KOMISJA EUROPEJSKA

Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC)

Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji metali nieżelaznych

Grudzień 2001

Tytuł oryginału:
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries

Dokument ten, zatwierdzony przez Komisję Europejską w grudniu 2001r., jest rezultatem wymiany informacji zorganizowanej na mocy art. 16 ust. 2 Dyrektywy Rady 96/61/WE z dnia 24 września 1996r. w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń w ramach prac Technicznej Grupy Roboczej, działającej przy Europejskim Biurze IPPC w Sewilli.

Niniejszy „Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji żelaza i stali" służy celom informacyjnym i nie jest przepisem prawa. Może być pomocny przy określaniu wymogów najlepszych dostępnych technik (BAT) dla instalacji do produkcji cementu i wapna oraz przesłanką do podejmowania decyzji odnośnie warunków pozwolenia zintegrowanego dla tych instalacji.

Tłumaczenie wykonano w ramach IV Programu Indykatywnego „Wsparcie Ministerstwa Środowiska w procesie integracji Polski z Unią Europejską i w dostosowaniu prawa oraz administracji ochrony środowiska do wymogów członkostwa w Unii Europejskiej", finansowanego ze środków Ekologicznego Funduszu Partnerskiego Phare.

Tłumaczenie dokumentu zostało zweryfikowane merytorycznie przez ekspertów i tłumaczy: mgr inż. Andrzej Płonka, mgr Wojciech Bzowski, mgr inż. Zbigniew Przebindowski.

W przypadku wątpliwości interpretacyjnych należy posłużyć się dokumentem oryginalnymdostępnym na stronie internetowej Europejskiego Biura IPPC w Sewilli (**http://eippcb.jrc.es**)

STRESZCZENIE

Niniejszy dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik BAT (*Best Available Techniques*) w produkcji metali nieżelaznych odzwierciedla wymianę informacji przeprowadzoną zgodnie z art. 16 ust. 2 dyrektywy Rady 96/61/WE. Dokument ten powinien być rozpatrywany w świetle wstępu, który określa jego cele i sposób wykorzystania.

Przy podejmowaniu złożonego tematu produkcji metali nieżelaznych przyjęto koncepcję, że produkcja metali zarówno z surowców podstawowych, jak i wtórnych zostanie przedstawiona razem w jednym dokumencie oraz że metale te zostaną podzielone na 10 grup. Podział ten przedstawia się następująco:

- Miedź (w tym Sn i Be) oraz jej stopy;
- Aluminium;
- Cynk, ołów i kadm, (+ Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te);
- Metale szlachetne;
- Rtęć;
- Metale wysokotopliwe;
- Żelazostopy;
- Litowce i wapniowce;
- Nikiel i kobalt;
- Węgiel i grafit.

Produkcję węgla i grafitu ujęto również jako osobną grupę, ponieważ wiele z procesów składających się na tę produkcję związanych jest z piecami do wytapiania aluminium bezpośrednio z rudy. Tam gdzie występują procesy związane z prażeniem i spiekaniem rud i koncentratów oraz związane z produkcją tlenku glinu, zostały one również uwzględnione przy odpowiednich grupach. Dokument nie omawia kwestii związanych z wydobyciem rud ani ich obróbką w miejscu wydobycia.

Informacje zawarte w dokumencie przedstawiono w dwunastu rozdziałach obejmujących: informacje ogólne w rozdziale 1, wspólne procesy w rozdziale 2, a następnie metalurgiczne procesy produkcyjne dla dziesięciu grup metali w rozdziałach od 3 do 12. Rozdział 13 przedstawia wnioski oraz zalecenia. Dokument zawiera również załączniki dotyczące kosztów oraz przepisów międzynarodowych. W rozdziale 2 procesy wspólne zostały podzielone w następujący sposób:

- Zastosowanie informacji zawartych w rozdziale – instalacje złożone;
- Sprawozdawczość oraz wykorzystywanie danych dotyczących emisji zanieczyszczeń;
- Zarządzanie, projektowanie i szkolenie;
- Odbiór, magazynowanie oraz gospodarka surowcami;
- Przetwarzanie i obróbka wstępna surowców oraz transfer do procesu produkcji;
- Metalurgiczne procesy produkcyjne – typy pieców oraz techniki kontroli procesów;
- Wychwytywanie gazów oraz techniki ograniczające zanieczyszczenie powietrza;
- Oczyszczanie ścieków oraz ponowne użycie wody;
- Minimalizacja, odzysk odpadów oraz uzdatnianie pozostałości po procesach (w tym produktów ubocznych oraz odpadów);
- Odzysk energii i ciepła odlotowego;
- Kwestie jednoczesnego występowania wielu czynników;
- Hałas i wibracje;
- Zapach;

- Kwestie bezpieczeństwa;
- Likwidacja.

Każdy z rozdziałów od 2 do 12 zawiera podrozdziały odnoszące się do stosowanych procesów oraz technik, aktualnych poziomów emisji zanieczyszczeń oraz zużycia energii i technik, jakie należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT oraz wnioski dotyczące BAT. W rozdziale 2 wnioski te zostały sformułowane tylko w odniesieniu do gospodarki materiałowej oraz magazynowania materiałów, kontroli procesów, wychwytywania gazów i ograniczania ich emisji, usuwania dioksyn, odzyskiwania dwutlenku siarki, ograniczania emisji rtęci oraz oczyszczania ścieków/ponownego użycia wody. Dla uzyskania pełnego zrozumienia wniosków dotyczących BAT zawartych we wszystkich rozdziałach należy poddawać je konsultacji.

1. Przemysł metali nieżelaznych

W UE produkowane są co najmniej 42 metale nieżelazne plus żelazostopy oraz węgiel i grafit. Znajdują one różnego rodzaju zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, chemicznym, budownictwie, transporcie oraz produkcji/przesyłaniu energii elektrycznej. Na przykład - wysokiej czystości miedź ma zasadnicze znaczenie dla produkcji energii elektrycznej oraz jej dystrybucji, zaś niewielkie ilości niklu oraz metali wysokotopliwych poprawiają odporność korozyjną lub też inne właściwości stali. Wykorzystywane są one również w różnego rodzaju urządzeniach zaawansowanych technologii, szczególnie w przemyśle obronnym, elektronice oraz przemysłach związanych z telekomunikacją.

Metale nieżelazne produkuje się z różnego rodzaju surowców pierwotnych oraz wtórnych. Surowce pierwotne czerpane są z wydobywanych rud, które poddaje się dalszemu przetwarzaniu zanim nastąpi ich metalurgiczna obróbka, w wyniku której uzyskuje się metal surowy. Przetwarzanie rud przeprowadzane jest zazwyczaj w pobliżu kopalń. Surowce wtórne to złom własny oraz pozostałości, które również mogą zostać poddane pewnej obróbce wstępnej mającej na celu usunięcie pokrywających je powłok.

Europejskie złoża rud zawierających metale w ilościach pozwalających na rentowne wydobycie stopniowo się wyczerpują. W efekcie pozostało już niewiele złóż naturalnych. Dlatego też większość koncentratów importuje się z różnych źródeł z całego świata.

Odzysk odpadów stanowi poważny element zaopatrzenia w surowce dla wyrobu wielu metali. Z wyrobów lub z pozostałości można odzyskać między innymi miedź, aluminium, ołów, cynk, metale szlachetne oraz metale wysokotopliwe. Po odzyskaniu mogą one zostać ponownie włączone do obiegu produkcyjnego bez strat jakościowych związanych z odzyskiem. Ogólnie rzecz biorąc, udział surowców wtórnych w produkcji jest wysoki, co ogranicza zużycie surowców pierwotnych oraz energii.

Produktem przemysłu metali nieżelaznych jest albo metal rafinowany albo produkt znany pod nazwą półfabrykatu lub półwyrobu, np. odlewane wlewki metalowe lub wlewki stopów metali, kształtowniki powstałe w procesie obróbki metali, kształtowniki wyciskane, folia metalowa, blacha cienka, taśma, pręty, walcówka itd.

Struktura przemysłu jest zróżnicowana i zależy od metalu. Nie ma przedsiębiorstwa, które produkowałoby wszystkie metale nieżelazne, chociaż istnieje kilka firm ogólnoeuropejskich produkujących kilka rodzajów metali, np. miedź, ołów, cynk, kadm itd.

Rozmiary przedsiębiorstw produkujących metale i stopy metali w Europie są zróżnicowane. Istnieje kilka firm zatrudniających ponad 5000 ludzi oraz duża ilość firm zatrudniających od 50 do 200

pracowników. Jeśli chodzi o strukturę własności, istnieją ogólnoeuropejskie i narodowe grupy przedsiębiorstw produkujących metale, grupy przedsiębiorstw tworzące holdingi przemysłowe, a także autonomiczne firmy państwowe oraz pojedyncze przedsiębiorstwa prywatne.

Niektóre metale odgrywają ważną rolę, gdy występują w ilościach śladowych, ale ich wysokie stężenia powodują toksyczność metalu, jonów lub związku, tak więc wiele z nich znajduje się na różnych listach materiałów toksycznych. Największy niepokój budzą ołów, kadm oraz rtęć.

2. Problemy ochrony środowiska związane z produkcją metali nieżelaznych

Głównymi problemami środowiskowymi związanymi z produkcją metali nieżelaznych z surowców pierwotnych są potencjalne emisje do atmosfery pyłu, związków metali/metalu oraz dwutlenku siarki w procesie prażenia i spiekania koncentratów siarczkowych oraz przy stosowaniu paliw zawierających siarkę lub innych materiałów. Wychwytywanie siarki i jej konwersja lub usuwanie jest zatem ważnym czynnikiem w produkcji metali nieżelaznych. Procesy pirometalurgiczne są potencjalnym źródłem pyłu oraz metali z pieców, reaktorów oraz systemów transportu ciekłego metalu.

Zużycie energii oraz odzysk ciepła i energii są ważnymi czynnikami związanymi z produkcją metali nieżelaznych. Zależą one od efektywnego wykorzystania energetyczności rud siarczkowych, zapotrzebowania na energię w poszczególnych etapach technologicznych, rodzaju stosowanej energii i metod jej dostawy oraz stosowania efektywnych metod odzysku ciepła. Przykłady robocze podane są w rozdziale 2 dokumentu.

