileri içerir:

- Fazlalıkların temizlenmesi (yani toprak, kil ve sahada bulunan gevşek kayalar)
- Kayanın patlatılması
- Patlatılan kayanın kırma ve eleme tesisine gönderilmek üzere yüklenmesi ve nakliyesi

2.2.2. Kireçtaşının hazırlanması ve depolanması

Kireç taşı uygun büyüklükte kırılır; bu genellikle kullanılan fırına bağlı olmak üzere 5 ila 200 mm'dir. Primer kırıcılara taş ocağından gelen taşların çapı 1 metreye varabilir ve bunlar 100 ila 250 mm'ye kadar küçültülür. Primer kırıcılardan çıkan kırılmış taş konveyörler ile vibrasyonlu eleklerle aktarılır, burada büyük parçalar ayrılır ve geri dönüşüm sağlanırken, elekten geçenler fırına verilebilir ya da proses içerisinde daha aşağıda yer alan sekonder kırıcılara aktarılır.

Sekonder kırıcılar taşı 10 ila 50 mm'lik küçük taşlara dönüştürür ve bunlar elendikten sonra, kurutucuya ya da kireç fırınına beslenmeden önce, konveyör bant ve/veya kovalı elavatorler ile kireçtaşı depolama silolarına ya da depolama kompartmanlarına aktarılır.

Şekil 2.3: Kireç üretim süreci özeti

[EuLA]

Kayanın yapısına (sertlik, laminasyon, ebat, vs.) bağlı olarak çeşitli primer kırıcılar kullanılır, örneğin: çeneli kırıcı, döner kırıcı ve çarpmalı kırıcı. Fırın yükü çok ince olmak zorunluluğu olmadığından, çeneli ve çarpmalı kırıcılar genellikle, çekiçli değirmen gibi sekonder kırıcı olarak kullanılır. Kimi zaman kırma tesisi taş ocağında bulunur ve aşınabilir niteliktedir.

Partikül ebadı dağılımı fırın şartlarına uygun olmalıdır. Bu genellikle taşın elekten, ideal olarak 2'ye 1 ya da en azından 3'e 1 ebat dağılımı ile geçmesini gerektirir.

Kimi zaman silis, kil ve ince kireç taşı partikülleri gibi doğal kirleticilerin alınması için yıkama işlemi uygulanır. Bu yıkama işlemi, taşlar arasında yanma hava sirkülasyonu için boşluk bırakmak ve dolayısı ile fazla hava miktarını azaltmak ve elektrik enerjisi tasarrufu sağlamak yoluyla yakma prosesine yardımcı olur. Kireçtaşlarının daha iyi temizlenmesi amacıyla yığılması teknikleri geliştirilmiştir.

Elekten geçirilmiş kireçtaşı bunkerlerde ve kapalı depolarda saklanır. İnce olanlar genellikle kapalı bunkerlerde depolanır.

Az sayıda sistemde (örneğin kalsiyum karbonatın çamur ya da filtre topağı şeklinde olduğu durumlarda) beslenen malzemenin kurutulması gerekir. Bu genellikle fırından egzoz gazlarından çıkan ısı kullanılarak yapılır.

2.2.3. Yakıtlar, depolama ve hazırlama

Kirecin yakılmasında yakıt kirecin kalsinasyonu için gerekli enerjiyi sağlar. Ayrıca proses ile etkileşim gösterir ve yanma ürünleri sönmemiş kireç ile tepkimeye girer. Kireç fırınlarında çok farklı yakıtlar kullanılır. AB’de en yaygın olan yakıt doğalgazdır, ancak kömür, kok kömürü ve fueloil de yaygın biçimde kullanılır. Tablo 2.6’da kireç yakmada kullanılan yakıtlar yer almaktadır. Fırınların çoğu birden fazla yakıt ile çalışabilir ancak bazı fırınlarda belli bazı yakıtlar kullanılamaz. Yakıt ısı kullanımını, çıktı ve ürün kalitesini belirgin biçimde etkiler. Bazı yakıtlar için özel ateşe dayanıklı fırın kaplaması gereklidir.

Yakıt tipi	Yaygın olarak kullanılan	Kimi zaman kullanılan	Nadiren kullanılan
Katı	Bitümlü kömür Kok kömürü	Antrasit Linyit Petrokok	Tezek Yağ şisti
Sıvı	Ağır fueloil	Orta fueloil	Hafif fueloil
Gaz	Doğalgaz	Bütan/propan üreten gaz	Şehir gazı
Geleneksel olmayan		Ağaç/talaş, kullanılmış lastik, kağıt, plastik, vs.	Biyokütle, atık sıvı ve katı yakıtlar

Tablo 2.6: Kireç yakmada kullanılan yakıtlar

[EuLA]

Kireç yakma işlemi için seçilen yakıt(lar) aşağıda belirtilen nedenlerle önem taşır:

- bir ton kireç başına yakıt maliyeti üretim maliyetinin %40 ila 50’sini oluşturabilir
- uygun olmayan bir yakıt büyük işletme maliyetleri doğurabilir ve
- yakıt kirecin kalitesini, özellikle de kalan CO₂ seviyesini, reaktiviteyi ve sülfür içeriğini etkiler.

Buna ek olarak, yakıt seçimi karbon dioksit, karbon monoksit, duman, toz, sülfür dioksit ve nitrojen oksitleri emisyonları seviyelerini etkiler, ki tüm bunlar çevresel etkiye sahiptir.

Yakıt enjeksiyon sistemine göre hazırlanmalıdır, sistem doğrudan ya da dolaylı yanan tipte olabilir. Katı yakıtlarda, kurulu taşıma sistemine uygun partikül ebadını da içerir. Sıvı ve gaz yakıtlarda gerekli basınç ve (gerektiğinde) ısı korunmalıdır.

2.2.4. Kireçtaşının Söndürülmesi

Kireç yakma prosesi tipik olarak aşağıdaki işlemleri içerir:

1. kireç taşının ısıtılması ve karbonun ayrışmasının sağlanması için 800°C'ın üzerinde yeterli ısının sağlanması
2. sönmemiş kirecin yeterince yüksek sıcaklıkta (reaktivitenin ayarlanması için genellikle 1200 ila 1300°C aralığında) gerekli süre boyunca tutulması

Yüzyıllar boyunca ve tüm dünyada çok çeşitli teknikler ve fırın dizaynları kullanılmıştır. Her ne kadar son yıllarda fırın satışları nispeten daha az sayıda dizayn ile sınırlı da olsa, spesifik uygulamalar için özellikle tercih edilebilecek pek çok alternatif mevcuttur. Yanma öncesi ve sonrası sertlik, toz üretimi ve ürün kalitesi gibi taş özellikleri fırın teknolojisinin seçiminde dikkate alınabilir. Kireç üreticileri çoğunlukla farklı kireçtaşı besleme ebadı kullanan ve farklı kalitelere kireç üreten iki ya da daha fazla tipte fırın kullanır. Bazı kireç fırını tiplerinin temel özellikleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Fırın tipi	Yakıtlar ^a	Çıktı aralığı (ton/gün)	Beslenen taş ebadı aralığı (mm)
Şaft			
Karışık besleme	K	60-200	20-200
Çift eğimli	G,S,K	10-160	20-100
Çift odacıklı	G,S,K	40-225	20-150
Halka	G,S,K	80-600	10-250
Paralel akışlı reak.(Standart)	G,S,K	100-600	25-200
Paralel akışlı reak.(ince kireç)	G,K	100-300	10-30
Diğer şaft – merkezi brülör	G,K	40-80	40-150
- harici odacıklı	G,S	40-120	80-350
- ışın brülörü	G,S,K	50-800	20-175

- iç kemerli Döner	G,S,K	15-250	25-120
Uzun	G,S,K	160-1500	Toz-60
Ön ısıtıcı	G,S,K	150-1500	0-60 ^b
Diğer fırınlar			
Hareketli ızgara	G,S,K	80-130	15-45
“Tepe-şekilli”	G,S,K	30-100	5-40
Flüidik yatak	G,S	30-150	0-2
Şok kalsine edici	G,S	300-1500	0-2
Döner fırın	G,S,K	100-300	10-40
^a G= Gaz, S=Sıvı, K= Katı			
^b Siklon ön ısıtıcı 0-2 mm, şaft ön ısıtıcı 10-60 mm, ızgara ön ısıtıcı 10-50mm			

Tablo 2.7: Bazı kireç fırını tiplerinin özellikleri
[EuLA], (İngiltere Raporu 1996]

1972’de yaşanan petrol krizinden sonra kireç üreticileri üzerinde mevcut fırınlarını değiştirmeleri yönünde baskı oluşturan bazı unsurlar söz konusu olmuştur, özellikle:

- değişken ve zaman zaman yüksek yakıt fiyatları,
- kirecin piyasa fiyatını aşağıya çeken kıyasıya rekabet (kapasite fazlasından kaynaklanan)
- kalitesi daha tutarlı ve özellikle de reaktivitesi yüksek, CaCO₃ ve sülfür içeriği düşük sönmemiş kirecin tercih edilmesi,
- hem işyeri hem de atmosfer emisyonları bakımından giderek sıkılaştıran çevre standartları.

Kirecin yakılmasında ısı transferi üç aşamaya ayrılabilir:

- Ön ısıtma bölgesi:* Kireçtaşı, kalsine etme bölgesinden çıkan gazlarla (yani kalsine etme işleminden gelen yanma ürünleri, fazla hava ve CO₂) doğrudan temas ettirilerek oda sıcaklığından 800°C sıcaklığa ısıtılır.
- Kalsine etme bölgesi:* Yakıt soğutma bölgesinden gelen ön ısıtılmış hava ile yakılır ve (dizayna bağlı olarak) yakıt ile birlikte ateşleme havası da eklenebilir.

Bu 900°C üzerinde bir sıcaklık oluşturur ve kireçtaşının sönmemiş kirece ve karbondioksite dönmesini sağlar.

- c) *Soğutma bölgesi*: Kalsine etme bölgesinden 900°C sıcaklıkta çıkan sönmemiş kireç soğutucu hava ve yanma havasının bir kısmı ya da tamamı ile doğrudan temas ederek soğutulur, bunun sonucunda ön ısıtması gerçekleşmiş olur.

Bu bölgeler dikey şaftlı fırın için Şekil 2.4’de gösterilmektedir.

Şekil 2.4: Dikey Şaftlı Fırın

[VDI Taslak Rehberi 2583-1984]

Mevcut durumda kullanılan fırınların çoğu ya şaft ya da döner tasarıma sahiptir. Farklı prensiplere göre çalışan başka az sayıda fırın bulunmaktadır. Bu dizaynların tümü üç bölge kavramını içerir. Şaft fırınlar bir ön ısıtma bölgesi içerirken, diğer bazı kireç fırınları, özellikle döner fırın ve flüidik yataklı fırınlar günümüzde ayrı ön ısıtıcılarla çalışmaktadır. İki temel tipte ön ısıtıcı kullanılmaktadır; dikey şaft ve hareketli ızgara.

Fırın sistemlerinin çoğu katıların ve gazların karşıt akımını sağlarlar; bu sonuçta kirleticilerin açığa çıkması anlamına gelir.

2.2.4.1. Şaft fırınlar

Şekil 2.4’de bir şaft fırının şematik çizimi yer almaktadır. Geleneksel şaft fırınlarında yaşanan temel sorun tek tip ısı çıkışı sağlanması ve yükü şaft boyunca hareket etmesidir. Duvara enjekte edilen yakıt genellikle kapalı yatakta 1m’den derine nüfuz etmez. Bu da fırın genişliğini (ya da çapını) 2m ile sınırlar. Daha büyük şaftlarda tek tip ısı çıkışı aşağıdaki gibi sağlanabilir:

- Karışık besleme tekniğinin kullanılması
- Merkezi brülör ya da lans kullanılması
- Yakıtın, fırın içinde yaklaşık 1m’ye nüfuz eden ocak hamlacı kullanılarak enjekte edilmesi
- Yakıtın kemer altına enjekte edilmesi
- Yakıt üzerine hava ya da geri dönüştürülmüş fırın gazı enjekte edilmesi

Genel olarak, gazlar ile kapalı yatak arasında ısı transferinin verimli olmasından dolayı şaft fırınlarında ısı kullanım oranları düşüktür. Ancak, yakıttaki sülfürün büyük bir bölümünü tutar bu nedenle sülfür içeriği düşük ürün elde edebilmek için sülfür içeriği düşük yakıt kullanılmalıdır. Eski tasarımlar reaktivitesi düşük ile orta arasında değişen ve CaCO_3 içeriği nispeten yüksek sönmemiş kireç üretir. Modern dizaynlarda CaCO_3 seviyesi düşük reaktivitesi oldukça yüksek kireç üretimine imkan vermektedir.

Dikey şaft fırınların spesifik tasarımlarını açıklaman önce tüm dizaynlarda ortak olan üç önemli özelliği, yükleme, çekme ve yanma özelliklerini dikkate almak uygun olacaktır.

Hammaddenin yüklenmesi

Özellikle şaft fırınlarında, kütle halindeki hammaddenin tek noktadan yüklenmesi fırının çalışmasında sorun yaratabilir. Büyük taşlar genellikle konik küme üzerinden duvarlara doğru yuvarlanırken, daha küçük olan fraksiyonlar fırın aksı boyunca yoğunlaşır. Bunun sonucunda, fırın gazlarının merkezi aks etrafında yüksek seviyeden duvarlara doğru giderek azalan seviyelere akışına olan dirençte bir derecelendirme söz konusu olur. Bu da

fırının orta kısmında gaz akışın büyük ölçüde azalmasına ve dolayısıyla yükün bir bölümünün yeterince kalsine olmamasına neden olur.

Bu etkinin ortadan kaldırılması ve yükleme sisteminde asimetrinin en aza indirilmesi için çeşitli aygıtlar geliştirilmiştir. Sabit levha ya da koni düzenlemesinde koni ile çarpma plakasının pozisyonu, besleme bacasına ve birbirine göre ayarlanarak fırın etrafında aşağı yukarı eşit bir profil sağlanır. İnce parçacıkların besleme bacası orta çizgisinin her iki tarafından birinde yoğun olması kaçınılmazdır ancak fırının çalışması üzerindeki etki daha küçük olacaktır. Döner karıştırma makinesi ve çan sistemi daha karmaşıktır ve hem daha tek tip bir profil oluşturur hem de ince parçaların fırın içerisinde dairesel bir halkada daha iyi dağılmasını sağlar.

Karışık beslemeli fırınlar için yakıtın fırın içerisinde eşit dağılması önemlidir. Bu nedenle döner karıştırıcı ve çan sistemleri kullanılır; burada çana tipik olarak dört kadran içeren bir ilave yapılıdır. Bu kadranslardan biri yükün bir bölümünü fırının merkezine doğru yönlendirir, ikincisi daha da dışarıya yönlendirir ve üçüncü ve dördüncü kadranslar fırın aksından uzaklaştırır. Her yüklemeden sonra karıştırıcı ve mafsal, dengeli dağılımın sağlanacağı şekilde bir devirle döndürülür.

Kirecin çekilmesi

Çoğu durumda çekme sistemi kireçtaşı yükünün fırın boyunca iniş hızını belirler. Çekme sistemi yükün dengeli hareketini sağlamalıdır. Tekbir boşaltma noktası ve konik tabla içeren basit sistemler tatmin edici biçimde çalışırken yük bağımsız olarak hareket eder. Ancak, fırının bir bölümünün sıkışması ya da birbirine kaynaşan kireç topaklarının soğutma bölgesinde tabla ile duvar arasında köprü oluşturması eğilimi varsa, kireç fırının serbest akış olan bölgelerinden akacak ve sorunlu bölgede aşırı ısınmaya neden olacaktır.

Daha iyi bir sistemde, merkezi bir tabla olmaksızın dört boşaltma noktası kullanılır. Fırının belli bir bölümünde tıkanma eğilimi varsa, söz konusu bölümün altındaki besleyici(ler) diğerlerinden daha yüksek hızda çalıştırılarak serbest hareket yeniden sağlanır. Benzer şekilde, besleyicilerden biri bloke olursa, gerekli müdahale yapılabilir.

Çoklu boşaltma noktası ayrıca fırın içerisinde sorunların teşhis edilmesine de yardımcı olur. Her biri sırayla çalıştırılarak farklı segmentlardaki kireç bağımsız olarak test edilir ve belli bir segmentin yetersiz ya da aşırı yanıp yanmadığı tespit edilebilir.

Daha karmaşık mekanizmalar da kullanılmaktadır, örneğin:

- a) hidrolik kadran
- b) döner eksantrik plaka ve
- c) basamaklı döner spiral huni ve bir eğim kirecin şaftta düzenli olarak alınmasını sağlar. Bu dizayn bazı sabit beslemeli fırınlarda kullanılır.

Yanma

Tüm yanma proseslerinde, en yüksek yanma verimliliğini sağlayan bir optimum hava-yakıt oranı söz konusudur. Optimumun altında bir oran yetersiz yanmaya ve karbon monoksit seviyesinin artmasına neden olurken, daha yüksek bir oran da daha fazla hava ile seyreltilen ve soğutulan yanma çıktıklarına neden olur.

Dikey kireç fırınlarında kapalı yatak içindeki yanma, gaz halindeki yakıt ile havanın bu koşullar altında karıştırılması daha zor olduğundan, sorunludur. Yanma verimliliği açısından bakıldığında, ideal olarak yakıt ve havanın şaftta dengeli dağılması gerekir. Ancak, ateşleme sisteminden bağımsız olarak, hava yakıt oranında farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Kalsine etme bölgesinde sıcaklıkları düzenlemek için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Havanın genel eksikliğini kullanılması etkindir ancak yakıt kullanımını artırır ve koyu renkli duman açığa çıkmasına neden olabilir. Bazı fırınlarda fırın sıcaklıklarının düzenlenmesi için özellikle duvarlarda fırın gazlarının yeniden sirkülasyonu uygulanır. Dairesel şaft ve paralel debili reaktif fırınlarda yanma gazlarının bir kısmı ya da tamamı şaftın alt kısmından kireç akışı ile birlikte geçer. Bunun sonucunda kalsine etme bölgesinin son kısmında nispeten daha düşük sıcaklık oluşur.

Karışık beslemeli fırın

Modern karışık beslemeli şaft fırınlar 50 ila 150 mm aralığında ve yaklaşık 2:1 ebat oranında, en büyük boyutta kireçtaşı kullanır. En yaygın biçimde kullanılan yakıt, reaktivitesi ve kül içeriği düşük yoğun kok kömürüdür. Kömürün ebadı taşınkinden sadece biraz daha küçüktür ve bu sayede çatlaklara girmek yerine beraber hareket eder. Taş ve kok birbirine karışır ve segregasyonu en aza indirecek şekilde fırına yüklenir.

Sönmemiş kirecin kalitesi orta olup, reaktivite, aynı CaCO_3 seviyesinde döner fırın ile elde edilenden oldukça düşüktür. Yakıttan sülfür tutma oranı yüksektir.

Çift eğimli şaft fırın

Çift eğimli fırın şekil 2.5'de görülmektedir. Çapraz kesitte temel olarak dikdörtgendir ancak kalsine etme bölgesinde iki eğimli kesim bulunur. Her eğimli kesimin karşısında dengeleyici kemerler yakıtın ve önceden ısıtılmış yanma havasının ateşleme odacıkları kanalıyla ateşlendiği boşluklar yaratır.

Şekil 2.5: Çift eğimli şaft fırın

[Ullmann,1990]da yer alan resme göre

Soğutma havası fırının tabanına çekilir, burada ön ısıtma yapılır, geri çekilir ve ateşleme odacıkları kanalıyla yeniden enjekte edilir. Hem gazlar hem de yük için çapraz yollar, her iki taraftan ateşleme ile birleştiğinde ısının etkin dağılımı sağlanır. Çeşitli katı, sıvı ve gaz yakıtlar kullanılabilir ancak yakıt külü ve kalsiyum sülfat çökeltilerinin neden olacağı aşırı birikintilerden kaçınılacak şekilde seçilmelidir.

Fırın reaktif düşük karbonat ürün ortaya çıkarır.

Çok odacıklı şaft fırın

Bu çift eğimli fırının geliştirilmiş halidir. Kalsine etme bölgesinde alternatif olarak eğim kazandırılmış 4 ya da 6 kısım içerir; bunların her birinin karşısında dengeleyici kemer bulunur. Kemerler çift eğimli fırındaki ile aynı işlevi görür.

Soğutucu havaya soğutma bölgesinde kireç ile ön ısıtma uygulanır ve çekilir, tozdan arındırılır ve ateşleme odacıkları kanalı ile yeniden enjekte edilir.

Fırının bir özelliği alt ateşleme odacıklarının sıcaklığının kirecin reaktivitesinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi amacıyla değiştirilebilmesidir. Fırın katı, sıvı ve gaz yakıtlarla (ya da karışım) ateşlenebilir.

Halka şaft fırın

Şekil 2.6a'da görülen halka şaft fırının temel özelliği, halkanın genişliğini sınırlayan ve ateşleme gaz dağılımı için kullanılan kemerlerle birlikte iyi bir ısı dağılımı sağlayan merkezi silindiridir. Merkezi kolon aynı zamanda alt brülörlerden gelen ateşleme gazlarının bir kısmının şaft boyunca aşağıya çekilmesini ve alt odacığa geri enjekte edilmesini sağlar.

Şekil 2.6: a) Halk şaft fırın; b) Paralel akışlı reaktif fırın

[Ullmann,1990]da yer alan resimlere göre

Bu geri dönüşüm işlemi alt brülörlerdeki sıcaklığı dengeler ve kalsine etme işleminin son aşamalarının düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. Her iki etki de ürünün CaCO_3 seviyesinin düşük ve reaktivitenin yüksek olmasını sağlar. Halka şaft fırın gaz, sıvı ya da katı yakıt ile yakılabilir. Egzoz gazlarının CO_2 konsantrasyonu yüksektir.

Paralel akışlı reaktif fırın

Paralel akışlı reaktif (ya da Maerz) fırın Şekil 2.6b'de görülmektedir. Temel özelliği birbirine bağlı iki silindirik şaft içermesidir. Başlangıçta geliştirilen bazı dizaynlarda üç şaft, bazılarında da dikdörtgen şaft vardır ancak çalışma prensipleri aynıdır.

Baç halinde kireçtaşları her bir şafta yüklenir ve ön ısıtma/ reaktif ısı alışverişi yapılan bir bölgeden aşağıya doğru geçer, yakıt lanslarını geçer ve kalsine etme bölgesine girer. Kalsine etme bölgesinden soğutma bölgesine geçer.

Fırın işleyişi iki eşit periyottan oluşur; baştan sona 8 ila 15 dakika sürer.

İlk periyotta, yakıt şaft 1’de yer alan lanslardan enjekte edilir ve bu şaftın altında yakılan ateşleme havasında yanar. Ortaya çıkan ısı kısmen şaft 1’de kireçtaşının kalsinasyonu ile emilir. Kirecin soğutulması için her şaftın tabanına hava üflenir. Şaft 1’de yer alan soğutucu hava ateşleme gazları ve kalsinasyondan gelen karbon dioksit ile birlikte bağ görevi gören oluktan geçerek yaklaşık 1050°C sıcaklıkta şaft 2’ye girer. Şaft 2’de şaft 1’den gelen gazlar şaft 2’nin altından üflenen soğutucu hava ile karışır ve yukarıya doğru geçer. Bu sırada şaft 2’de ön ısıtma bölgesinde taşı ısıtır.

Yukarıda açıklanan çalışma modu devam ederse, egzoz gazı sıcaklığı 500°C’ın çok üzerine çıkacaktır. Ancak, 8 ila 15 dakikalık bir periyottan sonra şaft 1’e yakıt ve hava akışı durdurulur ve tersine dönüş gerçekleşir. Kireçtaşı şaft 1’e yüklendikten sonra yakıt ve hava şaft 2’ye enjekte edilir ve egzoz gazları şaft 2 üzerinden açığa çıkarılır.

Yukarıda açıklanan çalışma metodu iki temel prensip içerir:

- a) her şaftta taş dolu ön ısıtma bölgesi taşı kalsine etme sıcaklığına ulaşacak şekilde önceden ısıtmanın yanı sıra reaktif ısı aktarıcı görevi görür. Gazlardaki fazla ısı prosesin ilk aşaması sırasında Şaft 2’de bulunan taşa aktarılır. Daha sonra taştan alınıp ikinci aşamada ateşleme havasına verilir. Bunun sonucunda, ateşleme havası yaklaşık 800°C’da ön ısıtmaya tabi tutulmuş olur.
- b) Sönmemiş kirecin kalsinasyonu boğaz seviyesinde yaklaşık 1100°C sıcaklıkta tamamlanmış olur. Bu oldukça reaktif sönmemiş kireç üretimini sağlar; istendiğinde düşük CaCO₃ içeriği ile üretilebilir.

Fırın yüksek seviyede artık hava ile çalışacak şekilde tasarlandığından (soğutucu hava ateşleme için gerekli değildir), egzoz gazındaki CO₂ seviyesi düşük olup, (kuru) hacmin - %20’si civarındadır.

Fırın gaz, sıvı ya da katı yakıt ile yakılabilir (katı yakıt kullanıldığında, özellikleri dikkatli seçilmelidir). Modifiye edilmiş bir dizayn (“ince kireç” fırını) kireçtaşının uygun olması koşulu ile 10 ila 30 mm aralığında taş beslemesine uygundur.

Diğer şaft fırınlar

Bu grup yukarıda açıklananların dışında bir grup dizaynı içerir. Bu dizaynlarda yakıt fırın duvarlarından verilir ve kalsine etme bölgesinde, kireç ve kireçtaşının aksi istikamette akarak yukarı hareket eden ateşleme ürünleri ile yakılır. Bazı dizaynlarda yakıt kısmen harici gazlaştırıcılarda ateşlenir. Diğer dizaynlarda, merkezi brülör, ışın brülörü gibi araçlarla verilir ya da iç kemerlerin altından enjekte edilir.

2.2.4.2. Döner fırınlar

Uzun döner fırın

Geleneksel/uzun döner fırın, yere 1 ila 4 derece açıda eğimli döner bir silindir (maks. 140m uzunlukta) içerir. Kireçtaşı üst taraftan beslenir ve yakıt ve ateşleme havası alt uçta ateşlenir. Sönmemiş kireç fırından alınarak kireç soğutucuya konur, burada ateşleme havasının ön ısıtmasında kullanılır. Çeşitli kireç soğutucu dizaynları kullanılır; bunlar arasında fırın kabuğuna monte edilmiş planeter birimler, hareketli ızgalar ve çeşitli tiplerde karşıt akışlı şaft soğutucuları yer almaktadır.

Fırınların çoğunda fırın gazlarından ısıyı almak ve kireçtaşına ön ısıtma uygulamak için bazı özellikler bulunmaktadır. Bunlar:

- a) zincirler (kalsiyum karbonat çamuru beslenen fırınlarda)
- b) fırını etkin biçimde, küçük tüplere bölen metal bölücüler ve ateşe dayanıklı yoncalar
- c) taşın gazlar arasından akmasını sağlayan kaldırıncılar
- d) yükün residans süresini artıran ateşe dayanıklı dahili setlerdir.

Fırının etkin ve güvenilir çalışması için brülör dizaynı önemlidir. Alev doğru uzunlukta olmalıdır; çok kısa olursa aşırı sıcaklıklara ve refrakterin arızalanmasına neden olur; çok

uzun olursa, kalsinasyon bölgesinde yeterli raydan ısı aktaramayacağından arka uçtaki sıcaklık artar ve termal verimlilik azalır. Alev refrakteri etkilememelidir.

Döner fırınlarda 60 mm'den toz halindeki taşlara kadar geniş taş ebadı aralığı kullanılabilir. Fırındaki döner yatağın ilginç bir özelliği daha büyük taşların yatağın dışına doğru hareket etmesi ve daha küçük taşların da yatağın merkezinde yoğunlaşmasıdır. Bu da daha büyük taşların küçük olanlara göre daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmasına neden olmakta ve böylece daha ince fraksiyonların fazla yanması önlenmektedir. Aslında yatağın karıştırılarak ince fraksiyonların tamamen kalsine olmasının sağlanması için genellikle mikser kullanılması ya da refrakter kaplamasına basamak konması gerekmektedir. Kontrol edilebilmeleri kolay olduğundan döner fırınlar şaft fırınlara göre daha geniş bir reaktivite aralığı ve daha düşük CaCO_3 seviyesi sağlarlar. Ancak reaktivitenin değişkenliği şaft fırınlara göre daha büyüktür. Kabuk yataklar gibi nispeten zayıf olan besleme taşları ve kırılan kireçtaşları şaft fırınlarına beslemek için uygundur ancak döner fırınlarda da uygun olabilir.

Döner fırınlar çok çeşitli yakıtlarla yakılabilir. Kalsinasyon bölgesindeki ısı transferi büyük ölçüde yansıma ile gerçekleştiğinden ve kızıl ötesi salınımlar süreçte gaz, sıvı ve katı yakıtları artırdığından, yakıt seçimi ısı kullanımında önemli bir etkiye sahip olacaktır. Gazla yakılan basit fırınlarda 9200 MJ/ton'a varan yüksek değerler kaydedilebilirken, kömürle yakılan benzer bir fırında 7500 MJ/ton ısı kullanımı söz konusu olabilir. Dahili fittinglerin kullanımı bu ısı kullanımlarını 6700 MJ/ton'a kadar düşürebilir. Fırından radyasyon ve konveksiyon kayıpları diğer kireç fırını dizaynlarına göre oldukça nispidir.

Döner fırınların bir özelliği "halka" oluşumudur. Bunlar fırının bir bölümünde refrakter üzerinde malzeme birikmesini içerir; sıcaklığı yarı sıvı aşamanın oluşması için yeterlidir. Bu halkalar kömür ile yanan fırınlarda külden ve kalsiyum sülfat birikintilerinden oluşabilir. Alkaliler (sodyum ve potasyum oksitler), kil ve kireç birikintilere katkıda bulunabilir, bu da sorun yaratabilir. Kömür ile yanma durumunda yakıtın ince olarak öğütülmesi birikinti oranını önemli ölçüde azaltabilir.

Döner fırınların başka bir özelliği de yakıttan gelen ve daha az da olsa kireçtaşından gelen sülfürün fırın gazlarında sıcaklığın kontrol edilmesi ve kalsine etme bölgesine CO yüzdesinin bir kombinasyonu ile fırından atılabilesidir. Bu şekilde, sülfür oranı yüksek yakıtlar kullanılarak egzoz gazlarında tüm SO₂ emisyon limitlerine göre düşük sülfürlü kireçler üretilebilir.

Ön ısıtıcı döner fırın

Modern döner fırınlarda ön ısıtıcı bulunur; Şekil 2.7 ve genellikle geleneksel döner fırınlardan oldukça kısadır (ör. 40 ila 90 m) Radyasyon ve konveksiyon kayıplarının azaltılması ve egzoz gazlarında ısının daha fazla korunması nedeniyle ısı kullanımı azalır. Bu şekilde, kömürle yakıldığında, bir ton sönmemiş kireçte 5200 MJ'un altında net ısı kullanımları rapor edilmektedir.

Şekil 2.7: Ön ısıtmalı döner kireç fırını

[Ullmann, 1990]

Aralarında dikey şaft ve hareketli ızgaranın da bulunduğu bir dizi ön ısıtıcı dizaynı geliştirilmiştir. Ön ısıtıcı beslenen taş ebadı ve özelliklerine göre seçilmelidir. Pek çoğunda en düşük 10 mm ebat kullanılabilir; bazılarında 6mm'ye kadar düşen ebatlar kullanılmıştır ve bazıları zayıf taşları ya da kırılmaya yatkın taşları tolere edememektedir.

Ön ısıtmalı fırınlarda sülfürün yok edilmesi daha zor olmakla beraber, bu amaçla kullanılan bazı yollar bulunmaktadır:

- a) ön ısıtıcı etrafındaki fırın gazlarının bir kısmı alınarak SO₂ temizlenmesi sağlamak (ısı kullanımının artması pahasına)
- b) fırını indirgenmiş koşullarda çalıştırmak ve arka taraftan ilave hava vermek (sadece belli ön ısıtıcı dizaynlarında işe yarar) ve
- c) SO₂'i emmesi amacıyla beslenen taşta yeterli miktarda ince bölünmüş kireçtaşı eklemek ve arka taraftaki toz kolektöründe toplanmasını ya da soğutucudan çıkan kireçten elenerek ayrılmasını sağlamak

2.2.4.3. Diğer fırınlar

Modern çimento fırınlarında kullanılan teknolojiye dayalı olarak çeşitli kireç fırını dizaynları geliştirilmiştir. Yeni fırın dizaynları geliştirilmesini teşvik eden unsurlardan bir tanesi ince bölünmüş şekilde önemli miktarda kalsiyum karbonat bulunmasıdır. Örneğin şeker ve kağıt/ağaç hamuru sanayileri kalsine edilebilen bir kalsiyum karbonat ve organik madde karışımı üretmektedir ve pek çok kireçtaşı ocağı, prensipte kalsine edilmeye uygun (ancak genellikle kil ile kirletilmiş) artık ince taş üretmektedir.

Hareketli ızgaralı fırın

15 ila 45mm ebadında kireçtaşı için “hareketli ızgaralı” (ya da CID) fırın seçeneklerden bir tanesidir (Almanya’da geliştirilmiştir). Kireçtaşını kalsine etme bölgesine besleyen dikdörtgen şaft ön ısıtma bölgesi içerir. Kalsine etme bölgesinde kireçtaşı, karşılarında bir dizi brülör bulunan beş adet salınlı plakadan yavaşça aşağıya akar. Kireç dikdörtgen biçimli bir soğutma bölgesine geçer. CID fırın gaz, sıvı ya da ezilerek toz haline getirilmiş yakıtlar yakabilir ve kalıcı CaCO_3 içeriği %2.3’ün altında olan hafif yanmış kireç ürettiği rapor edilmiştir. Bugüne kadar monte edilen dört fırının kapasitesi 80 ila 130 ton/gün sönmemiş kireçtir.