Główne problemy środowiskowe związane z produkcją metali nieżelaznych z surowców wtórnych związane są również z gazami odlotowymi pochodzącymi z różnych pieców oraz z systemów transportu substancji zawierających pył, metale oraz – przy niektórych etapach – gazy kwaśne. Istnieje również możliwość formowania się dioksyn w związku z obecnością małych ilości chloru w surowcach wtórnych; niszczenie i/lub wychwytywanie dioksyn i lotnych związków organicznych jest problemem, nad którego rozwiązaniem obecnie się pracuje.

Głównym problemem środowiskowym związanym z wytapianiem aluminium z rudy jest tworzenie się węglowodorów polifluorowanych i fluorków w czasie elektrolizy, powstawanie odpadów stałych z elektrolizerów oraz powstanie odpadów stałych przy produkcji tlenku glinu.

Powstawanie odpadów stałych stanowi również problem przy produkcji cynku oraz innych metali na etapach usuwania żelaza.

W innych procesach stosuje się niebezpieczne odczynniki, takie jak: HCl, HNO_3, Cl_2 oraz rozpuszczalniki organiczne przy ługowaniu i oczyszczaniu. Przy zaawansowanych technikach przetwarzania tworzywa te mogą być stosowane, odzyskiwane i z powrotem wprowadzane do użytku. W tym względzie ważną kwestią jest uszczelnianie reaktorów.

W większości przypadków gazy technologiczne poddawane są oczyszczaniu w filtrach tkaninowych. W ten sposób emisja pyłu i związków metali, takich jak ołów, zostaje zmniejszona. W przypadku gazów technologicznych poddawanych procesowi odzysku siarki w instalacjach kwasu siarkowego szczególnie skuteczne jest oczyszczanie przy użyciu płuczek mokrych i mokrych elektrofiltrów. W niektórych przypadkach, gdy pył jest ścierny lub gdy trudno poddaje się filtrowaniu, płuczki[1] mokre również są skuteczne. Stosowanie uszczelniania reaktorów oraz transport i składowanie substancji w zamkniętych zbiornikach odgrywa ważną rolę w zapobieganiu emisjom niezorganizowanym.

[1] płuczka = skruber (przyp. tłum.)

Podsumowując, główne problemy związane z technologicznymi etapami produkcyjnymi dla każdej z grup metali obejmują:

- W przypadku produkcji miedzi: SO_2, pył, związki metali, związki organiczne, ścieki (zawierające związki metali), pozostałości, takie jak: wykładziny pieca, szlam, pył pofiltracyjny, żużel. Problemem jest także tworzenie się dioksyn przy obróbce surowców wtórnych zawierających miedź.
- W przypadku produkcji aluminium: fluorki (w tym HF), pył, związki metali, SO_2, COS, WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), lotne związki organiczne, gazy cieplarniane (związki perfluorowe PFC i CO_2), dioksyny (wtórne), chlorki i HCl. Pozostałości, takie jak: boksyt, resztki zużytych wykładzin kotłów, pył z filtrów, żużel i ścieki (zawierające olej i amoniak).
- W przypadku produkcji ołowiu, cynku i kadmu: pył, związki metali, lotne związki organiczne (w tym dioksyny), zapachy, SO_2, inne gazy kwaśne, ścieki (zawierające związki metali), pozostałości takie jak szlam, pozostałości bogate w żelazo, pył pofiltracyjny oraz żużel.
- W przypadku produkcji metali szlachetnych: lotne związki organiczne, pył, związki metali, dioksyny, zapachy, NO_x, inne gazy kwaśne takie jak chlor i SO_2. Pozostałości takie jak: szlam, pył pofiltracyjny, żużel oraz ścieki (zawierające związki metali oraz związku organiczne).
- W przypadku produkcji rtęci: opary rtęci, pył, związki metali, zapachy, SO_2, inne gazy kwaśne, ścieki (zawierające związki metali), pozostałości, takie jak: szlam, pył pofiltracyjny i żużel.
- W przypadku produkcji metali wysokotopliwych: miał ze stopów twardych i spieków węglikowych, pył, pył stopów twardych i związków metali, ścieki (zawierające związki metali), pozostałości takie jak: pył pofiltracyjny, szlam i żużel. Technologiczne związki chemiczne, takie jak fluorowodór (HF) stosowane są przy obróbce tantalu i niobu i są mocno toksyczne. Należy to wziąć pod uwagę przy transporcie, przeładunku oraz składowaniu tych materiałów.
- W przypadku produkcji żelazostopów: pył, związki metali, CO, CO_2, SO_2, odzysk energii, ścieki (zawierające związki organiczne), pozostałości takie jak: pył z filtrów, szlam i żużel.
- W przypadku produkcji litowców i wapniowców: chlor, HCl, dioksyna, SF_6, pył, związki metali, CO_2, SO_2, ścieki (zawierające związki metali), pozostałości takie jak: szlam, glinian, pył pofiltracyjny oraz żużel.
- W przypadku produkcji niklu i kobaltu: lotne związku organiczne, CO, pył, związki metali, zapachy, SO_2, chlor oraz inne gazy kwaśne, ścieki (zawierające związki metali i związki organiczne), pozostałości takie jak: szlam, pył pofiltracyjny i żużel.
- W przypadku produkcji węgla i grafitu: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), węglowodory, pył, zapachy, SO_2, zapobieganie powstawaniu ścieków, pozostałości - jak pył pofiltracyjny.

3. Stosowane technologie

Istnieje szeroki wybór surowców dostępnych dla różnych instalacji, co powoduje dużą różnorodność stosowanych metalurgicznych procesów technologicznych. W wielu przypadkach wybór procesu technologicznego uzależniony jest od surowców. Poniższa tabela przedstawia zestawienie typów pieców używanych przy produkcji metali nieżelaznych:

Typ pieca	Uzyskiwane metale	Stosowany materiał	Uwagi
Piec suszarniczy z wężownicą parową Piec suszarniczy zawiesinowy Piec suszarniczy pneumatyczny	Cu i inne	Koncentraty	
Piec obrotowy	Większość metali do suszenia. Otrzymywanie ZnO metodą przewałową. Kalcynacja tlenku glinowego, Ni i żelazostopów. Spalanie błon fotograficznych dla produkcji metali szlachetnych. Odolejanie złomu Cu i Al.	Rudy, koncentraty, różne odpady i różne pozostałości	Suszenie, kalcynacja, i zastosowanie metody przewałowej Wykorzystywany jako piec do spopielania
Piec fluidyzacyjny.	Miedź i cynk Al_2O_3	Koncentraty $Al(OH)_3$	Kalcynacja i prażenie
Maszyna spiekalnicza o ciągu górnym.	Cynk i ołów	Koncentraty i surówce wtórne	Spiekanie
Maszyna spiekalnicza o ciągu dolnym	Cynk i ołów	Koncentraty i surowce wtórne	Spiekanie
Maszyna spiekalnicza z taśmą stalową	Żelazostopy, Mn, Nb	Ruda	Możliwe są inne zastosowania
Herreshoff	Rtęć Molibden (odzyskiwanie renu)	Rudy i koncentraty	Prażenie, kalcynacja

Piece do suszenia, wyprażania, spiekania i kalcynacji

Typ pieca	Uzyskiwane metale	Stosowany materiał	Uwagi
Piec o zamkniętych tyglach z wyłożeniem ogniotrwałym	Metale wysokotopliwe, specjalne żelazostopy	Tlenki metali	
Piec o kotle otwartym	Metale wysokotopliwe, specjalne żelazostopy	Tlenki metali	
Baiyin	Miedź	Koncentraty	
Piec elektryczny łukowy	Żelazostopy	Koncentraty, ruda	

Contop/Cyclone	Miedź	Koncentraty	
Piec z łukiem zakrytym	Metale szlachetne, miedź, żelazostopy	Żużel, materiały wtórne, koncentraty	Do produkcji żelazostopów stosowane są piece otwarte, pół-zamknięte oraz zamknięte
Piec obrotowy	Aluminium, ołów, miedź, metale szlachetne	Złom i inne materiały wtórne, miedź konwertorowa	Utlenianie i reakcja z substratem
Piec obrotowo-przechylny	Aluminium	Złom i inne materiały wtórne	Minimalizuje zastosowanie topnika solnego
Piec płomienny	Aluminium, miedź, inne	Złom i inne materiały wtórne, miedź czarna	Wytapianie koncentratów Cu w innych miejscach świata
Waniukow	Miedź	Koncentraty	
Piec do wytapiania ISA /Ausmelt	Miedź, ołów	Produkty pośrednie, koncentraty i materiały wtórne	
QSL	Ołów	Koncentraty i materiały wtórne	
Kivcet	Ołów Miedź	Koncentraty i materiały wtórne	
Noranda	Miedź	Koncentraty	
El Teniente	Miedź	Koncentraty	
TBRC TROF	Miedź (TBRC), Metale szlachetne	Większość materiałów wtórnych, w tym szlam	
Mini piec do wytapiania	Miedź/ołów/cyna	Złom	
Piec szybowy[2] oraz ISF	Ołów, ołów/cynk, miedź, metale szlachetne, wysokowęglowy żelazo-mangan	Koncentraty, większość materiałów wtórnych	Przy produkcji żelazo-manganu używany jest wyłącznie z procesem odzysku energii
Piec fluidyzacyjny INCO	Miedź, nikiel	Koncentraty	
Fluidyzacyjny piec do wytapiania Outokumpu	Miedź, nikiel	Koncentraty	
Piec w technologii Mitsubishi	Miedź	Koncentraty i złom anodowy	

[2] ang. *blast furnace*, jednakże w polskim przemyśle nie stosuje się terminu "wielki piec". W całym dokumencie terminy *blast furnace* i *shaft furnace* tłumaczone są jako "piec szybowy" (przyp. tłum.)

Peirce Smith	Miedź (konwertor), żelazostopy, produkcja tlenków metali	Kamień i złom anodowy	
Hoboken	Miedź (konwertor)	Kamień i złom anodowy	
Konwertor fluidyzacyjny Outokumpu	Miedź (konwertor)	Kamień	
Konwertor Noranda	Miedź (konwertor)	Kamień	
Konwertor Mitsubishi	Miedź (konwertor)	Kamień	

Piece do wytapiania i rafinacji

Typ pieca	Uzyskiwane metale	Stosowany materiał	Uwagi
Piec indukcyjny	Większość	Czysty metal i złom	Wytwarzaniu stopów towarzyszy mieszanie indukowane. W przypadku niektórych metali można stosować próżnię
Piec elektronowy	Metale wysokotopliwe	Czysty metal i złom	
Piec obrotowy	Aluminium, ołów	Różne klasy złomu	Topniki oraz sole stosowane do matryc złożonych
Piec płomienny	Aluminium (materiały pierwotne i wtórne)	Różne klasy złomu	Układ topniska lub wanny[3] może być różny. Topienie lub podgrzewanie
Piec Contimelt	Miedź	Złom anodowy, złom czysty i miedź konwertorowa.	Zintegrowany system piecowy
Piec szybowy	Miedź	Miedź elektrolityczna i czysty złom	Warunki redukujące.
Piec bębnowy (Thomas)	Miedź	Złom miedziany	Topienie, rafinacja ogniowa
Piec tyglowy grzany (kotły pośrednie)	Ołów, cynk	Złom miedziany	Topienie, rafinacja, wytwarzanie stopów
Piec z bezpośrednim ogrzewaniem tygli	Metale szlachetne	Czysty metal	Topienie, wytwarzanie stopów

[3] wanna = elektrolizer (przyp. tłum.).

Piece do topienia

Stosuje się również procesy hydrometalurgiczne. Kwasów i wodorotlenków litowców (NaOH, czasami również Na_2CO_3) używa się do rozpuszczania zawartości metalu w różnego rodzaju wypałkach, rudach i koncentratach przed przeprowadzeniem rafinacji i elektrolitycznego otrzymywania metali. Materiałem do ługowania jest zazwyczaj jakaś forma tlenku, ruda tlenkowa albo tlenek uzyskany przez prażenie. Przeprowadza się również ługowanie bezpośrednie niektórych koncentratów lub kamieni, zarówno przy podwyższonym, jak i normalnym ciśnieniu atmosferycznym. Niektóre rudy siarczkowe miedzi mogą być poddane ługowaniu za pomocą kwasu siarkowego lub innego środka, czasami przy wykorzystaniu bakterii naturalnych wspomagających utlenianie i rozpuszczanie, ale w tym przypadku stosowane są bardzo długie czasy zalegania.

W celu zapewnienia odpowiednich warunków rozpuszczania, do układu ługowania można doprowadzić powietrze, tlen, chlor lub roztwory zawierające chlorek żelazowy. Otrzymane roztwory poddawane są obróbce na kilka sposobów. Obróbka ma na celu rafinację i uzyskanie metalu. Powszechnie stosowaną praktyką jest ponowne dodawanie zubożałych roztworów do fazy ługowania, tam, gdzie jest to właściwe, w celu konserwacji kwasów i roztworów alkalicznych.

4. Aktualny poziom emisji zanieczyszczeń i zużycia energii

Rodzaj i ilość stosowanych surowców również odgrywają znaczącą rolę i wpływają na poziom zużycia energii, ilość wytworzonych pozostałości oraz ilość innych stosowanych materiałów. Za przykład może posłużyć tu usuwanie zanieczyszczeń, takich jak żelazo, do żużla; ilość obecnych zanieczyszczeń decyduje o ilości wytwarzanego żużla i zużywanej energii.

Ilość emisji zanieczyszczeń do atmosfery zależy od stosowanego systemu wychwytywania oraz ograniczania zanieczyszczeń powietrza. W poniższej tabeli znajduje się zestawienie zakresów, w jakich zanieczyszczenia są ograniczane (według raportów sporządzonych dla celów wymiany informacji) przy różnego rodzaju stosowanych technikach:

Technika ograniczania zanieczyszczeń	Zanotowany poziom emisji			Emisja jednostkowa (ilość na tonę wyprodukowanego metalu)
	Składnik	Minimum	Maksimum	
Filtry tkaninowe, gorący odpylacz elektrostatyczny i odpylacz cyklonowy	Pył (metale w zależności od składu)	< 1 mg/Nm^3	100 mg/Nm^3	100 - 6000 g/t
Filtr węglowy	C ogółem	< 20 mg/Nm^3		
Dopalacz (w tym szybkie chłodzenie dla dioksyny)	C ogółem	< 2 mg/Nm^3	100 mg/Nm^3	10 - 80 g/t
	Dioksyna (TEQ)	< 0,1 ng/Nm^3	5 ng/Nm^3	5 - 10 µg/t
	WWA (EPA)	< 1 µg/Nm^3	2500 µg/Nm^3	
	HCN	<0,1 mg/Nm^3	10 mg/Nm^3	
Mokra lub pół-sucha płuczka wieżowa	SO_2	<50 mg/Nm^3	250 mg/Nm^3	500 - 3000 g/t
	Węglowodór	<10 mgC/Nm^3	200 mgC/Nm^3	
	Chlor	< 2 mg/Nm^3		
Płuczka z tlenkiem glinu	Pył	< 1 mg/Nm^3	20 mg/Nm^3	
	Węglowodór	<1 mgC/Nm^3	50 mgC/Nm^3	
	WWA (EPA)	<20 µg/Nm^3	2000 µg/Nm^3	
Odzysk chloru	Chlor	< 5 mg/Nm^3		
Zoptymalizowane spalanie Palnik o niskiej emisji NO_x	NO_x	10 mg/Nm^3	500 mg/Nm^3	
Płuczka utleniająca	NO_x		<100 mg/Nm^3	
Konwersja SO_2 w instalacji kwasu siarkowego	podwójny kontakt	99,3 %	99,7%	1 - 16 kg/t
	pojedynczy kontakt	95	99,1%	
Chłodnia, odpylacz elektrostatyczny, adsorpcja na wapnie/węglu, filtr tkaninowy	WWA (EPA)	0,1 mg/Nm^3	6 mg/Nm^3	
	Węglowodory	20 mgC/Nm^3	200 mgC/Nm^3	

Zanotowany zakres aktualnych emisji zanieczyszczeń

Gazy technologiczne są wychwytywane, a następnie oczyszczane w filtrach tkaninowych w celu zmniejszenia emisji pyłu i związków metali takich jak ołów. Nowoczesne filtry tkaninowe są znacznie udoskonalone pod względem działania, niezawodności i trwałości. Do usuwania dioksyn oraz lotnych związków organicznych stosuje się dopalacze i technologie absorpcji węglowej.

Oczyszczaniu nie podlegają jednakże gazy niewychwycone i emisje niezorganizowane. Emisja pyłu ma miejsce również w czasie składowania, transportu, przeładunku i wstępnej obróbki surowców, gdzie emisje niezorganizowane odgrywają również ważną rolę. Szczególną rolę w tym przypadku odgrywa emisja niezorganizowana. Odnosi się to zarówno do produkcji z surowców podstawowych, jak i wtórnych - waga tych zjawisk może mieć o wiele większe znaczenie niż

emisja zanieczyszczeń, które są wychwytywane i redukowane. Tam, gdzie dochodzi do znacznych niezorganizowanych emisji zanieczyszczeń, potrzebne jest staranne projektowanie zakładów i prowadzenie procesów, w celu umożliwienia wychwytywania i oczyszczania gazów technologicznych.

Poniższa tabela pokazuje, że emisja niezorganizowana oraz emisja zanieczyszczeń niewychwytywanych stanowi poważny problem:

	Emisja pyłu kg/rok	
	Przed dodatkowym wtórnym zbieraniem gazu (1992)	**Po dodatkowym wtórnym zbieraniu gazu (1996)**
Produkcja anodowa t/rok	220000	325000
Emisja niezorganizowana z całego pieca do wytapiania	66490	32200
Poziom sklepienia pieca do wytapiania	56160	17020
Emisja z komina z pieca do wytapiania pierwotnego Piec do wytapiania/ instalacja kwasu	7990	7600
Wtórne okapy komina	2547	2116

Porównanie poziomów ograniczonej i niezorganizowanej emisji pyłów z wielkościami emisji niezorganizowanej dla pieca do wytapiania miedzi z rudy

W wielu procesach technologicznych stosowane jest chłodzenie w obiegu zamkniętym oraz systemy wody technologicznej, ciągle jednak istnieje możliwość przedostawania się metali ciężkich do wody. Przegląd metod służących zmniejszeniu zużycia wody i ilości generowanego ścieku oraz metod oczyszczania wód technologicznych znajduje się w rozdziale 2.

Równie ważnym czynnikiem w tym przemyśle jest powstawanie odpadów. Zawierają one często metale w ilościach możliwych do odzysku i powszechną praktyką jest wykorzystywanie ich w tym celu na miejscu lub w innych zakładach. Wiele rodzajów wytwarzanego żużla jest obojętnych, niewykrywalnych, dlatego też wykorzystuje się je w budownictwie lądowym i wodnym. Inne rodzaje żużla, takie jak żużel solny, mogą być poddane oczyszczeniu dla odzyskania innych składników nadających się do wykorzystania w innych gałęziach przemysłu. Ze strony przemysłu musi jednakże istnieć zapewnienie, że operacje odzyskowe przeprowadzane są zgodnie z wysokimi standardami ochrony środowiska.

5. Główne wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT

Wymiana informacji, jaka miała miejsce w czasie przygotowywania dokumentu referencyjnego BAT dla produkcji metali nieżelaznych pozwoliła sformułować wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT dla procesu produkcji oraz związanych z nim innych procesów. Zatem dla pełnego zrozumienia BAT oraz procesów i emisji zanieczyszczeń, do których się odnoszą, należy mieć wgląd do treści tych części każdego rozdziału, które opisują najlepsze dostępne techniki BAT. Najważniejsze wnioski streszczono poniżej.