Tepe şekilli fırın

10 ila 25 mm aralığında ebatlara uygu, nispeten yeni bir başka gelişme de “tepe şekilli” kireç fırınıdır (Japonya’da geliştirilmiştir). Rotların silindirik bir kalsine etme bölgesine itilmesi ile kireçtaşının çıkarıldığı bir dairesel ön ısıtma bölgesi içerir. Ateşleme gazları, merkezi, aşağı doğru duran, yağ ile yanan ve ön ısıtma bölgesinin merkezinde bulunan bir brülörden ejektör yardımı ile kalsine etme bölgesine çekilir. Kireç daha sonra konik soğutma bölgesine geçer. Fırının çelik üretimi ve çökertilmiş kalsiyum karbonat için uygun yüksek kalitede sönmemiş kireç ürettiği rapor edilmektedir. Fırın kapasiteleri 100 ton/gün sönmemiş kireç, ısı kullanımını kireç tonu başına 4600 MJ’dür. Nispeten düşük olan yüksekliği nedeniyle fırının direnci düşük kireçtaşlarını kabul edebildiği rapor edilmektedir.

Gaz süspansiyonlu kalsinasyon prosesi

Gaz süspansiyonu kalsinasyon, GSC, sıkıştırılarak toz hale getirilmiş hammaddelerden kireçtaşı, dolomit ve magnezitin, reaktivitesi yüksek ve tek tip ürün elde etmek üzere kalsinasyonu gibi mineral işleme amaçlı yeni bir teknolojidir. İşletmedeki proseslerin büyük bölümü, kurutma, ön ısıtma, kalsinasyon ve soğutma gibi, gaz süspansiyonunda gerçekleşir. Bunun sonucunda işletme sabit bileşenler ve az sayıda hareketli bileşenden oluşur; şekil 2.8.

Sistemde var olan malzeme miktarı önemsizdir; bunun anlamı, birkaç dakikalık çalışmanın ardından ürünün spesifikasyonlara uygun hale gelmesidir. Çalıştırma ya da kapama sırasında malzeme ya da kalite kaybı olmamaktadır bu nedenle ikinci kalite ürün söz konusu değildir. GSC prosesi yüksek derecede kalsine edildiğinde bile reaktivitesi yüksek bir ürün üretir. Gaz süspansiyonunda işlenecek malzemenin inceliği uygun olmalıdır, uygulamalarda elde edilen deneyim 2 mm partikül ebadının aşılması gerektiğini göstermiştir.

Şekil 2.8: Gaz süspansiyonlu kalsinasyon prosesi

Norsk Hydro GSC işletmesi proses diagramı

Norsk Hydro, Porsgrunn, Norveç'te Ağustos 1986'dan bu yana, dolomitik kireç üretimi amacıyla bir GSC işletmesi sürekli faaliyet göstermektedir. GSC ve kırma/kurutma ünitelerinin dengeli çalışması için bazı performans rakamları aşağıda yer almaktadır:

İşletme kapasitesi	430 ton/gün
Yakıt tüketimi	4800 MJ/ton ürün
Elektrik tüketimi	33 kWh/ton ürün

Döner ocaklı fırın

Günümüzde neredeyse modası geçmiş durumda olan bu fırın tipi çakıl kireçtaşı üretimi için dizayn edilmiştir. Kireçtaşı yükünü taşıyan hareketli dairesel bir ocak bulunmaktadır. Kireçtaşı dairesel ocak üzerinde dönerken çoklu brülörler ile kalsine edilir. Ateşleme havası egzoz gazlarındaki fazla ısı ile ve/veya sönmemiş kirecin soğutulması ile ön ısıtmaya tabi tutulur. Döner ve şaft fırınlara göre aşınmanın az olmasından dolayı, döner ocaklı fırınlar büyük ölçüde çakıl kireç üretir.

2.2.5. Sönmemiş kireç işleme

Fırın çalıştırma (Run of Kiln- ROK) sönmemiş kireç işlemenin amacı farklı Pazar segmentleri tarafından ihtiyaç duyulan partikül ebatları ve kalitelerde çeşitli derecelerde üretim yapmaktır. Aralarında eleme, kırma, ezme, öğütme, hava ile tasnif ve aktarmanın da ulunduğu bir dizi birim prosesi kullanılır. İyi tasarlanmış bir kireç işleme tesisi belli bazı hedefleri yerine getirir:

- a) ana ürün çıktısını maksimuma ulaştırmak
- b) artık sınıfları (genellikle ince olanlar) minimuma indirmek
- c) belir ürünlerin kalitesini artırmak
- d) Pazar talebindeki değişiklikler doğrultusunda ürünlerin değiştirilebilme esnekliğini sağlamak.

İşleme tesisi hem ürünler hem de ara ürünler için, yeterli depo alanı içermelidir; bu sürekli bazda en iyi biçimde çalışan fırın ile geceleri ve hafta sonları yavaşlayan sevkiyatlar arasında denge sağlar.

ROK kireç genellikle daha az saf olan “primer” incelikteki bölümün ayrılması için elenir (tipik olarak 5 mm). ROK kirecin elek üstü ölçüsü (örneğin) 45 mm’den büyükse, minimum ince üretimi ile bu ebat küçültülür. Bu amaçla çeneli ve rulo kırıcılar yaygın olarak kullanılır. Kırılan ROK kireç daha sonra çok katlı eleğe aktarılır, buradan sekonder ince kesim (ör 5 mm’den küçük) ve granüler ya da “çakıl” kireç kesimi (ör: 5-15 mm ve 15-45 mm) ortaya çıkar. Çok büyük kütleler (ör: 45mm’den büyük) sekonder kırıcıda kırılarak çok katlı eleğe yeniden verilebilir.

Ürünler bunkerlerde depolanır, buradan doğrudan sevk edilir ya da öğütme ya da hidrasyon amacıyla başka bir tesise gönderilir.

Öğütülmüş sönmemiş alçı üretimi

Farklı derece ve kalitede üretilmiş sönmemiş alçı talebi 1950lerden bu yana hızla büyümektedir. Partikül ebadı talebi toprak stabilizasyonunda kullanım için nispeten kaba ürünlerden uzmanlık gerektiren uygulamalarda kullanım için çok ince ayrıştırılmış ürünlere kadar farklılık gösterir.

Daha kaba yapıdaki ürünler içerisinde bir sepet bulunan bir tokmaklı değirmenden tek kez geçirilerek nispeten ucuza üretilir. Daha ince ürünler tüp biçimli değirmenlerde ya da rulo değirmenlerde üretilir. Bu durumda değirmen üzerine değişken hızlı bir ayırıcı konularak ürünün derecesi kontrol edilir ve büyük partiküller geri dönüşüme gönderilir.

1980lerin sonlarında çimento sanayi için yüksek basınçlı rulo değirmenler geliştirilmiştir ve sönmemiş kireç için giderek artan biçimde kullanılmaktadır. Ürün öğütücü rulolardan geçer; burada ince bir tabaka oluşturulur. Daha sonra bir topak ayırıcıya ve hava ile tasnif cihazına beslenir, burada istenen incelikte partiküller ayrıştırılır ve kaba kesim geri dönüştürülür. Bu sistemin elektrik ihtiyacı toplu değirmenlerin yarısından ve halkalı rulo değirmenlerin %60'ından azdır.

2.2.6. Sönmüş kireç üretimi

Sönmüş kireç hidratlı kireci (kuru kalsiyum hidroksit tozu), kireç sütünü ve kireç kaymağını (suda dağılan kalsiyum hidroksit partikülleri) içerir.

Hidratlı kireç üretimi

Kirecin hidrasyonu hidratöre su eklenmesini içerir ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$). Eklenen su miktarı hidrasyon reaksiyonu için gerekli stoykiometrik miktarın iki katıdır. Reaksiyonun ısısından ortaya çıkan sıcaklığın buhara dönüşme yoluyla düşürülmesi için fazla su eklenir. Partikül yüklü buhar atmosfere salınmadan önce azaltma ekipmanından geçer.

Pek çok ekipman dizaynı bulunmaktadır ancak teknik olarak hidratör, Şekil 2.9, kireci su bulunan ortamda iyice çalkalayan, birbirine zıt yönlerde dönen vida paleti çiftleri içerir. Güçlü bir egzotermik reaksiyon gerçekleşerek bir kilogram CaO başına 1140kJ üretir. Ana reaktörde katıların ortalama kalış süresi yaklaşık 15 dakikadır.

Isı salınımı kısmen flüidize olan bir yatak yaratan kaynamaya neden olur. Toz proses içerisinde oluşan buhara karışır. Toz ıslak bir fırçada toplanacak olursa, kireç sütü süspansiyonu oluşur, bu normal olarak hidratöre geri gönderilir.

Hidrasyondan sonra ürün geri dönüşüm hava akımı kullanılarak kaba parçalar ile ince parçaların ayrıştırıldığı havalı ayırıcıya aktarılır. Kaba fraksiyonun bir kısmı ya da tamamı öğütülür ya da geri dönüştürülür. İnce fraksiyon depolama silolarına gönderilir. Buradan ya dökme nakliye için aktarılır ya da torbalara ya da ara konteynerlere konmak üzere paketleme tesisine gönderilir.

Şekil 2.9: 3 aşamalı kireç hidratörü akış şeması

[EuLA, (Pfeiffe AG, Almanya)]

Kireç sütü ve kireç kaymağı üretimi

Kireç sütü ve kireç kaymağı kirecin fazla su ile söndürülmesi ile elde edilir. Söndürme işleme hem baş hem de sürekli söndürücülerde gerçekleşir. Kireç sütü terimi söndürülmüş kirecin su içinde sıvı süspansiyonunu tanımlamak üzere kullanılır. Kireç sütü ağırlığının %40'ına kadar katı madde içerebilir. Katı madde içeriği yüksek kireç sütü kimi zaman kireç şapı olarak adlandırılır. Kireç kaymağı sönmüş kirecin suda koyu kıvamda dağılmasıdır. Kaymak tipik olarak ağırlığın %70'i kadar katı madde içerir. Yarı sıvı kaymağı tarif etmek amacıyla kimi zaman kireç macunu ifadesi kullanılır.

2.2.7. Depolama ve işleme

Depolama

Sönmemiş kirecin depolanması

Sönmemiş kireç tercihen kuru, hava ile sönme işleminin önlenmesi amacıyla hava akımı olmayan ortamda depolanmalıdır. Hidrasyon ısı açığa çıkardığından ve genleşmeye neden olduğundan ve her iki durumun da tehlikeli olmasından dolayı, suyun kireçten uzak tutulması için büyük dikkat sarf edilmelidir.

Hava basınçlı boşaltma araçları doğrudan depolama bunkerine üfleyebilmektedir; bunkerde aktarılan havadan tozun ayrıştırıldığı bir filtre bulunur. Filtre hava koşullarına dayanıklı ve su geçirmez olmalıdır. Toplanan toz bunkere geri boşaltılabilir. Bunkere takılan basınç/vakum giderici cihaz önlem olarak kullanılabilir.

Tüm depolama konteynerleri, bunkerin alt tarafında sızdırmazlık sağlayacak, boşaltma mekanizmasında bakım faaliyetlerine imkan tanıyacak cihazlar içerebilir.

Sönmemiş kireç miktarının bunkerlerin kullanımını gerektirmeyecek ölçüde olduğu durumlarda, ürün beton yüzey üzerinde, tercihen fazla hava ile sönmeden kaçınmak amacıyla bina içerisinde ayrı bir bölmede saklanabilir.

Hidratlı kirecin depolanması

Hidratlı kireç atmosferden karbon dioksit emer ve kalsiyum karbonat ve su oluşturur. Bu nedenle, kuru ve hava akımı olmayan koşullarda saklanması gerekir.

Kağıt ambalajdaki hidrat nemden dolayı bozulmadan ve hidratlı kirecin yeniden karbonasyonundan kaçınmak amacıyla üzeri kapalı depolanması tercih edilir. “Big bag” kullanıldığında, hasardan kaçınmak için üzeri kapalı saklanmalıdır. Paketli hidrat paletlerinin açık havada başarıyla saklandığı bilinmektedir; palet üzeri naylon örtü ile kaplanır, torbalar örtü üzerine yerleştirilir ve naylon örtü ile sıkıca sarılır.

Dökme hidrat hava koşullarından tamamen korunan silolarda depolanır. Silo torba filtresi ile havalandırılır; bu filtre de hava koşullarına dayanıklı ve gelen hava akımını dağıtabilecek kapasitede olmalıdır. Filtrenin silonun tepesine monte edildiği durumlarda, biriken toz yeniden siloya atılır. Silonun üst kapağı inceleme menfezi ve basınç vanası içerebilir. Fazla doldurmanın önlenmesi için yüksek seviye göstergesi ya da bir alarm konabilir. Silonun tabanının yere en az 60° açıda olması, boşaltma aparatının 200 mm'den kısa olmaması ve silo altındaki ekipmanın bakımına imkan vermek üzere çıkışa kesme valfi konması önerilir.

Hidratlı kireç “kemerleşme” eğiliminde olduğundan, bunun önlenmesi için havalandırma pedleri, vibratörler ve mekanik aletler gibi uygun kemer kırıcı aletler yerleştirilir. Ayrıca, havalandırılan tozun taşmasını önlemek için tedbirler de gereklidir.

Kireç sütünün depolanması

Proseslerine sönmüş kireç eklenmesi gereken müşterilerin çoğu kireç sütünün depolama ve kullanım açısından uygun olduğunu görmüşlerdir. Belli önlemler alındığında, herhangi bir sıvı gibi ele alınabilir.

Kullanılacak tüm depolama ve kullanım sistemi, kireç sütü su ile seyreltildiğinde ya da hidratlı kireç su ile karıştırıldığında, sudaki karbonat sertliğinin kalsiyum karbonat olarak çökeceğini dikkate almalıdır. Gerekli müdahale yapılmazsa, bu durum boru çeperinde, pervanede ve pompa kasasında kabuklanmaya neden olacaktır. İki yaklaşım seçilebilir. Sistem kabuk oluşumu ile başa çıkacak şekilde dizayn edilir ya da kabuklanmanın önlenmesi ya da en aza indirgenmesi için çalışılır.

Kireç sütü sistemlerinde çökelmeyi önlemek önemlidir çünkü bunun sonucunda oluşacak kaymağın yeniden dağıtılması zor olacaktır. Bu nedenle depolama tankları karıştırılmalıdır. Karıştırma derecesi düşük olabilir ve girdap oluşumundan kaçınılmalıdır. Girdap atmosferden karbon dioksit emilimini artırır.

Depolama kabından boşaltma borusu kaçınılmaz olarak bir ölü bacak oluşturmaktadır ve tıkanıklığın giderilmesi için ters yönde su ile yıkama zorunluluğu doğabilir. Depolama alanında buna uygun olarak bentler olmalıdır.

Taşıma

Ürünün taşınması için çeşitli tiplerde ekipmanlar bulunmaktadır ve yenileri de sürekli geliştirilmektedir. Aşağıdaki malzemeler dikkatle kullanılmıştır ancak tüm uygulamalarda uygun olmayabilirler.

Tüm granüler ve topaklı derecelerde *atlamalı kaldırıcılar* kullanılabilir ancak 100mm'den büyük partiküller için daha uygundur. Tüm sönmemiş kireç derecelerinde *elavatörler*; hem bantlı-kovalı, hem de zincirli-kovalı tip kullanılmıştır. Granüler ve ince sönmemiş kireç için *Çekme linki* konveyörler uygundur. Genellikle yatay ya da eğimli transferlerde kullanılırlar. *Konveyör bantlar* topak ve granüler derecelerin yatay ya da yukarı eğimde taşınmasında yaygın olarak kullanılır. *Vidalı konveyör* ince sönmemiş kireçte yaygın olarak kullanılır. *Konveyörlerde vibrasyon* 40 mm'ye kadar olan partikül ebatlarında kullanılmıştır. Besleme noktasından boşaltma noktasına kadar hafif bir aşağı yönde eğim bulunduğu daha başarılı çalışırlar.

Pnömatik konveyör maksimum ebadı 20 mm olan ürünler için kullanılabilir ve diğer alternatiflere göre sermaye maliyeti genellikle daha düşüktür ancak işletme maliyeti yüksektir. Ürün üfleyiciye bağlı bir döner üfleyici keçeye beslenir. Boru çapı ve üflenen havanın miktarı/basınç dizayn edilirken aktarılan kirecin ebadı, aktarım hızı ve boru hattının uzunluğu/rotası dikkate alınır. Alıcı siloda hava filtresi ve basınç boşaltma valfi olmalıdır.

2.2.8. Diğer kireç tipleri

2.2.8.1. Kalsine edilmiş dolomit üretimi

Dolomit hem şaft hem de döner fırınlarda kalsine edilir. Üç farklı kalitede kalsine dolomit üretilir; az yanmış, tam yanmış, yarı yanmış.

Az yanmış dolomit genellikle döner ya da şaft fırınlarda üretilir. Az yanmış dolomit yapım prensipleri yüksek kalsiyumlu sönmemiş kireç yapımı ile benzerdir. Kalsinasyon ısısının daha düşük ve dolomite ($MgCO_3$) çözülüm sıcaklığının düşük olmasından dolayı daha az ısı kullanılır.

Tam yanmış dolomit iki dereceli üretilir. Refrakter üretiminde kullanılan saflığı yüksek derece dolomitin döner ya da şaft fırınlarda $1800^{\circ}C$ 'a kadar artan sıcaklıkta kalsine edilmesi ile yapılır. Döküntü derecesi dolomitin genellikle döner fırında %5 ila 10 demir oksitle birlikte 1400 ila $1600^{\circ}C$ 'da kalsinasyonu ile üretilir. U proseslerin her ikisinde de oluşan egzoz gazları diğer kireç fırınlarına göre daha yüksek sıcaklıktadır; genellikle ısı aktarıcılar, ayarlayıcı hava ya da atomize su enjeksiyonu kullanılarak $420^{\circ}C$ altına soğutulurlar.

Yarı yanmış dolomit ($CaCO_3$ - MgO) dolomitin yaklaşık $650^{\circ}C$ 'da yavaş kalsinasyonu ile elde edilir. Nispeten az miktarda üretilir ve Avrupa'da sadece Almanya'da üretilir.

2.2.8.2. Hidrolik kireçlerin üretimi

Doğal hidrolik kireçler, az ya da çok silis, alümin ve demir içeren silisli ya da killi kireçtaşlarından üretilir. Kireçtaşlarında tipik olarak rastlanan seviyeler: SiO_2 : %4 ila 16; Al_2O_3 : %1 ila 8 ve Fe_2O_3 : %0.3 ila 6. Kalsiyum artı magnezyum karbonat içeriği %78 ile 92 arasında değişebilir.

Kireçtaşı genellikle şaft fırınlarda kalsine edilir; fırın, mümkün olan en fazla miktarda silis ve alüminin serbest kireci külçelendirmeksizin reaksiyona girmesini temin etmek üzere yakından kontrol edilmelidir. Tipik kalsinasyon sıcaklıkları 950 - $1250^{\circ}C$ 'dır: ihtiyaç duyulan sıcaklık sementasyon endeksinin artması ile birlikte artar (yani; zayıf hidrolik kireçten yüksek hidrolik kirece doğru).

Kalsine edilen kireç yeterince su ile hidratlanarak serbest CaO 'i $Ca(OH)_2$ 'ye dönüştürür. Serbest CaO içeriği %10 ila 15'den fazla ise sert külçelenen topaklar toza

entegre olmaz. Aks halde, kirecin hidrasyondan önce öğütülmesi gerekir. Hidratlı ürünün de istenen incelik derecesi ve sertleşme hızını elde etmek amacıyla öğütülmesi gerekebilir.

“Özel” doğal hidrolik kireçler toz haline getirilmiş hidrolik kireç ile toz haline getirilmiş puzolanik ya da hidrolik malzemelerin karıştırılması ile üretilir. Yapay hidrolik kireçler toz haline getirilmiş hidrolik kireçlerin ezilmiş puzolanik ya da hidrolik malzemeler ile karıştırılması ile elde edilir.

2.2.9. Kep Kireç Fırınları

2.2.9.1. Demir ve çelik sanayinde kullanılan kireç fırınları

Demir çelik sanayinde kullanılan kirecin büyük bölümü, temel oksijen fırınındaki yabancı maddelerin ergimesi için kullanılır. Kireç aynı zamanda külçeleme halat prosesinde demir oru hazırlanmasında, dökme demirde ülfürün ayrıştırılmasında, diğer oksijenli çelik yapımı proseslerinde ergime ajanı olarak ve elektrik arkı çelik yapımı prosesinde ve pek çok sekonder çelik yapımı prosesinde kullanılır.

Demir-çelik sanayinde kullanılan kireç fırınları genellikle farklı dizaynlarda ve kapasitelerde şaft fırınlardır. Tüketim/emisyon yapıları kep harici kireç fırınlarından farklı değildir.

2.2.9.1 Kraft hamuru sanayinde kullanılan kireç fırınları

Avrupa kağıt sanayinde kullanılan yaklaşık 100 adet kireç fırını bulunmaktadır. Tamamı, günlük 30-400 ton yanmış kireç kapasiteli döner fırınlardır. Fırınlardan çoğu uzun döner fırınlardır ancak bazı modern ön ısıtıcılı döner fırınlar da mevcuttur.

Uzun döner fırınlar genellikle su içeriği %30 olan kalsiyum karbonat macunu ile beslenir. Temel olarak kullanılan yakıt doğal gaz ya da yağdır. Buna ek olarak hamur hazırlama prosesinin çeşitli noktalarında ortaya çıkan yoğunlaşmayan gazlar da yakılır; bu durum baca gazında bulunan H_2S , organik sülfür bileşiklerini ve SO_2 'i artırır. Bazı durumlarda bio-kütlenin gazlaştırılmasından gelen gazlar ve talaş da yakıt olarak kullanılır.

Egzoz gazlarının temizlenmesi için Venturi tipi ıslak süpürücüler be elektrostatik çökelticiler (belli konularda) kullanılır.

2.2.9.3. Şeker sanayinde kullanılan kireç fırınları

Avrupa Şeker Sanayinde kullanılan kireç fırınlarının çoğu karışık beslemeli şaft fırınlardır. Fırınların büyük bölümü şeker sezonunda günlük 50 ila 350 ton sönmemiş kireç üretir; şeker sezonu 1997/1998 sezonunda 63 ila 170 gün arasında sürmüş olup ortalama sezon 86 gündür.

Sönmemiş kireç ve egzoz gazında bulunan CO₂ şeker fabrikalarında kullanılır. Fırında ortaya çıkan gaz tutulur ve şeker prosesinde (karbonatasyon) kullanılmadan önce ıslak süpürücü ile tozdan arındırılır. CO₂'in büyük bölümü kireçli sıvı içerisinde bulunan kireç sütü ile yeniden birleşerek CaCO₃ oluşturur.

Şeker sanayi kireç fırınlarına en sık kullanılan yakıt kok kömürüdür. Bunun temel nedeni ürün gazı CO₂ oranının (hacmin %40-42'si CO₂) yağ ya da gazla yanan fırınlara göre (hacmin %28-32'si CO₂) daha fazla olmasıdır.

Şeker sanayi kireç fırınlarının tüketim seviyeleri (kireçtaşı ve yakıt) diğer sektörlerdeki benzer tipte fırınlarla yaklaşık olarak aynıdır.

2.3. Mevcut tüketim/emisyon seviyeleri

Kireç üretimi ile bağlantılı başlıca çevre konuları hava kirliliği ve enerji kullanımınıdır. Kireç yakma prosesi temel emisyon kaynağıdır be enerjinin kullanıldığı başlıca alandır. İkincil kireç söndürme ve öğütme prosesleri d önemli olabilir; diğer yandan tamamlayıcı operasyonlar (kıırma, eleme, aktarma, depolama ve boşaltma) hem emisyon hem de enerji kullanımları bakımından nispeten küçüktür.

2.3.1. Kireçtaşı tüketimi

Kireç üretiminde genel olarak, satılabilir durumdaki her bir ton söndürülmüş kireç için 1.4 ila 2.2 ton kireç taşı kullanılır. Tüketim ürün tipine, kireçtaşının saflığına, kalsinasyon

derecesine ve atık ürünlerin miktarına (örneğin fırından egzoz gazlarına taşınan toz) bağlıdır.

2.3.2. Enerji kullanımı

Kireçtaşının kalsine edilmesi

Farklı tiplerde kireç fırınlarının tipik elektrik enerjisi kullanımları Tablo 2.8'de verilmiştir. Belli bir fırın tipi için enerji kullanımı aynı zamanda kullanılan taş miktarına ve kalsiyum karbonatın kalsiyum okside dönüşme derecesine bağlıdır.

Kireçtaşında kalsiyumun ayrışma sıcaklığı 3200MJ/tondur. Bir ton sönmemiş kireçtaşında net ısı kullanımı fırın dizaynına bağlı olarak önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Döner fırınlar genellikle şaft fırınlara göre daha fazla ısıya ihtiyaç duyarlar. Yanma derecesi arttıkça ısı kullanımı artma eğilimindedir.

Elektrik kullanımı karışık beslemeli şaft fırınlarda düşük bir değer olan 5-15 kWh/ton kireç seviyesinden, ileri şaft fırın ve döner fırın dizaynlarında 20-40 kWh/tona kadar değişiklik göstermektedir.

Fırın tipi	Isı kullanımı (MJ/ton kireç)	Fırın elektrik kullanımı (kWh/ton kireç)
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	4000-4700	5-15
Çift eğimli şaft fırın	4300	30
Çok odacıklı şaft fırın	4000-4500	20-45
Dairesel şaft fırın	4000-4600	18-35
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	3600-4200	20-40
Diğer şaft fırınlar	4000-5000	10-15
Uzun döner fırın ^a	6500-7500	18-25
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın ^a	5000-6100	35-100
Şaft ön ısıtmalı döner fırın ^a	4800-6100	17-45
Siklon ön ısıtmalı döner fırın ^a	4600-5400	23-40
Hareketli izgaralı fırın	3700-4800	31-38
Gaz süspansiyonlu kalsinasyon	4600-5400	20-25
Flüdite yataklı fırın	4600-5400	20-25
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	6500-7000	20

Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	7200-10500	35-100
----------------------------------	------------	--------

a) reaktif kalsiyum sönmemiş kireç üretimi

Tablo 2.8: Çeşitli kireç fırınlarında tipik ısı ve elektrik kullanımı

[EuLA], [UK IPC Notu, 1996], [Jorgensen]

Kireç hidrasyonu

Hidratlama prosesi ısı verici niteliktedir bu nedenle hidratörlerde sıcaklığın kontrol edilmesi için fazla su eklenir. Bu fazla su buhara dönüşür ve işletme/sönmemiş kireç ekipmanına nem ve toz girişini önlemek ve fazla suyun buharlaşmasına yardımcı olmak üzere hidratöre çekilen az miktarda hava ile birlikte atmosfere salınır.

Hidratörler, hava sınıflayıcılar ve taşıyıcı ekipmanın çalışması için gerekli enerji miktarı 1 ton sönmemiş kireç için yaklaşık 5 ila 30 kWh'tir.

Kirecin öğütülmesi

Kirecin öğütülmesinde kullanılan enerji kaba dereceler (örneğin toprak stabilizasyonunda kullanılan) için 4 ila 10 kWh/ton sönmemiş kireç ile daha ince dereceler için 10 ila 40 kWh/ton sönmemiş kireç arasında değişir. Gerekli enerji miktarı ayrıca kullanılan ekipmana bağlıdır. İnce çarpmalı değirmenler daha kaba ürünler için kullanılabilir. Daha ince ürünlerin yapımında toplu değirmenler, halkalı rulo değirmenler ve yüksek basınçlı değirmenlerin yanı sıra toprak dağıtıcılar (giderek azalan enerji tüketimiyle) kullanılabilir.

2.3.3. Emisyonlar

Atmosfere yayılan emisyonlar arasında nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO_2), karbon oksitler (CO , CO_2) ve toz bulunur. Emisyonlar fırın dizaynına, çalışma koşullarına, kullanılan yakıta ve kireç/kireçtaşı kalitesine bağlıdır. Karbondioksit emisyonunun seviyesi kalsinasyon ve yanma proseslerinin kimyasına bağlıdır. Tipik emisyonlar her bölümde NO_x , SO_2 , toz ve CO için verilmiştir.

2.3.3.1. Nitrojen oksitleri

Şaft fırınlar genellikle döner fırınlarla karşılaştırıldığında daha az NO_x yayarlar. Bunun nedeni şaft fırınlarda sıcaklıkların genellikle 1400°C'dan düşük olmasıdır; bu nedenle (nitrojenin oksijenle tepkimesinden doğan) termal NO_x oluşumu da nispeten daha düşüktür. Ayrıca, ateşleme prosedürleri genellikle daha düşük alev sıcaklıkları ve düşük yoğunluklu karıştırma koşulları oluşturur; bu da yakıt NO_x seviyesinin daha düşük olmasına neden olur. Ancak şaft fırınlarının çok pişmiş kalsiyum kireç ya da tam pişmiş dolomit üretiminde kullanıldığı yerlerde, üretilen NO_x seviyesi daha yüksektir.

Döner fırınlarda alev daha iyi tanımlanır ve alev sıcaklıkları şaft fırınlardan daha yüksektir, bunun sonucunda da daha yüksek seviyelerde yakıt NO_x üretilir. Ayrıca, farklı ısı transferi proseslerinden dolayı fırın gazlarının maksimum sıcaklığı da daha yüksek olup, termal NO_x seviyelerinin yüksek olmasına neden olur. Döner fırınlarda tam pişmiş dolomit üretimi daha da yüksek seviyelerde NO_x üretimine neden olur.

Farklı fırın tiplerinde tipik NO_x emisyonları Tablo 2.9'da verilmektedir.

Fırın tipi	Mg NO_x/Nm³ ¹	Kg NO_x/ton kireç ²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
Çift eğimli şaft fırın	<500	<1.7
Çok odacıklı şaft fırın	500-800	1.7-2.8
Dairesel şaft fırın	<500	<1.7
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<400	<1.4
Diğer şaft fırınlar	<300	<1
Döner fırın, hafif yakma	100-700	0.4-2.8
Döner fırın, çok yakma	400-1800	1.6-7
Hareketli ızgaralı fırın	<300	<1
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
ızgaralı ön ısıtmalı döner fırın	2000-5000	15-45

- 1) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10'dur
- 2) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

Tablo 2.9: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik NO_x emisyonları

[EuLA]

2.3.3.2. Sülfür dioksit

Farklı fırın tiplerinde tipik SO₂ emisyonları Tablo 2.10'da verilmektedir.

Fırın tipi	Mg SO₂/Nm³¹	Kg SO₂/ton kireç²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
Çift eğimli şaft fırın	<500	<1.7
Çok odacıklı şaft fırın	<500	<1.7
Dairesel şaft fırın	<300	<1
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<300	<1
Diğer şaft fırınlar	<300	<1
Döner fırın, hafif yakma	<800 ³	<3
Döner fırın, çok yakma	<800 ³	<3
Hareketli ızgaralı fırın	<300	<1
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<800	<1.5
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	<5000	<42.5

- 1) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10'dur
- 2) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

3) Sülfür içeriği yüksek yakıtlarda daha yüksek olabilir.

Tablo 2.10: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik SO₂ emisyonları
[EuLA]

Kireç yakma işlemlerinin büyük bölümünde kireçtaşında ve yakıtta bulunan sülfürün büyük bir bölümü sönmemiş kireç tarafından tutulur. Şaft fırınlarda ve flüidite yataklı fırınlarda fırın gazları ile sönmemiş kirecin verimli teması genellikle sülfür dioksitin verimli olarak emilmesine neden olur. Bu aynı zamanda kapalı yataklı ön ısıtıcıları bulunan döner fırınlar ve diğer fırınlar için de geçerlidir.

Ancak, döner fırınlarda sülfür içeriği düşük sönmemiş kireç ve şaft ya da döner fırınlarda çok yanmış kalsiyumlu kireç/tam yanmış dolomit üretildiğinde, yakıtta ve kireçtaşında bulunan sülfürün bir bölümü egzoz gazlarında sülfür dioksit olarak çıkar.

2.3.3.3. Toz

Kireç taşının kalsinasyonu

Toz oluşumu kireçtaşı beslenmesinde ince bölünen partiküllerden, kireç ve kireçtaşının fırın içinde termal ve mekanik degradasyonundan ve daha düşük bir oranda olmakla birlikte yakıt külünden kaynaklanır. Toz oluşumu seviyeleri, diğer unsurların yanı sıra fırın dizaynına bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterir ve 500 ile 5000 mg/Nm³'ün üzerinde değerler arasında değişir, bu da bir ton sönmemiş kirecin %2 ila 20'sine karşılık gelir (4000 Nm³/ton kireç bazında).

Kireç hidrasyonu

Hidratlama işletmelerinden çıkan gazlı atık su miktarı oldukça küçüktür; yaklaşık 800 m³/ton hidratlı kireç seviyesindedir ancak azaltmadan önce 2 g/m³ toz içerebilir. Bu nedenle toz oluşumu yaklaşık 1.6 kg/ton sönmemiş kireç seviyesinde olabilir. Emisyondan tozun ayrılması için hem ıslak süpürme hem de torba filtreler kullanılır..

Azaltmadan sonra emisyon seviyeleri 20 ile 200 mg/Nm³ üzeri arasında değişir, bu yaklaşık 0.016 ila 0.16 kg/ton hidratlı kirece karşılık gelir.

Kirecin öğütülmesi

İstenen partikül ebadından toz haline gelmiş kirecin ayrılması için tüm öğütme ekipmanlarına hava çekilir. Ürün, genellikle siklonlardan sonra, torba filtreler kullanılarak havadan ayrıştırılır. Bu şekilde toz toplama prosesin ayrılmaz bir parçasıdır.

Emisyon seviyeleri tipik olarak 20 ila 50 mg/Nm³ olup, bu 0.03 ila 0.075 kg/ton kirece karşılık gelir (tipik 1500 Nm³/ton kireç hava akımında).