Działania wstępne

Bardzo ważnymi czynnikami są: zarządzanie procesami technologicznymi, nadzór, kontrola procesów technologicznych oraz systemy ograniczania zanieczyszczeń. Dobre praktyki szkolenia, instruktaż operatorów[4] oraz motywacja pracowników odgrywają równie ważną rolę, szczególnie w zapobieganiu skażeniom środowiska naturalnego. Dobre techniki przeładunku i transportu surowców mogą zapobiegać emisjom niezorganizowanym. Inne ważne techniki obejmują:

- Uwzględnianie na najwcześniejszym etapie projektu implikacji, jakie dla środowiska mają nowe procesy technologiczne i surowce oraz wprowadzenie od tego momentu praktyki konsekwentnego przeglądania ustaleń dotyczących tych implikacji w regularnych odstępach czasu.
- Projektowanie procesów technologicznych uwzględniających rodzaje surowców, jakie mają zostać wykorzystane. Poważne problemy mogą wyniknąć na przykład w przypadku, gdy ilość gazów jest zbyt duża lub energochłonność stosowanego materiału jest wyższa od spodziewanej. Etap projektowania jest etapem, w którym wprowadzanie ulepszeń w zakresie działań na rzecz ochrony środowiska o charakterze całościowym jest najbardziej skuteczne z punktu widzenia kosztów.
- W odniesieniu do projektowania oraz procesu podejmowania decyzji praktykowanie takiego rodzaju audytu, który unaoczni, w jaki sposób rozważone zostały różne opcje procesów technologicznych oraz działań mających na celu redukcje zanieczyszczeń.
- Planowanie procedur rozruchowych przy oddawaniu do eksploatacji w przypadku zakładów nowych lub zmodernizowanych.

Poniższa tabela zestawia techniki składowania oraz sposoby transportu i przeładunku surowców ze względu na rodzaj i charakterystykę materiału.

Surowiec	Grupa metali	Metoda transportu i przeładunku	Sposób składowania	Uwagi
Koncentraty:	Wszystkie – jeśli tworzy się pył	Przenośniki zamknięte lub przenośniki pneumatyczne	Budynki zamknięte	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody
	Wszystkie – jeśli nie tworzy się pył	Przenośniki przykryte	Składowanie pod przykryciem	
Materiał drobnoziarnisty (np. pył metalowy)	Metale wysokotopliwe	Przenośniki zamknięte lub przenośniki pneumatyczne Przenośniki przykryte	Zamknięta beczka, zamknięte skrzynie i kosze	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody oraz niezorganizowanym emisjom zanieczyszczającym powietrze
Surowce wtórne:	Wszystkie – duże elementy	Ładowarka mechaniczna	Otwarta przestrzeń	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody oraz reakcjom z wodą. Odtłuszczanie opiłków
	Wszystkie – małe elementy	Skipy załadowcze do wsadów	Przykryte nawy	
	Wszystkie – materiały drobne	Zamknięte lub skupione	Pod zamknięciem, jeśli wydziela się pył	

[4] operator + właściciel instalacji/eksploatator (przyp. Tłum.).

Topniki:	Wszystkie – jeśli tworzy się pył	Przenośniki zamknięte lub przenośniki pneumatyczne	Zamknięty budynek	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody
	Wszystkie – jeśli nie tworzy się pył	Przenośniki przykryte	Pod przykryciem	
Paliwo stałe i koks	Wszystkie	Przenośniki przykryte, jeśli nie tworzy się pył	Pod przykryciem, jeśli nie tworzy się pył	
Paliwa ciekłe i LPG	Wszystkie	Rurociąg nadziemny	Przechowywanie zalegalizowane Przestrzenie otoczone wałami	Odpowietrzanie wsteczne dla linii doprowadzających
Gazy technologiczne:	Wszystkie	Rurociąg nadziemny Rurociągi o zmniejszonym ciśnieniu (chlor, CO)	Przechowywanie zalegalizowane	Monitoring utraty ciśnienia. Alarmy dla gazów toksycznych
Rozpuszczalniki:	Grupa Cu, Ni, Zn, metale szlachetne, węgiel	Rurociąg nadziemny Ręcznie	Beczki, zbiorniki	Odpowietrzanie wsteczne dla linii doprowadzających
Produkty – katody, walcówka, kęsy, wlewki, placki, itd.	Wszystkie	W zależności od warunków.	Otwarta powierzchnia betonowa lub pod przykryciem	Odpowiedni system drenażu.
Pozostałości technologiczne przeznaczone do odzysku	Wszystkie	W zależności od warunków	Przestrzeń otwarta, pod przykryciem lub zamknięciem w zależności od tego, czy tworzy się pył i od reakcji z wodą	Odpowiedni system drenażu
Odpady do składowania. (np. wykładziny pieców)	Wszystkie	W zależności od warunków	Przestrzeń otwarta, nawy przykryte lub magazynowanie w zamkniętych pojemnikach (beczki) w zależności od materiału	Odpowiedni system drenażu

Zestawienie technik dla surowców i czynności transportowo-przeładunkowych

Konstrukcja pieca, stosowanie odpowiednich metod obróbki wstępnej oraz kontrola procesów technologicznych zostały uznane za ważne wyznaczniki najlepszych dostępnych technik BAT.

Stosowanie mieszanek materiałowych dla zoptymalizowania procesów technologicznych zapobiega przypadkom użycia nieodpowiednich materiałów oraz maksymalizuje wydajność procesów technologicznych. Pobieranie próbek wprowadzanych materiałów i ich analiza oraz segregacja niektórych materiałów są ważnymi czynnikami w tej technice.

Dobra konstrukcja, konserwacja i monitoring są ważne na wszystkich etapach procesu technologicznego oraz działań zmierzających do ograniczania emisji zanieczyszczeń. Pobieranie próbek oraz monitoring emisji zanieczyszczeń do środowiska powinien być przeprowadzany zgodnie z metodami odpowiadającymi standardom krajowym oraz międzynarodowym. Ważne parametry, które mogą być wykorzystane do kontroli procesu technologicznego lub działań

mających na celu ograniczenie emisji zanieczyszczeń, powinny być monitorowane. Tam, gdzie jest to praktycznie wykonalne, monitoring najważniejszych parametrów powinien mieć charakter ciągły.

Kontrola procesu technologicznego

Za najlepsze dostępne techniki BAT uważane są techniki kontroli procesu technologicznego, których celem jest przeprowadzanie pomiarów oraz utrzymywanie optymalnych parametrów, takich jak: temperatura, ciśnienie, składniki gazu oraz innych krytycznych parametrów procesu technologicznego itd.

Pobieranie próbek i analiza surowców w celu kontroli warunków instalacji. Powinno się uzyskiwać dobrą mieszankę różnych materiałów wsadowych dla potrzeb zoptymalizowania skuteczności konwersji oraz ograniczania emisji zanieczyszczeń i ilości odrzutów.

Prowadzenie procesu technologicznego może zostać zoptymalizowane poprzez stosowanie systemów ważenia i dozowania materiałów wsadowych, stosowanie mikroprocesorów do kontrolowania szybkości dozowania, krytycznych warunków procesu i spalania oraz domieszek gazu. Możliwość taką stwarzają pomiary kilku parametrów oraz instalacja alarmu dla parametrów krytycznych, wśród których znajdują się:

- Monitoring w czasie rzeczywistym temperatury, ciśnienia w piecu (lub jego obniżenia), ilości lub przepływu gazu.
- Monitoring składników gazu (O_2, SO_2, CO, pył, NO_x itd.)
- Monitoring drgań w czasie rzeczywistym w celu wykrycia blokad lub możliwej awarii urządzeń.
- Monitoring prądu i napięcia w czasie rzeczywistym przy technologicznych procesach elektrolitycznych.
- Monitoring emisji w czasie rzeczywistym w celu kontrolowania krytycznych parametrów procesu technologicznego.
- Monitorowanie oraz kontrola temperatury w piecach do topienia w celu zapobieżenia tworzeniu się oparów metalu lub tlenków metalu na skutek przegrzania.

Operatorzy urządzeń, inżynierowie oraz pozostały personel powinni być objęci planem ustawicznego szkolenia oraz poddawani ocenie, jeśli chodzi o przestrzeganie instrukcji eksploatacyjnych, stosowanie nowoczesnych technik kontroli, znajomość znaczenia sygnałów alarmowych oraz działań, jakie należy podjąć na wypadek alarmu.

Optymalizacja poziomów nadzoru, w celu wykorzystania powyższych wskazówek oraz utrzymanie odpowiedzialności operatorów.

Wychwytywanie gazów oraz ograniczanie zanieczyszczeń gazowych

Stosowane systemy wychwytywania oparów powinny wykorzystywać systemy uszczelniania pieca lub reaktora oraz być zaprojektowane tak, aby utrzymywane było takie ciśnienie, które zapobiega przeciekom i emisjom niezorganizowanym. Należy stosować systemy, w których istnieje uszczelnienie pieca lub gdzie stosowane są okapy. Przykłady: podawanie dodatków materiału bezpośrednio przez elektrodę, podawanie dodatków przez dysze lub lance oraz stosowanie solidnych zaworów obrotowych w systemach zasilających. Wtórne wychwytywanie oparów jest kosztowne i pochłania dużą ilość energii, ale przy niektórych piecach jest niezbędne. Stosowany system powinien być systemem inteligentnym, zdolnym do lokalizacji i określenia źródła oraz czasu wydzielania wszelkiego rodzaju oparów.

Ogólnie rzecz ujmując, jeśli chodzi o usuwanie pyłu i emisji metali z tym związanych, najlepszą jakość działania zapewniają filtry tkaninowe (po odzysku ciepła lub chłodzeniu gazu), pod warunkiem, że stosowane są nowoczesne tkaniny odporne na zużycie i że są one odpowiednie do wychwytywania konkretnego pyłu oraz jeśli prowadzony jest ciągły monitoring, pozwalający na wykrywanie awarii. W nowoczesnych filtrach tkaninowych (np. filtrach membranowych) stosuje się znaczne ulepszenia, jeśli chodzi o działanie, niezawodność i trwałość i dlatego też w średnim okresie czasu pozwalają one na oszczędności kosztów. Mogą one być stosowane w istniejących urządzeniach, a także zainstalowane w czasie działań konserwacyjnych. Wyposażone są w system umożliwiający wykrywanie pęknięcia worka i stosowanie metod czyszczenia w trybie bezpośrednim.

W przypadku pyłów lepkich lub ściernych skuteczne mogą być mokre odpylacze elektrostatyczne lub płuczki wieżowe, pod warunkiem, że zostały prawidłowo skonstruowane dla konkretnego przypadku zastosowania.

Oczyszczanie gazu na etapie wytapiania i spopielania powinno składać się z usuwania dwutlenku węgla i/lub dopalania, jeśli zostanie to uznane za konieczne dla uniknięcia problemów związanych z jakością powietrza na szczeblu lokalnym, regionalnym lub dalekosiężnym lub jeśli istnieje możliwość występowania dioksyn.

Różne surowce mogą wpływać na zakres składników, z których tworzy się pył lub na stan fizyczny niektórych składników, na przykład rozmiar i właściwości fizyczne pyłu. Te kwestie powinny zostać zbadane na szczeblu lokalnym.

Zapobieganie powstawaniu dioksyn i ich niszczenie

W przypadku wielu etapów pirometalurgicznych, jakie stosuje się w produkcji metali nieżelaznych, należy brać pod uwagę obecność i możliwość formowania się dioksyn. Szczegółowe przypadki opisane są w rozdziałach odnoszących się do poszczególnych metali i w tym wypadku wymienione poniżej techniki uważa się za najlepsze dostępne techniki BAT, mające na celu zapobieganie powstawaniu dioksyn oraz niszczenie dioksyn już występujących. Techniki te mogą być wykorzystywane w połączeniach. Odnotowano, iż niektóre metale nieżelazne służą jako katalizatory dla syntezy de-novo oraz że czasami konieczne jest zastosowanie czystego gazu przed podjęciem dalszych działań mających na celu ograniczanie emisji zanieczyszczeń.

- Kontrola jakości wsadów złomowych w zależności od stosowanego procesu. Stosowanie odpowiedniego materiału wsadowego dla konkretnego rodzaju pieca lub procesu. Selekcja i sortowanie, mające na celu zapobieżenie możliwości dodania materiału zanieczyszczonego materią organiczną lub prekursorami mogą ograniczyć tworzenie się dioksyn.
- Stosowanie prawidłowo skonstruowanych dopalaczy, ich prawidłowa eksploatacja oraz szybkie oziębianie gorących gazów do temperatury < 250°C.
- Stosowanie optymalnych warunków spalania. Aby zapewnić te warunki, tam gdzie to konieczne, stosowanie wdmuchiwania tlenu do górnej części pieca dla zapewnienia całkowitego spalania gazów piecowych.
- Absorpcja na węglu aktywnym w reaktorze nieruchomym lub ruchomym, lub poprzez wdmuchiwanie do strumienia gazu i usuwanie w postaci pyłu filtrowego.
- Metody skutecznego usuwania pyłu, na przykład filtry ceramiczne, filtry tkaninowe wysokiej jakości lub układy oczyszczania gazu przed instalacją kwasu siarkowego.
- Stosowanie etapu utleniania katalitycznego lub filtrów tkaninowych, umożliwiających powlekanie katalityczne.
- Oczyszczanie wychwytywanych pyłów w piecach wysokotemperaturowych w celu niszczenia dioksyn i odzyskiwania metali.

Stężenia emisji, z którymi kojarzone są wyżej opisane techniki wahają się od <0,1 do 0,5 ng/Nm³ TEQ w zależności od materiału wsadowego, od procesu wytapiania lub topienia oraz od techniki lub zespołu technik stosowanych do usuwania dioksyn.

Procesy metalurgiczne

Różnorodność surowców, które mogą być wykorzystywane w różnych urządzeniach jest bardzo duża, co oznacza, że w częściach rozdziałów odnoszących się do najlepszych dostępnych technik BAT dla większości grup metali istnieje potrzeba uwzględnienia różnorodnych metalurgicznych procesów produkcyjnych. W wielu przypadkach o wyborze stosowanego procesu decyduje rodzaj surowców, tak więc typ pieca w niewielkim stopniu wpływa na BAT, pod warunkiem, że został on skonstruowany dla danego typu surowców oraz że tam, gdzie jest to praktycznie wykonalne, stosuje się odzysk energii.

Istnieją tu wyjątki, na przykład wielopunktowe podawanie tlenku glinu do elektrolizerów z centralnie spieczoną masą zostało określone jako najlepsza dostępna technika BAT dla aluminium wytapianego bezpośrednio z rudy, tak jak dla produkcji niektórych żelazostopów jako najlepsza dostępna technika BAT określone zostało wykorzystywanie pieców uszczelnionych, co pozwala na wychwytywanie gazów wysokokalorycznych. Dla miedzi wytapianej bezpośrednio z rudy piec płomienny nie jest uważany za odpowiadający BAT. Innymi istotnymi czynnikami są mieszanki surowców, kontrola i zarządzanie procesem oraz wychwytywanie oparów. Jako wyznaczniki przy wyborze nowego lub zmienionego procesu według ich hierarchii zostały określone:

- Wstępna obróbka cieplna lub mechaniczna surowców wtórnych mająca na celu zminimalizowanie zanieczyszczenia organicznego zawartego w materiale wsadowym;
- Stosowanie uszczelnionych pieców lub innych urządzeń technologicznych w celu zapobiegania niezorganizowanej emisji zanieczyszczeń, umożliwienia odzysku ciepła oraz wychwytywania gazów technologicznych do wykorzystania w innych zastosowaniach (np. CO jako paliwo i SO_2 jako kwas siarkowy) lub w celu ograniczania emisji zanieczyszczeń;
- Stosowanie pieców pół-uszczelnionych, tam gdzie piece uszczelnione nie są dostępne;
- Zminimalizowanie transferów materiału pomiędzy etapami procesu produkcyjnego;
- Tam, gdzie takie transfery materiału są nieuniknione, w przypadku materiałów stopionych wykorzystywanie rur spustowych zamiast kadzi;
- W niektórych przypadkach ograniczenie wykorzystania technik do tych, które nie powodują konieczności transportu stopionego materiału może uniemożliwiać odzysk niektórych surowców wtórnych, które w innym przypadku weszłyby w skład odpadów. W takim przypadku odpowiednie jest stosowanie wtórnego lub trzeciorzędnego wychwytywania oparów tak, by umożliwić odzysk tych materiałów;
- Konstrukcja okapów i przewodów do przechwytywania oparów powstających w wyniku transportu lub spustu surówki, kamienia i żużlu;
- Konieczna może okazać się obudowa pieca lub reaktora w celu zapobieżenia emisji uwalnianych oparów do atmosfery;
- W przypadkach, w których istnieje prawdopodobieństwo, że ekstrakcja pierwotna lub obudowa nie będą skuteczne, można zastosować pełne zamknięcie pieca, a powietrze wentylacyjne może być odprowadzane przez wentylatory wyciągowe do odpowiedniego systemu oczyszczania i uzdatniania;
- Maksymalne wykorzystanie energii zawartej w koncentratach siarkowych.

Emisja zanieczyszczeń do atmosfery

Emisja zanieczyszczeń do atmosfery powstaje na etapie magazynowania, transportu, przeładunku, obróbki wstępnej, procesów pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych. Szczególnie istotne

znaczenie ma transport materiałów. Dostarczone dane potwierdzają, że przy wielu procesach emisje niezorganizowane odgrywają bardzo dużą rolę oraz że mogą być znacznie większe od emisji zbieranych i ograniczanych. W takich przypadkach istnieje możliwość zmniejszenia wpływu na środowisko poprzez hierarchiczne zastosowanie technik wychwytywania gazów przy magazynowaniu oraz przeładunku i transporcie materiałów oraz gazów z reaktorów i pieców oraz punktów przesypu/przekazu materiałów. Na każdym etapie projektowania i opracowywania procesu technologicznego musi być brana pod uwagę możliwość powstawania emisji niezorganizowanych. Na hierarchię wychwytywania gazów przy wszystkich procesach technologicznych składają się:

- Optymalizacja procesu technologicznego oraz minimalizacja emisji;
- Uszczelnione reaktory oraz piece;
- Docelowe wychwytywanie oparów.

Wychwytywanie oparów na poziomie dachu (sklepienia) jest bardzo energochłonne i powinno być stosowane w ostateczności.

Zestawienie czynników, które stanowią potencjalne źródło emisji zanieczyszczeń do atmosfery znajduje się w poniższej tabeli. Tabela zawiera również przegląd metod zapobiegania zanieczyszczeniom oraz ich oczyszczania. Emisję zanieczyszczeń do atmosfery notuje się na podstawie emisji wychwyconych. Pozostałe rodzaje emisji związane z emisją do atmosfery podane są jako średnie dzienne w oparciu o monitoring ciągły podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, w których monitoring ciągły nie jest możliwy, wartością będzie średnia z okresu próbkowania. Stosowane są normalne warunki: 273 K, 101,3 kPa, mierzona zawartość tlenu oraz gaz suchy bez rozcieńczania gazów.

Przy wyprażaniu lub przetapianiu rud siarczkowych lub koncentratów ważnym wymaganiem jest przechwytywanie siarki. Dwutlenek siarki wytwarzany w procesie jest zbierany i może być odzyskiwany jako siarka, gips (jeśli nie ma to negatywnego oddziaływania na środowisko) lub jako dwutlenek siarki lub też może być przekształcany na kwas siarkowy. Wybór procesu uzależniony jest od istnienia zapotrzebowania na dwutlenek siarki na lokalnym rynku. Za najlepszą dostępną technikę BAT uważana jest produkcja kwasu siarkowego w instalacji kwasu siarkowego o podwójnym kontakcie, z minimum czterema fazami przejścia lub też produkcja gipsu z gazu resztkowego w instalacji o pojedynczym kontakcie z użyciem nowoczesnego katalizatora. Konfiguracja takiej instalacji zależeć będzie od stężenia dwutlenku siarki wytwarzanego na etapach prażenia lub wytapiania.