Yan işlemler

Yan işlemler arasında kırma, eleme, taşıma, söndürme, depolama ve boşaltma yer alır. Toz emisyonu hermetik mahfaza ile ve çoğu durumda ekipmanın hafif emiş durumunda tutulması için hava çıkararak kontrol edilir. Hava torba filtrelerden geçer ve toplanan toz genellikle ürüne geri verilir.

Örneğin hammadde stok yığınlarından ve katı yakıtlardan kaçan toz sorun yaratabilir.

2.3.3.4. Karbon oksitleri

Kireçtaşının çözüşümü, kireçtaşının bileşimine ve kalsinasyon derecesine bağlı olarak her bir ton sönmemiş kireçte 0.75 tona kadar karbon dioksit (CO₂) üretir. Yanma ile oluşan karbondioksit miktarı yakıtın kimyasal kompozisyonuna ve kireçtaşında ton başına ısı kullanımına göre değişmekte olup, genellikle sönmemiş kirecin bir tonunda 0.2 ila 0.45 ton CO₂ aralığındadır.

Son yıllarda, bir ton sönmemiş kireçte karbondioksit emisyonu pek çok ülkede, eski fırınların termal olarak daha verimli dizaynlarla değiştirilmesi ve üretkenliğin artırılması (atık toz miktarının azaltılması) ile düşürülmüştür. Alman ve Fransız kireç sanayileri CO₂ emisyonlarının azaltılmasına yönelik gönüllü anlaşmalar imzalamışlardır ve İngiltere’de bir ton kireçte CO₂ emisyonunun 1994’e kadarki 15 yıllık dönemde %20 civarında azaldığı hesaplanmıştır.

Tamamlanmayan yanmadan kaynaklanan karbon monoksit (CO) emisyonları genellikle verimlilik kaybına işaret eder. Ancak bazı fırın tiplerinde ve belli ürünlerin yapımında istenen yanma koşullarının ve ürün kalitesinin elde edilmesi için kontrollü düzeyde karbon monoksit ihtiyacı vardır.

Bazı kireçtaşlarında karbon bulunur, bu da kireç yakma prosesinde CO emisyonlarının daha yüksek olmasına neden olur.

Farklı fırın tiplerinde tipik CO emisyonları Tablo 2.11’de verilmektedir.

Fırın tipi	g CO/Nm³¹	Kg CO/ton kireç²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	12-37	42-130
Çift eğimli şaft fırın	<1.4	<5
Çok odacıklı şaft fırın	<1.4	<5
Dairesel şaft fırın	<1.4	<5
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<1.4	<5
Diğer şaft fırınlar	<14	<50
Döner fırın, hafif yakma	1.2-12	5-50
Döner fırın, çok yakma	1.2-12	5-50
Hareketli ızgaralı fırın	<1.3	<4
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	37-63	70-120
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	0.6-6	5-50

- 1) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10’dur
- 2) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomit kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

Tablo 2.11: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik CO emisyonları
[EuLA]

2.3.3.5. Diğer maddeler

Uçucu Organik Bileşenler

Çalıştırma sırasında ya da koşulların bozulduğu durumlarda kısa dönemler için uçucu organik bileşen (VOC) emisyonları ortaya çıkabilir. Bu gibi durumlar değişik aralıklarla gerçekleşebilir: döner fırınlar için yılda 1 ya da 2 kez, şaft fırınlar için yılda 1 ila 10 kez. Çok nadiren karşılaşılan, kireçtaşının önemli miktarda organik madde içermesi durumunda uçucu organik bileşenler sürekli olarak yayılabilir.

Poliklorinatlı dibenzodiyoksinler (PCDD) ve poliklorinatlı dibenzofurans (PCDF)

Klorit içeren hammaddeler ya da yakıtlar kireç fırınının ısı (yanma) prosesinde poliklorinatlı dibenzodiyoksin (PCDD) ve poliklorinatlı dibenzofurans (PCDF) oluşumu potansiyeline sahiptir. “Avrupa’ya İlgili Diyoksin ve Furans Endüstriyel Kaynakları” adlı belgeden alınan verilere göre Avrupa’da toplam PCDD/F emisyonları bakımından kireç üretim tesislerinin önemi düşüktür. [Materialien, 1997]. EuLA tarafından 4’ü döner fırın ve 3’ü şaft fırın olmak üzere 7 fırından alınan ölçümlerde diyoksin seviyeleri 0.1 ng TCDD- eşdeğerleri/Nm³’ün altında tespit edilmiştir. Almanya’da 2 dairesel şaft fırında yapılan ölçümler 0.05 TE/m³ altında çıkmıştır [LAI,1994]

Ancak, ölçümlerin azlığı Avrupa’da lokal etkisi olan bireysel tesislerin olma ihtimalini ortadan kaldırmamaktadır [Materialien, 1997]. İsveç’te 2 döner fırın ve 1 şaft fırın olmak üzere 3 fırında önemli seviyelerde diyoksin ölçülmüştür. Ölçümler 1989 ile 1993 yılları arasında yapılmıştır ve ölçülen değerler 4.1 ila 42 ng/TCDD-eşdeğeri (Nordik)/Nm³ olmuştur. Yüksek diyoksin seviyelerinin tespit edildiği tüm ölçümler hammadde ve/veya yakıt içeriği ile ya da optimumun altında yanma koşulları ile açıklanmış, fırın girdilerinin kontrol edilmesinin ve sabit fırın operasyonunun korunmasının önemi vurgulanmıştır. Bu işletmelerin ikisinde doğal zift içeriği olan kireçtaşı kullanılmaktadır, bu aynı zamanda yüksek VOC emisyonlarına neden olmaktadır. Yakıtın kömürden yağa dönüştürülmesinden sonra bir döner fırında 12.1 ng/m³ ölçüm normalden çok daha kısa

bir süre içerisinde alınmıştır. Yakıt olarak atık yağın kullanıldığı bir döner fırında tam kapsamlı bir denemede 42 ng/m^3 ölçüm alınmıştır. Yüksek diyoksin değeri nedeniyle fırının bu atık yakıtı kullanmasına izin verilmemiştir. [Branschrapport, 1994] [Junker]

Metaller

Metal emisyonlarına ilişkin az sayıda veri bulunmaktadır. Kalsiyum ve dolomitik kireç üretiminde kullanılan kireçtaşlarının çoğunun saflığının yüksek olması metal emisyonlarının normal olarak düşük olduğu anlamına gelir. EuLA tarafından farklı tiplerde kireç fırınlarında yapılan ölçümler kadmiyum, cıva ve talyum içeriğinin 0.1 mg/Nm^3 'ün çok altında olduğunu göstermiştir.

2.3.4. Atıklar

İlk dizayn edilen şaft fırınlarında iki tip alt ürün üretiliyordu: saf olmayan bir ince ürün (büyük olasılıkla yakıt külü ile karışık) ve yeterince kalsine olmamış topaklardan oluşan bir kesim.

Modern fırınlar belirlenen spesifikasyona uymayan çok az ürün üretmektedir. Böyle bir ürün ortaya çıkarsa, prensipte bu egzoz gazlarından toplanan tozu içerir ve beslenen taş ve sönmemiş kirecin özelliklerine bağlı olmakla birlikte, tipik olarak toplamın %0-5'ini oluşturmaktadır. Kısmen kalsine olmuş partiküllerden oluşan küçük miktarlar fırının soğuk halde çalıştırılmasında ve kapama sırasında oluşur. Bu durum 6 ayda bir ile yılda bir arasında değişen sıklıkta gerçekleşebilir.

Bazı hidrasyon tesisleri hidratlı kirecin kalitesini daha düşük kalitedeki, kaba ve karbonat açısından zengin fraksiyonu ayırarak yükseltmektedir. Bu daha düşük kalitede malzemeler mümkün olan durumlarda seçilen ürünlere katılır. Aksi halde toprağa gömülmek üzere bertaraf edilir.

2.3.5. Gürültü

Kireçtaşı kütlelerinin kireç fırınına yüklenmesi azaltma gerektiren seviyelerde gürültüye neden olabilir. Örneğin bacalar içeriden ya da dışarıdan esner malzeme ile kaplanabilir. Fırınlardan gazların çıkarılmasında kullanılan fanlar ve zaman zaman ateşleme havası

temininde kullanılan pozitif hareketlendirme üfleyicileri sessizleştirilmesi gerekli saf tonlar ortaya çıkarabilir. Gerekli azaltmayı sağlamak için dışarıdan susturucular kullanılabilir ya da boğazlar yalıtım maddesi ile kaplanabilir.

2.3.6. Yasalar

AB’de geçerli yasaların bir özeti Ek A’da verilmiştir.

2.3.7. İzleme

Avrupa Kireç Birliği, EuLA’ya göre kireç sanayi için sürekli izlemenin güvenilirliği oluşmamış ve gerekçelendirilmemiştir. EuLA tesis ebadından dolayı, kireç işleme prosesinin stabilitesi ve maddi nedenlerle sürekli izlemenin pratik ya da gerekli olmadığı görüşündedir.

Büyük döner kireç fırınlarının sürekli izlenmesi uygun olabilir. Fazla bilgi mevcut olmamakla birlikte, Almanya’da en azından bir döner kireç fırınında toz ve NO_x emisyonları sürekli olarak izlenmektedir.

2.4. Mevcut En İyi Tekniklerin Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler

Fırın dizaynı seçimini etkileyen temel faktörler mevcut kireçtaşının özellikleri, kirecin kalitesine ilişkin talepler, mevcut yakıtların fiyatları ve fırın kapasitesidir. Modern fırın dizaynlarının çoğunda reaktif kireç üretilir. Reaktivitesi düşük kireç gerektiğinde genellikle karışık beslemeli fırınlar kullanılır.

Yeni tesislerin çoğunda paralel akışlı reaktif, dairesel şaft ve diğer şaft fırınlar tercih edilir. Partikül ebatları daha küçük kireçtaşlarının kalsine edilmesinde döner fırınlar kullanılır. Beli fırın dizaynlarının spesifik özellikleri vardır; örneğin: hareketli ızgaralı fırın özellikle farklı kalitelere sönmemiş kireçlerden küçük bağların üretimi için uygundur.

Tablo 2.12’de kireç üretiminde emisyonlar üzerinde olumlu etkisi olan yani emisyonları düşüren teknikler özetlenmektedir. Burada sıralanan teknikler aşağıda daha detaylı olarak tanımlanmaktadır. Bilginin mevcut olduğu ve uygun olduğu durumlarda kısa bir tanım,

genel emisyon seviyeleri (ya da düşürme potansiyeli), uygulanabilirlik ve maliyet bilgisi verilmektedir. Bu emisyon düşürme tekniklerine ek olarak kireçtaşı tüketimi ve enerji kullanımı da bu bölümde ele alınmıştır.

	Teknik	NO _x	SO ₂	Toz	CO
Şaft fırınlar	Proses kontrolü				X
	Siklonlar			X	
	Kumaş filtreler			X	
	EA			X	
	Islak süpürme			X	
	Kaçak azaltma				
Döner fırın	Proses kontrolü	X	X	X	
	Yakıt seçimi	X	X	X	
	Siklonlar			X	
	Kumaş Filtreler			X	
	EA			X	
	Islak süpürme				
	Kaçak azaltma				
Değirmen tesisi	Kumaş filtreler			X	
Hidratlama tesisi	Kumaş Filtreler			X	
	Islak süpürme			X	

Tablo 2.12: Kireç sanayinde uygulanabilen tekniklerin özeti

2.4.1. Kireçtaşı tüketimi

Kireçtaşının minimum tüketimi, taş ocağında fırın taşı ürününün ve fırın taşından elde edilebilen satılabilir nitelikli sönmemiş kireç ürününün maksimuma çıkarılmasının bir sonucudur. Bunu elde etmek için:

- Farklı kireçtaşı ebatları ile çalışabilen fırınlar kurmak
- Farklı ebatlarda kireçtaşlarını kalsine edebilecek iki ya da daha fazla tipte fırın kurmak (bkz Şekil 2.10)

- Spesifik taşocağı işletmeciliği ve kireçtaşının mevcut fırın tiplerine göre kullanımının iyi yönetilmek(kalite, tane ebadı)
- Atık üretiminin azaltılmak (örneğin egzoz gazından çıkarılan toz ve spesifikasyonlara uymayan kireç) ve/veya
- Bu gibi atıklar için çıkış yeri geliştirmek gerekir.

Şekil 2.10: Tane ebadı dağılımı – fırın besleme – fırın tipleri

[EuLA]

Kireçtaşı tüketimini düşük tutmak aynı zamanda hidratlama işletmelerinde oluşan atıkların (ör: toz ve bazı durumlarda ayrılan CaCO_3 bakımından zengin fraksiyonlar) azaltılmasını ve hidratör ve değirmenlerde atıkların değerlendirilmesini içerir.

2.4.2. Enerji kullanımı

Çoğu durumda eski fırınların yerini yeni fırınlar almıştır, ancak mevcut bazı fırınlar yakıt enerjisi kullanımını azaltacak şekilde modifiye edilmiştir. Yapılan bu modifikasyonlar fırın gazlarında fazla ısının korunması ya da daha fazla türde yakıt kullanımına imkan tanınması amacıyla ısı ileticileri takılması gibi küçük modifikasyonlardan, fırın konfigürasyonunda yapılan önemli değişikliklere kadar farklılıklar gösterir. Bazı durumlarda, şaft fırınların ekonomik açıdan uygunluğunu kaybettiği hallerde, bunların modern dizaynlara dönüştürülmesi, örneğin basit şaft fırının dairesel şaft dizayna dönüştürülmesi ya da bir çift şaft fırının birbiri ile bağlanarak paralel akışlı reaktif fırın elde edilmesi uygun olmuştur. Dönüşüm ekipmanda bulunan, fırın yapısı, taş besleme sistemi ve kireç taşıma/depolama tesisi gibi pahalı malzemelerin ömürlerini uzatır. İstisnai durumlarda uzun döner fırınların kısaltılması ve ön ısıtıcı eklenerek yakıt kullanımının azaltılması ekonomik olabilir.

Kireç hidratlama prosesinin ısı üreten reaksiyonundan kaynaklanan gaz içeren atık sudan geri alınan ısı kirecin hidrasyonu için kullanılan suyun ısıtılmasında kullanılır. Enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra, su sıcaklığındaki bu artış reaksiyon prosesini hızlandırır.

Yüksek basınçlı rulo değirmenler gibi verimli enerji kullanan ekipmanlarla elektrik enerjisi kullanımını en aza indirgenebilir.

Aşağıda açıklanan indirgeme tekniklerinin bazıları; örneğin proses kontrolünün optimizasyonu, enerji kullanımını da olumlu etkileyecektir.

2.4.3. Proses kontrolünün optimizasyonu

Fırın kontrol parametrelerinin optimum değerlere yakın tutulması kireç yakma prosesinde tüm tüketim/emisyon parametrelerinin azalması etkisini gösterecektir. Bunun nedeni, diğer unsurlarla beraber, kapama ve koşulların bozulması vakalarının sayıca azalmasıdır. İyi işletme ve bakım uygulamalarının devreye konulmasının sağlandığı yönetim sistemleri benimsenerek, tüm ilgililerce uygulanabilir ve uygulandıkları gözlenir.

2.4.4. Yakıt seçimi

Yakıt seçimi fırın emisyonlarını; özellikle döner fırınlarda SO₂ emisyonlarını etkiler. Kireç üreticileri yakıt olarak atıkların yakılmasından kaçınmaktadır çünkü son kullanıcılar arasında gıda sanayi ve su arıtma tesisleri bulunmaktadır. Bazı durumlarda, kireç ürünlerinde saflığa ilişkin taleplerin çok sıkı olmadığı hallerde, atık yakıtların kullanılması mümkündür. Yakıt olarak uygun tipte atıkların kullanımı doğal kaynak girdisini azaltır ancak bu, fırın prosesine giren maddelerin tatmin edici düzeyde kontrol edilmesi ile gerçekleşmelidir.

2.4.5. NO_x emisyonlarının kontrolü teknikleri

NO_x emisyonları temel olarak üretilen kirecin kalitesine ve fırın dizaynına bağlıdır. Bazı döner fırınlara düşük NO_x brülörleri takılmıştır. Diğer NO_x düşürme teknikleri uygulanmamıştır.

Düşük NO_x brülör teknolojisinin çimento fırınlarından kireç fırınlarına doğrudan doğruya aktarılması doğru değildir. Çimento fırınlarında alev sıcaklıkları daha yüksektir ve termal NO_x'in yüksek başlangıç düzeyinin düşürülmesi için düşük NO_x brülörleri geliştirilmiştir.

Kireç fırınlarının büyük bölümünde NO_x seviyeleri daha düşüktür ve termal NO_x daha az önemlidir.

2.4.6. SO₂ emisyonlarının kontrolü teknikleri

Özellikle döner fırınlardan kaynaklanan SO₂ emisyonları yakıttaki sülfür içeriğine, fırın dizaynına ve üretilen kireçte istenen sülfür içeriğine bağlıdır. Bu nedenle, sülfür içeriği düşük yakıtların seçilmesi SO₂ emisyonlarını sınırlar, aynı zamanda sülfür içeriği düşük kireç üretimi de sınırlanacaktır. Mevcut absorban ekleme teknikleri bulunmaktadır ancak şu anda uygulanmamaktadır.

2.4.7. Toz emisyonlarının kontrolü teknikleri

Döner fırınlarda, egzoz gazı sıcaklıklarının nispeten yüksek olduğu dikkate alınarak genellikle elektrostatik ayırıcılar kullanılır. Özellikle egzoz gazı sıcaklıklarının daha düşük olduğu ön ısıtım fırınlarda kumaş filtreler de kullanılmaktadır.

Şaft fırınlara genellikle kumaş filtreler takılır. Bazı durumlarda ıslak süpürücüler kullanılır.

Kireç öğütme tesislerinde ürünün toplanması ve aktarıcı havadan tozun alınması için kumaş filtreler kullanılır.

Egzoz gazlarının yaklaşık 90°C'da su buharı ile doyduğu hidratlama tesislerinde genellikle ıslak süpürücüler bulunsun da, beslenen kirecin reaktivitesinin yüksek olduğu yerlerde kumaş filtreler de giderek daha yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır.

Tablo 2.13'de kireç üretiminde toz emisyonu kontrol tekniklerine ilişkin mevcut veriler özetlenmektedir.

Teknik	Uygulanabilirlik	Tipik üretim hızı (tpa)	Emisyon seviyesi		Maliyet	
			Mg/m ³ ¹	Kg/ton ²	yatırım	işletme
Siklon	Değirmen, fırın, diğer prosesler	-	(~%90)	-	-	-

EA/kumaş filtre	Döner fırın	150000	<50	<0.2	1.4-3.0	1.0-2.0
Kumaş filtre	Paralel akışlı reak. Fırın	100000	<50	<0.2	0.3-1.0	0.5-1.0
Kumaş filtre	Dairesel şaft fırın	100000	<50	<0.2	0.3-1.0	0.5-1.0
Kumaş filtre	Diğer şaft fırınlar	50000	<50	<0.2	0.15-0.45	0.5-1.0
Kumaş filtre	Kireç öğütme sistemleri	150000	<50	0.75 ⁴	0.08-0.45	0.1-1.0
Kumaş filtre	Kireç hidratörü	50000	<50	<0.04	0.05-0.13	0.1-0.3
Islak süpürücü	Kireç hidratörü	50000	<50	<0.04	0.06-0.18	0.1-0.5
Kaçak toz azaltma	Tüm tesisler	-	-	-	-	-

1. Normal olarak günlük ortalamalar, kuru gaz, 273K, 101.3 kPa ve %10 O₂ ifade edilir; koşulların yayılma biçimine göre olduğu hidratlama tesisleri hariç
2. kg/ton kireç: döner fırınlar için 4000 Nm³/ton kireç, şaft fırınlar için 3500 Nm³/ton kireç ve kireç hidratörleri için 800 Nm³/ton hidratlı kirece göre
3. yatırım maliyeti 10⁶ ve işletme maliyeti euro/ton kireç olarak
4. 1500 m³/ton ve 50 mg/m³'te egzoz gaz hacimleri tesise göre büyük ölçüde değişir.

Tablo 2.13: Kireç üretiminde toz emisyonlarının kontrolü tekniklerinin incelenmesi [EuLA, 1998], [Ecotechnici, 1986]

Elde edilebilir toz emisyonu seviyelerine ilişkin fazla veri bulunmamaktadır. Teknik çalışma grubu üyelerince bireysel olarak tesislerde yaşanan deneyimler rapor edilmiştir. Bunlar arasında rutin işletmede 20 mg/m³'ün altında değer kaydeden EA bulunan bir döner kireç fırını bulunmaktadır. Kumaş filtrelerle elde edilen bazı deneyimlerde günlük bazda 5 mg/m³'ün altına inmenin mümkün olduğu görülmüştür ancak bu vakaların bazılarında yılda 1-3 kez torba değişimi gerekmiştir.

Avrupa Birliği içerisindeki kireç tesislerinde kaydedilen toz emisyon limit değerleri 25 ila 250 mg toz/m³ aralığındadır. Bkz Ek A

2.4.7.1. Siklonlar

Siklonlar nispeten ucuz ve işletmesi kolaydır ancak küçük çaplı partiküller etkin içimde yakalanamamaktadır. Doğal olarak sınırlı partikül alma verimliliklerinden dolayı, eğirmen, fırın ve diğer proseslerde egzoz gazlarının n temizliği için kullanılmaktadır. Bu sayede EA ve kumaş filtrelerde yüksek toz yükünü hafifletir, bozulma ve yıpranma sorunlarını azaltır ve genel verimliliği artırır. [Ecotechnici, 1986]

Tipik olarak, siklonlar kireç fırınlarında tozun %90'ını alır. [EuLA]

2.4.7.2. Elektrostatik ayırıcılar

Elektrostatik ayırıcılar Bölüm 1.4.7.1'de açıklanmıştır.

Elektrostatik ayırıcılar iğlenme noktasından 370-400°C'a kadar sıcaklıklarda kullanıma uygundur (yumuşak elik konstrüksiyonla). n ısıtmalı ya da n ısıtmasız döner fırınlarda genellikle EA bulunur. Bazı durumlarda, bunun nedeni egzoz gazı sıcaklığının yüksek olmasıdır; diğer hallerde nedeni fırınların üretim kapasitesinin büyük olması ve dolayısıyla büyük miktarlarda gaz üretmesidir (EA'nın kumaş filtrelere göre maliyeti ebat büyüdükçe azalır).

Elektrostatik ayırıcılar 50 mg/Nm³ altındaki toz yükünü güvenilir biçimde elde eder. zerinde EA bulunan bir döner kireç fırınının rutin çalışmada 20 mg toz/m³'n altında başarılı olduğu rapor edilmiştir.

EA uygulandığında, özellikle de yakıt olarak kömür yada petrokok kullanılan döner fırınlarda, CO dolaşımından kaçınılması önemlidir. CO dolaşımı sayısı, tipik olarak uygulanan hacmin %0.5'i CO değerinden daha yüksek kapama kriteri bulunan hızlı ölüm ve kontrol ekipmanları içeren modern kontrollere azaltılabilir.

2.4.7.3. Kumaş filtreler

Kumaş filtreler Bölüm 1.4.7.2'de açıklanmıştır.

Kumaş filtreler genellikle, Nomex kumaşa, çığlenme noktası üzeri ile 180-200°C'a kadar; fiberglas ve teflon gibi filtre ortamlarında 250°C'a kadar sıcaklıklarda kullanılır. Ancak, çığlenme noktasında hidratlama tesislerindeki emisyonların işlenmesinde kullanılabilirler. Bu durumda kumaş filtre doğrudan doğruya hidratör üzerine yerleştirilir ve böylece yoğunlaşmadan doğan sorunları en aza indirir ve toplanan katı maddeleri prosese geri verir. Neme dayanıklı fiber de dahil olmak üzere çok çeşitli filtre malzemeleri kullanılmıştır.

Bakımı iyi yapılan kumaş filtreler toz konsantrasyonlarını güvenle 50 mg/Nm³ seviyesi altına indirir. Bazı durumlarda kumaş filtrelerle günlük bazda 5 mg toz/m³'den daha az toplanmıştır ancak bazı durumlarda bunun gerçekleşebilmesi için yılda 1-3 kez torba değişikliği gerekmiştir. Torbaların ömürlerinin kısa olmasının nedeni her durumda tam olarak bilinmemektedir. Olası nedenler arasında şaft fırın prosesinin siklik yapısından dolayı gazın sıcaklığındaki değişimler, kireç tozunun davranışı ve yetersiz filtre alanı yer almaktadır. Filtre alanının yetersiz olması, soğutucu havanın filtreden geçişi sırasında filtrasyon hızının çok yüksek olmasına neden olur. Baca gazlarının yüksek hızı torba temizleme işleminin etkinliğini azaltır. Bunun sonucunda torbaların temizlenmesi için temizleme havasının basıncının artırılması gerekir; bu da torbaların ömrünü kısaltır. 0.9 – 1.2 m/dk filtrasyon hızı önerilir.

Bir vakada, torba ömürlerinin kısa olmasının nedeni filtre ebatının yetersiz olması olarak belirlenmiştir. Sorun filtrenin büyütülmesi ile çözülmüştür ve şu anda torbalara 2 yıl ömür garantisi ile, 5 mg/m³'den az tutma ile çalışmaktadır. [Junker]

Gore-Tex torbalar kullanılmıştır ancak bunların da bazı durumlarda kısa ömürlü olmaları sorunu yaşanmıştır. Bir tesiste periyodik olarak aşırı artan işletme sıcaklığının soruna neden olduğu görülmüştür. [Junker]

Kumaş filtre, torba arızası olması durumunda ayrı ayrı izole edilebilecek çok sayıda kompartman içermeli ve kompartmanlardan biri devre dışı bırakılırsa, yeterli performans sürdürülebilmelidir. Her kompartmanda “patlak torba dedektörü” bulunmalı, gerektiğinde bakım ihtiyacını işaret etmelidir.

Kumaş filtrelerin uzun vadeli performans seviyeleri filtrenin bakımına ve torbaların hangi sıklıkta değiştiğine bağlıdır. Emisyon seviyesi çok düşük olabilir ancak maliyeti yüksektir. Filtre torbası değişiminin yaklaşık maliyeti malzeme, işçilik ve üretim kaybı dahil olmak üzere 50 euro’dur. Gaz ile yanan günlük 300 ton kapasiteli bir Maerz fırını için yaklaşık 640 filtre torbası gereklidir (3.5 m x 0.15 m “Nomex”). Filtre torbalarının tamamen değişiminin toplam maliyeti 32000 euro olarak tahmin edilmektedir. Bu rakamlar torba değişimi dışında torba filtresi bakımını içermemektedir.

2.4.7.4. Islak süpürücüler

Pek çok süpürücü tipi bulunmaktadır ancak Venturi süpürücüler kireç sanayinde en yaygın kullanılan tiptir. Gaz bir boğazdan geçirilir, burada hızlar 60 ila 120 m/sn’e ulaşır. Boğazda akış yukarı eklenen su pnömatik kuvvet ile ince damlalar halinde dağılır ve bu şekilde gaza karışır. Damlalara yapışan toz parçaları ağırlaşır ve venturi süpürücüye takılı olan (genellikle siklonik) seperatör ile kolayca alınır.

Egzoz sıcaklıklarının çığlenme noktasına yakın ya da altında olduğu durumlarda genellikle ıslak süpürücüler tercih edilir. Bazı durumlarda sıcaklıkları daha yüksek olan gazlarla da kullanılırlar, bu durumda su gazları soğutur ve hacmini azaltır. Alanın dar olduğu durumlarda da ıslak süpürücüler tercih edilebilir.

2.4.7.5. Kaçak toz azaltma

Ortamın iyi temizlenmesi kaçak toz emisyonunu azaltabilir. Kireç sanayinde kaçak toz azaltmada uygulanan teknikler çimento sanayi ile aynı olup bölüm 1.4.7.3’de açıklanmıştır.

2.4.8. Atık

Çoğu vakada, toplanan toz genellikle kalsiyum oksit, yakıt külü ve kil miktarı farklılık gösteren kalsiyum karbonattır. Toplanan tozların bertaraf edilmesi teknikleri ticari ürünlere eklemekten (örneğin inşaat kireci, toprak stabilizasyonunda kullanılan kireç, hidratlı kireç ve topaklanmış kireç) toprağa doldurmaya kadar çeşitlilik gösterir.

Islak süpürücülerin kullanıldığı durumlarda, toplanan süspansiyon çöktürülür, likör genellikle geri dönüştürülür ve ıslak katı maddeler genellikle toprağa doldurulur.

2.5. Kireç sanayi için mevcut en iyi teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılabilmesi için okuyucunun belgenin önsöz bölümüne ve önsözün 5. kısmı olan “Bu belgeyi anlama ve kullanma” kısmına dikkatini çekmek isteriz. Bu bölümde yer alan teknikler ve buna ilişkin emisyon ve/veya tüketim değerleri ya da seviye aralıkları aşağıdaki aşamaları içeren iteratif bir süreç ile değerlendirilmiştir:

- Sektör için temel çevre konularının belirlenmesi, kireç üretimi bakımından bunlar havaya yayılan emisyonlar ve enerji kullanımınıdır. Kireç tesislerinden havaya yayılan emisyonlar arasında nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO₂), karbon monoksit (CO) ve toz yer almaktadır;
- Bu temel konuların ele alınması bakımından en uygun tekniklerin incelenmesi;
- Avrupa Birliği ve dünyada var olan verilen bazında en iyi çevre performans seviyelerinin tespit edilmesi;
- Bu performans seviyelerinin elde edildiği koşulların incelenmesi; maliyet, ortam etkileri, bu tekniklerin uygulamaya konmasındaki itici temel unsurlar gibi;
- Bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin ve bununla ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin genel anlamda Yönerge Madde 2(11) ve Ek IV kapsamında seçilmesi.

Avrupa IPPC Bürosu ve ilgili Teknik Çalışma Grubunun (TWG) uzman görüşü bu aşamalarda ve bu bilginin burada sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme bazında, bütün olarak bu sektör için uygun olduğu düşünölen ve pek çok durumda sektör içinde mevcut tesislerin şu anki performanslarını da yansıtan teknikler ve mümkün olduğu ölçüde Mevcut En İyi Tekniklerin kullanımına ilişkin emisyon ve tüketim seviyeleri bu bölümde sunulmuştur. “Mevcut en iyi teknikler” ile alakalı emisyon ya da tüketim değerlerinin sunulduğu yerlerde, bu seviyelerin uygulama sonucunda geręekleşmesi beklenen çevre performansını yansıttığı ve bu sektörde, tanımlanan tekniklerin mevcut en iyi teknik tanımı içerisinde maliyet ve avantaj dengesini içerdıği unutulmamalıdır. Ancak, bunlar emisyon ya da tüketim için limit değerler değildir ve bu şekilde anlaşılmamalıdır. Bazı durumlarda daha iyi emisyon ya da tüketim değerlerine ulaşmak teknik olarak mümkün olabilir ancak içerdıği maliyet nedeni ile ya da karşılıklı ortam gerekleri nedeni ile bütün olarak sektör için mevcut en iyi teknik kabul edilmeyebilirler. Ancak, özel belirleyici unsurların bulunduğu spesifik durumlarda bu gibi seviyeler için gerekçe bulunabilir.

Mevcut en iyi tekniklerin kullanımı ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri belirlenen referans koşullar (ör: ortalama dönemler) ile birlikte görölmelidir.

Yukarıda belirlenen “mevcut en iyi tekniklerin kullanımı ile ilişkili seviyeler” kavramı bu belgede farklı yerlerde kullanılan “elde edilebilir seviye” ile karştırılmamalıdır. Bir seviyenin belli bir teknik ya da teknikler kombinasyonu kullanılarak elde edilebilir olarak tanımlandığı durumlarda, seviyenin bakımı ve işletmesi iyi yürütölen bir işletme ya da prosete bu teknikler uygulandığında kayda değer bir süre boyunca söz konusu seviyenin elde edilmesinin beklendiği anlaşılmalıdır.

Mevcut oldukça, maliyetlere ilişkin veriler bir önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımı ile birlikte verilmiştir. Bunlar söz konusu olan maliyetlerin büyüklüğü hakkında kabaca bir fikir vermektedir. Ancak, bir tekniğin uygulanmasının geręek maliyeti, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri gibi spesifik koşullara büyük ölçüde bağlı olacaktır. Sahaya özel bu gibi faktörlerin bu belgede değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlere ilişkin verilerin yokluğunda, tekniklerin ekonomik uygunluklarına ilişkin varılan sonuçlar mevcut tesislerin gözlenmesinden çıkarılmıştır.

Bu bölümde yer alan genel Mevcut En İyi Tekniğin mevcut bir kurumun mevcut performansının değerlendirilmesinde ya da yeni bir tesis için verilen bir teklifin değerlendirilmesinde kullanılması ve bu şekilde söz konusu tesis için uygun “mevcut en iyi teknik tabanlı” koşulların belirlenmesine destek olunması amaçlanmıştır. Yeni tesislerin burada belirlenen mevcut en iyi teknik seviyelerinde ya da bunlardan daha iyi seviyede performans göstermek üzere dizayn edilebileceği öngörülmektedir. Ayrıca mevcut tesislerin zaman içerisinde genel “mevcut en iyi teknik” seviyelerine ya da daha iyi seviyelere doğru kaymasının beklenebileceği de göz önüne alınmıştır.

BREFler (İlgili teknik çalışma grubu tarafından hazırlanan bilgilendirici belge) yasal olarak bağlayıcılığı olan standartlar belirlememekle birlikte, sanayiye, Üye Ülkelere ve kamuya belirlenen tekniklerin kullanımında elde edilebilecek emisyon ve tüketim değerleri konusunda bilgi verme amacı taşırlar. Spesifik bir vaka için uygun limit değerler IPPC Yönergesi ve yerel kuralların getirdiği hedefler dikkate alınarak belirlenmelidir.

Aşağıda verilen emisyon seviyeleri günlük ortalama bazda ve standart 273K, 101.3 kPa, %10 oksijen ve kuru gaz koşullarında ifade edilmiştir; koşulların emisyon sırasında olduğu gibi kabul edildiği hidratlama tesisleri istisnadır.