Etap procesu technologicznego	Składnik w gazie odlotowym	Metoda oczyszczania
Transport i przeładunek materiałów oraz magazynowanie	Pył i metale	Prawidłowe magazynowanie, transport i przeładunek. Wychwytywanie pyłu i stosowanie filtrów tkaninowych tam, gdzie jest to konieczne
Rozdrabnianie, suszenie.	Pył i metale	Prowadzenie procesu Wychwytywanie gazów i filtry tkaninowe
Spiekanie/wyprażanie Wytapianie Proces konwertorowy Rafinacja ogniowa	Lotne związki organiczne, dioksyny	Dopalacz, adsorbent lub domieszka węgla aktywnego.
	Pył i związki metali.	Wychwytywanie gazów, oczyszczanie gazów w filtrach tkaninowych, odzysk ciepła

	Tlenek węgla	Tam, gdzie to konieczne, dopalacz
	Dwutlenek siarki	Instalacja kwasu siarkowego (dla rud siarczkowych) lub płuczka wieżowa
Obróbka żużlu.	Pył i metale	Wychwytywanie gazów, chłodzenie i filtry tkaninowe
	Dwutlenek siarki	Płuczka wieżowa
	Tlenek węgla	Dopalacz
Ługowanie i rafinacja chemiczna	Chlor	Wychwytywanie gazów oraz ponowne wykorzystanie, mokra płuczka chemiczna.
Rafinacja karbonylowa	Tlenek węgla Wodór	Proces pod szczelnym zamknięciem, odzysk i ponowne użycie Dopalacz i usuwanie gazów przez filtry tkaninowe dla gazów resztkowych
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne związki organiczne (zależą od użytego rozpuszczalnika, powinny zostać określone lokalnie w celu oceny możliwości wystąpienia niebezpieczeństwa)	Hermetyzacja, wychwytywanie gazów, odzysk rozpuszczalnika. W koniecznych przypadkach adsorpcja węglowa
Rafinacja termiczna	Pył i metale	Wychwytywanie gazów i filtry tkaninowe
	Dwutlenek siarki	W koniecznych przypadkach płuczka wieżowa.
Elektroliza soli ciekłej	Fluorek, chlor, związki perfluorowe (PFC)	Prowadzenie procesu, wychwytywanie gazów, płuczka wieżowa (tlenek glinowy) i filtry tkaninowe
Wypiekanie elektrodowe, grafityzacja	Pył, metale, SO_2, fluorek, WWA, substancje smoliste	Wychwytywanie gazów, skraplacz i odpylacz elektrostatyczny, dopalacz lub płuczka tlenku glinowego i filtry tkaninowe Jeśli konieczne płuczka wieżowa dla SO_2
Produkcja miału metalowego	Pył i metale	Wychwytywanie gazów i filtr tkaninowy
Produkcja miału	Pył, tlenek glinu	Wychwytywanie gazów i odzysk Średnia płuczka kwasowa
Zmniejszanie wysokiej temperatury	Wodór	Proces pod szczelnym zamknięciem, ponowne użycie
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Chlor Kwaśna mgła	Wychwytywanie gazów oraz ponowne użycie. Mokra płuczka wieżowa. Wykraplacz (eliminator mgły)
Topienie i odlewanie.	Pył i metale	Wychwytywanie gazów i filtr tkaninowy
	Lotne związki organiczne, dioksyny (wsad organiczny)	Dopalacz (wtryski węglowe)

Uwaga: Zatrzymywane pyłów przy użyciu filtra tkaninowego może wymagać usuwania gorących cząsteczek, w celu zapobieżenia pożarowi. Gorące odpylacze elektrostatyczne mogłyby być stosowane w systemach oczyszczania gazów przed instalacją kwasu siarkowego lub w przypadku gazów mokrych.

Zestawienie źródeł oraz opcji oczyszczania / ograniczania zanieczyszczeń

Poniższa tabela wyszczególnia poziomy emisji zanieczyszczeń dla systemów ograniczania emisji, które uważane są za odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT dla procesów technologicznych metali nieżelaznych. Więcej szczegółów znaleźć można we wnioskach dotyczących BAT w rozdziałach odnoszących się do konkretnych metali.

Technika redukcji zanieczyszczeń	Odpowiadający zakres	Uwagi
Filtr tkaninowy	Pył 1 - 5 mg/Nm^3 Metale – w zależności od składu pyłu	Zależy od właściwości pyłu
Filtr węglowy lub filtr biologiczny	Węgiel organiczny ogółem < 20 mg/Nm^3	Fenol < 0,1 mg/Nm^3
Dopalacz (łącznie z raptownym obniżaniem temperatury dla usunięcia dioksyn)	Węgiel organiczny ogółem < 5 - 15 mg/Nm^3 Dioksyna < 0,1 – 0,5 ng/Nm^3 TEQ WWA (OSPAR 11) < 200 µgCNm^3 HCN < 2 mg/Nm^3	Skonstruowany dla gazów Dostępne są również inne techniki w celu dalszego zmniejszanie ilości dioksyn poprzez wdmuchiwanie węgla/wapnia, reaktory/filtry katalityczne
Zoptymalizowane warunki spalania	Węgiel organiczny ogółem < 5 - 50 mg/Nm^3	
Mokry odpylacz elektrostatyczny Filtr ceramiczny	Pył < 5 mg/Nm^3	Zależy od właściwości, na przykład pyłu, wilgoci i wysokiej temperatury
Mokra lub pół-sucha alkaliczna płuczka wieżowa	SO_2 < 50 - 200 mg/Nm^3 Smoła < 10 mg/Nm^3 Chlor < 2 mg/Nm^3	
Płuczka tlenkiem glinu	Pył 1 - 5 mg/Nm^3 Węglowodór < 2 mg/Nm^3 WWA (OSPAR 11) < 200 µgC/Nm^3	
Odzysk chloru	Chlor < 5 mg/Nm^3	Chlor używany jest ponownie. Możliwe są przypadkowe emisje niezorganizowane
Płuczka utleniająca	Tlenki azotu < 100 mg/Nm^3	Od używania kwasu azotowego – odzysk, a po nim usuwanie śladów
Palnik o niskiej emisji tlenków azotu	< 100 mg/Nm^3	Wyższe wartości związane są ze wzbogacaniem w tlen w celu redukcji zużycia energii. W tych przypadkach zmniejszona jest ilość i masa emisji gazu
Palnik tlenowo-paliwowy	< 100 - 300 mg/Nm^3	
Instalacja kwasu siarkowego	> 99,7% konwersji (kontakt podwójny)	W tym płuczka wieżowa rtęciowa z zastosowaniem procesu Bolidena/Norzinka lub płuczka tiosiarczanowa Hg < 1 ppm w wytworzonym kwasie
	> 99,1% konwersji (kontakt pojedynczy)	
Skraplacz, odpylacz elektrostatyczny, adsorpcja wapna/węgla i filtr tkaninowy	WWA (OSPAR 11) < 200 µgC/Nm^3 Węglowodory (lotne) < 20 mgC/Nm^3 Węglowodory (skondensowane) < 2 mgC/Nm^3	

Uwaga: Tylko emisje wychwycone. Emisje towarzyszące podane są jako średnie dzienne w oparciu o monitoring ciągły w ciągu okresu eksploatacyjnego oraz warunki normalne: 273 K, 101,3 kPa, zawartość zmierzona tlenu oraz gaz suchy bez rozcieńczania gazów powietrzem. W przypadkach, gdzie monitoring ciągły nie jest praktycznie możliwy, wartością będzie średnia z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy konstruowaniu systemu oraz dla określenia właściwej temperatury eksploatacyjnej zostaną wzięte pod uwagę właściwości gazu i pyłu. W przypadku niektórych składników, różnice w stężeniach gazu surowego w czasie procesów wsadowych mogą wpłynąć na działanie systemu ograniczania emisji zanieczyszczeń.

Emisje zanieczyszczeń do atmosfery odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Przy chemicznej obróbce roztworów metali lub w różnych procesach metalurgicznych używa się kilku ściśle określonych odczynników. Niektóre ze związków, które powstają w wyniku zastosowania tych odczynników, ich źródła oraz metody oczyszczania gazów powstałych w następstwie zastosowania tych odczynników podane są poniżej.

Stosowany proces/odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda oczyszczania
Stosowanie tlenku arsenu lub antymonu (rafinacja Zn/Pb)	Arsenowodór/antymono-wodór	Płuczka wieżowa nadmanganianowa
Smoła, itd.	Substancje smoliste i WWA	Dopalacz, kondensator i odpylacz elektrostatyczny lub suchy pochłaniacz
Rozpuszczalniki, lotne gazy organiczne	Lotne gazy organiczne, zapachy.	Hermetyzacja, kondensacja. Aktywny węgiel, filtr biologiczny.
Kwas siarkowy (+ siarka w paliwie lub surowcu)	Dwutlenek siarki	System mokrych lub pół-suchych płuczek wieżowych. Instalacja kwasu siarkowego.
Woda królewska	NOCl, tlenki azotu	System kaustycznych płuczek wieżowych
Chlor, HCl	Cl_2	System kaustycznych płuczek wieżowych
Kwas azotowy	Tlenki azotu	Utlenianie i absorpcja, odzysk odpadów, system płuczek wieżowych
Na lub KCN	HCN	Utlenianie przy pomocy nadtlenku wodoru lub podchlorynu
Amoniak	NH_3	Odzysk, system płuczek wieżowych
Chlorek amonowy	Aerozol	Odzysk przez sublimację, system płuczek wieżowych
Hydrazyna	N_2H_4 (prawdopodobnie substancja rakotwórcza)	Płuczka wieżowa lub węgiel aktywny
Borowodorek sodowy	Wodór (niebezpieczeństwo wybuchu)	Tam, gdzie to możliwe unikać w przetwarzaniu PGM[5] (szczególnie Os, Ru)
Kwas mrówkowy	Formaldehyd	System płuczek kaustycznych
Chloran sodowy	Tlenki Cl_2 (niebezpieczeństwo wybuchu)	Kontrola ostatniego punktu procesu

Przegląd chemicznych metod oczyszczania dla niektórych składników gazowych

[5] PGM – metale z grupy platynowców (ang. p*latinium group metals*) (przyp. tłum.).

Emisja zanieczyszczeń do wody

Istnieje kilka źródeł emisji zanieczyszczeń do wody. Zastosowanie znajdują tutaj różnorodne opcje minimalizacji zanieczyszczeń oraz oczyszczania, w zależności od źródła i występujących składników zanieczyszczenia. Ogólnie rzecz biorąc ściek może zawierać rozpuszczalne oraz nierozpuszczalne związki metali, olej i materiał organiczny. Poniższa tabela przedstawia podsumowanie potencjalnych ścieków, tworzących się metali oraz metod minimalizacji zanieczyszczeń i oczyszczania.