Genel birincil önlemler

Kirecin üretilmesinde mevcut en iyi teknikler aşağıdaki genel birincil önlemleri içerir:

- Düzgün ve stabil bir fırın prosesi, proses parametrelerinde belirlenen değerlere yakın çalışma tüm fırın emisyonları ve enerji kullanımı açısından faydalıdır. Bu aşağıdakilerin uygulanması ile sağlanabilir:
 - Proses kontrol optimizasyonu
- Yakıt enerjisi kullanımının en aza indirilmesi için;
 - Egzoz gazlarından ısının geri alınması
- Elektrik enerjisi kullanımının en aza indirilmesi için;
 - Enerji verimliliği yüksek değirmenler ve diğer elektrikli ekipman kullanma

- Kireçtaşı tüketimini en aza indirmek için;
 - Ocaktan çıkarılan kireçtaşının optimum kullanımını sağlayacak fırın seçimi
 - Kireçtaşı için spesifik ocak işlemeciliği ve kullanımın iyi yönetilmesi (kalite, tane ebadı)
- Fırına giren maddelerin dikkatli seçilmesi ve kontrolü emisyonları azaltabilir/ortadan kaldırabilir:
 - Sülfür (özellikle döner fırınlarda), nitrojen ve klorin içeriği düşük yakıtların seçilmesi

Toz

Toz emisyonlarının azaltılması için mevcut en iyi teknikler yukarıda açıklanan genel birincil önlemler ile aşağıda belirtilenlerin kombinasyonudur:

- Bölüm 1.4.7.3'de açıklanan şekilde kaçak kaynaklardan toz emisyonunun en aza indirilmesi/önlenmesi
- Aşağıdaki uygulamalar ile partiküllü malzemenin nokta kaynaklarda etkin biçimde ayrıştırılması:
 - Çok kompartmanlı ve patlak torba dedektörlü kumaş filtreler
 - Elektrostatik ayrıştırıcılar
 - Islak süpürücüler

Bu tekniklere ilişkin mevcut en iyi teknik emisyon seviyesi 50 mg/m³'tür. Bu emisyon seviyeleri kireç sanayinde çeşitli tesis tiplerinde kumaş filtreler ve/veya elektrostatik ayırıcılar ve/veya ıslak süpürücüler ile elde edilebilir.

Atık

Toz, spesifikasyonlara uygun olmayan kireç ve hidratlı kirecin seçilen ticari ürünlerde değerlendirilmesinin mevcut en iyi tekniği oluşturduğu düşünülmektedir.

2.6. Kireç sanayinde gelişmekte olan teknikler

2.6.1. Flüdize yataklı kalsinasyon

İnce bölünmüş kireçtaşının flüdize yatakta kalsinasyonu yıllar boyunca nispeten küçük ölçekli olarak uygulanmıştır. Pek çok potansiyel avantajı bulunmaktadır:

- Fazla ince kireçtaşı derecelerinin kullanımı
- Düşük NO_x emisyonları
- Sülfür içeriği yüksek yakıtlar kullanılırken düşük SO₂ emisyonları

Ancak, teknikte spesifik ısı kullanımı özellikle düşük değildir, çok ince ayrılan ürünler pek çok uygulamaya uygun değildir ve kalıcı kalsiyum karbonat seviyesi nispeten yüksektir. Üretim kapasitesi günlük 150 tonun üzerinde olan fırınlarda bu tekniğin kullanımında karşılaşılan ilk sorunlar çözümlenmiş görünmektedir.

Şekil 2.11’de flüdize yataklı bir fırının şematik resmi yer almaktadır. İnce kireçtaşı ısı aktarıcısı kanalıyla, fırın egzoz gazı ile ısıtılan havayı kullanan ön ısıtıcı kaba yüklenir. Ön ısıtma yapılan kireçtaşı daha sonra ilk flüdize yatağa girer, burada ısı yükseltilir ve kireçtaşı kalsine olmaya başlar. Kireçtaşı kalsine olurken daha hafif olan sönmemiş kireç ben duvarı üzerinden akar ve kalsinasyonun tamamlandığı bir sonraki flüdize yatağa girer. Sönmemiş kireç daha sonra oda sıcaklığındaki hava ile soğutulacağı soğutucudan geçer.

Şekil 2.11 Flüdize yataklı fırın

[UK IPC Notu, 1996]

Flüdize yatak teknolojisi diğer kireç fırını teknolojilerine göre daha düşük kirletici salınımı sağlasa da yeterince kanıtlanmamıştır ve sadece reaktivitesi yüksek ince kireç üretmektedir.

2.6.2. Şok kalsine edici/süspansiyon ön ısıtıcı

İnce bölünmüş kireçtaşlarının bir süspansiyon ön ısıtıcısı kanalıyla şok kalsine ediciye beslenmesi tekniği çimento sanayinde geliştirilmiştir. Ancak, sadece sınırlı bir grup kireçtaşı kalitesi için uygulanabilir ve çok az sayıda tesiste kullanılmıştır. Avustralya’da bu tekniğin kullanıldığı iki fırın kısa süre önce kurulmuştur. Bunlardan birinde, şok kalsine ediciden gelen ürün kısa bir döner fırından geçmektedir. Döner bölüm CaCO_3 yüzdesini ve kirecin müşteri spesifikasyonlarında reaktivitesini kontrol etmek üzere dizayn edilmiştir.

Teknik özellikle kumlu kireçtaşları için uygundur çünkü şok kalsine edici fırın 0-2 mm aralığında besleme taşı kabul etmektedir. Sermaye maliyetinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır; bu da nispeten büyük çıktı seviyelerinde (örneğin yaklaşık 500 ton/gün) kullanımını sınırlandıracaktır.

2.6.3. SO_2 emisyonlarının düşürülmesi için absorban ekleme

SO_2 emisyonlarının düşürülmesi amacıyla absorban kullanımı diğer sanayilerde yerleşmiştir. Ancak döner kireç fırınlarına uygulanmamıştır. Aşağıda yer alan tekniklerin daha ileri boyutta incelenmesi uygun olabilir:

- Kireçtaşı kullanımı: Döner fırının doğrudan dolomit ile beslenmesinde, yüksek miktarda ince bölünmüş kireçtaşı içeren ya da ısınmada kırılmaya eğilimli besleme taşı ile birlikte, SO_2 emisyonlarında önemli bir azalma gerçekleşebildiği gözlenmiştir. İnce bölünmüş kireçtaşı kalsinleri fırın gazlarına katılır ve toz toplayıcıya giderken ve toz toplayıcıda SO_2 'i alır.
- Ateşleme havasına kireç enjekte edilmesi: Patentli bir teknikte (EP 0 734 755 A1) döner fırınlarda, fırının ateşleme bölgesine beslenen havaya ince bölünmüş sönmemiş ya da hidratlı kireç enjekte edilmesi ile SO_2 emisyonlarında azalma sağlandığı açıklanmaktadır.
- Egzoz gazlarına absorban enjekte edilmesi: Gazlı emisyonlarda SO_2 konsantrasyonlarının azaltılması için bilinen bir teknik;

- a) gaz akışına absorban enjekte etmek (ör. Hidratlı kireç ya da sodyum bikarbonat) ve
 - b) enjeksiyon noktası ile toz toplayıcı (tercihen bir kumaş filtre) arasında yeterli emilim sağlamak üzere yeterli gaz kalma süresi sağlamaktır.
- Bu tekniğin döner kireç fırınlarında uygulanması fizibl görünmektedir.

2.6.4. CO-pik yönetimi

Üzerlerinde elektrostatik ayırıcı (EA) bulunan çimento fırınları için geliştirilmiş CO-pik yönetimi tekniği bazı durumlarda üzerinde EA bulunan döner kireç fırınlarında uygulanabilir. Ancak, EA'nın devre dışı bırakılmasından sonra toz emisyonu miktarı (kg/ton ürün) kireç fırınlarında, kireçtaşının nispeten daha kaba büyüklükte olması ve herhangi bir toz geri dönüşümünün olmaması nedeniyle, çimento fırınlarına göre çok daha düşüktür.

2.6.5. Seramik filtreler

Seramik filtreler şu an için kireç fırınlarında kullanılmamaktadır. Ancak, çok yüksek sıcaklıklarda gazlardan tozları yüksek verimlilikte ayırabilmektedirler ve tam yanmış dolomit üreten döner fırınlar gibi fırınlarda yüksek sıcaklıktaki gazların tozdan arındırılması belli ısı geri alma sistemlerinin uygun hale gelmesini sağlayabilir.

2.7. Sonuç ve öneriler

Üye Ülkeler, Norveç, Avrupa Çevre Bürosu ve Avrupa Sanayi (EuLA – Avrupa Kireç Birliği) tarafından Teknik Çalışma Grubuna aday gösterilen uzmanlar bu bilgi alışverişinde yer almışlardır.

Kireç sanayine ilişkin kolay erişilebilecek fazla bilgi bulunmamaktadır ve bilgi kaynakları azdır. EuLA bilgi derleme ve sağlama konusunda yardım sağlamıştır ancak çok büyük bir sanayi birliği değildir ve bu bilgi paylaşımı çalışması başladığında elinde fazla bilgiye sahip değildir.

Mevcut fazla ekonomik bilgi bulunmamaktadır.

Bu referans belgesinin güncellenmesi çalışması yapılmadan önce, mevcut azaltma teknikleri, emisyonlar ve tüketimler ve kireç sanayinde izleme üzerine bir anket yapılması yararlı olabilir.

REFERANSLAR

TERİM VE KISALTMALAR SÖZLÜĞÜ

atm	normal atmosfer (1atm=101325 N/m ²)
Ag	gümüş
Al	alüminyum
Al ₂ O ₃	alüminyum oksit
As	arsenik
bar	(1.013 bar=1 atm)
Ba	baryum
Be	Berilyum
cSt	sentistok
°C	derece santigrat
Ca	kalsiyum
CaCO ₃	kalsiyum karbonat
CaO	kalsiyum oksit
Ca(OH) ₂	kalsiyum hidroksit
Cd	kadmiyum
Co	kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
CH ₄	metan
CN	siyanit
CO	karbon monoksit
CO ₂	karbondioksit
dolomit	karbonat fraksiyonunda baskın olarak dolomit minerali bulunan kireçtaşı tipi, kalsiyum magnezyum karbonat [CaMg(CO ₃)]
e.g.	örneğin (Latince exempli gratia)
EA	elektrostatik ayırıcı
F	florin
Fe	demir
Fe ₂ O ₃	demir oksit

Hg	cıva
HCl	hidroklorik asit
HF	hidroflorik asit
H ₂ O	su
H ₂ S	hidrojen sülfid
i.e	yani, (Latince, id est)
kcal	kilokalori (1 kcal=4.19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojul (1 kJ=0.24 kcal)
kWh	kilowatt saat (1kWh=3600 kJ = 3.6 MJ)
K	1) potasyum, 2) derece Kelvin (0 °C=273.15 K)
m	metre
m/min	metre/dakika
m ²	metrekare
m ³	metreküp
µm	mikrometre (1µm = 10 ⁻⁶ m)
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
mm	milimetre (1 mm = 10 ⁻³ m)
mmWG	milimetre su ölçęđi
MgCO ₃	magnezyum karbonat
MgO	magnezyum oksit
Mn	manganez
Mt	megaton (1Mt =10 ⁶ ton)
MJ	megajul (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ jul)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ gram)
N ₂	nitrojen
Na	sodyum
Ni	nikel
Nm ³	normal metre küp (101.3 kPa, 273 K)
NH ₃	amonyak
NH ₄	amonyum

Ω_{cm}	ohm santimetre, özgül direnç birimi
NO	nitrojen monoksit
NO ₂	nitrojen dioksit
NO _x	nitrojen oksitler
O ₂	oksijen
Pb	kurşun
Pd	paladyum
Puzolan	Puzolan, kendisi sementli olmamakla birlikte reaktif formda silis (ve alümin) içeren, sulu ortamda kireç ile kombine olarak sement özellikli bileşenler oluşturan malzemedir. Doğal Puzolan temel olarak ince yapılı, çikolata kırmızısı renginde volkanik toprak içerir. Uçucu kül ile su ile söndürülmüş fırın cürufunu bir araya getiren yapay pozzolana geliştirilmiştir.
Puzolanik çimento:	Puzolanik çimento portlant çimentosu ile doğal ya da yapay puzolanik malzemenin karışımıdır. Doğal Puzolan temel olarak volkanik kökenli malzemedir ancak kizelgur içerir. Yapay malzemeler arasında uçucu kül, yanmış kil ve şist yer alır.
Pt	platinyum
PCDD	poliklorinatlı dibenzodioxinler
PCDF	poliklorinatlı dibenzofurans
Rh	rodyum
Sb	antimoni
Se	selenyum
silisli kireçtaşı	silikon dioksit (SiO ₂) içeren kireçtaşı
SiO ₂	silikon dioksit
Sn	teneke
SCR	selektif katalitik redüksiyon
SNCR	selektif katalitik olmayan redüksiyon
SO ₂	sülfür dioksit
SO ₃	sülfür trioksit
SO _x	sülfür oksitler

t	ton (metrik)
Te	telluriyum
Ti	titanyum
Tl	talyum
tpa	yıllık ton
TCDD	tatrakloridibenzodiyoksin
TE	toksitlik eşdeğeri (diyoksin ve furan)
TEQ	uluslararası toksitlik eşdeğeri (diyoksin ve furan)
TOC	toplam organik karbon
V	vanadyum
VOC	uçucu organik bileşenler
Zn	çinko
%v/v	hacme göre yüzde

EK A: MEVCUT ULUSAL VE ULUSLARARASI YASALAR**Avrupa Birliği içinde ÇİMENTO üretimi ulusal emisyon limitleri**

Aşağıda yer alan tablolar ulusal emisyon limitlerini gösterir. Rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Toz mg/Nm ³	Veri kaynağı	Yeni/modifiye ya da mevcut tesis	Fırın bacası	Klinker soğutma	Çimento öğütme	Diğer nokta kaynakları
Avusturya	Na(a)	Yeni/modifiye	50	50	50	50
		mevcut	50	50	50	50
Belçika	P	Yeni/modifiye	50	50	50	
		mevcut	50-150	50-400	50-150	50-300
Danimarka	P	mevcut	50 (b)	50(b)	50(b)	50(b)
Finlandiya	P	Yeni/modifiye	50	50	30-50	30-50
		mevcut	50(c)	50	30-50	30-50
Fransa	Na	Yeni/modifiye	50	100	50	30
		mevcut	50 (d)	100 (d)	50(e)	30
Almanya	Na	Yeni/modifiye	50	50	50	50
		mevcut	50	50	50	50
Yunanistan	Na/R	Yeni/modifiye	100	100	100	
		mevcut	150	150	150	
İrlanda	Na	Yeni/modifiye	50	100	75	50
		mevcut	50	100	75	50
İtalya	Na/P	mevcut	50	50	50	50
Lüksemburg	P	mevcut	30 (f)			
Hollanda	P	mevcut	15 (f)	10 (f)	10 (f)	10 (f)
Portekiz	Na	Yeni/modifiye	50	100	75	50
		mevcut	100	100	75	50

İspanya	Na	Yeni/modifiye		170/100	300/250(g)	300/250
			400/250	(g)	75(h)	(g)
		Mevcut	(g)	100 (h)	300/250(g)	50 (h)
			100 (h)	170/100	75(h)	300/250
				(g)		(g)
			100 (h)			50 (h)
İsveç	P	mevcut	50 (i)	50	50	20
İngiltere	Na(j)	Yeni/modifiye	40 (k)	50 (k)	40 (k)	50 (k)
		mevcut	(l)	(l)	(l)	(l)

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- a) Günlük ortalama ve referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- b) Tartışılan limitler. referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- c) Mevcut tesis 1 Ocak 2001 itibariyle 50 mg/Nm³ değeri tutturacaktır. Aylık ortalama ve referans koşul %10 O₂ ve kuru gaz
- d) Mevcut tesis, emisyonu <150 mg/Nm³ yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- e) Mevcut tesis, yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- f) günlük ortalama değerler
- g) mevcut limitler
- h) Tartışmalı limitler,
- i) Günlük ortalama değer. Aylık ortalamalara 90 mg/Nm³ limit değeri uygular, açma kapama ve CO dolaşımı dahil
- j) IPC Rehber Not S2 3.01
- k) "Kıyas salınımlar"
- l) Kıyas salınımlar mevcut tesis için uygulanmaz ancak uygun limitlerin değerlendirilmesi faktörüdür.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

SO ₂ , NO _x mg/Nm ³ PCDD/F	Veri kaynağı	Yeni/modifi ye ya da mevcut tesis	SO ₂ Normal durum	SO ₂ S-açısından zengin malz.	NO _x	PCDD /F Ng TEQ/ Nm ³
Avusturya	Na(a)	Yeni/modifi ye mevcut	200 200	400 400	500 1000	
Belçika	P	Yeni/modifi ye mevcut	1000 1000		1800 1800	
Danimarka	P (a)	Mevcut	5/250/450 (b)	Limit yok	1200/2500/850 (c)	Limit yok
Finlandiya	P (d)	mevcut	150-400		1200-1800	
Fransa	Na	Yeni/modifi ye mevcut	500 500(e)	1200/1800 (f) 1200/1800 (e,f)	1200/1500/1800 (g) 1200/1500/1800 (g)	
Almanya	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400 400	400 400	500 800	
Yunanistan						
İrlanda	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400 400	700 700	1300 1300	n.a n.a
İtalya	Na/P	Yeni/modifi ye mevcut	600		1800	10000 (h) 10000 (h)
Lüksemburg	P	Mevcut	100 (i)		800 (j)	0.1(k)
Hollanda	P	Mevcut	(l)		1300 (j)	0.1
Portekiz	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400		1300	0.1 0.1

İspanya	Na	Yeni/modifi	2400/600	2400/600(m)	1300-1800(n)	
		ye	(m)	1800 (n)		
		Mevcut	600 (n)	2400/600(m)		
			2400/600	1800 (n)		
		(m)	600 (n)			
İsveç	P	Mevcut	-	<200	<200	0.1
İngiltere	Na(o)	Yeni/modifi	200 (p)		900 (p)	
		ye mevcut	(q)	600-2500 (r)	500-1200(q) (s)	

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- a) Günlük ortalama ve referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- b) yarı kuru proses için 5, ıslak proses için 250, ıslak süpürücü ve ısı geri almalı ıslak proses için 450. Limitler tartışmalı
- c) yarı kuru proses için 1200, ıslak proses için 2500, ıslak süpürücü ve ısı geri almalı ıslak proses için 850. Limitler tartışmalı
- d) Aylık ortalama, referans koşul %10 O₂ ve kuru gaz
- e) Mevcut tesis, yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- f) eğer ≥ 200 kg/h ise 1200 mg/Nm³; eğer <200 kg/h ise 1800 mg/Nm³
- g) Isı geri kazanımı ile kuru proses için 1200 mg/Nm³; yarı kuru ve yarı ıslak prosesler için 1500 mg/Nm³; ısı geri kazanımı olmaksızın ıslak ve kuru prosesler için 1800 mg/Nm³;
- h) Tüm endüstriyel emisyon türleri için genel kural
- i) Yarım saatlik ortalama
- j) Günlük ortalama değer
- k) 6 saatlik ortalama
- l) günlük ortalama 90 kg/s; maksimum 375 ton/yıl
- m) Mevcut limitler
- n) Tartışmalı limitler
- o) IPC Rehber Not S2 3.01
- p) "Kıyas salınımlar"

- q) Kıyas salınımlar mevcut tesis için uygulanmaz ancak uygun limitlerin değerlendirilmesi faktörüdür.
- r) limit değerler gerçek salınım seviyelerini gösterir. Günlük ortalama ve referans koşul kuru gaz ve gerçek O₂ içeriği
- s) Gerçek salınımlar, günlük ortalama, tüm tesislerde mevcut durumda sınır yok.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

Aşağıda yer alan tablo fırın bacasından çıkan metal ve diğer emisyonlar için ulusal emisyon limitlerini gösterir. Önceki tablolarda olduğu gibi, rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Metal, diğer mg/Nm³	Ölçüm aralığı	Σ (Cd, Tl,Hg)	Σ (Se, Te, As, Co, Ni)	Σ (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn)	TOC	HCL	HF	NH₃	CO
Avusturya	3 yıl (a)	0.1/0.2(b)	1.0(c)						
Belçika	6 ay	0.2	1(d)	5	75(e)	30	5		
Danimarka									
Finlandiya									
Fransa	1 yıl	0.2	1.0	5.0 (f)					
Almanya	3 yıl	0.2	1.0	5.0(g)	(h)	30 (i)	5 (i)		
Yunanistan									
İrlanda									
İtalya	Değişik	0.2	1.0(j) 1.0(k)	5.0(l) 5.0(m)	(n)	30			
Lüksemburg (o)	1 yıl	0.2	1	5(p)	30	30	5	250	
Hollanda	1 yıl	0.15	1.0 (q)	1.0 (q)	40	10	1		
Portekiz	6 ay	0.2	1.0	5.0	50	250	50		1000
İspanya	değişik	0.2®	1.0(r)	5.0®					

İsveç	1 yıl	(s)	(s)	(s)					
İngiltere									

- a) Yarım saatlik ortalamalar ve referans koşulu 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- b) Grup Cd, Tl, Be içerir. 0.1 limiti bağımsız olarak geçerlidir, 0.2 toplama uygulanır
- c) As, Co, Ni, Pb
- d) As, Co, Ni
- e) CH₄ kabul edilir
- f) Zn dahil edilmiştir
- g) çözünebilir siyanit CN olarak, çözünebilir floritler F, Pt, Pd ve Rh olarak dahil edilmiştir.
- h) Üç tehlike sınıfına ayrılan organik bileşenler için limit gereklidir. (TA-Luft'tan)
Sınıf I: 20; Sınıf II: 100, Sınıf III: 150
- i) Emisyon limitleri bu ve diğer bileşenlerin tamamı için geçerlidir
- j) Sadece Se, Te
- k) As, Cr(VI), Co, Ni
- l) Sb, Cr (III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V
- m) Σ (Cd, Tl, Hg, Se, Te, Sb, Cr(III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V)
- n) Beş tehlike sınıfına ayrılan organik bileşenler (ca. 200) için limit gereklidir. Sınıf I: 5; Sınıf II: 20, Sınıf III: 150, Sınıf IV: 300, Sınıf V: 600
- o) Yarım saatlik ortalama
- p) Σ (Cd, Hg, Tl, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cu, Pb, Cr, V, Florürler)
- q) Σ (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Se, Te)
- r) Limitler tartışmalı
- s) İzinde limit belirlenmemiş. Başlangıçta gerçek seviyeler rapor edilir ve izin verilmesinde bu dikkate alınır. Seçilen öğeler yıllık olarak raporlanır.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

Avrupa Birliği içinde KİREÇ üretiminde havaya karışan emisyonlar için ulusal emisyon limitleri

Aşağıda yer alan tablolar ulusal emisyon limitlerini gösterir. Rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Toz, SO ₂ ,NO _x ,HCl mg/Nm ³	Veri kaynağı	Kitlesel debi Kg/h	Toz	SO ₂	NO _x	HCL
Avusturya	P		50			
Belçika		>0.5 <0.5	50 150			
Danimarka	P		20-40	500	500	100
Finlandiya	P		50-150	250	150-200	
Fransa	Na	>1 <1 >25	40 100	300	500	50
Almanya	Na,R	>0.5 >5	50	500	500(a)	30
Yunanistan	Na		100/150(b)			
İrlanda	Na		50	750	1800	
İtalya	Na	>5	50	500	1800	
Lüksemburg						
Hollanda						
Portekiz	Na		150	2700	1500	
İspanya	Na		250			
İsveç	P		25-50(c)			
İngiltere	Na(d)		40/50 (e)	200(e)	900 (e)	

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- döner fırınlar için emisyonların vaka vaka incelenmesi
- yeni/modifiye tesisler için 100, mevcut tesisler için 150
- daha eski kireç fırınları için 250 mg/Nm³'e kadar
- IPC Rehber Notu S2 3.01

- e) Kıyas salınımlar. Kıyas salınım seviyeleri emisyon limiti değildir ancak tesise özel emisyon limitlerinin değerlendirilmesine tabidirler.

[TWG uzmanlarına ve onlar tarafından sağlanan bilgilere dayandırılmıştır.]

Çimento ve kireç üretimi için geçerli AK yasaları

- Zararlı atıkların yakılması hakkında Konsey Yönergesi 94/67/EC
- Komisyon tarafından 7 Kasım 1998'de kabul edilen, atıkların yakılması hakkında Yönerge önerisi (O.J.C372, 2 Aralık 1998, sf 11-26)

EK B: ÇİMENTO SANAYİNDE NO_x VE SO₂ AZALTIMI

Aşağıda yer alan tablolar AB ve EFTA ülkelerinde NO_x ve SO₂ azaltma teknikleri uygulanan mevcut (bilinen) tam ölçekli tesislerin sayısını göstermektedir.

NO _x	Alev soğutma	Mineralize klinker	Aşamalı yanma	SNCR	SCR
Avusturya	3	1	1		
Danimarka		1			
Fransa	10	1			
Almanya		4	7	15	1 ¹
İtalya			3		
İsveç			1	2	
İsviçre				1	
Toplam	13	7	12	18	1

1) 1999 sonu itibari ile işletmeye alınacak

[1 Nisan 1999 tarihinde gerçekleştirilen CEMBUREAU araştırması ve TWG uzmanlarından alın an bilgilere dayalıdır.]

SO ₂	Absorban ekleme	Islak süpürücü	Kuru süpürücü	Aktive karbon
Avusturya		1		
Belçika	2			
Danimarka		2		
Almanya	11			
İtalya	1			
İsveç		1		
İsviçre			1	1
İngiltere		1		
Toplam	14	5	1	1

[1 Nisan 1999 tarihinde gerçekleştirilen CEMBUREAU araştırması ve TWG uzmanlarından alın an bilgilere dayalıdır.]

2 KİREÇ SANAYİ

2.1 Kireç Sanayine İlişkin Genel Bilgiler

Kireç, her biri belirli piyasa ihtiyaçlarına uygun olmak üzere çok çeşitli bir ürün yelpazesinde kullanılır. Örneğin, kireç ve türevleri örneğin çelik inceltmede eritici olarak, inşaat ve yapılarda bağlayıcı olarak, ve su arıtımında saflığı bozan maddelerin çökertilmesinde kullanılır. Kireç, endüstriyel lağım suları ve baca gazlarının asidik bileşenlerinin nötrlenmesinde yaygın olarak kullanılır.

Sönemiş kireç ve sönmüş kirecin M.Ö. 1000 yıllarında, aralarında Yunanlar, Mısırlılar, Romalılar, İknalar, Mayalar, Çinliler ve Moğol yerlilerinin de bulunduğu pek çok medeniyette inşaat alanında yaygın olarak kullanıldığına dair kanıtlar bulunmaktadır. Romalılar bu maddenin kimyasal özelliklerini biliyor ve kumaşların beyazlatılmasında ve tıpta kalsiyum hidroksit olarak kullanıyorlardı.

Sönmemiş kireç ya da adi kireç, kireç taşının (CaCO_3) karbonunun çıkarılması ile elde edilen kalsiyum oksittir (CaO). Söndürülmüş kireç, sönmemiş kirecin su ile reaksiyona girmesi ya da “söndürülmesi” ile elde edilir ve temel olarak kalsiyum hidroksit içerir ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Söndürülmüş kireç, hidratlı kireç (kuru kalsiyum hidroksit tozu), kireç sütü ve kireç kaymağı (suda kalsiyum hidroksit partiküllerinin dağılması) içerir. Kireç ifadesi hem sönmemiş hem de sönmüş kireci içerir ve kireç ürünleri terimi ile eşanlamlıdır. Ancak, kireç kimi zaman kireçtaşı ürünlerini ifade etmek üzere hatalı biçimde kullanılır ki, bu durum sıklıkla karışıklığa neden olmaktadır.

Dünya kireç üretimi 1960’da yaklaşık 60 milyon tondan 1989’da en üst seviyelere ulaşarak yaklaşık 140 milyon tona süreklilik gösteren bir büyüme sağlamıştır. Kireç üretimi 1970lerin ortaları ve 1980lerin başlarında, söz konusu dönemdeki genel ekonomik durgunluğun bir sonucu olarak ani bir düşüş göstermiştir ve dünyada en son yaşanan ekonomik durgunluk, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, üretimin 1995’de 120 milyon tona düşmesine neden olmuştur. Ancak burada yer alan rakamlar bütün olarak durumu yansıtmamaktadır çünkü toplam kireç üretiminin önemli bir bölümü kullanım yerinde

gerçekleşmektedir (yani, diğer alanların yanı sıra demir-çelik, kraft hamuru ve şeker sanayilerinin parçası olarak kireç üretimi) ve bu nedenle de piyasaya girmemektedir. Avrupa Kireç Derneği, EuLA, dünyada toplam kireç üretimini sanayi dalları kapsamındaki kireç dahil olmak üzere 300 milyon ton olarak tahmin etmektedir.

Şekil 2.1

Şekil 2.1: Dünya’da ve AB’de satışa yönelik kireç üretimi, 1960, 1984-1995
[AK Mineral Yıllığı, 1995 ve 1997]

Yıllık yaklaşık 20 milyon tonluk kireç üretimi ile AB ülkeleri satışa yönelik dünya kireç üretiminin yaklaşık %15’ini üretmektedir. AB ülkelerinin büyük bölümünde kireç sanayi küçük ve orta ölçekli şirketlerden oluşmaktadır. Ancak son yıllarda az sayıda büyük uluslar arası şirketin kayda değer bir Pazar payını ele geçirmesi ile yoğunlaşmaya doğru bir eğilim söz konusu olmuştur. Yine de Avrupa Birliğinde halihazırda faaliyet gösteren 100’den fazla şirket bulunmaktadır.

Almanya, İtalya ve Fransa Avrupa Birliği’nin en büyük kireç üreticileri olup bu ülkeler toplam hacmin yaklaşık üçte ikisini oluşturmaktadır. AB ülkelerinde kireç üretimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Şekil 2.2

Şekil 2.2: AB ülkelerinde satışa yönelik kireç üretimi, 1995
[AK Mineral Yıllığı, 1997], [EuLA]

AB ülkelerinde kireç üretimi 1980li yılların sonlarında düşüş göstermiş ve ancak 1994 başında yeniden artmıştır. Bu tüketim şekillerindeki değişikliklerin bir sonucudur. Başlıca kireç tüketicilerinden olan demir-çelik sanayi bir ton çelikte spesifik kireç tüketimini 100 kg’dan 40kg’a düşürmüştür. Ancak, 1990lı yılların ortalarında kirecin çevre koruma alanındaki kullanımının artması ile satış rakamları yeniden yükselmiştir.

Taleplerinde artış görülen su arıtma ve baca gazında kükürt giderme gibi sektörlerin, geleneksel çelik ve metalurji sektörlerinde azalan talebi ancak kısmen telafi edebilmesinden dolayı, AB’de toplam kireç tüketimi duraklama yaşamıştır. Orta vadede AB kireç pazarı stabil kalacaktır ancak Doğu Avrupa kaynaklı ithalatlardan etkilenebilir.

AB ülkelerinde satışa yönelik kirecin farklı sektörler tarafından tüketimi Tablo 2.1’de verilmektedir. Dahili kullanıma yönelik kireç üretimi ayrıntıları mevcut değildir ancak 1996’da büyük kullanıcıların dahili kullanıma ve satışa yönelik toplam tahmini kireç tüketimi aşağıdaki gibidir:

Demir çelik yapımı: yılda 6-10 milyon ton
Kraft hamuru yapımı: yılda 4 milyon ton
Şeker sanayi: yılda 2 milyon ton

Kireç maliyeti düşük ancak yükte ağır bir malzeme olduğundan nakliyesi genellikle nispeten kısa mesafelere gerçekleşmektedir. AB’den kireç ihracatı üretimin ancak küçük bir yüzdesini oluşturmaktadır. AB içerisinde başlıca ihracatçı ülke Belçika olup, kireç üretiminin yaklaşık %50’sini ihraç etmektedir.

	1995
Çelik yapımı ve demir içermeyen metallerin işlenmesi	Yaklaşık %40
İnşaat ve bayındırlık hizmetleri	% 20
Tarım	% 12
Kimya – petrokimya	% 10
Çevresel uygulamalar	% 8
Şeker sanayi	% 5
İnşaatta toprak stabilizasyonu	% 3
Kağıt ve karton sanayi	% 2

Tablo 2.1: AB ülkelerinde 1995 yılında sektörlere göre kireç tüketimi (dahili kullanım amaçlı kireç hariç)

[AK Mineral Yıllığı, 1997]

Avrupa Birliğinde yaklaşık 240 adet kireç üretim tesis bulunmaktadır (dahili kullanım amaçlı kireç üretimi hariç); bunların Üye Ülkelere dağılımı Tablo 2.2’de yer almaktadır.

Ülke	Kireç Tesisi
Avusturya	7
Belçika	6
Danimarka	2
Finlandiya	4
Fransa	19
Almanya	67
Yunanistan	44
İrlanda	4
İtalya	32
Lüksemburg	0
Hollanda	0
Portekiz	12
İspanya	26
İsveç	6
İngiltere	9
Toplam	238

Tablo 2.2: Avrupa Birliği Üye Ülkelerinde 1995 yılında Dahili Kullanım Dışı Kireç Tesisleri Sayısı

[EuLA], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Göller], [Junker], [Jorgensen]

AB’de toplam yaklaşık 450 fırın bulunmaktadır (dahili kullanım için kireç fırınları dışında); bunların çoğu diğer şaft fırınlar ve paralel akışlı reaktif şaft fırınlardır (Bakınız Tablo 2.3). Tipik fırın ebatları günlük 50 ila 500 ton arasında değişmektedir. Fırınlara ancak yaklaşık %10’unun günlük kapasitesi 50 tonun altında ya da 500 tonun üzerindedir.

Ülke	Döner	Silindirik şaft	Reaktif şaft	Diğer şaft	Diğer fırınlar	Toplam
Avusturya	0	2	6	3	1	12

Belçika	8	5	14	0	2	29
Danimarka	2	0	0	0	0	2
Finlandiya	5	0	0	0	0	5
Fransa	4	21	20	18	1	64
Almanya	7	31	12	74	12	136
Yunanistan	1	2	1	39	1	44
İrlanda	1	0	1	3	0	5
İtalya	0	5	25	30	0	60
Lüksemburg	0	0	0	0	0	0
Hollanda	0	0	0	0	0	0
Portekiz	0	0	2	1	9	12
İspanya	4	1	21	16	0	42
İsveç	5	0	3	2	0	10
İngiltere	8	0	7	10	1	26
Toplam	45	67	114	196	27	449

Tablo 2.3: AB Üye ülkelerinde, dahili kullanım fırınları hariç faal kireç fırınları sayısı, 1995

[EuLA], [Aspelund], [Bournis, Symeonidis], [Gomes], [Junker], [Slavin]

Çok çeşitli uygulamalarda farklı tiplerde kireç kullanılır. Kalsiyum kireçleri, dolomit kireçleri ve hidrolik kireçler arasında bir ayırım yapılmıştır. Kalsiyum kireçleri en büyük kategoriyi oluşturmaktadır ve yığın halinde, toz halde ve hidratlı olarak satılmaktadır. Dolomit kireçler daha özel ürünlerdir ve toprak halde, toz halde, hidratlı ve tamamen sönmüş şekillerde, daha küçük miktarlarda satılır. Hidrolik kireçler kısmen sönmüştür ve sementit bileşenler içerir ve sadece inşaat ve yapılarda kullanılır. Farklı kireç tiplerinin 1995 yılında toplam adi kireç toplam üretim yüzdesi olarak tahmini dağılımı Tablo 2.4’de yer almaktadır.

	1995
İnce taneli kireç	%50
Topak kireç	%30
Sönmüş kireç	%16
Tam yanmış dolomit	%2.5
Hidrolik kireç	%1.5

Tablo 2.4: 1995 yılında AB’de farklı kireç tiplerinin tahmini dağılımı

[EuLA]

Her spesifik kireç tipinin belli bir reaktivitesi vardır ve bu nedenle kullanılan kireç tipi uygulamanın ve spesifik sürecin gerekliliklerine göre belirlenir. Sert, orta ve yumuşak adi kireçler arasında bir ayırım söz konusudur. Yumuşak adi kireçler reaktivitesi en yüksek olanlardır. Kireçlerin özellikleri ayrıca kireç taşı besleme malzemesine ve kullanılan fırın ve yakıt tipine de bağlıdır. Örneğin, kömürle çalışan şaft fırınlarda reaktivitesi orta ile düşük arasında değişiklik gösteren sönmemiş kireç üretilirken, gaz ile çalışan paralel akışlı reaktif şaft fırınlarda genellikle reaktivitesi yüksek kireç üretilir.

Kireç sanayi enerji yoğunluğu yüksek bir sanayi olup, enerji, toplam üretim maliyetlerinin %50'sine varan bir oranı oluşturur. Fırınlara katı, sıvı ve gaz yakıtlarla yanar. Doğal gaz kullanımı son birkaç yılda önemli ölçüde artmıştır. Tablo 2.5'de 1995 yılında AB'de kullanılan yakıt tiplerinin dağılımı yer almaktadır.

	1995
Doğalgaz	%48
Kömür ¹⁾	%36
Petrol	%15
Diğer	%1
1) sert kömür, kok, linyit ve petkok dahil	

Tablo 2.5: 1995 yılında Avrupa kireç sanayinde kullanılan yakıtların dağılımı

[EuLA]

Kireç üretiminde açığa çıkan temel maddeler fırından çıkan atmosferik salınımlardır. Bunlar kullanılan hammadde ve yakıtların belirli kimyasal kompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Ancak, partiküllerin önem arz edecek biçimde salınması proses içerisinde herhangi bir bölümde, özellikle hidratörde söz konusu olabilir. Kireç işletmelerinde açığa çıkan, potansiyel olarak önem arz eden emisyonlar karbon oksitler (CO, CO₂), nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO₂) ve tozdur.

2.2 Kireç Üretiminde Uygulanan Prosesler ve Teknikler

Kireç yapımı prosesi kalsiyum ve/veya magnezyum karbonatların 900 ila 1500 °C arasında bir sıcaklıkta yakılması işlemini içerir; bu sıcaklık karbon dioksitin açığa çıkması ve türemiş oksit ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) elde etmek için yeterince yüksektir. Bazı prosesler için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır, örneğin tamamen pişmiş dolomit.

Fırından gelen kalsiyum oksit ürün, silo depoya aktarılmadan önce kırılır, değirmenden ve/veya elekten geçirilir. Pişmiş kireç silodan sönmemiş kireç olarak kullanılmak üzere son kullanıcıya gönderilir ya da hidratlı ya da sönmüş kireç elde edilmek üzere suyla reaksiyona sokulduğu hidrasyon tesisine aktarılır.

Kireç prosesleri temel olarak aşağıdaki adımları içerir; proses Şekil 2.3’de resmedilmiştir.

- Kireçtaşının çıkarılması
- Kireçtaşının depolanması ve hazırlanması
- Yakıt depolanması ve hazırlanması
- Kireçtaşının kalsinasyonu
- Sönmemiş kireç işleme
- Sönmemiş kirecin hidrasyonu ve söndürülmesi
- Depolama, taşıma ve nakliye

2.2.1 – 2.2.8 paragrafları büyük ölçüde [TO, 1997]’den alınmıştır.

2.2.1 Kireç taşının çıkarılması

Kireç üretiminde hammadde kireç taşıdır ya da daha nadiren dolomit ya da dolomitik kireç taşıdır. Dolomit ve dolomitik kireç taşı kalsiyum karbonat ve %44’e kadar magnezyum karbonat karışımıdır. Her ne kadar kireç taşı yatakları pek çok ülkede bol miktarda bulunsada, sadece küçük bir bölümü ticari olarak çıkarılmaya uygundur.

Safılığı yüksek kireç taşı ya da dolomit ocakta çıkarılır, kırılır ve kimi zaman yıkanır. Daha sonra elekten geçirilir ve fırına aktarılır. Kireç taşı genellikle yüzeysel taş ocaklarında elde edilse ve bu ocaklar genellikle kireç tesisine bitişik olsa da, bazı durumlarda deniz dibinin taranması ya da yer altı madenciliği de kullanılabilir. Tipik bir madencilik prosesi aşağıdakileri içerir:

- Fazlalıkların temizlenmesi (yani toprak, kil ve sahada bulunan gevşek kayalar)
- Kayanın patlatılması
- Patlatılan kayanın kırma ve eleme tesisine gönderilmek üzere yüklenmesi ve nakliyesi

2.2.2 Kireçtaşının hazırlanması ve depolanması

Kireç taşı uygun büyüklükte kırılır; bu genellikle kullanılan fırına bağlı olmak üzere 5 ila 200 mm'dir. Primer kırıcılara taş ocağından gelen taşların çapı 1 metreye varabilir ve bunlar 100 ila 250 mm'ye kadar küçültülür. Primer kırıcılardan çıkan kırılmış taş konveyörler ile vibrasyonlu eleklerle aktarılır, burada büyük parçalar ayrılır ve geri dönüşüm sağlanırken, elekten geçenler fırına verilebilir ya da proses içerisinde daha aşağıda yer alan sekonder kırıcılara aktarılır.

Sekonder kırıcılar taşı 10 ila 50 mm'lik küçük taşlara dönüştürür ve bunlar elendikten sonra, kurutucuya ya da kireç fırınına beslenmeden önce, konveyör bant ve/veya kovalı elavatorlar ile kireçtaşı depolama silolarına ya da depolama kompartmanlarına aktarılır.

Resim 2.3

Resim 2.3: Kireç üretim süreci özeti

[EuLA]

Kayanın yapısına (sertlik, laminasyon, ebat, vs.) bağı olarak çeşitli primer kırıcılar kullanılır, örneğin: çeneli kırıcı, döner kırıcı ve çarpmalı kırıcı. Fırın yükü çok ince olmak zorunluluğu olmadığından, çeneli ve çarpmalı kırıcılar genellikle, çekiçli değirmen gibi sekonder kırıcı olarak kullanılır. Kimi zaman kırma tesisi taş ocağında bulunur ve aşınabilir niteliktedir.

Partikül ebadı dağılımı fırın şartlarına uygun olmalıdır. Bu genellikle taşın elekten, ideal olarak 2'ye 1 ya da en azından 3'e 1 ebat dağılımı ile geçmesini gerektirir.

Kimi zaman silis, kil ve ince kireç taşı partikülleri gibi doğal kirleticilerin alınması için yıkama işlemi uygulanır. Bu yıkama işlemi, taşlar arasında yanma hava sirkülasyonu için boşluk bırakmak ve dolayısı ile fazla hava miktarını azaltmak ve elektrik enerjisi tasarrufu sağlamak yoluyla yakma prosesine yardımcı olur. Kireçtaşlarının daha iyi temizlenmesi amacıyla yığılması teknikleri geliştirilmiştir.

Elekten geçirilmiş kireçtaşı bunkerlerde ve kapalı depolarda saklanır. İnce olanlar genellikle kapalı bunkerlerde depolanır.

Az sayıda sistemde (örneğin kalsiyum karbonatın çamur ya da filtre topağı şeklinde olduğu durumlarda) beslenen malzemenin kurutulması gerekir. Bu genellikle fırından egzoz gazlarından çıkan ısı kullanılarak yapılır.

2.2.3 Yakıtlar, depolama ve hazırlama

Kirecin yakılmasında yakıt kirecin kalsinasyonu için gerekli enerjiyi sağlar. Ayrıca proses ile etkileşim gösterir ve yanma ürünleri sönmemiş kireç ile tepkimeye girer. Kireç fırınlarında çok farklı yakıtlar kullanılır. AB'de en yaygın olan yakıt doğalgazdır, ancak kömür, kok kömürü ve fueloil de yaygın biçimde kullanılır. Tablo 2.6'da kireç yakmada kullanılan yakıtlar yer almaktadır. Fırınların çoğu birden fazla yakıt ile çalışabilir ancak bazı fırınlarda belli bazı yakıtlar kullanılamaz. Yakıt ısı kullanımını, çıktı ve ürün

kalitesini belirgin biçimde etkiler. Bazı yakıtlar için özel ateşe dayanıklı fırın kaplaması gereklidir.

Yakıt tipi	Yaygın olarak kullanılan	Kimi zaman kullanılan	Nadiren kullanılan
Katı	Bitümlü kömür Kok kömürü	Antrasit Linyit Petrokok	Tezek Yağ şisti
Sıvı Gaz	Ağır fueloil Doğalgaz	Orta fueloil Bütan/propan üreten gaz	Hafif fueloil Şehir gazı
Geleneksel olmayan		Ağaç/talaş, kullanılmış lastik, kağıt, plastik, vs.	Biyokütle, atık sıvı ve katı yakıtlar

Tablo 2.6: Kireç yakmada kullanılan yakıtlar

[EuLA]

Kireç yakma işlemi için seçilen yakıt(lar) aşağıda belirtilen nedenlerle önem taşır:

- d) bir ton kireç başına yakıt maliyeti üretim maliyetinin %40 ila 50'sini oluşturabilir
- e) uygun olmayan bir yakıt büyük işletme maliyetleri doğurabilir ve
- f) yakıt kirecin kalitesini, özellikle de kalan CO₂ seviyesini, reaktiviteyi ve sülfür içeriğini etkiler.

Buna ek olarak, yakıt seçimi karbon dioksit, karbon monoksit, duman, toz, sülfür dioksit ve nitrojen oksitleri emisyonları seviyelerini etkiler, ki tüm bunlar çevresel etkiye sahiptir.

Yakıt enjeksiyon sistemine göre hazırlanmalıdır, sistem doğrudan ya da dolaylı yanan tipte olabilir. Katı yakıtlarda, kurulu taşıma sistemine uygun partikül ebadını da içerir. Sıvı ve gaz yakıtlarda gerekli basınç ve (gerektiğinde) ısı korunmalıdır.

2.2.4 Kireçtaşının Söndürülmesi

Kireç yakma prosesi tipik olarak aşağıdaki işlemleri içerir:

3. kireç taşının ısıtılması ve karbonun ayrışmasının sağlanması için 800°C'ın üzerinde yeterli ısının sağlanması
4. sönmemiş kirecin yeterince yüksek sıcaklıkta (reaktivitenin ayarlanması için genellikle 1200 ila 1300°C aralığında) gerekli süre boyunca tutulması

Yüzyıllar boyunca ve tüm dünyada çok çeşitli teknikler ve fırın dizaynları kullanılmıştır. Her ne kadar son yıllarda fırın satışları nispeten daha az sayıda dizayn ile sınırlı da olsa, spesifik uygulamalar için özellikle tercih edilebilecek pek çok alternatif mevcuttur. Yanma öncesi ve sonrası sertlik, toz üretimi ve ürün kalitesi gibi taş özellikleri fırın teknolojisinin seçiminde dikkate alınabilir. Kireç üreticileri çoğunlukla farklı kireçtaşı besleme ebadı kullanan ve farklı kalitelere kireç üreten iki ya da daha fazla tipte fırın kullanır. Bazı kireç fırını tiplerinin temel özellikleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Fırın tipi	Yakıtlar^a	Çıktı aralığı (ton/gün)	Beslenen taş ebadı aralığı (mm)
Şaft			
Karışık besleme	K	60-200	20-200
Çift eğimli	G,S,K	10-160	20-100
Çift odacıklı	G,S,K	40-225	20-150
Halka	G,S,K	80-600	10-250
Paralel akışlı reak.(Standart)	G,S,K	100-600	25-200
Paralel akışlı reak.(ince kireç)	G,K	100-300	10-30
Diğer şaft – merkezi brülör	G,K	40-80	40-150
- harici odacıklı	G,S	40-120	80-350
- ışın brülörü	G,S,K	50-800	20-175
- iç kemerli	G,S,K	15-250	25-120
Döner			
Uzun	G,S,K	160-1500	Toz-60
Ön ısıtıcılı	G,S,K	150-1500	0-60 ^b
Diğer fırınlar			
Hareketli ızgara	G,S,K	80-130	15-45
“Tepe-şekilli”	G,S,K	30-100	5-40
Flüidik yatak	G,S	30-150	0-2
Şok kalsine edici	G,S	300-1500	0-2
Döner fırın	G,S,K	100-300	10-40

^aG= Gaz, S=Sıvı, K= Katı

^bSiklon ön ısıtıcı 0-2 mm, şaft ön ısıtıcı 10-60 mm, ızgara ön ısıtıcı 10-50mm

Tablo 2.7: Bazı kireç fırını tiplerinin özellikleri
[EuLA], (İngiltere Raporu 1996)

1972’de yaşanan petrol krizinden sonra kireç üreticileri üzerinde mevcut fırınlarını değiştirmeleri yönünde baskı oluşturan bazı unsurlar söz konusu olmuştur, özellikle:

- e) değişken ve zaman zaman yüksek yakıt fiyatları,
- f) kirecin piyasa fiyatını aşağıya çeken kıyasıya rekabet (kapasite fazlasından kaynaklanan)
- g) kalitesi daha tutarlı ve özellikle de reaktivitesi yüksek, CaCO_3 ve sülfür içeriği düşük sönmemiş kirecin tercih edilmesi,
- h) hem işyeri hem de atmosfer emisyonları bakımından giderek sıkılaştıran çevre standartları.

Kirecin yakılmasında ısı transferi üç aşamaya ayrılabilir:

- d) *Ön ısıtma bölgesi*: Kireçtaşı, kalsine etme bölgesinden çıkan gazlarla (yani kalsine etme işleminden gelen yanma ürünleri, fazla hava ve CO_2) doğrudan temas ettirilerek oda sıcaklığından 800°C sıcaklığa ısıtılır.
- e) *Kalsine etme bölgesi*: Yakıt soğutma bölgesinden gelen ön ısıtılmış hava ile yakılır ve (dizayna bağlı olarak) yakıt ile birlikte ateşleme havası da eklenebilir. Bu 900°C üzerinde bir sıcaklık oluşturur ve kireçtaşının sönmemiş kirece ve karbondioksite dönmesini sağlar.
- f) *Soğutma bölgesi*: Kalsine etme bölgesinden 900°C sıcaklıkta çıkan sönmemiş kireç soğutucu hava ve yanma havasının bir kısmı ya da tamamı ile doğrudan temas ederek soğutulur, bunun sonucunda ön ısıtması gerçekleşmiş olur.

Bu bölgeler dikey şaftlı fırın için Şekil 2.4’de gösterilmektedir.

Şekil 2.4

Şekil 2.4: Dikey Şaftlı Fırın

[VDI Taslak Rehberi 2583-1984]

Mevcut durumda kullanılan fırınların çoğu ya şaft ya da döner tasarıma sahiptir. Farklı prensiplere göre çalışan başka az sayıda fırın bulunmaktadır. Bu dizaynların tümü üç bölge kavramını içerir. Şaft fırınlar bir ön ısıtma bölgesi içerirken, diğer bazı kireç fırınları, özellikle döner fırın ve flüidik yataklı fırınlar günümüzde ayrı ön ısıtıcılarla çalışmaktadır. İki temel tipte ön ısıtıcı kullanılmaktadır; dikey şaft ve hareketli ızgara.

Fırın sistemlerinin çoğu katıların ve gazların karşıt akımını sağlarlar; bu sonuçta kirleticilerin açığa çıkması anlamına gelir.

4.2.4.1 Şaft fırınlar

Şekil 2.4’de bir şaft fırının şematik çizimi yer almaktadır. Geleneksel şaft fırınlarda yaşanan temel sorun tek tip ısı çıkışı sağlanması ve yükü şaft boyunca hareket etmesidir. Duvara enjekte edilen yakıt genellikle kapalı yatakta 1m’den derine nüfuz etmez. Bu da fırın genişliğini (ya da çapını) 2m ile sınırlar. Daha büyük şaftlarda tek tip ısı çıkışı aşağıdaki gibi sağlanabilir:

- Karışık besleme tekniğinin kullanılması
- Merkezi brülör ya da lans kullanılması
- Yakıtın, fırın içinde yaklaşık 1m’ye nüfuz eden ocak hamlacı kullanılarak enjekte edilmesi
- Yakıtın kemer altına enjekte edilmesi
- Yakıt üzerine hava ya da geri dönüştürülmüş fırın gazı enjekte edilmesi

Genel olarak, gazlar ile kapalı yatak arasında ısı transferinin verimli olmasından dolayı şaft fırınlarda ısı kullanım oranları düşüktür. Ancak, yakıttaki sülfürün büyük bir bölümünü tutar bu nedenle sülfür içeriği düşük ürün elde edebilmek için sülfür içeriği düşük yakıt kullanılmalıdır. Eski tasarımlar reaktivitesi düşük ile orta arasında değişen ve CaCO_3 içeriği nispeten yüksek sönmemiş kireç üretir. Modern dizaynlarda CaCO_3 seviyesi düşük reaktivitesi oldukça yüksek kireç üretimine imkan vermektedir.

Dikey şaft fırınların spesifik tasarımlarını açıklaman önce tüm dizaynlarda ortak olan üç önemli özelliği, yükleme, çekme ve yanma özelliklerini dikkate almak uygun olacaktır.

Hammaddenin yüklenmesi

Özellikle şaft fırınlarda, kütle halindeki hammaddenin tek noktadan yüklenmesi fırının çalışmasında sorun yaratabilir. Büyük taşlar genellikle konik küme üzerinden duvarlara doğru yuvarlanırken, daha küçük olan fraksiyonlar fırın aksı boyunca yoğunlaşır. Bunun sonucunda, fırın gazlarının merkezi aks etrafında yüksek seviyeden duvarlara doğru giderek azalan seviyelere akışına olan dirençte bir derecelendirme söz konusu olur. Bu da fırının orta kısmında gaz akışın büyük ölçüde azalmasına ve dolayısıyla yükün bir bölümünün yeterince kalsine olmamasına neden olur.

Bu etkinin ortadan kaldırılması ve yükleme sisteminde asimetrinin en aza indirilmesi için çeşitli aygıtlar geliştirilmiştir. Sabit levha ya da koni düzenlemesinde koni ile çarpma plakasının pozisyonu, besleme bacasına ve birbirine göre ayarlanarak fırın etrafında aşağı yukarı eşit bir profil sağlanır. İnce parçacıkların besleme bacası orta çizgisinin her iki tarafından birinde yoğun olması kaçınılmazdır ancak fırının çalışması üzerindeki etki daha küçük olacaktır. Döner karıştırma makinesi ve çan sistemi daha karmaşıktır ve hem daha tek tip bir profil oluşturur hem de ince parçaların fırın içerisinde dairesel bir halkada daha iyi dağılmasını sağlar.

Karışık beslemeli fırınlar için yakıtın fırın içerisinde eşit dağılması önemlidir. Bu nedenle döner karıştırıcı ve çan sistemleri kullanılır; burada çana tipik olarak dört kadran içeren

bir ilave yapılır. Bu kadranlardan biri yükün bir bölümünü fırının merkezine doğru yönlendirir, ikincisi daha da dışarıya yönlendirir ve üçüncü ve dördüncü kadranlar fırın aksından uzaklaştırır. Her yüklemeden sonra karıştırıcı ve mafsal, dengeli dağılımın sağlanacağı şekilde bir devirle döndürülür.

Kirecin çekilmesi

Çoğu durumda çekme sistemi kireçtaşı yükünün fırın boyunca iniş hızını belirler. Çekme sistemi yükün dengeli hareketini sağlamalıdır. Tekbir boşaltma noktası ve konik tabla içeren basit sistemler tatmin edici biçimde çalışırken yük bağımsız olarak hareket eder. Ancak, fırının bir bölümünün sıkışması ya da birbirine kaynaşan kireç topaklarının soğutma bölgesinde tabla ile duvar arasında köprü oluşturması eğilimi varsa, kireç fırının serbest akış olan bölgelerinden akacak ve sorunlu bölgede aşırı ısınmaya neden olacaktır.

Daha iyi bir sistemde, merkezi bir tabla olmaksızın dört boşaltma noktası kullanılır. Fırının belli bir bölümünde tıkanma eğilimi varsa, söz konusu bölümün altındaki besleyici(ler) diğerlerinden daha yüksek hızda çalıştırılarak serbest hareket yeniden sağlanır. Benzer şekilde, besleyicilerden biri bloke olursa, gerekli müdahale yapılabilir. Çoklu boşaltma noktası ayrıca fırın içerisinde sorunların teşhis edilmesine de yardımcı olur. Her biri sırayla çalıştırılarak farklı segmentlerdeki kireç bağımsız olarak test edilir ve belli bir segmentin yetersiz ya da aşırı yanıp yanmadığı tespit edilebilir.

Daha karmaşık mekanizmalar da kullanılmaktadır, örneğin:

- d) hidrolik kadran
- e) döner eksantrik plaka ve
- f) basamaklı döner spiral huni ve bir eğim kirecin şafta düzenli olarak alınmasını sağlar. Bu dizayn bazı sabit beslemeli fırınlarda kullanılır.

Yanma

Tüm yanma proseslerinde, en yüksek yanma verimliliğini sağlayan bir optimum hava-yakıt oranı söz konusudur. Optimumun altında bir oran yetersiz yanmaya ve karbon monoksit seviyesinin artmasına neden olurken, daha yüksek bir oran da daha fazla hava ile seyreltilen ve soğutulan yanma çıktıklarına neden olur.

Dikey kireç fırınlarında kapalı yatak içindeki yanma, gaz halindeki yakıt ile havanın bu koşullar altında karıştırılması daha zor olduğundan, sorunludur. Yanma verimliliği açısından bakıldığında, ideal olarak yakıt ve havanın şaftta dengeli dağılması gerekir. Ancak, ateşleme sisteminden bağımsız olarak, hava yakıt oranında farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Kalsine etme bölgesinde sıcaklıkları düzenlemek için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Havanın genel eksikliğinin kullanılması etkindir ancak yakıt kullanımını artırır ve koyu renkli duman açığa çıkmasına neden olabilir. Bazı fırınlarda fırın sıcaklıklarının düzenlenmesi için özellikle duvarlarda fırın gazlarının yeniden sirkülasyonu uygulanır. Dairesel şaft ve paralel debili reaktif fırınlarda yanma gazlarının bir kısmı ya da tamamı şaftın alt kısmından kireç akışı ile birlikte geçer. Bunun sonucunda kalsine etme bölgesinin son kısmında nispeten daha düşük sıcaklık oluşur.

Karışık beslemeli fırın

Modern karışık beslemeli şaft fırınlar 50 ila 150 mm aralığında ve yaklaşık 2:1 ebat oranında, en büyük boyutta kireçtaşı kullanır. En yaygın biçimde kullanılan yakıt, reaktivitesi ve kül içeriği düşük yoğun kok kömürüdür. Kömürün ebadı taşınkinden sadece biraz daha küçüktür ve bu sayede çatlaklara girmek yerine beraber hareket eder. Taş ve kok birbirine karışır ve segregasyonu en aza indirecek şekilde fırına yüklenir.

Sönmemiş kirecin kalitesi orta olup, reaktivite, aynı CaCO_3 seviyesinde döner fırın ile elde edilenden oldukça düşüktür. Yakıttan sülfür tutma oranı yüksektir.

Çift eğimli şaft fırın

Çift eğimli fırın şekil 2.5’de görülmektedir. Çapraz kesitte temel olarak dikdörtgendir ancak kalsine etme bölgesinde iki eğimli kesim bulunur. Her eğimli kesimin karşısında dengeleyici kemerler yakıtın ve önceden ısıtılmış yanma havasının ateşleme odacıkları kanalıyla ateşlendiği boşluklar yaratır.

Şekil 2.5

Şekil 2.5: Çift eğimli şaft fırın

[Ullmann,1990]da yer alan resme göre

Soğutma havası fırının tabanına çekilir, burada ön ısıtma yapılır, geri çekilir ve ateşleme odacıkları kanalıyla yeniden enjekte edilir. Hem gazlar hem de yük için çapraşık yollar, her iki taraftan ateşleme ile birleştiğinde ısının etkin dağılımı sağlanır. Çeşitli katı, sıvı ve gaz yakıtlar kullanılabilir ancak yakıt külü ve kalsiyum sülfat çökeltilerinin neden olacağı aşırı birikintilerden kaçınılacak şekilde seçilmelidir.

Fırın reaktif düşük karbonat ürün ortaya çıkarır.

Çok odacıklı şaft fırın

Bu çift eğimli fırının geliştirilmiş halidir. Kalsine etme bölgesinde alternatif olarak eğim kazandırılmış 4 ya da 6 kısım içerir; bunların her birinin karşısında dengeleyici kemer bulunur. Kemerler çift eğimli fırındaki ile aynı işlevi görür.

Soğutucu havaya soğutma bölgesinde kireç ile ön ısıtma uygulanır ve çekilir, tozdan arındırılır ve ateşleme odacıkları kanalı ile yeniden enjekte edilir.

Fırının bir özelliği alt ateşleme odacıklarının sıcaklığının kirecin reaktivitesinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi amacıyla değiştirilebilmesidir. Fırın katı, sıvı ve gaz yakıtlarla (ya da karışım) ateşlenebilir.

Halka şaft fırın

Şekil 2.6a'da görülen halka şaft fırının temel özelliği, halkanın genişliğini sınırlayan ve ateşleme gaz dağılımı için kullanılan kemerlerle birlikte iyi bir ısı dağılımı sağlayan merkezi silindirdir. Merkezi kolon aynı zamanda alt brülörlerden gelen ateşleme gazlarının bir kısmının şaft boyunca aşağıya çekilmesini ve alt odacığa geri enjekte edilmesini sağlar.

Şekil 2.6

Şekil 2.6: a) Halk şaft fırın; b) Paralel akışlı reaktif fırın
[Ullmann,1990]da yer alan resimlere göre

Bu geri dönüşüm işlemi alt brülörlerdeki sıcaklığı dengeler ve kalsine etme işleminin son aşamalarının düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. Her iki etki de ürünün CaCO_3 seviyesinin düşük ve reaktivitenin yüksek olmasını sağlar. Halka şaft fırın gaz, sıvı ya da katı yakıt ile yakılabilir. Egzoz gazlarının CO_2 konsantrasyonu yüksektir.

Paralel akışlı reaktif fırın

Paralel akışlı reaktif (ya da Maerz) fırın Şekil 2.6b'de görülmektedir. Temel özelliği birbirine bağlı iki silindirik şaft içermesidir. Başlangıçta geliştirilen bazı dizaynlarda üç şaft, bazılarında da dikdörtgen şaft vardır ancak çalışma prensipleri aynıdır.

Baç halinde kireçtaşları her bir şafta yüklenir ve ön ısıtma/ reaktif ısı alışverişi yapılan bir bölgeden aşağıya doğru geçer, yakıt lanslarını geçer ve kalsine etme bölgesine girer. Kalsine etme bölgesinden soğutma bölgesine geçer.

Fırın işleyişi iki eşit periyottan oluşur; baştan sona 8 ila 15 dakika sürer.

İlk periyotta, yakıt şaft 1’de yer alan lanslardan enjekte edilir ve bu şaftın altında yakılan ateşleme havasında yanar. Ortaya çıkan ısı kısmen şaft 1’de kireçtaşının kalsinasyonu ile emilir. Kirecin soğutulması için her şaftın tabanına hava üflenir. Şaft 1’de yer alan soğutucu hava ateşleme gazları ve kalsinasyondan gelen karbon dioksit ile birlikte bağ görevi gören oluktan geçerek yaklaşık 1050°C sıcaklıkta şaft 2’ye girer. Şaft 2’de şaft 1’den gelen gazlar şaft 2’nin altından üflenen soğutucu hava ile karışır ve yukarıya doğru geçer. Bu sırada şaft 2’de ön ısıtma bölgesinde taşı ısıtır.

Yukarıda açıklanan çalışma modu devam ederse, egzoz gazı sıcaklığı 500°C’ın çok üzerine çıkacaktır. Ancak, 8 ila 15 dakikalık bir periyottan sonra şaft 1’e yakıt ve hava akışı durdurulur ve tersine dönüş gerçekleşir. Kireçtaşı şaft 1’e yüklendikten sonra yakıt ve hava şaft 2’ye enjekte edilir ve egzoz gazları şaft 2 üzerinden açığa çıkarılır.

Yukarıda açıklanan çalışma metodu iki temel prensip içerir:

- c) her şaftta taş dolu ön ısıtma bölgesi taşı kalsine etme sıcaklığına ulaşacak şekilde önceden ısıtmanın yanı sıra reaktif ısı aktarıcı görevi görür. Gazlardaki fazla ısı prosesin ilk aşaması sırasında Şaft 2’de bulunan taşa aktarılır. Daha sonra taştan alınıp ikinci aşamada ateşleme havasına verilir. Bunun sonucunda, ateşleme havası yaklaşık 800°C’da ön ısıtmaya tabi tutulmuş olur.
- d) Sönmemiş kirecin kalsinasyonu boğaz seviyesinde yaklaşık 1100°C sıcaklıkta tamamlanmış olur. Bu oldukça reaktif sönmemiş kireç üretimini sağlar; istendiğinde düşük CaCO₃ içeriği ile üretilebilir.

Fırın yüksek seviyede artık hava ile çalışacak şekilde tasarlandığından (soğutucu hava ateşleme için gerekli değildir), egzoz gazındaki CO₂ seviyesi düşük olup, (kuru) hacmin - %20’si civarındadır.

Fırın gaz, sıvı ya da katı yakıt ile yakılabilir (katı yakıt kullanıldığında, özellikleri dikkatli seçilmelidir). Modifiye edilmiş bir dizayn (“ince kireç” fırını) kireçtaşının uygun olması koşulu ile 10 ila 30 mm aralığında taş beslemesine uygundur.

Diğer şaft fırınlar

Bu grup yukarıda açıklananların dışında bir grup dizaynı içerir. Bu dizaynlarda yakıt fırın duvarlarından verilir ve kalsine etme bölgesinde, kireç ve kireçtaşının aksi istikamette akarak yukarı hareket eden ateşleme ürünleri ile yakılır. Bazı dizaynlarda yakıt kısmen harici gazlaştırıcılarda ateşlenir. Diğer dizaynlarda, merkezi brülör, ışın brülörü gibi araçlarla verilir ya da iç kemerlerin altından enjekte edilir.

4.2.4.2 Döner fırınlar

Uzun döner fırın

Geleneksel/uzun döner fırın, yere 1 ila 4 derece açıda eğimli döner bir silindir (maks. 140m uzunlukta) içerir. Kireçtaşı üst taraftan beslenir ve yakıt ve ateşleme havası alt uçta ateşlenir. Sönmemiş kireç fırından alınarak kireç soğutucuya konur, burada ateşleme havasının ön ısıtmasında kullanılır. Çeşitli kireç soğutucu dizaynları kullanılır; bunlar arasında fırın kabuğuna monte edilmiş planeter birimler, hareketli ızgalar ve çeşitli tiplerde karşıt akışlı şaft soğutucuları yer almaktadır.

Fırınların çoğunda fırın gazlarından ısıyı almak ve kireçtaşına ön ısıtma uygulamak için bazı özellikler bulunmaktadır. Bunlar:

- e) zincirler (kalsiyum karbonat çamuru beslenen fırınlarda)
- f) fırını etkin biçimde, küçük tüplere bölen metal bölücüler ve ateşe dayanıklı yoncalar
- g) taşın gazlar arasından akmasını sağlayan kaldırıcılar
- h) yükün residans süresini artıran ateşe dayanıklı dahili setlerdir.

Fırının etkin ve güvenilir çalışması için brülör dizaynı önemlidir. Alev doğru uzunlukta olmalıdır; çok kısa olursa aşırı sıcaklıklara ve refrakterin arızalanmasına neden olur; çok

uzun olursa, kalsinasyon bölgesinde yeterli raydan ısı aktaramayacağından arka uçtaki sıcaklık artar ve termal verimlilik azalır. Alev refrakteri etkilememelidir.