Źródło ścieku	Proces powiązany ze źródłem	Metody minimalizacji zanieczyszczeń	Metody oczyszczania
Woda technologiczna	Produkcja tlenku glinu, Rozbijane baterii ołowiowych. Wytrawianie	Zawracanie do procesu technologicznego w możliwie największym zakresie	Neutralizacja i strącanie. Elektroliza
Woda z chłodzenia pośredniego	Chłodzenie pieca w przypadku większości metali. Chłodzenie elektrolitu dla Zn	Stosowanie szczelnych systemów chłodzenia lub systemu chłodzenia powietrzem. System monitoringu w celu wykrywania przecieków	Sedymentacja
Woda z chłodzenia bezpośredniego	Odlewy z Al, Cu, Zn Elektrody węglowe	Sedymentacja Zamknięty obieg chłodzenia	Sedymentacja. Jeśli istnieje potrzeba – strącanie
Granulacja żużla	Cu, Ni, Pb, Zn, metale szlachetne, żelazostopy		Sedymentacja. Jeśli istnieje potrzeba – strącanie
Elektroliza	Cu, Ni, Zn	System uszczelniony. Elektrolityczne otrzymywanie metalu z wycieków elektrolitycznych	Neutralizacja i strącanie
Hydro-metalurgia (zrzucanie ścieków)	Zn, Cd	System uszczelniony	Sedymentacja. Jeśli istnieje potrzeba – strącanie
System ograniczania emisji zanieczyszczeń (zrzucanie ścieków)	Mokre płuczki wieżowe. Mokre odpylacze elektrostatyczne i płuczki wieżowe dla instalacji kwasów	Jeśli możliwe, ponowne wykorzystanie strumieni kwasów słabych	Sedymentacja. Jeśli istnieje potrzeba – strącanie
Woda powierzchniowa	Wszystkie	Dobre składowanie surowców oraz zapobieganie emisjom niezorganizowanym	Sedymentacja. Jeśli istnieje potrzeba – wytrącanie. Filtracja

Przegląd najlepszych dostępnych technik BAT dla strumieni ścieków

Usuwanie metali w systemach oczyszczania ścieku można maksymalizować poprzez zastosowanie sedymentacji i w niektórych przypadkach filtracji. Odczynnikami używanymi do wytrącania może

być wodorotlenek, siarczek lub też oba, w zależności od mieszaniny występujących metali. W wielu przypadkach praktycznym rozwiązaniem jest ponowne użycie oczyszczonej wody.

	Główne składniki [mg/l]					
	Cu	**Pb**	**As**	**Ni**	**Cd**	**Zn**
Woda technologiczna	<0,1	<0,05	<0,01	<0,1	<0,05	<0,15
Uwaga: Odpowiadające wartości emisji zanieczyszczeń odprowadzanych do wody oparte są na kwalifikowanej próbce losowej lub 24-godzinnej próbce złożonej Zakres, w jakim ściek poddawany jest oczyszczaniu zależy od źródła oraz zawartych w nim metali						

Przykład poziomu emisji zanieczyszczeń do wody odpowiadający zastosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Pozostałości technologiczne

Pozostałości technologiczne wytwarzane są na różnych etapach procesu technologicznego i w dużym stopniu zależą od składników surowców. Rudy i koncentraty zawierają pewną ilość metali innych niż pierwotny metal docelowy. Procesy technologiczne są zaprojektowane tak, aby uzyskać pierwotny metal docelowy i odzyskać inne wartościowe metale.

Te wartościowe metale odkładają się w pozostałościach z procesów technologicznych, które z kolei tworzą surowiec dla procesów odzysku innych metali. Poniższa tabela zawiera przegląd niektórych pozostałości procesu technologicznego oraz dostępne opcje ich zagospodarowania.

Źródło pozostałości	**Metale występujące w źródle**	**Pozostałość**	**Opcje dotyczące sposobów zagospodarowania pozostałości**
Transport i przeładunek surowców, itd.	Wszystkie metale	Pył, zmiotki	Materiał wsadowy dla głównego etapu procesu technologicznego.
Piec do wytapiania	Wszystkie metale	Żużel	Po obróbce żużla jako materiał budowlany. Przemysł materiałów ściernych. Niektóre rodzaje żużla mogą zostać wykorzystane jako materiał ogniotrwały, np. żużel z produkcji chromu metalicznego.
	Żelazostopy	Żużel bogaty	Surowiec do innych procesów produkcji żelazostopów.
Piece przetwórcze	Cu	Żużel	Zawracanie odpadów do pieców do wytapiania
Piece do rafinacji	Cu	Żużel	Zawracanie odpadów do pieców do wytapiania
	Pb	Szumowiny	Odzysk innych wartościowych metali
	Metale szlachetne (PM)	Szumowiny i żużel	Wewnętrzny obieg odpadów
Obróbka żużla	Cu i Ni	Żużel oczyszczony	Materiał budowlany. Produkowany kamień
Piec do topienia	Wszystkie metale	Szumowiny Żużel i żużel solny	Zawracanie do procesu technologicznego po oczyszczeniu. Odzysk metali, soli i innych materiałów
Rafinacja	Cu	Upust	Odzysk Ni.

elektrolityczna		elektrolitu Pozostałości anodowe Szlam anodowy	Zawracanie do konwertora Odzysk metali szlachetnych
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Zn, Ni, Co, metale szlachetne	Wypracowany elektrolit	Ponowne wykorzystanie w procesie ługowania
Elektroliza soli stopionych	Al.	Wypracowana wykładzina kotła Kąpiel nadmiarowa Ogarki anodowe	Substancja do nawęglania lub usunięcie Sprzedaż jako elektrolitu Odzysk
	Na i Li	Materiał ogniwowy	Złom żelazny po oczyszczeniu
Destylacja	Hg	Pozostałości (Hollines)	Ponowne wykorzystanie jako materiał wsadowy w procesie technologicznym
	Zn, Cd	Pozostałości	Zawracanie do procesu
Ługowanie	Zn	Pozostałości żelazianowe	Bezpieczne usuwanie, ponowne wykorzystanie roztworu
	Cu	Pozostałości	Bezpieczne usuwanie
	Ni/Co	Pozostałości Cu/Fe	Odzysk, usuwanie
Instalacja kwasu siarkowego		Katalizator	Regeneracja
		Szlamy kwaśne	Bezpieczne usuwanie
		Kwas słaby	Ługowanie, usuwanie
Wykładziny pieca	Wszystkie metale	Materiał ogniotrwały	Zastosowanie jako środek żużlotwórczy, usuwanie
Mielenie, rozdrabnianie	Węgiel	Węgiel i pyły grafitowe	Zastosowanie jako surowca w innych procesach
Wytrawianie	Cu, Ti	Wypracowany kwas	Odzysk
Suche systemy ograniczania zanieczyszczeń	Większość – z zastosowaniem filtrów tkaninowych lub odpylaczy elektrostatycznych	Pył pofiltracyjny	Zawracanie do procesu technologicznego Odzysk innych metali
Mokre systemy ograniczania zanieczyszczeń	Większość – z zastosowaniem płuczek wieżowych lub mokrych odpylaczy elektrostatycznych	Szlam filtrowy	Zawracanie do procesu lub odzysk innych metali (np. Hg); Usuwanie
Szlam z oczyszczania ścieków	Większość	Szlamy wodorotlenkowe lub siarczkowe	Bezpieczne usuwanie, ponowne wykorzystanie Ponowne wykorzystanie
Trawienie	Tlenek glinowy	Czerwony muł	Bezpieczne usuwanie, ponowne

			wykorzystanie roztworu

Przegląd pozostałości oraz dostępnych opcji ich zagospodarowania

Pył pofiltracyjny może zostać poddany utylizacji w tym samym zakładzie lub też zostać spożytkowany do odzysku innych metali w innych urządzeniach obróbki metali nieżelaznych przez stronę trzecią. Może też być użyty w innych zastosowaniach.

Pozostałości i żużle można poddać obróbce w celu odzysku cennych metali. Pozostałości poodzyskowe mogą być wykorzystywane na przykład jako materiał budowlany. Niektóre składniki można przetworzyć na produkty nadające się do sprzedaży.

Pozostałości pochodzące z oczyszczania wody mogą zawierać cenne metale. W niektórych przypadkach takie pozostałości mogą być zawracane do procesu.

Organy ustawodawcze i wykonawcze powinny zapewnić, że odzysk z pozostałości prowadzony przez strony trzecie przeprowadzany jest zgodnie z wysokim standardami ochrony środowiska i że odzysk taki nie pociąga za sobą negatywnych skutków oddziaływania na środowisko.

Związki toksyczne

Określona toksyczność niektórych związków, jakie mogą się uwalniać (ich wpływ lub skutki środowiskowe), różni się w zależności od grupy metali. Niektóre metale tworzą związki toksyczne, które mogą być emitowane podczas procesów technologicznych i dlatego ich ilość musi być redukowana.

Odzysk energii

Odzysk energii można stosować w większości przypadków zarówno przed, jak i po wdrożeniu działań mających na celu ograniczenie zanieczyszczeń. Ważne są jednak okoliczności lokalne – na przykład brak zbytu dla odzyskanej energii. Poniższe punkty przedstawiają wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT dla odzysku energii:

- Produkcja pary i elektryczności z ciepła powstałego w kotłach odzysknicowych;
- Wykorzystywanie ciepła reakcji do wytapiania lub prażenia koncentratów lub do topienia złomu metali w konwertorze;
- Wykorzystywanie gorących gazów technologicznych do suszenia materiałów wsadowych;
- Wstępne ogrzewanie ładunku pieca z wykorzystaniem energii cieplnej gazów piecowych lub gazów gorących z innego źródła;
- Wykorzystywanie palników rekuperacyjnych lub stosowanie wstępnego podgrzewania powietrza spalania;
- Stosowanie gazu opałowego zawierającego wytwarzany gaz CO;
- Ogrzewanie roztworów (cieczy) ługujących za pomocą gorących gazów technologicznych lub gorących roztworów;
- Wykorzystywanie zawartości plastyku w niektórych surowcach jako paliwa, pod warunkiem, że plastyk dobrej jakości nie może być odzyskiwany i że nie występuje emisja lotnych związków organicznych ani dioksyn;
- Tam, gdzie jest to praktycznie wykonalne, stosowanie materiałów ogniotrwałych o małej masie;

6. Poziom zgodności i zalecenia dotyczące dalszych działań

Niniejszy dokument spotkał się z dużym poparciem ze strony Technicznej Grupy Roboczej oraz uczestników 7 posiedzenia Forum Wymiany Informacji. Uwagi krytyczne odnosiły się głównie do luk w danych oraz aspektów związanych z prezentacją (wnioski o włączenie do Streszczenia głównych punktów poziomów emisji zanieczyszczeń oraz zużycia energii odpowiadających BAT dla większej ilości substancji).