Döner fırınlarda 60 mm'den toz halindeki taşlara kadar geniş taş ebadı aralığı kullanılabilir. Fırındaki döner yatağın ilginç bir özelliği daha büyük taşların yatağın dışına doğru hareket etmesi ve daha küçük taşların da yatağın merkezinde yoğunlaşmasıdır. Bu da daha büyük taşların küçük olanlara göre daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmasına neden olmakta ve böylece daha ince fraksiyonların fazla yanması önlenmektedir. Aslında yatağın karıştırılarak ince fraksiyonların tamamen kalsine olmasının sağlanması için genellikle mikser kullanılması ya da refrakter kaplamasına basamak konması gerekmektedir. Kontrol edilebilmeleri kolay olduğundan döner fırınlar şaft fırınlara göre daha geniş bir reaktivite aralığı ve daha düşük CaCO_3 seviyesi sağlarlar. Ancak reaktivitenin değişkenliği şaft fırınlara göre daha büyüktür. Kabuk yataklar gibi nispeten zayıf olan besleme taşları ve kırılan kireçtaşları şaft fırınlarına beslemek için uygundur ancak döner fırınlarda da uygun olabilir.

Döner fırınlar çok çeşitli yakıtlarla yakılabilir. Kalsinasyon bölgesindeki ısı transferi büyük ölçüde yansıma ile gerçekleştiğinden ve kızıl ötesi salınımlar süreçte gaz, sıvı ve katı yakıtları artırdığından, yakıt seçimi ısı kullanımında önemli bir etkiye sahip olacaktır. Gazla yakılan basit fırınlarda 9200 MJ/ton'a varan yüksek değerler kaydedilebilirken, kömürle yakılan benzer bir fırında 7500 MJ/ton ısı kullanımı söz konusu olabilir. Dahili fittinglerin kullanımı bu ısı kullanımlarını 6700 MJ/ton'a kadar düşürebilir. Fırından radyasyon ve konveksiyon kayıpları diğer kireç fırını dizaynlarına göre oldukça nispidir.

Döner fırınların bir özelliği "halka" oluşumudur. Bunlar fırının bir bölümünde refrakter üzerinde malzeme birikmesini içerir; sıcaklığı yarı sıvı aşamanın oluşması için yeterlidir. Bu halkalar kömür ile yanan fırınlarda külden ve kalsiyum sülfat birikintilerinden oluşabilir. Alkaliler (sodyum ve potasyum oksitler), kil ve kireç birikintilere katkıda bulunabilir, bu da sorun yaratabilir. Kömür ile yanma durumunda yakıtın ince olarak öğütülmesi birikinti oranını önemli ölçüde azaltabilir.

Döner fırınların başka bir özelliği de yakıttan gelen ve daha az da olsa kireçtaşından gelen sülfürün fırın gazlarında sıcaklığın kontrol edilmesi ve kalsine etme bölgesine CO yüzdesinin bir kombinasyonu ile fırından atılabilesidir. Bu şekilde, sülfür oranı yüksek yakıtlar kullanılarak egzoz gazlarında tüm SO₂ emisyon limitlerine göre düşük sülfürlü kireçler üretilebilir.

Ön ısıtıcı döner fırın

Modern döner fırınlarda ön ısıtıcı bulunur; Şekil 2.7 ve genellikle geleneksel döner fırınlardan oldukça kısadır (ör. 40 ila 90 m) Radyasyon ve konveksiyon kayıplarının azaltılması ve egzoz gazlarında ısının daha fazla korunması nedeniyle ısı kullanımını azalır. Bu şekilde, kömürle yakıldığında, bir ton sönmemiş kireçte 5200 MJ'un altında net ısı kullanımları rapor edilmektedir.

Şekil 2.7

Şekil 2.7: Ön ısıtmalı döner kireç fırını

[Ullmann, 1990]

Aralarında dikey şaft ve hareketli ızgaranın da bulunduğu bir dizi ön ısıtıcı dizaynı geliştirilmiştir. Ön ısıtıcı beslenen taş ebadı ve özelliklerine göre seçilmelidir. Pek çoğunda en düşük 10 mm ebat kullanılabilir; bazılarında 6mm'ye kadar düşen ebatlar kullanılmıştır ve bazıları zayıf taşları ya da kırılmaya yatkın taşları tolere edememektedir.

Ön ısıtmalı fırınlarda sülfürün yok edilmesi daha zor olmakla beraber, bu amaçla kullanılan bazı yollar bulunmaktadır:

- d) ön ısıtıcı etrafındaki fırın gazlarının bir kısmı alınarak SO₂ temizlenmesi sağlamak (ısı kullanımının artması pahasına)
- e) fırını indirgenmiş koşullarda çalıştırmak ve arka taraftan ilave hava vermek (sadece belli ön ısıtıcı dizaynlarında işe yarar) ve

- f) SO₂'i emmesi amacıyla beslenen taşa yeterli miktarda ince bölünmüş kireçtaşı eklemek ve arka taraftaki toz kolektöründe toplanmasını ya da soğutucudan çıkan kireçten elenerek ayrılmasını sağlamak

4.2.4.3 Diğer fırınlar

Modern çimento fırınlarında kullanılan teknolojiye dayalı olarak çeşitli kireç fırını dizaynları geliştirilmiştir. Yeni fırın dizaynları geliştirilmesini teşvik eden unsurlardan bir tanesi ince bölünmüş şekilde önemli miktarda kalsiyum karbonat bulunmasıdır. Örneğin şeker ve kağıt/ağaç hamuru sanayileri kalsine edilebilen bir kalsiyum karbonat ve organik madde karışımı üretmektedir ve pek çok kireçtaşı ocağı, prensipte kalsine edilmeye uygun (ancak genellikle kil ile kirletilmiş) artık ince taş üretmektedir.

Hareketli ızgaralı fırın

15 ila 45mm ebadında kireçtaşı için “hareketli ızgaralı” (ya da CID) fırın seçeneklerden bir tanesidir (Almanya’da geliştirilmiştir). Kireçtaşını kalsine etme bölgesine besleyen dikdörtgen şaft ön ısıtma bölgesi içerir. Kalsine etme bölgesinde kireçtaşı, karşılarında bir dizi brülör bulunan beş adet salınlı plakadan yavaşça aşağıya akar. Kireç dikdörtgen biçimli bir soğutma bölgesine geçer. CID fırın gaz, sıvı ya da ezilerek toz haline getirilmiş yakıtlar yakabilir ve kalıcı CaCO₃ içeriği %2.3’ün altında olan hafif yanmış kireç ürettiği rapor edilmiştir. Bugüne kadar monte edilen dört fırının kapasitesi 80 ila 130 ton/gün sönmemiş kireçtir.

Tepe şekilli fırın

10 ila 25 mm aralığında ebatlara uygu, nispeten yeni bir başka gelişme de “tepe şekilli” kireç fırınıdır (Japonya’da geliştirilmiştir). Rotların silindirik bir kalsine etme bölgesine itilmesi ile kireçtaşının çıkarıldığı bir dairesel ön ısıtma bölgesi içerir. Ateşleme gazları, merkezi, aşağı doğru duran, yağ ile yanan ve ön ısıtma bölgesinin merkezinde bulunan bir brülörden ejektör yardımı ile kalsine etme bölgesine çekilir. Kireç daha sonra konik

soğutma bölgesine geçer. Fırının çelik üretimi ve çökertilmiş kalsiyum karbonat için uygun yüksek kalitede sönmemiş kireç ürettiği rapor edilmektedir. Fırın kapasiteleri 100 ton/gün sönmemiş kireç, ısı kullanımı kireç tonu başına 4600 MJ'dür. Nispeten düşük olan yüksekliği nedeniyle fırının direnci düşük kireçtaşlarını kabul edebildiği rapor edilmektedir.

Gaz süspansiyonlu kalsinasyon prosesi

Gaz süspansiyonu kalsinasyon, GSC, sıkıştırılarak toz hale getirilmiş hammaddelerden kireçtaşı, dolomit ve magnezitin, reaktivitesi yüksek ve tek tip ürün elde etmek üzere kalsinasyonu gibi mineral işleme amaçlı yeni bir teknolojidir. İşletmedeki proseslerin büyük bölümü, kurutma, ön ısıtma, kalsinasyon ve soğutma gibi, gaz süspansiyonunda gerçekleşir. Bunun sonucunda işletme sabit bileşenler ve az sayıda hareketli bileşenden oluşur; şekil 2.8.

Sistemde var olan malzeme miktarı önemsizdir; bunun anlamı, birkaç dakikalık çalışmanın ardından ürünün spesifikasyonlara uygun hale gelmesidir. Çalıştırma ya da kapama sırasında malzeme ya da kalite kaybı olmamaktadır bu nedenle ikinci kalite ürün söz konusu değildir. GSC prosesi yüksek derecede kalsine edildiğinde bile reaktivitesi yüksek bir ürün üretir. Gaz süspansiyonunda işlenecek malzemenin inceliği uygun olmalıdır, uygulamalarda elde edilen deneyim 2 mm partikül ebadının aşılması gerektiğini göstermiştir.

Şekil 2.8

Şekil 2.8: Gaz süspansiyonlu kalsinasyon prosesi

Norsk Hydro GSC işletmesi proses diagramı

Norsk Hydro, Porsgrunn, Norveç'te Ağustos 1986'dan bu yana, dolomitik kireç üretimi amacıyla bir GSC işletmesi sürekli faaliyet göstermektedir. GSC ve kırma/kurutma ünitelerinin dengeli çalışması için bazı performans rakamları aşağıda yer almaktadır:

İşletme kapasitesi	430 ton/gün
Yakıt tüketimi	4800 MJ/ton ürün
Elektrik tüketimi	33 kWh/ton ürün

Döner ocaklı fırın

Günümüzde neredeyse modası geçmiş durumda olan bu fırın tipi çakıl kireçtaşı üretimi için dizayn edilmiştir. Kireçtaşı yükünü taşıyan hareketli dairesel bir ocak bulunmaktadır. Kireçtaşı dairesel ocak üzerinde dönerken çoklu brülörler ile kalsine edilir. Ateşleme havası egzoz gazlarındaki fazla ısı ile ve/veya sönmemiş kirecin soğutulması ile ön ısıtmaya tabi tutulur. Döner ve şaft fırınlara göre aşınmanın az olmasından dolayı, döner ocaklı fırınlar büyük ölçüde çakıl kireç üretir.

4.2.5 Sönmemiş kireç işleme

Fırın çalıştırma (Run of Kiln- ROK) sönmemiş kireç işlemenin amacı farklı Pazar segmentleri tarafından ihtiyaç duyulan partikül ebatları ve kalitelerde çeşitli derecelerde üretim yapmaktır. Aralarında eleme, kırma, ezme, öğütme, hava ile tasnif ve aktarmanın da ulunduğu bir dizi birim prosesi kullanılır. İyi tasarlanmış bir kireç işleme tesisi belli bazı hedefleri yerine getirir:

- e) ana ürün çıktısını maksimuma ulaştırmak
- f) artık sınıfları (genellikle ince olanlar) minimuma indirmek
- g) belir ürünlerin kalitesini artırmak
- h) Pazar talebindeki değişiklikler doğrultusunda ürünlerin değiştirilebilme esnekliğini sağlamak.

İşleme tesisi hem ürünler hem de ara ürünler için, yeterli depo alanı içermelidir; bu sürekli bazda en iyi biçimde çalışan fırın ile geceleri ve hafta sonları yavaşlayan sevkiyatlar arasında denge sağlar.

ROK kireç genellikle daha az saf olan “primer” incelikteki bölümün ayrılması için elenir (tipik olarak 5 mm). ROK kirecin elek üstü ölçüsü (örneğin) 45 mm’den büyükse, minimum ince üretimi ile bu ebat küçültülür. Bu amaçla çeneli ve rulo kırıcılar yaygın olarak kullanılır. Kırılan ROK kireç daha sonra çok katlı eleğe aktarılır, buradan sekonder ince kesim (ör 5 mm’den küçük) ve granüler ya da “çakıl” kireç kesimi (ör: 5-15 mm ve 15-45 mm) ortaya çıkar. Çok büyük kütleler (ör: 45mm’den büyük) sekonder kırıcıda kırılarak çok katlı eleğe yeniden verilebilir.

Ürünler bunkerlerde depolanır, buradan doğrudan sevk edilir ya da öğütme ya da hidrasyon amacıyla başka bir tesise gönderilir.

Öğütülmüş sönmemiş alçı üretimi

Farklı derece ve kalitede üretilmiş sönmemiş alçı talebi 1950lerden bu yana hızla büyümektedir. Partikül ebadı talebi toprak stabilizasyonunda kullanım için nispeten kaba ürünlerden uzmanlık gerektiren uygulamalarda kullanım için çok ince ayrıştırılmış ürünlere kadar farklılık gösterir.

Daha kaba yapıdaki ürünler içerisinde bir sepet bulunan bir tokmaklı değirmenden tek kez geçirilerek nispeten ucuza üretilir. Daha ince ürünler tüp biçimli değirmenlerde ya da rulo değirmenlerde üretilir. Bu durumda değirmen üzerine değişken hızlı bir ayırıcı konularak ürünün derecesi kontrol edilir ve büyük partiküller geri dönüşüme gönderilir.

1980lerin sonlarında çimento sanayi için yüksek basınçlı rulo değirmenler geliştirilmiştir ve sönmemiş kireç için giderek artan biçimde kullanılmaktadır. Ürün öğütücü rulolardan geçer; burada ince bir tabaka oluşturulur. Daha sonra bir topak ayırıcıya ve hava ile tasnif cihazına beslenir, burada istenen incelikte partiküller ayrıştırılır ve kaba kesim geri dönüştürülür. Bu sistemin elektrik ihtiyacı toplu değirmenlerin yarısından ve halkalı rulo değirmenlerin %60’ından azdır.

4.2.6 Sönmüş kireç üretimi

Sönmüş kireç hidratlı kireci (kuru kalsiyum hidroksit tozu), kireç sütünü ve kireç kaymağını (suda dağılan kalsiyum hidroksit partikülleri) içerir.

Hidratlı kireç üretimi

Kirecin hidrasyonu hidratöre su eklenmesini içerir ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$). Eklenen su miktarı hidrasyon reaksiyonu için gerekli stoykiometrik miktarın iki katıdır. Reaksiyonun ısısından ortaya çıkan sıcaklığın buhara dönüşme yoluyla düşürülmesi için fazla su eklenir. Partikül yüklü buhar atmosfere salınmadan önce azaltma ekipmanından geçer.

Pek çok ekipman dizaynı bulunmaktadır ancak teknik olarak hidratör, Şekil 2.9, kireci su bulunan ortamda iyice çalkalayan, birbirine zıt yönlerde dönen vida paleti çiftleri içerir. Güçlü bir egzotermik reaksiyon gerçekleşerek bir kilogram CaO başına 1140kJ üretir. Ana reaktörde katıların ortalama kalış süresi yaklaşık 15 dakikadır.

Isı salınımı kısmen flüdize olan bir yatak yaratan kaynamaya neden olur. Toz proses içerisinde oluşan buhara karışır. Toz ıslak bir fırçada toplanacak olursa, kireç sütü süspansiyonu oluşur, bu normal olarak hidratöre geri gönderilir.

Hidrasyondan sonra ürün geri dönüşüm hava akımı kullanılarak kaba parçalar ile ince parçaların ayrıştırıldığı havalı ayırıcıya aktarılır. Kaba fraksiyonun bir kısmı ya da tamamı öğütülür ya da geri dönüştürülür. İnce fraksiyon depolama silolarına gönderilir. Buradan ya dökme nakliye için aktarılır ya da torbalara ya da ara konteynerlere konmak üzere paketleme tesisine gönderilir.

Şekil 2.9

Şekil 2.9: 3 aşamalı kireç hidratörü akış şeması

[EuLA, (Pfeiffe AG, Almanya)]

Kireç sütü ve kireç kaymağı üretimi

Kireç sütü ve kireç kaymağı kirecin fazla su ile söndürülmesi ile elde edilir. Söndürme işleme hem baş hem de sürekli söndürücülerde gerçekleşir. Kireç sütü terimi söndürülmüş kirecin su içinde sıvı süspansiyonunu tanımlamak üzere kullanılır. Kireç sütü ağırlığının %40'ına kadar katı madde içerebilir. Katı madde içeriği yüksek kireç sütü kimi zaman kireç şapı olarak adlandırılır. Kireç kaymağı sönmüş kirecin suda koyu kıvamda dağılmasıdır. Kaymak tipik olarak ağırlığın %70'i kadar katı madde içerir. Yarı sıvı kaymağı tarif etmek amacıyla kimi zaman kireç macunu ifadesi kullanılır.

4.2.7 Depolama ve işleme

Depolama

Sönmemiş kirecin depolanması

Sönmemiş kireç tercihen kuru, hava ile sönme işleminin önlenmesi amacıyla hava akımı olmayan ortamda depolanmalıdır. Hidrasyon ısı açığa çıkardığından ve genleşmeye neden olduğundan ve her iki durumun da tehlikeli olmasından dolayı, suyun kireçten uzak tutulması için büyük dikkat sarf edilmelidir.

Hava basınçlı boşaltma araçları doğrudan depolama bunkerine üfledebilmektedir; bunkerde aktarılan havadan tozun ayrıştırıldığı bir filtre bulunur. Filtre hava koşullarına dayanıklı ve su geçirmez olmalıdır. Toplanan toz bunkere geri boşaltılabilir. Bunkere takılan basınç/vakum giderici cihaz önlem olarak kullanılabilir.

Tüm depolama konteynerleri, bunkerin alt tarafında sızdırmazlık sağlayacak, boşaltma mekanizmasında bakım faaliyetlerine imkan tanıyacak cihazlar içerebilir.

Sönmemiş kireç miktarının bunkerlerin kullanımını gerektirmeyecek ölçüde olduğu durumlarda, ürün beton yüzey üzerinde, tercihen fazla hava ile sönmeden kaçınmak amacıyla bina içerisinde ayrı bir bölmede saklanabilir.

Hidratlı kirecin depolanması

Hidratlı kireç atmosferden karbon dioksit emer ve kalsiyum karbonat ve su oluşturur. Bu nedenle, kuru ve hava akımı olmayan koşullarda saklanması gerekir.

Kağıt ambalajdaki hidrat nemden dolayı bozulmadan ve hidratlı kirecin yeniden karbonasyonundan kaçınmak amacıyla üzeri kapalı depolanması tercih edilir. “Big bag” kullanıldığında, hasardan kaçınmak için üzeri kapalı saklanmalıdır. Paketli hidrat paletlerinin açık havada başarıyla saklandığı bilinmektedir; palet üzeri naylon örtü ile kaplanır, torbalar örtü üzerine yerleştirilir ve naylon örtü ile sıkıca sarılır.

Dökme hidrat hava koşullarından tamamen korunan silolarda depolanır. Silo torba filtresi ile havalandırılır; bu filtre de hava koşullarına dayanıklı ve gelen hava akımını dağıtabilecek kapasitede olmalıdır. Filtrenin silonun tepesine monte edildiği durumlarda, biriken toz yeniden siloya atılır. Silonun üst kapağı inceleme menfezi ve basınç vanası içerebilir. Fazla doldurmanın önlenmesi için yüksek seviye göstergesi ya da bir alarm konabilir. Silonun tabanının yere en az 60° açıda olması, boşaltma aparatının 200 mm’den kısa olmaması ve silo altındaki ekipmanın bakımına imkan vermek üzere çıkışa kesme valfi konması önerilir.

Hidratlı kireç “kemerleşme” eğiliminde olduğundan, bunun önlenmesi için havalandırma pedleri, vibratörler ve mekanik aletler gibi uygun kemer kırıcı aletler yerleştirilir. Ayrıca, havalandırılan tozun taşmasını önlemek için tedbirler de gereklidir.

Kireç sütünün depolanması

Proseslerine sönmüş kireç eklenmesi gereken müşterilerin çoğu kireç sütünün depolama ve kullanım açısından uygun olduğunu görmüşlerdir. Belli önlemler alındığında, herhangi bir sıvı gibi ele alınabilir.

Kullanılacak tüm depolama ve kullanım sistemi, kireç sütü su ile seyreltildiğinde ya da hidratlı kireç su ile karıştırıldığında, sudaki karbonat sertliğinin kalsiyum karbonat olarak çökeceğini dikkate almalıdır. Gerekli müdahale yapılmazsa, bu durum boru çeperinde, pervanede ve pompa kasasında kabuklanmaya neden olacaktır. İki yaklaşım seçilebilir. Sistem kabuk oluşumu ile başa çıkacak şekilde dizayn edilir ya da kabuklanmanın önlenmesi ya da en aza indirgenmesi için çalışılır.

Kireç sütü sistemlerinde çökelmeyi önlemek önemlidir çünkü bunun sonucunda oluşacak kaymağın yeniden dağıtılması zor olacaktır. Bu nedenle depolama tankları karıştırılmalıdır. Karıştırma derecesi düşük olabilir ve girdap oluşumundan kaçınılmalıdır. Girdap atmosferden karbon dioksit emilimini artırır.

Depolama kabından boşaltma borusu kaçınılmaz olarak bir ölü bacak oluşturmaktadır ve tıkanıklığın giderilmesi için ters yönde su ile yıkama zorunluluğu doğabilir. Depolama alanında buna uygun olarak bentler olmalıdır.

Taşıma

Ürünün taşınması için çeşitli tiplerde ekipmanlar bulunmaktadır ve yenileri de sürekli geliştirilmektedir. Aşağıdaki malzemeler dikkatle kullanılmıştır ancak tüm uygulamalarda uygun olmayabilirler.

Tüm granüler ve topaklı derecelerde *atlamalı kaldırıcılar* kullanılabilir ancak 100mm'den büyük partiküller için daha uygundur. Tüm sönmemiş kireç derecelerinde *elavatörler*; hem bantlı-kovalı, hem de zincirli-kovalı tip kullanılmıştır. Granüler ve ince sönmemiş kireç için *Çekme linki* konveyörler uygundur. Genellikle yatay ya da eğimli transferlerde kullanılırlar. *Konveyör bantlar* topak ve granüler derecelerin yatay ya da yukarı eğimde

taşınmasında yaygın olarak kullanılır. *Vidalı konveyör* ince sönmemiş kireçte yaygın olarak kullanılır. *Konveyörlerde vibrasyon* 40 mm'ye kadar olan partikül ebatlarında kullanılmıştır. Besleme noktasından boşaltma noktasına kadar hafif bir aşağı yönde eğim bulunduğu daha başarılı çalışırlar.

Pnömatik konveyör maksimum ebadı 20 mm olan ürünler için kullanılabilir ve diğer alternatiflere göre sermaye maliyeti genellikle daha düşüktür ancak işletme maliyeti yüksektir. Ürün üfleyiciye bağlı bir döner üfleyici keçeye beslenir. Boru çapı ve üflenen havanın miktarı/basınç dizayn edilirken aktarılan kirecin ebadı, aktarım hızı ve boru hattının uzunluğu/rotası dikkate alınır. Alıcı siloda hava filtresi ve basınç boşaltma valfi olmalıdır.

4.2.8 Diğer kireç tipleri

4.2.8.1 Kalsine edilmiş dolomit üretimi

Dolomit hem şaft hem de döner fırınlarda kalsine edilir. Üç farklı kalitede kalsine dolomit üretilir; az yanmış, tam yanmış, yarı yanmış.

Az yanmış dolomit genellikle döner ya da şaft fırınlarda üretilir. Az yanmış dolomit yapım prensipleri yüksek kalsiyumlu sönmemiş kireç yapımı ile benzerdir. Kalsinasyon ısısının daha düşük ve dolomite ($MgCO_3$) çözünüm sıcaklığının düşük olmasından dolayı daha az ısı kullanılır.

Tam yanmış dolomit iki dereceli üretilir. Refrakter üretiminde kullanılan saflığı yüksek derece dolomitin döner ya da şaft fırınlarda 1800°C'a kadar artan sıcaklıkta kalsine edilmesi ile yapılır. Döküntü derecesi dolomitin genellikle döner fırında %5 ila 10 demir oksitle birlikte 1400 ila 1600°C'da kalsinasyonu ile üretilir. U proseslerin her ikisinde de oluşan egzoz gazları diğer kireç fırınlarına göre daha yüksek sıcaklıktadır; genellikle ısı aktarıcılar, ayarlayıcı hava ya da atomize su enjeksiyonu kullanılarak 420°C altına soğutulurlar.

Yarı yanmış dolomit ($\text{CaCO}_3\text{-MgO}$) dolomitin yaklaşık 650°C 'da yavaş kalsinasyonu ile elde edilir. Nispeten az miktarda üretilir ve Avrupa'da sadece Almanya'da üretilir.

4.2.8.2 Hidrolik kireçlerin üretimi

Doğal hidrolik kireçler, az ya da çok silis, alümin ve demir içeren silisli ya da killi kireçtaşlarından üretilir. Kireçtaşlarında tipik olarak rastlanan seviyeler: SiO_2 : %4 ila 16; Al_2O_3 : %1 ila 8 ve Fe_2O_3 : %0.3 ila 6. Kalsiyum artı magnezyum karbonat içeriği %78 ile 92 arasında değişebilir.

Kireçtaşı genellikle şaft fırınlarda kalsine edilir; fırın, mümkün olan en fazla miktarda silis ve alüminin serbest kireci külçelendirmeksizin reaksiyona girmesini temin etmek üzere yakından kontrol edilmelidir. Tipik kalsinasyon sıcaklıkları $950\text{-}1250^\circ\text{C}$ 'dır: ihtiyaç duyulan sıcaklık sementasyon endeksinin artması ile birlikte artar (yani; zayıf hidrolik kireçten yüksek hidrolik kirece doğru).

Kalsine edilen kireç yeterince su ile hidratlanarak serbest CaO 'i Ca(OH)_2 'ye dönüştürür. Serbest CaO içeriği %10 ila 15'den fazla ise sert külçelenen topaklar toza entegre olmaz. Aks halde, kirecin hidrasyondan önce öğütülmesi gerekir. Hidratlı ürünün de istenen incelik derecesi ve sertleşme hızını elde etmek amacıyla öğütülmesi gerekebilir.

“Özel” doğal hidrolik kireçler toz haline getirilmiş hidrolik kireç ile toz haline getirilmiş puzolanik ya da hidrolik malzemelerin karıştırılması ile üretilir. Yapay hidrolik kireçler toz haline getirilmiş hidrolik kireçlerin ezilmiş puzolanik ya da hidrolik malzemeler ile karıştırılması ile elde edilir.

4.2.9 Kep Kireç Fırınları

4.2.9.1 Demir ve çelik sanayinde kullanılan kireç fırınları

Demir çelik sanayinde kullanılan kirecin büyük bölümü, temel oksijen fırınındaki yabancı maddelerin ergimesi için kullanılır. Kireç aynı zamanda külçeleme halat prosesinde demir oru hazırlanmasında, dökme demirde ülfürün ayrıştırılmasında, diğer oksijenli çelik yapımı proseslerinde ergime ajanı olarak ve elektrik arkı çelik yapımı prosesinde ve pek çok sekonder çelik yapımı prosesinde kullanılır.

Demir-çelik sanayinde kullanılan kireç fırınları genellikle farklı dizaynlarda ve kapasitelerde şaft fırınlarıdır. Tüketim/emisyon yapıları kep harici kireç fırınlarından farklı değildir.

4.2.9.2 Kraft hamuru sanayinde kullanılan kireç fırınları

Avrupa kağıt sanayinde kullanılan yaklaşık 100 adet kireç fırını bulunmaktadır. Tamamı, günlük 30-400 ton yanmış kireç kapasiteli döner fırınlarıdır. Fırınların çoğu uzun döner fırınlarıdır ancak bazı modern ön ısıtıcılı döner fırınlar da mevcuttur.

Uzun döner fırınlar genellikle su içeriği %30 olan kalsiyum karbonat macunu ile beslenir. Temel olarak kullanılan yakıt doğal gaz ya da yağdır. Buna ek olarak hamur hazırlama prosesinin çeşitli noktalarında ortaya çıkan yoğunlaşmayan gazlar da yakılır; bu durum baca gazında bulunan H_2S , organik sülfür bileşiklerini ve SO_2 'i artırır. Bazı durumlarda bio-kütlenin gazlaştırılmasından gelen gazlar ve talaş da yakıt olarak kullanılır.

Egzoz gazlarının temizlenmesi için Venturi tipi ıslak süpürücüler ve elektrostatik çökticiler (belli konularda) kullanılır.

4.2.9.3 Şeker sanayinde kullanılan kireç fırınları

Avrupa Şeker Sanayinde kullanılan kireç fırınlarının çoğu karışık beslemeli şaft fırınlarıdır. Fırınların büyük bölümü şeker sezonunda günlük 50 ila 350 ton sönmemiş kireç üretir; şeker sezonu 1997/1998 sezonunda 63 ila 170 gün arasında sürmüş olup ortalama sezon 86 gündür.

Sönmemiş kireç ve egzoz gazında bulunan CO₂ şeker fabrikalarında kullanılır. Fırında ortaya çıkan gaz tutulur ve şeker prosesinde (karbonatasyon) kullanılmadan önce ıslak süpürücü ile tozdan arındırılır. CO₂'in büyük bölümü kireçli sıvı içerisinde bulunan kireç sütü ile yeniden birleşerek CaCO₃ oluşturur.

Şeker sanayi kireç fırınlarına en sık kullanılan yakıt kok kömürüdür. Bunun temel nedeni ürün gazı CO₂ oranının (hacmin %40-42'si CO₂) yağ ya da gazla yanan fırınlara göre (hacmin %28-32'si CO₂) daha fazla olmasıdır.

Şeker sanayi kireç fırınlarının tüketim seviyeleri (kireçtaşı ve yakıt) diğer sektörlerdeki benzer tipte fırınlarla yaklaşık olarak aynıdır.

4.3 Mevcut tüketim/emisyon seviyeleri

Kireç üretimi ile bağlantılı başlıca çevre konuları hava kirliliği ve enerji kullanımınıdır. Kireç yakma prosesi temel emisyon kaynağıdır ve enerjinin kullanıldığı başlıca alandır. İkincil kireç söndürme ve öğütme prosesleri de önemli olabilir; diğer yandan tamamlayıcı operasyonlar (kırama, eleme, aktarma, depolama ve boşaltma) hem emisyon hem de enerji kullanımları bakımından nispeten küçüktür.

2.3.1 Kireçtaşı tüketimi

Kireç üretiminde genel olarak, satılabilir durumdaki her bir ton söndürülmüş kireç için 1.4 ila 2.2 ton kireç taşı kullanılır. Tüketim ürün tipine, kireçtaşının saflığına, kalsinasyon derecesine ve atık ürünlerin miktarına (örneğin fırından egzoz gazlarına taşınan toz) bağlıdır.

2.3.2 Enerji kullanımı

Kireçtaşının kalsine edilmesi

Farklı tiplerde kireç fırınlarının tipik elektrik enerjisi kullanımları Tablo 2.8’de verilmiştir. Belli bir fırın tipi için enerji kullanımı aynı zamanda kullanılan taş miktarına ve kalsiyum karbonatın kalsiyum okside dönüşme derecesine bağlıdır.

Kireçtaşında kalsiyumun ayrışma sıcaklığı 3200MJ/tondur. Bir ton sönmemiş kireçtaşında net ısı kullanımı fırın dizaynına bağlı olarak önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Döner fırınlar genellikle şaft fırınlara göre daha fazla ısıya ihtiyaç duyarlar. Yanma derecesi arttıkça ısı kullanımı artma eğilimindedir.

Elektrik kullanımı karışık beslemeli şaft fırınlarında düşük bir değer olan 5-15 KWh/ton kireç seviyesinden, ileri şaft fırın ve döner fırın dizaynlarında 20-40 kWh/tona kadar değişiklik göstermektedir.

Fırın tipi	Isı kullanımı (MJ/ton kireç)	Fırın elektrik kullanımı (kWh/ton kireç)
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	4000-4700	5-15
Çift eğimli şaft fırın	4300	30
Çok odacıklı şaft fırın	4000-4500	20-45
Dairesel şaft fırın	4000-4600	18-35
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	3600-4200	20-40
Diğer şaft fırınlar	4000-5000	10-15
Uzun döner fırın ^a	6500-7500	18-25
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın ^a	5000-6100	35-100
Şaft ön ısıtmalı döner fırın ^a	4800-6100	17-45
Siklon ön ısıtmalı döner fırın ^a	4600-5400	23-40
Hareketli izgaralı fırın	3700-4800	31-38
Gaz süspansiyonlu kalsinasyon	4600-5400	20-25
Flüдите yataklı fırın	4600-5400	20-25
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	6500-7000	20
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	7200-10500	35-100

a) reaktif kalsiyum sönmemiş kireç üretimi

Tablo 2.8: Çeşitli kireç fırınlarında tipik ısı ve elektrik kullanımı
[EuLA], [UK IPC Notu, 1996], [Jorgensen]

Kireç hidrasyonu

Hidratlama prosesi ısı verici niteliktedir bu nedenle hidratörlerde sıcaklığın kontrol edilmesi için fazla su eklenir. Bu fazla su buhara dönüşür ve işletme/sönmemiş kireç ekipmanına nem ve toz girişini önlemek ve fazla suyun buharlaşmasına yardımcı olmak üzere hidratöre çekilen az miktarda hava ile birlikte atmosfere salınır.

Hidratörler, hava sınıflayıcılar ve taşıyıcı ekipmanın çalışması için gerekli enerji miktarı 1 ton sönmemiş kireç için yaklaşık 5 ila 30 kWh'tir.

Kirecin öğütülmesi

Kirecin öğütülmesinde kullanılan enerji kaba dereceler (örneğin toprak stabilizasyonunda kullanılan) için 4 ila 10 kWh/ton sönmemiş kireç ile daha ince dereceler için 10 ila 40 kWh/ton sönmemiş kireç arasında değişir. Gerekli enerji miktarı ayrıca kullanılan ekipmana bağlıdır. İnce çarpmalı değirmenler daha kaba ürünler için kullanılabilir. Daha ince ürünlerin yapımında toplu değirmenler, halkalı rulo değirmenler ve yüksek basınçlı değirmenlerin yanı sıra toprak dağıtıcılar (giderek azalan enerji tüketimiyle) kullanılabilir.

2.3.3 Emisyonlar

Atmosfere yayılan emisyonlar arasında nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO_2), karbon oksitler (CO , CO_2) ve toz bulunur. Emisyonlar fırın dizaynına, çalışma koşullarına, kullanılan yakıt ve kireç/kireçtaşı kalitesine bağlıdır. Karbondioksit emisyonunun seviyesi kalsinasyon ve yanma proseslerinin kimyasına bağlıdır. Tipik emisyonlar her bölümde NO_x , SO_2 , toz ve CO için verilmiştir.

2.3.3.1 Nitrojen oksitleri

Şaft fırınlar genellikle döner fırınlarla karşılaştırıldığında daha az NO_x yayarlar. Bunun nedeni şaft fırınlarda sıcaklıkların genellikle 1400°C 'dan düşük olmasıdır; bu nedenle (nitrojenin oksijenle tepkimesinden doğan) termal NO_x oluşumu da nispeten daha düşüktür. Ayrıca, ateşleme prosedürleri genellikle daha düşük alev sıcaklıkları ve düşük yoğunluklu karıştırma koşulları oluşturur; bu da yakıt NO_x seviyesinin daha düşük olmasına neden olur. Ancak şaft fırınlarının çok pişmiş kalsiyum kireç ya da tam pişmiş dolomit üretiminde kullanıldığı yerlerde, üretilen NO_x seviyesi daha yüksektir.

Döner fırınlarda alev daha iyi tanımlanır ve alev sıcaklıkları şaft fırınlardan daha yüksektir, bunun sonucunda da daha yüksek seviyelerde yakıt NO_x üretilir. Ayrıca, farklı ısı transferi proseslerinden dolayı fırın gazlarının maksimum sıcaklığı da daha yüksek olup, termal NO_x seviyelerinin yüksek olmasına neden olur. Döner fırınlarda tam pişmiş dolomit üretimi daha da yüksek seviyelerde NO_x üretimine neden olur.

Farklı fırın tiplerinde tipik NO_x emisyonları Tablo 2.9'da verilmektedir.

Fırın tipi	Mg NO_x/Nm³ ¹	Kg NO_x/ton kireç ²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
Çift eğimli şaft fırın	<500	<1.7
Çok odacıklı şaft fırın	500-800	1.7-2.8
Dairesel şaft fırın	<500	<1.7
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<400	<1.4
Diğer şaft fırınlar	<300	<1
Döner fırın, hafif yakma	100-700	0.4-2.8
Döner fırın, çok yakma	400-1800	1.6-7
Hareketli ızgaralı fırın	<300	<1
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	2000-5000	15-45

- 1) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10'dur
- 2) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomit kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

Tablo 2.9: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik NO_x emisyonları

[EuLA]

2.3.3.2 Sülfür dioksit

Farklı fırın tiplerinde tipik SO₂ emisyonları Tablo 2.10'da verilmektedir.

Fırın tipi	Mg SO ₂ /Nm ³ ¹	Kg SO ₂ /ton kireç ²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<300	<1
Çift eğimli şaft fırın	<500	<1.7
Çok odacıklı şaft fırın	<500	<1.7
Dairesel şaft fırın	<300	<1
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<300	<1
Diğer şaft fırınlar	<300	<1
Döner fırın, hafif yakma	<800 ³	<3
Döner fırın, çok yakma	<800 ³	<3
Hareketli ızgaralı fırın	<300	<1
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	<800	<1.5
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	<5000	<42.5

3) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10'dur

4) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomit kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

3) Sülfür içeriği yüksek yakıtlarda daha yüksek olabilir.

Tablo 2.10: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik SO₂ emisyonları

[EuLA]

Kireç yakma işlemlerinin büyük bölümünde kireçtaşı ve yakıtta bulunan sülfürün büyük bir bölümü sönmemiş kireç tarafından tutulur. Şaft fırınlarda ve flüidite yataklı fırınlarda fırın gazları ile sönmemiş kirecin verimli teması genellikle sülfür dioksitin verimli olarak emilmesine neden olur. Bu aynı zamanda kapalı yataklı ön ısıtıcıları bulunan döner fırınlar ve diğer fırınlar için de geçerlidir.

Ancak, döner fırınlarda sülfür içeriği düşük sönmemiş kireç ve şaft ya da döner fırınlarda çok yanmış kalsiyumlu kireç/tam yanmış dolomit üretildiğinde, yakıtta ve kireçtaşı bulanan sülfürün bir bölümü egzoz gazlarında sülfür dioksit olarak çıkar.

2.3.3.3 Toz

Kireç taşının kalsinasyonu

Toz oluşumu kireçtaşı beslenmesinde ince bölünen partiküllerden, kireç ve kireçtaşının fırın içinde termal ve mekanik degradasyonundan ve daha düşük bir oranda olmakla birlikte yakıt külünden kaynaklanır. Toz oluşumu seviyeleri, diğer unsurların yanı sıra fırın dizaynına bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterir ve 500 ile 5000 mg/Nm³'ün üzerinde değerler arasında değişir, bu da bir ton sönmemiş kirecin %2 ila 20'sine karşılık gelir (4000 Nm³/ton kireç bazında).

Kireç hidrasyonu

Hidratlama işletmelerinden çıkan gazlı atık su miktarı oldukça küçüktür; yaklaşık 800 m³/ton hidratlı kireç seviyesindedir ancak azaltmadan önce 2 g/m³ toz içerebilir. Bu nedenle toz oluşumu yaklaşık 1.6 kg/ton sönmemiş kireç seviyesinde olabilir. Emisyondan tozun ayrılması için hem ıslak süpürme hem de torba filtreler kullanılır..

Azaltmadan sonra emisyon seviyeleri 20 ile 200 mg/Nm³ üzeri arasında değişir, bu yaklaşık 0.016 ila 0.16 kg/ton hidratlı kirece karşılık gelir.

Kirecin öğütülmesi

İstenen partikül ebadından toz haline gelmiş kirecin ayrılması için tüm öğütme ekipmanlarına hava çekilir. Ürün, genellikle siklonlardan sonra, torba filtreler kullanılarak havadan ayrıştırılır. Bu şekilde toz toplama prosesin ayrılmaz bir parçasıdır.

Emisyon seviyeleri tipik olarak 20 ila 50 mg/Nm³ olup, bu 0.03 ila 0.075 kg/ton kirece karşılık gelir (tipik 1500 Nm³/ton kireç hava akımında).

Yan işlemler

Yan işlemler arasında kırma, eleme, taşıma, söndürme, depolama ve boşaltma yer alır. Toz emisyonu hermetik mahfaza ile ve çoğu durumda ekipmanın hafif emiş durumunda tutulması için hava çıkararak kontrol edilir. Hava torba filtrelerden geçer ve toplanan toz genellikle ürüne geri verilir.

Örneğin hammadde stok yığınlarından ve katı yakıtlardan kaçan toz sorun yaratabilir.

2.3.3.4 Karbon oksitleri

Kireçtaşının çözülmesi, kireçtaşının bileşimine ve kalsinasyon derecesine bağlı olarak her bir ton sönmemiş kireçte 0.75 tona kadar karbon dioksit (CO₂) üretir. Yanma ile oluşan karbondioksit miktarı yakıtın kimyasal kompozisyonuna ve kireçtaşında ton başına ısı kullanımına göre değişmekte olup, genellikle sönmemiş kirecin bir tonunda 0.2 ila 0.45 ton CO₂ aralığındadır.

Son yıllarda, bir ton sönmemiş kireçte karbondioksit emisyonu pek çok ülkede, eski fırınların termal olarak daha verimli dizaynlarla değiştirilmesi ve üretkenliğin artırılması (atık toz miktarının azaltılması) ile düşürülmüştür. Alman ve Fransız kireç sanayileri CO₂ emisyonlarının azaltılmasına yönelik gönüllü anlaşmalar imzalamışlardır ve İngiltere'de

bir ton kireçte CO₂ emisyonununun 1994'e kadarki 15 yıllık dönemde %20 civarında azaldığı hesaplanmıştır.

Tamamlanmayan yanmadan kaynaklanan karbon monoksit (CO) emisyonları genellikle verimlilik kaybına işaret eder. Ancak bazı fırın tiplerinde ve belli ürünlerin yapımında istenen yanma koşullarının ve ürün kalitesinin elde edilmesi için kontrollü düzeyde karbon monoksite ihtiyaç vardır.

Bazı kireçtaşlarında karbon bulunur, bu da kireç yakma prosesinde CO emisyonlarının daha yüksek olmasına neden olur.

Farklı fırın tiplerinde tipik CO emisyonları Tablo 2.11'de verilmektedir.

Fırın tipi	g CO/Nm³¹	Kg CO/ton kireç²
Kalsiyum sönmemiş kireç, az ve çok yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	12-37	42-130
Çift eğimli şaft fırın	<1.4	<5
Çok odacıklı şaft fırın	<1.4	<5
Dairesel şaft fırın	<1.4	<5
Paralel akışlı reaktif şaft fırın	<1.4	<5
Diğer şaft fırınlar	<14	<50
Döner fırın, hafif yakma	1.2-12	5-50
Döner fırın, çok yakma	1.2-12	5-50
Hareketli ızgaralı fırın	<1.3	<4
Tam yanmış dolomit		
Karışık beslemeli şaft fırın	37-63	70-120
Izgaralı ön ısıtmalı döner fırın	0.6-6	5-50

- 3) Emisyon konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerdir ve çeşitli ölçüm tekniklerine dayalı gösterge niteliğinde değerlerdir. O₂ içeriği normal olarak %10'dur
- 4) Tipik (ıslak) egzoz gaz hacmine dayalı olarak:

3500 Nm³/ton kireç şaft ve hareketli ızgara fırınlar için

4000 Nm³/ton kireç yüksek kalsiyumlu kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonunda kullanılan döner fırınlar için

1900 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen karışık beslemeli şaft fırınlar için

8500 Nm³/ton kireç tam yanmış dolomit üretilen döner fırınlar için

Tablo 2.11: Bazı kireç fırını tiplerinde tipik CO emisyonları

[EuLA]

2.3.3.5 Diğer maddeler

Uçucu Organik Bileşenler

Çalıştırma sırasında ya da koşulların bozulduğu durumlarda kısa dönemler için uçucu organik bileşen (VOC) emisyonları ortaya çıkabilir. Bu gibi durumlar değişik aralıklarla gerçekleşebilir: döner fırınlar için yılda 1 ya da 2 kez, şaft fırınlar için yılda 1 ila 10 kez. Çok nadiren karşılaşılan, kireçtaşının önemli miktarda organik madde içermesi durumunda uçucu organik bileşenler sürekli olarak yayılabilir.

Poliklorinatlı dibenzodiyoksinler (PCDD) ve poliklorinatlı dibenzofurans (PCDF)

Klorit içeren hammaddeler ya da yakıtlar kireç fırınının ısı (yanma) prosesinde poliklorinatlı dibenzodiyoksin (PCDD) ve poliklorinatlı dibenzofurans (PCDF) oluşumu potansiyeline sahiptir. “Avrupa’ya İlgili Diyoksin ve Furans Endüstriyel Kaynakları” adlı belgeden alınan verilere göre Avrupa’da toplam PCDD/F emisyonları bakımından kireç üretim tesislerinin önemi düşüktür. [Materialien, 1997]. EuLA tarafından 4’ü döner fırın ve 3’ü şaft fırın olmak üzere 7 fırından alınan ölçümlerde diyoksin seviyeleri 0.1 ng TCDD- eşdeğerleri/Nm³’ün altında tespit edilmiştir. Almanya’da 2 dairesel şaft fırında yapılan ölçümler 0.05 TE/m³ altında çıkmıştır [LAI,1994]

Ancak, ölçümlerin azlığı Avrupa’da lokal etkisi olan bireysel tesislerin olma ihtimalini ortadan kaldırmamaktadır [Materialien, 1997]. İsveç’te 2 döner fırın ve 1 şaft fırın olmak

üzere 3 fırında önemli seviyelerde diyoksin ölçülmüştür. Ölçümler 1989 ile 1993 yılları arasında yapılmıştır ve ölçülen değerler 4.1 ila 42 ng/TCDD-eşdeğeri (Nordik)/Nm³ olmuştur. Yüksek diyoksin seviyelerinin tespit edildiği tüm ölçümler hammadde ve/veya yakıt içeriği ile ya da optimumun altında yanma koşulları ile açıklanmış, fırın girdilerinin kontrol edilmesinin ve sabit fırın operasyonunun korunmasının önemi vurgulanmıştır. Bu işletmelerin ikisinde doğal zift içeriği olan kireçtaşı kullanılmaktadır, bu aynı zamanda yüksek VOC emisyonlarına neden olmaktadır. Yakıtın kömürden yağa dönüştürülmesinden sonra bir döner fırında 12.1 ng/m³ ölçüm normalden çok daha kısa bir süre içerisinde alınmıştır. Yakıt olarak atık yağın kullanıldığı bir döner fırında tam kapsamlı bir denemede 42 ng/m³ ölçüm alınmıştır. Yüksek diyoksin değeri nedeniyle fırının bu atık yakıtı kullanmasına izin verilmemiştir. [Branschrapport, 1994] [Junker]

Metaller

Metal emisyonlarına ilişkin az sayıda veri bulunmaktadır. Kalsiyum ve dolomitik kireç üretiminde kullanılan kireçtaşlarının çoğunun saflığının yüksek olması metal emisyonlarının normal olarak düşük olduğu anlamına gelir. EuLA tarafından farklı tiplerde kireç fırınlarında yapılan ölçümler kadmiyum, cıva ve talyum içeriğinin 0.1 mg/Nm³'ün çok altında olduğunu göstermiştir.

2.3.4 Atıklar

İlk dizayn edilen şaft fırınlarında iki tip alt ürün üretiliyordu: saf olmayan bir ince ürün (büyük olasılıkla yakıt külü ile karışık) ve yeterince kalsine olmamış topaklardan oluşan bir kesim.

Modern fırınlar belirlenen spesifikasyona uymayan çok az ürün üretmektedir. Böyle bir ürün ortaya çıkarsa, prensipte bu egzoz gazlarından toplanan tozu içerir ve beslenen taş ve sönmemiş kirecin özelliklerine bağlı olmakla birlikte, tipik olarak toplamın %0-5'ini oluşturmaktadır. Kısmen kalsine olmuş partiküllerden oluşan küçük miktarlar fırının

soğuk halde çalıştırılmasında ve kapama sırasında oluşur. Bu durum 6 ayda bir ile yılda bir arasında değişen sıklıkta gerçekleşebilir.

Bazı hidrasyon tesisleri hidratlı kirecin kalitesini daha düşük kalitedeki, kaba ve karbonat açısından zengin fraksiyonu ayırarak yükseltmektedir. Bu daha düşük kalitede malzemeler mümkün olan durumlarda seçilen ürünlere katılır. Aksi halde toprağa gömülmek üzere bertaraf edilir.

2.3.5 Gürültü

Kireçtaşı kütlelerinin kireç fırınına yüklenmesi azaltma gerektiren seviyelerde gürültüye neden olabilir. Örneğin bacalar içeriden ya da dışarıdan esner malzeme ile kaplanabilir. Fırınlardan gazların çıkarılmasında kullanılan fanlar ve zaman zaman ateşleme havası temininde kullanılan pozitif hareketlendirme üfleyicileri sessizleştirilmesi gerekli saf tonlar ortaya çıkarabilir. Gerekli azaltmayı sağlamak için dışarıdan susturucular kullanılabilir ya da boğazlar yalıtım maddesi ile kaplanabilir.

2.3.6 Yasalar

AB’de geçerli yasaların bir özeti Ek A’da verilmiştir.

2.3.7 İzleme

Avrupa Kireç Birliği, EuLA’ya göre kireç sanayi için sürekli izlemenin güvenilirliği oluşmamış ve gerekçelendirilmemiştir. EuLA tesis ebadından dolayı, kireç işleme prosesinin stabilitesi ve maddi nedenlerle sürekli izlemenin pratik ya da gerekli olmadığı görüşündedir.

Büyük döner kireç fırınlarının sürekli izlenmesi uygun olabilir. Fazla bilgi mevcut olmamakla birlikte, Almanya’da en azından bir döner kireç fırınında toz ve NO_x emisyonları sürekli olarak izlenmektedir.

2.4 Mevcut En İyi Tekniklerin Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler

Fırın dizaynı seçimini etkileyen temel faktörler mevcut kireçtaşının özellikleri, kirecin kalitesine ilişkin talepler, mevcut yakıtların fiyatları ve fırın kapasitesidir. Modern fırın dizaynlarının çoğunda reaktif kireç üretilir. Reaktivitesi düşük kireç gerektiğinde genellikle karışık beslemeli fırınlar kullanılır.

Yeni tesislerin çoğunda paralel akışlı reaktif, dairesel şaft ve diğer şaft fırınlar tercih edilir. Partikül ebatları daha küçük kireçtaşlarının kalsine edilmesinde döner fırınlar kullanılır. Belirli fırın dizaynlarının spesifik özellikleri vardır; örneğin: hareketli ızgaralı fırın özellikle farklı kalitelere sönmemiş kireçlerden küçük başların üretimi için uygundur.

Tablo 2.12’de kireç üretiminde emisyonlar üzerinde olumlu etkisi olan yani emisyonları düşüren teknikler özetlenmektedir. Burada sıralanan teknikler aşağıda daha detaylı olarak tanımlanmaktadır. Bilginin mevcut olduğu ve uygun olduğu durumlarda kısa bir tanım, genel emisyon seviyeleri (ya da düşürme potansiyeli), uygulanabilirlik ve maliyet bilgisi verilmektedir. Bu emisyon düşürme tekniklerine ek olarak kireçtaşı tüketimi ve enerji kullanımını da bu bölümde ele alınmıştır.

	Teknik	NO _x	SO ₂	Toz	CO
Şaft fırınlar	Proses kontrolü				X
	Siklonlar			X	
	Kumaş filtreler			X	
	EA			X	
	Islak süpürme			X	
	Kaçak azaltma				

Döner fırın	Proses kontrolü	X	X	X	
	Yakıt seçimi	X	X	X	
	Siklonlar			X	
	Kumaş Filtreler			X	
	EA			X	
	Islak süpürme				
	Kaçak azaltma				
Değirmen tesisi	Kumaş filtreler			X	
Hidratlama tesisi	Kumaş Filtreler			X	
	Islak süpürme			X	

Tablo 2.12: Kireç sanayinde uygulanabilen tekniklerin özeti

2.4.1 Kireçtaşı tüketimi

Kireçtaşının minimum tüketimi, taş ocağında fırın taşı ürününün ve fırın taşından elde edilebilen satılabilir nitelikli sönmemiş kireç ürününün maksimuma çıkarılmasının bir sonucudur. Bunu elde etmek için:

- Farklı kireçtaşı ebatları ile çalışabilen fırınlar kurmak
- Farklı ebatlarda kireçtaşlarını kalsine edebilecek iki ya da daha fazla tipte fırın kurmak (bkz Şekil 2.10)
- Spesifik taşocağı işletmeciliği ve kireçtaşının mevcut fırın tiplerine göre kullanımının iyi yönetilmek(kalite, tane ebadı)
- Atık üretiminin azaltılmak (örneğin egzoz gazından çıkarılan toz ve spesifikasyonlara uymayan kireç) ve/veya
- Bu gibi atıklar için çıkış yeri geliştirmek gerekir.

Şekil 2.10

Şekil 2.10: Tane ebadı dağılımı – fırın besleme – fırın tipleri

[EuLA]

Kireçtaşı tüketimini düşük tutmak aynı zamanda hidratlama işletmelerinde oluşan atıkların (ör: toz ve bazı durumlarda ayrılan CaCO_3 bakımından zengin fraksiyonlar) azaltılmasını ve hidratör ve değirmenlerde atıkların değerlendirilmesini içerir.

2.4.2 Enerji kullanımı

Çoğu durumda eski fırınların yerini yeni fırınlar almıştır, ancak mevcut bazı fırınlar yakıt enerjisi kullanımını azaltacak şekilde modifiye edilmiştir. Yapılan bu modifikasyonlar fırın gazlarında fazla ısının korunması ya da daha fazla türde yakıt kullanımına imkan tanınması amacıyla ısı ileticileri takılması gibi küçük modifikasyonlardan, fırın konfigürasyonunda yapılan önemli değişikliklere kadar farklılıklar gösterir. Bazı durumlarda, şaft fırınların ekonomik açıdan uygunluğunu kaybettiği hallerde, bunların modern dizaynlara dönüştürülmesi, örneğin basit şaft fırının dairesel şaft dizayna dönüştürülmesi ya da bir çift şaft fırının birbiri ile bağlanarak paralel akışlı reaktif fırın elde edilmesi uygun olmuştur. Dönüşüm ekipmanda bulunan, fırın yapısı, taş besleme sistemi ve kireç taşıma/depolama tesisi gibi pahalı malzemelerin ömürlerini uzatır. İstisnai durumlarda uzun döner fırınların kısaltılması ve ön ısıtıcı eklenerek yakıt kullanımının azaltılması ekonomik olabilir.

Kireç hidratlama prosesinin ısı üreten reaksiyonundan kaynaklanan gaz içeren atık sudan geri alınan ısı kirecin hidrasyonu için kullanılan suyun ısıtılmasında kullanılır. Enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra, su sıcaklığındaki bu artış reaksiyon prosesini hızlandırır.

Yüksek basınçlı rulo değirmenler gibi verimli enerji kullanan ekipmanlarla elektrik enerjisi kullanımı en aza indirgenebilir.

Aşağıda açıklanan indirgeme tekniklerinin bazıları; örneğin proses kontrolünün optimizasyonu, enerji kullanımını da olumlu etkileyecektir.

2.4.3 Proses kontrolünün optimizasyonu

Fırın kontrol parametrelerinin optimum değerlere yakın tutulması kireç yakma prosesinde tüm tüketim/emisyon parametrelerinin azalması etkisini gösterecektir. Bunun nedeni, diğer unsurlarla beraber, kapama ve koşulların bozulması vakalarının sayıca azalmasıdır. İyi işletme ve bakım uygulamalarının devreye konulmasının sağlandığı yönetim sistemleri benimsenerek, tüm ilgililerce uygulanabilir ve uygulandıkları gözlenir.

2.4.4 Yakıt seçimi

Yakıt seçimi fırın emisyonlarını; özellikle döner fırınlarda SO₂ emisyonlarını etkiler. Kireç üreticileri yakıt olarak atıkların yakılmasından kaçınmaktadır çünkü son kullanıcılar arasında gıda sanayi ve su arıtma tesisleri bulunmaktadır. Bazı durumlarda, kireç ürünlerinde saflığa ilişkin taleplerin çok sıkı olmadığı hallerde, atık yakıtların kullanılması mümkündür. Yakıt olarak uygun tipte atıkların kullanımı doğal kaynak girdisini azaltır ancak bu, fırın prosesine giren maddelerin tatmin edici düzeyde kontrol edilmesi ile gerçekleşmelidir.

2.4.5 NO_x emisyonlarının kontrolü teknikleri

NO_x emisyonları temel olarak üretilen kirecin kalitesine ve fırın dizaynına bağlıdır. Bazı döner fırınlara düşük NO_x brülörleri takılmıştır. Diğer NO_x düşürme teknikleri uygulanmamıştır.

Düşük NO_x brülör teknolojisinin çimento fırınlarından kireç fırınlarına doğrudan doğruya aktarılması doğru değildir. Çimento fırınlarında alev sıcaklıkları daha yüksektir ve termal NO_x'in yüksek başlangıç düzeyinin düşürülmesi için düşük NO_x brülörleri geliştirilmiştir. Kireç fırınlarının büyük bölümünde NO_x seviyeleri daha düşüktür ve termal NO_x daha az önemlidir.

2.4.6 SO₂ emisyonlarının kontrolü teknikleri

Özellikle döner fırınlardan kaynaklanan SO₂ emisyonları yakıttaki sülfür içeriğine, fırın dizaynına ve üretilen kireçte istenen sülfür içeriğine bağlıdır. Bu nedenle, sülfür içeriği düşük yakıtların seçilmesi SO₂ emisyonlarını sınırlar, aynı zamanda sülfür içeriği düşük kireç üretimi de sınırlanacaktır. Mevcut absorban ekleme teknikleri bulunmaktadır ancak şu anda uygulanmamaktadır.

2.4.7 Toz emisyonlarının kontrolü teknikleri

Döner fırınlarda, egzoz gazı sıcaklıklarının nispeten yüksek olduğu dikkate alınarak genellikle elektrostatik ayırıcılar kullanılır. Özellikle egzoz gazı sıcaklıklarının daha düşük olduğu ön ısıtmalı fırınlarda kumaş filtreler de kullanılmaktadır.

Şaft fırınlara genellikle kumaş filtreler takılır. Bazı durumlarda ıslak süpürücüler kullanılır.

Kireç öğütme tesislerinde ürünün toplanması ve aktarıcı havadan tozun alınması için kumaş filtreler kullanılır.

Egzoz gazlarının yaklaşık 90°C'da su buharı ile doyduğu hidratlama tesislerinde genellikle ıslak süpürücüler bulunsada, beslenen kirecin reaktivitesinin yüksek olduğu yerlerde kumaş filtreler de giderek daha yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır.

Tablo 2.13'de kireç üretiminde toz emisyonu kontrol tekniklerine ilişkin mevcut veriler özetlenmektedir.

Teknik	Uygulanabilirlik	Tipik üretim hızı (tpa)	Emisyon seviyesi		Maliyet	
			Mg/m ³ ¹	Kg/ton ²	yatırım	işletme
Siklon	Değirmen, fırın, diğer prosesler	-	(~%90)	-	-	-
EA/kumaş filtre	Döner fırın	150000	<50	<0.2	1.4-3.0	1.0-2.0

Kumaş filtre	Paralel akışlı reak. Fırın	100000	<50	<0.2	0.3-1.0	0.5-1.0
Kumaş filtre	Dairesel şaft fırın	100000	<50	<0.2	0.3-1.0	0.5-1.0
Kumaş filtre	Diğer şaft fırınlar	50000	<50	<0.2	0.15- 0.45	0.5-1.0
Kumaş filtre	Kireç öğütme sistemleri	150000	<50	0.75 ⁴	0.08- 0.45	0.1-1.0
Kumaş filtre	Kireç hidratörü	50000	<50	<0.04	0.05- 0.13	0.1-0.3
Islak süpürücü	Kireç hidratörü	50000	<50	<0.04	0.06- 0.18	0.1-0.5
Kaçak toz azaltma	Tüm tesisler	-	-	-	-	-

1. Normal olarak günlük ortalamalar, kuru gaz, 273K, 101.3 kPa ve %10 O₂ ifade edilir; koşulların yayılma biçimine göre olduğu hidratlama tesisleri hariç
2. kg/ton kireç: döner fırınlar için 4000 Nm³/ton kireç, şaft fırınlar için 3500 Nm³/ton kireç ve kireç hidratörleri için 800 Nm³/ton hidratlı kirece göre
3. yatırım maliyeti 10⁶ ve işletme maliyeti euro/ton kireç olarak
4. 1500 m³/ton ve 50 mg/m³'te egzoz gaz hacimleri tesise göre büyük ölçüde değişir.

Tablo 2.13: Kireç üretiminde toz emisyonlarının kontrolü tekniklerinin incelenmesi
[EuLA, 1998], [Ecotechnici, 1986]

Elde edilebilir toz emisyonu seviyelerine ilişkin fazla veri bulunmamaktadır. Teknik çalışma grubu üyelerince bireysel olarak tesislerde yaşanan deneyimler rapor edilmiştir. Bunlar arasında rutin işletmede 20 mg/m³'ün altında değer kaydeden EA bulunan bir döner kireç fırını bulunmaktadır. Kumaş filtrelerle elde edilen bazı deneyimlerde günlük bazda 5 mg/m³'ün altına inmenin mümkün olduğu görülmüştür ancak bu vakaların bazılarında yılda 1-3 kez torba değişimi gerekmiştir.

Avrupa Birliği içerisindeki kireç tesislerinde kaydedilen toz emisyon limit değerleri 25 ila 250 mg toz/m³ aralığındadır. Bkz Ek A

2.4.7.1 Siklonlar

Siklonlar nispeten ucuz ve işletmesi kolaydır ancak küçük çaplı partiküller etkin içimde yakalanamamaktadır. Doğal olarak sınırlı partikül alma verimliliklerinden dolayı, eğirmen, fırın ve diğer proseslerde egzoz gazlarının n temizliği için kullanılmaktadır. Bu sayede EA ve kumaş filtrelerde yüksek toz yükünü hafifletir, bozulma ve yıpranma sorunlarını azaltır ve genel verimliliği artırır. [Ecotechnici, 1986]

Tipik olarak, siklonlar kireç fırınlarında tozun %90'ını alır. [EuLA]

2.4.7.2 Elektrostatik ayırıcılar

Elektrostatik ayırıcılar Bölüm 1.4.7.1'de açıklanmıştır.

Elektrostatik ayırıcılar iğlenme noktasından 370-400°C'a kadar sıcaklıklarda kullanıma uygundur (yumuşak elik konstrüksiyonla). n ısıtmalı ya da n ısıtmasız döner fırınlarda genellikle EA bulunur. Bazı durumlarda, bunun nedeni egzoz gazı sıcaklığının yüksek olmasıdır; diğer hallerde nedeni fırınların üretim kapasitesinin büyük olması ve dolayısıyla büyük miktarlarda gaz üretmesidir (EA'nın kumaş filtrelere göre maliyeti ebat bydk azalır).

Elektrostatik ayırıcılar 50 mg/Nm³ altındaki toz yükünü güvenilir biçimde elde eder. zerinde EA bulunan bir döner kireç fırınının rutin çalışmada 20 mg toz/m³'n altında başarılı olduğu rapor edilmiştir.

EA uygulandığında, özellikle de yakıt olarak kömür yada petrokok kullanılan döner fırınlarda, CO dolaşımından kaçınılması önemlidir. CO dolaşımı sayısı, tipik olarak

uygulanan hacmin %0.5'i CO değerinden daha yüksek kapama kriteri bulunan hızlı olęm ve kontrol ekipmanları içeren modern kontrollerle azaltılabilir.

2.4.7.3 Kumaş filtreler

Kumaş filtreler Bölüm 1.4.7.2'de ağıklanmıştır.

Kumaş filtreler genellikle, Nomex kumaşta, ęięlenme noktası üzeri ile 180-200°C'a kadar; fiberglas ve teflon gibi filtre ortamlarında 250°C'a kadar sıcaklıklarda kullanılır. Ancak, ęięlenme noktasında hidratlama tesislerindeki emisyonların işlenmesinde kullanılabilirler. Bu durumda kumaş filtre doğrudan doğruya hidratör üzerine yerleştirilir ve böylece yoğunlaşmadan doğan sorunları en aza indirir ve toplanan katı maddeleri prosese geri verir. Neme dayanıklı fiber de dahil olmak üzere ęok ęeřitli filtre malzemeleri kullanılmıştır.

Bakımı iyi yapılan kumaş filtreler toz konsantrasyonlarını güvenle 50 mg/Nm³ seviyesi altına indirir. Bazı durumlarda kumaş filtrelerle günlük bazda 5 mg toz/m³'den daha az toplanmıştır ancak bazı durumlarda bunun geręekleřebilmesi için yılda 1-3 kez torba değişikliği gerekmiştir. Torbaların mrlерinin kısa olmasının nedeni her durumda tam olarak bilinmemektedir. Olası nedenler arasında şaft fırın prosesinin siklik yapısından dolayı gazın sıcaklığındaki değişmeler, kireç tozunun davranışı ve yetersiz filtre alanı yer almaktadır. Filtre alanının yetersiz olması, soğutucu havanın filtreden geğişi sırasında filtrasyon hızının ęok yüksek olmasına neden olur. Baca gazlarının yüksek hızı torba temizleme işleminin etkinliğini azaltır. Bunun sonucunda torbaların temizlenmesi için temizleme havasının basıncının artırılması gerekir; bu da torbaların ömrünü kısaltır. 0.9 – 1.2 m/dk filtrasyon hızı önerilir.

Bir vakada, torba mrlерinin kısa olmasının nedeni filtre ebatının yetersiz olması olarak belirlenmiştir. Sorun filtrenin büyütülmesi ile ęzlmřtr ve şu anda torbalara 2 yıl ömür garantisi ile, 5 mg/m³'den az tutma ile ęalıřmaktadır. [Junker]

Gore-Tex torbalar kullanılmıştır ancak bunların da bazı durumlarda kısa ömürlü olmaları sorunu yaşanmıştır. Bir tesiste periyodik olarak aşırı artan işletme sıcaklığının soruna neden olduğu görülmüştür. [Junker]

Kumaş filtre, torba arızası olması durumunda ayrı ayrı izole edilebilecek çok sayıda kompartman içermeli ve kompartmanlardan biri devre dışı bırakılırsa, yeterli performans sürdürülebilmelidir. Her kompartmanda “patlak torba dedektörü” bulunmalı, gerektiğinde bakım ihtiyacını işaret etmelidir.

Kumaş filtrelerin uzun vadeli performans seviyeleri filtrenin bakımına ve torbaların hangi sıklıkta değiştiğine bağlıdır. Emisyon seviyesi çok düşük olabilir ancak maliyeti yüksektir. Filtre torbası değişiminin yaklaşık maliyeti malzeme, işçilik ve üretim kaybı dahil olmak üzere 50 euro’dur. Gaz ile yanan günlük 300 ton kapasiteli bir Maerz fırını için yaklaşık 640 filtre torbası gereklidir (3.5 m x 0.15 m “Nomex”). Filtre torbalarının tamamen değişiminin toplam maliyeti 32000 euro olarak tahmin edilmektedir. Bu rakamlar torba değişimi dışında torba filtresi bakımını içermemektedir.

2.4.7.4 Islak süpürücüler

Pek çok süpürücü tipi bulunmaktadır ancak Venturi süpürücüler kireç sanayinde en yaygın kullanılan tiptir. Gaz bir boğazdan geçirilir, burada hızlar 60 ila 120 m/sn’e ulaşır. Boğazda akış yukarı eklenen su pnömatik kuvvet ile ince damlalar halinde dağılır ve bu şekilde gaza karışır. Damlalara yapışan toz parçaları ağırlaşır ve venturi süpürücüye takılı olan (genellikle siklonik) seperatör ile kolayca alınır.

Egzoz sıcaklıklarının çığır noktasına yakın ya da altında olduğu durumlarda genellikle ıslak süpürücüler tercih edilir. Bazı durumlarda sıcaklıkları daha yüksek olan gazlarla da kullanılırlar, bu durumda su gazları soğutur ve hacmini azaltır. Alanın dar olduğu durumlarda da ıslak süpürücüler tercih edilebilir.

2.4.7.5 Kaçak toz azaltma

Ortamın iyi temizlenmesi kaçak toz emisyonunu azaltabilir. Kireç sanayinde kaçak toz azaltmada uygulanan teknikler çimento sanayi ile aynı olup bölüm 1.4.7.3'de açıklanmıştır.

2.4.8 Atık

Çoğu vakada, toplanan toz genellikle kalsiyum oksit, yakıt külü ve kil miktarı farklılık gösteren kalsiyum karbonattır. Toplanan tozların bertaraf edilmesi teknikleri ticari ürünlere eklemekten (örneğin inşaat kireci, toprak stabilizasyonunda kullanılan kireç, hidratlı kireç ve topaklanmış kireç) toprağa doldurmaya kadar çeşitlilik gösterir.

Islak süpürücülerin kullanıldığı durumlarda, toplanan süspansiyon çöktürülür, likör genellikle geri dönüştürülür ve ıslak katı maddeler genellikle toprağa doldurulur.

2.5 Kireç sanayi için mevcut en iyi teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılabilmesi için okuyucunun belgenin önsöz bölümüne ve önsözün 5. kısmı olan “Bu belgeyi anlama ve kullanma” kısmına dikkatini çekmek isteriz. Bu bölümde yer alan teknikler ve buna ilişkin emisyon ve/veya tüketim değerleri ya da seviye aralıkları aşağıdaki aşamaları içeren iteratif bir süreç ile değerlendirilmiştir:

- Sektör için temel çevre konularının belirlenmesi, kireç üretimi bakımından bunlar havaya yayılan emisyonlar ve enerji kullanımınıdır. Kireç tesislerinden havaya yayılan emisyonlar arasında nitrojen oksitler (NO_x), sülfür dioksit (SO₂), karbon monoksit (CO) ve toz yer almaktadır;
- Bu temel konuların ele alınması bakımından en uygun tekniklerin incelenmesi;
- Avrupa Birliği ve dünyada var olan verilen bazında en iyi çevre performans seviyelerinin tespit edilmesi;
- Bu performans seviyelerinin elde edildiği koşulların incelenmesi; maliyet, ortam etkileri, bu tekniklerin uygulamaya konmasındaki itici temel unsurlar gibi;
- Bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin ve bununla ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin genel anlamda Yönerge Madde 2(11) ve Ek IV kapsamında seçilmesi.

Avrupa IPPC Bürosu ve ilgili Teknik Çalışma Grubunun (TWG) uzman görüşü bu aşamalarda ve bu bilginin burada sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme bazında, bütün olarak bu sektör için uygun olduğu düşünülen ve pek çok durumda sektör içinde mevcut tesislerin şu anki performanslarını da yansıtan teknikler ve mümkün olduğu ölçüde Mevcut En İyi Tekniklerin kullanımına ilişkin emisyon ve tüketim seviyeleri bu bölümde sunulmuştur. “Mevcut en iyi teknikler” ile alakalı emisyon ya da tüketim değerlerinin sunulduğu yerlerde, bu seviyelerin uygulama sonucunda gerçekleşmesi beklenen çevre performansını yansıttığı ve bu sektörde, tanımlanan tekniklerin mevcut en iyi teknik tanımı içerisinde maliyet ve avantaj dengesini

içerdiği unutulmamalıdır. Ancak, bunlar emisyon ya da tüketim için limit değerler değildir ve bu şekilde anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda daha iyi emisyon ya da tüketim değerlerine ulaşmak teknik olarak mümkün olabilir ancak içerdiği maliyet nedeni ile ya da karşılıklı ortam gerekleri nedeni ile bütün olarak sektör için mevcut en iyi teknik kabul edilmeyebilirler. Ancak, özel belirleyici unsurların bulunduğu spesifik durumlarda bu gibi seviyeler için gerekçe bulunabilir.

Mevcut en iyi tekniklerin kullanımı ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri belirlenen referans koşullar (ör: ortalama dönemler) ile birlikte görülmelidir.

Yukarıda belirlenen “mevcut en iyi tekniklerin kullanımı ile ilişkili seviyeler” kavramı bu belgede farklı yerlerde kullanılan “elde edilebilir seviye” ile karıştırılmamalıdır. Bir seviyenin belli bir teknik ya da teknikler kombinasyonu kullanılarak elde edilebilir olarak tanımlandığı durumlarda, seviyenin bakımı ve işletmesi iyi yürütülen bir işletme ya da proste bu teknikler uygulandığında kayda değer bir süre boyunca söz konusu seviyenin elde edilmesinin beklendiği anlaşılmalıdır.

Mevcut oldukça, maliyetlere ilişkin veriler bir önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımı ile birlikte verilmiştir. Bunlar söz konusu olan maliyetlerin büyüklüğü hakkında kabaca bir fikir vermektedir. Ancak, bir tekniğin uygulanmasının gerçek maliyeti, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri gibi spesifik koşullara büyük ölçüde bağlı olacaktır. Sahaya özel bu gibi faktörlerin bu belgede değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlere ilişkin verilerin yokluğunda, tekniklerin ekonomik uygunluklarına ilişkin varılan sonuçlar mevcut tesislerin gözlenmesinden çıkarılmıştır.

Bu bölümde yer alan genel Mevcut En İyi Tekniğin mevcut bir kurumun mevcut performansının değerlendirilmesinde ya da yeni bir tesis için verilen bir teklifin değerlendirilmesinde kullanılması ve bu şekilde söz konusu tesis için uygun “mevcut en iyi teknik tabanlı” koşulların belirlenmesine destek olunması amaçlanmıştır. Yeni tesislerin burada belirlenen mevcut en iyi teknik seviyelerinde ya da bunlardan daha iyi seviyede performans göstermek üzere dizayn edilebileceği öngörülmektedir. Ayrıca

mevcut tesislerin zaman içerisinde genel “mevcut en iyi teknik” seviyelerine ya da daha iyi seviyelere doğru kaymasının beklenebileceği de göz önüne alınmıştır.

BREFler (İlgili teknik çalışma grubu tarafından hazırlanan bilgilendirici belge) yasal olarak bağlayıcılığı olan standartlar belirlememekle birlikte, sanayiye, Üye Ülkelere ve kamuya belirlenen tekniklerin kullanımında elde edilebilecek emisyon ve tüketim değerleri konusunda bilgi verme amacı taşırlar. Spesifik bir vaka için uygun limit değerler IPPC Yönergesi ve yerel kuralların getirdiği hedefler dikkate alınarak belirlenmelidir.

Aşağıda verilen emisyon seviyeleri günlük ortalama bazda ve standart 273K, 101.3 kPa, %10 oksijen ve kuru gaz koşullarında ifade edilmiştir; koşulların emisyon sırasında olduğu gibi kabul edildiği hidratlama tesisleri istisnadır.

Genel birincil önlemler

Kirecin üretilmesinde mevcut en iyi teknikler aşağıdaki genel birincil önlemleri içerir:

- Düzgün ve stabil bir fırın prosesi, proses parametrelerinde belirlenen değerlere yakın çalışma tüm fırın emisyonları ve enerji kullanımı açısından faydalıdır. Bu aşağıdakilerin uygulanması ile sağlanabilir:
 - Proses kontrol optimizasyonu
- Yakıt enerjisi kullanımının en aza indirilmesi için;
 - Egzoz gazlarından ısının geri alınması
- Elektrik enerjisi kullanımının en aza indirilmesi için;
 - Enerji verimliliği yüksek değirmenler ve diğer elektrikli ekipman kullanma
- Kireçtaşı tüketimini en aza indirmek için;
 - Ocaktan çıkarılan kireçtaşının optimum kullanımını sağlayacak fırın seçimi

- Kireçtaşı için spesifik ocak işlemeciliği ve kullanımın iyi yönetilmesi (kalite, tane ebadı)
- Fırına giren maddelerin dikkatli seçilmesi ve kontrolü emisyonları azaltabilir/ortadan kaldırabilir:
 - Sülfür (özellikle döner fırınlarda), nitrojen ve klorin içeriği düşük yakıtların seçilmesi

Toz

Toz emisyonlarının azaltılması için mevcut en iyi teknikler yukarıda açıklanan genel birincil önlemler ile aşağıda belirtilenlerin kombinasyonudur:

- Bölüm 1.4.7.3’de açıklanan şekilde kaçak kaynaklardan toz emisyonunun en aza indirgenmesi/önlenmesi
- Aşağıdaki uygulamalar ile partiküllü malzemenin nokta kaynaklarda etkin biçimde ayrıştırılması:
 - Çok kompartmanlı ve patlak torba dedektörlü kumaş filtreler
 - Elektrostatik ayrıştırıcılar
 - Islak süpürücüler

Bu tekniklere ilişkin mevcut en iyi teknik emisyon seviyesi 50 mg/m^3 ’tür. Bu emisyon seviyeleri kireç sanayinde çeşitli tesis tiplerinde kumaş filtreler ve/veya elektrostatik ayırıcılar ve/veya ıslak süpürücüler ile elde edilebilir.

Atık

Toz, spesifikasyonlara uygun olmayan kireç ve hidratlı kirecin seçilen ticari ürünlerde değerlendirilmesinin mevcut en iyi tekniği oluşturduğu düşünülmektedir.

2.6 Kireç sanayinde gelişmekte olan teknikler

2.6.1 Flüdize yataklı kalsinasyon

İnce bölünmüş kireçtaşının flüdize yatakta kalsinasyonu yıllar boyunca nispeten küçük ölçekli olarak uygulanmıştır. Pek çok potansiyel avantajı bulunmaktadır:

- Fazla ince kireçtaşı derecelerinin kullanımı
- Düşük NO_x emisyonları
- Sülfür içeriği yüksek yakıtlar kullanılırken düşük SO₂ emisyonları

Ancak, teknikte spesifik ısı kullanımı özellikle düşük değildir, çok ince ayrılan ürünler pek çok uygulamaya uygun değildir ve kalıcı kalsiyum karbonat seviyesi nispeten yüksektir. Üretim kapasitesi günlük 150 tonun üzerinde olan fırınlarda bu tekniğin kullanımında karşılaşılan ilk sorunlar çözümlenmiş görünmektedir.

Şekil 2.11'de flüdize yataklı bir fırının şematik resmi yer almaktadır. İnce kireçtaşı ısı aktarıcısı kanalıyla, fırın egzoz gazı ile ısıtılan havayı kullanan ön ısıtıcı kaba yüklenir. Ön ısıtma yapılan kireçtaşı daha sonra ilk flüdize yatağa girer, burada ısı yükseltilir ve kireçtaşı kalsine olmaya başlar. Kireçtaşı kalsine olurken daha hafif olan sönmemiş kireç ben duvarı üzerinden akar ve kalsinasyonun tamamlandığı bir sonraki flüdize yatağa girer. Sönmemiş kireç daha sonra oda sıcaklığındaki hava ile soğutulacağı soğutucudan geçer.

Şekil 2.11

Şekil 2.11 Flüdize yataklı fırın

[UK IPC Notu, 1996]

Flüdize yatak teknolojisi diğer kireç fırını teknolojilerine göre daha düşük kirletici salınımı sağlasa da yeterince kanıtlanmamıştır ve sadece reaktivitesi yüksek ince kireç üretmektedir.

2.6.2 Şok kalsine edici/süspansiyon ön ısıtıcı

İnce bölünmüş kireçtaşlarının bir süspansiyon ön ısıtıcısı kanalıyla şok kalsine ediciye beslenmesi tekniği çimento sanayinde geliştirilmiştir. Ancak, sadece sınırlı bir grup kireçtaşı kalitesi için uygulanabilir ve çok az sayıda tesiste kullanılmıştır. Avustralya’da bu tekniğin kullanıldığı iki fırın kısa süre önce kurulmuştur. Bunlardan birinde, şok kalsine ediciden gelen ürün kısa bir döner fırından geçmektedir. Döner bölüm CaCO_3 yüzdesini ve kirecin müşteri spesifikasyonlarında reaktivitesini kontrol etmek üzere dizayn edilmiştir.

Teknik özellikle kumlu kireçtaşları için uygundur çünkü şok kalsine edici fırın 0-2 mm aralığında besleme taşı kabul etmektedir. Sermaye maliyetinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır; bu da nispeten büyük çıktı seviyelerinde (örneğin yaklaşık 500 ton/gün) kullanımını sınırlandıracaktır.

2.6.3 SO_2 emisyonlarının düşürülmesi için absorban ekleme

SO_2 emisyonlarının düşürülmesi amacıyla absorban kullanımı diğer sanayilerde yerleşmiştir. Ancak döner kireç fırınlarına uygulanmamıştır. Aşağıda yer alan tekniklerin daha ileri boyutta incelenmesi uygun olabilir:

- Kireçtaşı kullanımı: Döner fırının doğrudan dolomit ile beslenmesinde, yüksek miktarda ince bölünmüş kireçtaşı içeren ya da ısınmada kırılmaya eğilimli besleme taşı ile birlikte, SO_2 emisyonlarında önemli bir azalma gerçekleşebildiği gözlenmiştir. İnce bölünmüş kireçtaşı kalsinleri fırın gazlarına katılır ve toz toplayıcıya giderken ve toz toplayıcıda SO_2 'i alır.

- Ateşleme havasına kireç enjekte edilmesi: Patentli bir teknikte (EP 0 734 755 A1) döner fırınlarda, fırının ateşleme bölmesine beslenen havaya ince bölünmüş sönmemiş ya da hidratlı kireç enjekte edilmesi ile SO₂ emisyonlarında azalma sağlandığı açıklanmaktadır.
- Egzoz gazlarına absorban enjekte edilmesi: Gazlı emisyonlarda SO₂ konsantrasyonlarının azaltılması için bilinen bir teknik;
 - c) gaz akışına absorban enjekte etmek (ör. Hidratlı kireç ya da sodyum bikarbonat) ve
 - d) enjeksiyon noktası ile toz toplayıcı (tercihen bir kumaş filtre) arasında yeterli emilim sağlamak üzere yeterli gaz kalma süresi sağlamaktır.

Bu tekniğin döner kireç fırınlarında uygulanması fizibl görünmektedir.

2.6.4 CO-pik yönetimi

Üzerlerinde elektrostatik ayırıcı (EA) bulunan çimento fırınları için geliştirilmiş CO-pik yönetimi tekniği bazı durumlarda üzerinde EA bulunan döner kireç fırınlarında uygulanabilir. Ancak, EA'nın devre dışı bırakılmasından sonra toz emisyonu miktarı (kg/ton ürün) kireç fırınlarında, kireçtaşının nispeten daha kaba büyüklükte olması ve herhangi bir toz geri dönüşümünün olmaması nedeniyle, çimento fırınlarına göre çok daha düşüktür.

2.6.5 Seramik filtreler

Seramik filtreler şu an için kireç fırınlarında kullanılmamaktadır. Ancak, çok yüksek sıcaklıklarda gazlardan tozları yüksek verimlilikte ayırabilmektedirler ve tam yanmış dolomit üreten döner fırınlar gibi fırınlarda yüksek sıcaklıktaki gazların tozdan arındırılması belli ısı geri alma sistemlerinin uygun hale gelmesini sağlayabilir.

2.7 Sonuç ve öneriler

Üye Ülkeler, Norveç, Avrupa Çevre Bürosu ve Avrupa Sanayi (EuLA – Avrupa Kireç Birliği) tarafından Teknik Çalışma Grubuna aday gösterilen uzmanlar bu bilgi alışverişinde yer almışlardır.

Kireç sanayine ilişkin kolay erişilebilecek fazla bilgi bulunmamaktadır ve bilgi kaynakları azdır. EuLA bilgi derleme ve sağlama konusunda yardım sağlamıştır ancak çok büyük bir sanayi birliği değildir ve bu bilgi paylaşımı çalışması başladığında elinde fazla bilgiye sahip değildir.

Mevcut fazla ekonomik bilgi bulunmamaktadır.

Bu referans belgesinin güncellenmesi çalışması yapılmadan önce, mevcut azaltma teknikleri, emisyonlar ve tüketimler ve kireç sanayinde izleme üzerine bir anket yapılması yararlı olabilir.

TERİM VE KISALTMALAR SÖZLÜĞÜ

atm	normal atmosfer (1atm=101325 N/m ²)
Ag	gümüş
Al	alüminyum
Al ₂ O ₃	alüminyum oksit
As	arsenik
bar	(1.013 bar=1 atm)
Ba	baryum
Be	Berilyum
cSt	sentistok
°C	derece santigrat
Ca	kalsiyum
CaCO ₃	kalsiyum karbonat
CaO	kalsiyum oksit
Ca(OH) ₂	kalsiyum hidroksit
Cd	kadmiyum
Co	kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
CH ₄	metan
CN	siyanit
CO	karbon monoksit
CO ₂	karbondioksit
dolomit	karbonat fraksiyonunda baskın olarak dolomit minerali bulunan kireçtaşı tipi, kalsiyum magnezyum karbonat [CaMg(CO ₃)]
e.g.	örneğin (Latince exempli gratia)
EA	elktrostatik ayırıcı
F	florin
Fe	demir
Fe ₂ O ₃	demir oksit

Hg	cıva
HCl	hidroklorik asit
HF	hidroflorik asit
H ₂ O	su
H ₂ S	hidrojen sülfid
i.e	yani, (Latince, id est)
kcal	kilokalori (1 kcal=4.19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojul (1 kJ=0.24 kcal)
kWh	kilowatt saat (1kWh=3600 kJ = 3.6 MJ)
K	1) potasyum, 2) derece Kelvin (0 °C=273.15 K)
m	metre
m/min	metre/dakika
m ²	metrekare
m ³	metreküp
µm	mikrometre (1µm = 10 ⁻⁶ m)
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
mm	milimetre (1 mm = 10 ⁻³ m)
mmWG	milimetre su ölçęęi
MgCO ₃	magnezyum karbonat
MgO	magnezyum oksit
Mn	manganez
Mt	megaton (1Mt =10 ⁶ ton)
MJ	megajul (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ jul)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ gram)
N ₂	nitrojen
Na	sodyum
Ni	nikel
Nm ³	normal metre küp (101.3 kPa, 273 K)
NH ₃	amonyak
NH ₄	amonyum

Ω_{cm}	ohm santimetre, özgül direnç birimi
NO	nitrojen monoksit
NO ₂	nitrojen dioksit
NO _x	nitrojen oksitler
O ₂	oksijen
Pb	kurşun
Pd	paladyum
Puzolan	Puzolan, kendisi sementli olmamakla birlikte reaktif formda silis (ve alümin) içeren, sulu ortamda kireç ile kombine olarak sement özellikli bileşenler oluşturan malzemedir. Doğal Puzolan temel olarak ince yapılı, çikolata kırmızısı renginde volkanik toprak içerir. Uçucu kül ile su ile söndürülmüş fırın cürufunu bir araya getiren yapay pozzolana geliştirilmiştir.
Puzolanik çimento:	Puzolanik çimento portlant çimentosu ile doğal ya da yapay puzolanik malzemenin karışımıdır. Doğal Puzolan temel olarak volkanik kökenli malzemedir ancak kizelgur içerir. Yapay malzemeler arasında uçucu kül, yanmış kil ve şist yer alır.
Pt	platinyum
PCDD	poliklorinatlı dibenzodioxinler
PCDF	poliklorinatlı dibenzofurans
Rh	rodyum
Sb	antimoni
Se	selenyum
silisli kireçtaşı	silikon dioksit (SiO ₂) içeren kireçtaşı
SiO ₂	silikon dioksit
Sn	teneke
SCR	selektif katalitik redüksiyon
SNCR	selektif katalitik olmayan redüksiyon
SO ₂	sülfür dioksit
SO ₃	sülfür trioksit
SO _x	sülfür oksitler

t	ton (metrik)
Te	tellurium
Ti	titanyum
Tl	talyum
tpa	yıllık ton
TCDD	tatrakloridibenzodiyoksin
TE	toksitlik eşdeğeri (diyoksin ve furan)
TEQ	uluslararası toksitlik eşdeğeri (diyoksin ve furan)
TOC	toplam organik karbon
V	vanadyum
VOC	uçucu organik bileşenler
Zn	çinko
%v/v	hacme göre yüzde

EK A: MEVCUT ULUSAL VE ULUSLARARASI YASALAR**Avrupa Birliği içinde ÇİMENTO üretimi ulusal emisyon limitleri**

Aşağıda yer alan tablolar ulusal emisyon limitlerini gösterir. Rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Toz mg/Nm ³	Veri kaynağı	Yeni/modifiye ya da mevcut tesis	Fırın bacası	Klinker soğutma	Çimento öğütme	Diğer nokta kaynakları
Avusturya	Na(a)	Yeni/modifiye	50	50	50	50
		mevcut	50	50	50	50
Belçika	P	Yeni/modifiye	50	50	50	
		mevcut	50-150	50-400	50-150	50-300
Danimarka	P	mevcut	50 (b)	50(b)	50(b)	50(b)
Finlandiya	P	Yeni/modifiye	50	50	30-50	30-50
		mevcut	50(c)	50	30-50	30-50
Fransa	Na	Yeni/modifiye	50	100	50	30
		mevcut	50 (d)	100 (d)	50(e)	30
Almanya	Na	Yeni/modifiye	50	50	50	50
		mevcut	50	50	50	50
Yunanistan	Na/R	Yeni/modifiye	100	100	100	
		mevcut	150	150	150	
İrlanda	Na	Yeni/modifiye	50	100	75	50
		mevcut	50	100	75	50
İtalya	Na/P	mevcut	50	50	50	50
Lüksemburg	P	mevcut	30 (f)			
Hollanda	P	mevcut	15 (f)	10 (f)	10 (f)	10 (f)
Portekiz	Na	Yeni/modifiye	50	100	75	50
		mevcut	100	100	75	50

İspanya	Na	Yeni/modifiye		170/100	300/250(g)	300/250
			400/250	(g)	75(h)	(g)
		Mevcut	(g)	100 (h)	300/250(g)	50 (h)
			100 (h)	170/100	75(h)	300/250
				(g)		(g)
				100 (h)		50 (h)
İsveç	P	mevcut	50 (i)	50	50	20
İngiltere	Na(j)	Yeni/modifiye	40 (k)	50 (k)	40 (k)	50 (k)
		mevcut	(l)	(l)	(l)	(l)

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- m) Günlük ortalama ve referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- n) Tartışılan limitler. referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- o) Mevcut tesis 1 Ocak 2001 itibariyle 50 mg/Nm³ değeri tutturacaktır. Aylık ortalama ve referans koşul %10 O₂ ve kuru gaz
- p) Mevcut tesis, emisyonu <150 mg/Nm³ yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- q) Mevcut tesis, yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- r) günlük ortalama değerler
- s) mevcut limitler
- t) Tartışmalı limitler,
- u) Günlük ortalama değer. Aylık ortalamalara 90 mg/Nm³ limit değeri uygular, açma kapama ve CO dolaşımı dahil
- v) IPC Rehber Not S2 3.01
- w) "Kıyas salınımlar"
- x) Kıyas salınımlar mevcut tesis için uygulanmaz ancak uygun limitlerin değerlendirilmesi faktörüdür.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

SO ₂ , NO _x mg/Nm ³ PCDD/F	Veri kaynağı	Yeni/modifi ye ya da mevcut tesis	SO ₂ Normal durum	SO ₂ S-açısından zengin malz.	NO _x	PCDD /F Ng TEQ/ Nm ³
Avusturya	Na(a)	Yeni/modifi ye mevcut	200 200	400 400	500 1000	
Belçika	P	Yeni/modifi ye mevcut	1000 1000		1800 1800	
Danimarka	P (a)	Mevcut	5/250/450 (b)	Limit yok	1200/2500/850 (c)	Limit yok
Finlandiya	P (d)	mevcut	150-400		1200-1800	
Fransa	Na	Yeni/modifi ye mevcut	500 500(e)	1200/1800 (f) 1200/1800 (e,f)	1200/1500/1800 (g) 1200/1500/1800 (g)	
Almanya	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400 400	400 400	500 800	
Yunanistan						
İrlanda	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400 400	700 700	1300 1300	n.a n.a
İtalya	Na/P	Yeni/modifi ye mevcut	600		1800	10000 (h) 10000 (h)
Lüksemburg	P	Mevcut	100 (i)		800 (j)	0.1(k)
Hollanda	P	Mevcut	(l)		1300 (j)	0.1
Portekiz	Na	Yeni/modifi ye mevcut	400		1300	0.1

İspanya	Na	Yeni/modifi	2400/600	2400/600(m)	1300-1800(n)	
		ye	(m)	1800 (n)		
		Mevcut	600 (n)	2400/600(m)		
			2400/600	1800 (n)		
		(m)	600 (n)			
İsveç	P	Mevcut	-	<200	<200	0.1
İngiltere	Na(o)	Yeni/modifi	200 (p)		900 (p)	
		ye mevcut	(q)	600-2500 (r)	500-1200(q) (s)	

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- t) Günlük ortalama ve referans koşul 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- u) yarı kuru proses için 5, ıslak proses için 250, ıslak süpürücü ve ısı geri almalı ıslak proses için 450. Limitler tartışmalı
- v) yarı kuru proses için 1200, ıslak proses için 2500, ıslak süpürücü ve ısı geri almalı ıslak proses için 850. Limitler tartışmalı
- w) Aylık ortalama, referans koşul %10 O₂ ve kuru gaz
- x) Mevcut tesis, yeni tesis için 2001'e kadar limiti tutturacaktır.
- y) eğer ≥ 200 kg/h ise 1200 mg/Nm³; eğer <200 kg/h ise 1800 mg/Nm³
- z) Isı geri kazanımı ile kuru proses için 1200 mg/Nm³; yarı kuru ve yarı ıslak prosesler için 1500 mg/Nm³; ısı geri kazanımı olmaksızın ıslak ve kuru prosesler için 1800 mg/Nm³;
- aa) Tüm endüstriyel emisyon türleri için genel kural
- bb) Yarım saatlik ortalama
- cc) Günlük ortalama değer
- dd) 6 saatlik ortalama
- ee) günlük ortalama 90 kg/s; maksimum 375 ton/yıl
- ff) Mevcut limitler
- gg) Tartışmalı limitler
- hh) IPC Rehber Not S2 3.01
- ii) "Kıyas salınımlar"

jj) Kıyas salınımlar mevcut tesis için uygulanmaz ancak uygun limitlerin değerlendirilmesi faktörüdür.

kk) limit değerler gerçek salınım seviyelerini gösterir. Günlük ortalama ve referans koşul kuru gaz ve gerçek O₂ içeriği

ll) Gerçek salınımlar, günlük ortalama, tüm tesislerde mevcut durumda sınır yok.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

Aşağıda yer alan tablo fırın bacasından çıkan metal ve diğer emisyonlar için ulusal emisyon limitlerini gösterir. Önceki tablolarda olduğu gibi, rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Metal, diğer mg/Nm³	Ölçüm aralığı	Σ (Cd, Tl,Hg)	Σ (Se, Te, As, Co, Ni)	Σ (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn)	TOC	HCL	HF	NH₃	CO
Avusturya	3 yıl (a)	0.1/0.2(b)	1.0(c)						
Belçika	6 ay	0.2	1(d)	5	75(e)	30	5		
Danimarka									
Finlandiya									
Fransa	1 yıl	0.2	1.0	5.0 (f)					
Almanya	3 yıl	0.2	1.0	5.0(g)	(h)	30 (i)	5 (i)		
Yunanistan									
İrlanda									
İtalya	Değişik	0.2	1.0(j) 1.0(k)	5.0(l) 5.0(m)	(n)	30			
Lüksemburg (o)	1 yıl	0.2	1	5(p)	30	30	5	250	
Hollanda	1 yıl	0.15	1.0 (q)	1.0 (q)	40	10	1		
Portekiz	6 ay	0.2	1.0	5.0	50	250	50		1000
İspanya	değişik	0.2®	1.0(r)	5.0®					

İsveç	1 yıl	(s)	(s)	(s)					
İngiltere									

- t) Yarım saatlik ortalamalar ve referans koşulu 273K, 101.3 kPa, kuru gaz ve %10 O₂
- u) Grup Cd, Tl, Be içerir. 0.1 limiti bağımsız olarak geçerlidir, 0.2 toplama uygulanır
- v) As, Co, Ni, Pb
- w) As, Co, Ni
- x) CH₄ kabul edilir
- y) Zn dahil edilmiştir
- z) çözünebilir siyanit CN olarak, çözünebilir floritler F, Pt, Pd ve Rh olarak dahil edilmiştir.
- aa) Üç tehlike sınıfına ayrılan organik bileşenler için limit gereklidir. (TA-Luft'tan)
Sınıf I: 20; Sınıf II: 100, Sınıf III: 150
- bb) Emisyon limitleri bu ve diğer bileşenlerin tamamı için geçerlidir
- cc) Sadece Se, Te
- dd) As, Cr(VI), Co, Ni
- ee) Sb, Cr (III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V
- ff) Σ (Cd, Tl, Hg, Se, Te, Sb, Cr(III), Mn, Pd, Pb, Pt, Cu, Rh, Sn, V)
- gg) Beş tehlike sınıfına ayrılan organik bileşenler (ca. 200) için limit gereklidir. Sınıf I: 5; Sınıf II: 20, Sınıf III: 150, Sınıf IV: 300, Sınıf V: 600
- hh) Yarım saatlik ortalama
- ii) Σ (Cd, Hg, Tl, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cu, Pb, Cr, V, Florürler)
- jj) Σ (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Se, Te)
- kk) Limitler tartışmalı
- ll) İzinde limit belirlenmemiş. Başlangıçta gerçek seviyeler rapor edilir ve izin verilmesinde bu dikkate alınır. Seçilen öğeler yıllık olarak raporlanır.

[Dayanak: [Cembureau Raporu, 1997] ve TWG uzmanları tarafından verilen bilgiler]

Avrupa Birliği içinde KİREÇ üretiminde havaya karışan emisyonlar için ulusal emisyon limitleri

Aşağıda yer alan tablolar ulusal emisyon limitlerini gösterir. Rakamların uygulanması ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir (ortalama zaman, referans koşullar, ölçüm teknikleri, uyum kriteri vs)

Toz, SO ₂ ,NO _x ,HCl mg/Nm ³	Veri kaynağı	Kitlesel debi Kg/h	Toz	SO ₂	NO _x	HCL
Avusturya	P		50			
Belçika		>0.5 <0.5	50 150			
Danimarka	P		20-40	500	500	100
Finlandiya	P		50-150	250	150-200	
Fransa	Na	>1 <1 >25	40 100	300	500	50
Almanya	Na,R	>0.5 >5	50	500	500(a)	30
Yunanistan	Na		100/150(b)			
İrlanda	Na		50	750	1800	
İtalya	Na	>5	50	500	1800	
Lüksemburg						
Hollanda						
Portekiz	Na		150	2700	1500	
İspanya	Na		250			
İsveç	P		25-50(c)			
İngiltere	Na(d)		40/50 (e)	200(e)	900 (e)	

Na= Ulusal yasa; R= Bölgesel yasa, P= Tipik izin

- f) döner fırınlar için emisyonların vaka vaka incelenmesi
- g) yeni/modifiye tesisler için 100, mevcut tesisler için 150
- h) daha eski kireç fırınları için 250 mg/Nm³'e kadar
- i) IPC Rehber Notu S2 3.01

- j) Kıyas salınımlar. Kıyas salınım seviyeleri emisyon limiti değildir ancak tesise özel emisyon limitlerinin değerlendirilmesine tabidirler.

[TWG uzmanlarına ve onlar tarafından sağlanan bilgilere dayandırılmıştır.]

Çimento ve kireç üretimi için geçerli AK yasaları

- Zararlı atıkların yakılması hakkında Konsey Yönergesi 94/67/EC
- Komisyon tarafından 7 Kasım 1998'de kabul edilen, atıkların yakılması hakkında Yönerge önerisi (O.J.C372, 2 Aralık 1998, sf 11-26)

EK B: ÇİMENTO SANAYİNDE NO_x VE SO₂ AZALTIMI

Aşağıda yer alan tablolar AB ve EFTA ülkelerinde NO_x ve SO₂ azaltma teknikleri uygulanan mevcut (bilinen) tam ölçekli tesislerin sayısını göstermektedir.

NO _x	Alev soğutma	Mineralize klinker	Aşamalı yanma	SNCR	SCR
Avusturya	3	1	1		
Danimarka		1			
Fransa	10	1			
Almanya		4	7	15	1 ¹
İtalya			3		
İsveç			1	2	
İsviçre				1	
Toplam	13	7	12	18	1

1) 1999 sonu itibari ile işletmeye alınacak

[1 Nisan 1999 tarihinde gerçekleştirilen CEMBUREAU araştırması ve TWG uzmanlarından alın an bilgilere dayalıdır.]

SO ₂	Absorban ekleme	Islak süpürücü	Kuru süpürücü	Aktive karbon
Avusturya		1		
Belçika	2			
Danimarka		2		
Almanya	11			
İtalya	1			
İsveç		1		
İsviçre			1	1
İngiltere		1		
Toplam	14	5	1	1

[1 Nisan 1999 tarihinde gerçekleştirilen CEMBUREAU araştırması ve TWG uzmanlarından alın an bilgilere dayalıdır.]