Zaleca się, aby niniejszy dokument został poddany przeglądowi za cztery lata. Obszarami, w których należy poczynić dodatkowe wysiłki w celu ustanowienia solidnych podstaw przekazywania informacji są, przede wszystkim, emisje niezorganizowane oraz dane dotyczące emisji jednostkowych i zużycia, pozostałości technologiczne, ścieki oraz aspekty dotyczące małych i średnich przedsiębiorstw. Rozdział 13 zawiera dalsze zalecania.

Weryfikacji dokonali:

Andrzej Płonka

Zbigniew Przebindowski

Huta Metali Nieżelaznych Szopienice

WSTĘP

1. Status niniejszego dokumentu

O ile nie zaznaczono inaczej, termin „dyrektywa” oznacza w niniejszym dokumencie dyrektywę Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC). Niniejszy dokument stanowi część z serii prezentującej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi UE i poszczególnymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik (BAT - ang. *Best Available Techniques*), wspólnego monitoringu i ich rozwoju. Został on opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z postanowieniami art. 16 ust. 2 dyrektywy i dlatego, zgodnie z załącznikiem IV do dyrektywy, musi być brany pod uwagę przy określaniu „najlepszych dostępnych technik”.

2. Istotne zobowiązania prawne wynikające z dyrektywy IPPC oraz definicja najlepszych dostępnych technik BAT

Aby ułatwić czytelnikowi zrozumienie kontekstu prawnego, w jakim usytuowany jest niniejszy dokument, we wstępie tym przedstawiono niektóre najważniejsze postanowienia dyrektywy IPPC, w tym definicję terminu „najlepsze dostępne techniki”. Prezentacja ta jest z konieczności niepełna i ma wyłącznie charakter informacyjny. Nie posiada ona mocy prawnej i w żaden sposób nie zmienia oryginalnych postanowień dyrektywy ani na nie ma wpływu.

Celem niniejszej dyrektywy jest osiągnięcie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń powstających w wyniku działań wymienionych w załączniku I, prowadzącego do wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Podstawa prawna dyrektywy związana jest z ochroną środowiska naturalnego. Jej realizacja powinna przebiegać również w oparciu o inne cele Wspólnoty takie, jak na przykład konkurencyjność przemysłu wspólnotowego, przyczyniając się przez to do zrównoważonego rozwoju.

Uściślając, dyrektywa ta przewiduje stworzenie systemu pozwoleń dla pewnych kategorii instalacji przemysłowych i wymaga zarówno od ich użytkowników, jak i od tworzących przepisy przyjęcia zintegrowanego, całościowego podejścia do potencjału danej instalacji w zakresie zanieczyszczeń i zużycia surowców. Ogólnym celem takiego podejścia musi być poprawa zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, która zapewni wysoki poziom ochrony środowiska jako całości. Kluczowe znaczenie dla tego podejścia ma ogólna zasada przedstawiona w art. 3, zgodnie z którą użytkownicy powinni podjąć wszystkie właściwe działania zapobiegające zanieczyszczeniom, w szczególności poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik umożliwiających im osiąganie lepszych wyników w zakresie ochrony środowiska.

Określenie „najlepsze dostępne techniki” zostało zdefiniowane w art. 2 ust. 11 dyrektywy jako „najbardziej skuteczne i zaawansowane stadium w rozwoju działań i metod eksploatacji, wskazujące na praktyczną przydatność poszczególnych technik do zapewnienia podstawy dla określenia granicznych wielkości emisyjnych służących zapobieganiu, a gdy nie jest to możliwe, ogólnie ograniczaniu emisji i wpływu na środowisko jako całość”. W art. 2 ust. 11 definicja ta zostaje dodatkowo wyjaśniona w następujący sposób:

„techniki” obejmują zarówno stosowaną technologię, jak i sposób zaprojektowania, budowy, utrzymania, eksploatacji i wycofania z użycia danej instalacji;

„dostępne” techniki są to te techniki, które zostały rozwinięte w skali umożliwiającej ich wdrożenie w danych sektorach przemysłowych na warunkach opłacalnych z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia, przy uwzględnieniu kosztów i korzyści, niezależnie od tego, czy techniki te są

stosowane lub produkowane w danym Państwie Członkowskim, o ile są one w rozsądnym zakresie dostępne dla użytkownika;

„najlepsze" oznacza najskuteczniejsze w osiąganiu ogólnie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Ponadto, załącznik IV dyrektywy zawiera wykaz „okoliczności, które należy uwzględnić generalnie, lub w poszczególnych przypadkach, przy określaniu najlepszych dostępnych technik, biorąc pod uwagę prawdopodobne koszty i korzyści związane z zastosowaniem danego środka oraz zasady ostrożności i zapobiegania". Okoliczności te obejmują informacje publikowane przez Komisję zgodnie z art. 16 ust. 2.

Właściwe organy odpowiedzialne za wydawanie pozwoleń przy określaniu warunków pozwolenia muszą brać pod uwagę ogólne zasady podane w art. 3. Warunki te muszą obejmować graniczne wielkości emisyjne, które tam, gdzie stosowne zostaną uzupełnione lub zastąpione przez równoważne parametry lub środki techniczne. Zgodnie z art. 9 ust. 4 dyrektywy te graniczne wielkości emisyjne, równoważne parametry i środki techniczne muszą – bez uszczerbku dla standardów jakości środowiska – opierać się na najlepszych dostępnych technikach, bez zalecania stosowania jakiejkolwiek techniki lub konkretnej technologii, lecz przy uwzględnieniu właściwości technicznych danej instalacji, jej lokalizacji geograficznej oraz lokalnych warunków środowiska. W każdych okolicznościach warunki pozwolenia muszą obejmować postanowienia dotyczące minimalizacji emisji zanieczyszczeń o dalekim zasięgu oraz zanieczyszczeń transgranicznych i muszą gwarantować wysoki poziom ochrony środowiska jako całości.

Zgodnie z art. 11 dyrektywy, Państwa Członkowskie mają obowiązek zapewnić, by właściwe organy zapoznawały się z rozwojem najlepszych dostępnych technik lub były o nim informowane.

3. Cele niniejszego dokumentu

Art. 16 ust. 2 dyrektywy zobowiązuje Komisję do organizowania „wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi oraz zainteresowanymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik, związanego z nimi monitorowania oraz ich rozwoju" oraz do publikowania wyników takiej wymiany informacji.

Cele tej wymiany informacji przedstawiono w wyszczególnieniu nr 25 do dyrektywy, w którym stwierdzono, że „opracowanie i wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik na szczeblu wspólnotowym pomoże w niwelowaniu nierównowagi technologicznej w obrębie Wspólnoty, przyczyni się do upowszechniania na całym świecie granicznych wielkości emisyjnych i technik stosowanych we Wspólnocie oraz pomoże Państwom Członkowskim w skutecznej realizacji niniejszej dyrektywy."

Aby pomóc w wykonywaniu zadań przewidzianych w art. 16 ust. 2 Komisja (Dyrekcja generalna ds. środowiska) utworzyła forum wymiany informacji (IEF), w obrębie którego utworzono szereg Technicznych Grup Roboczych. Zarówno w IEF, jak i w Technicznych Grupach Roboczych uczestniczą przedstawiciele Państw Członkowskich i przedstawiciele przemysłu, zgodnie z wymaganiami art. 16 ust. 2.

Celem tej serii dokumentów jest wierne przedstawienie wymiany informacji, która odbyła się zgodnie z wymogami art. 16 ust. 2 oraz dostarczenie organom udzielającym pozwoleń informacji, które zostaną uwzględnione przy określaniu warunków pozwoleń. Dostarczając odpowiednich informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny spełniać rolę wartościowych narzędzi wpływających na wyniki w zakresie ochrony środowiska.

4. Źródła informacji

Niniejszy dokument stanowi zestawienie informacji zaczerpniętych z wielu źródeł, w tym w szczególności wiadomości opracowanych przez grupy utworzone w celu wspierania Komisji w jej pracach, poddane weryfikacji przez służby Komisji. Wyrażamy wdzięczność za wkład wniesiony przez wszystkie strony.

5. Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument?

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie mają być wykorzystywane jako materiał źródłowy przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT w poszczególnych przypadkach. Podczas określania BAT i ustalania warunków pozwoleń opartych na BAT należy zawsze brać pod uwagę ogólny cel, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

W dalszej części wstępu opisano różne rodzaje informacji przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszego dokumentu.

W rozdziale 1 przedstawiono ogólne informacje na temat danego sektora przemysłu. W rozdziale 2 przedstawiono informacje na temat powszechnie stosowanych procesów przemysłowych, metod ograniczania zanieczyszczeń oraz ogólnych technik stosowanych w danym sektorze. Rozdziały od 3 do 12 przedstawiają stosowane procesy, bieżące poziomy emisji i zużycia, techniki, jakie należy wziąć pod uwagę podczas określania BAT, techniki uważane za BAT oraz nowo powstające techniki dla grup metali omówionych w tych rozdziałach.

W każdym z rozdziałów od 3 do 12 przedstawiono informacje na temat grupy metali opisywanej w danym rozdziale w następującym układzie:

Część 1 opisuje stosowane procesy i techniki wykorzystywane dla konkretnej grupy metali.

Część 2 przedstawia dane i informacje dotyczące aktualnych poziomów emisji i zużycia odpowiadające sytuacji w istniejących instalacjach w momencie pisania tego materiału.

Część 3 opisuje bardziej szczegółowo techniki redukcji emisji i inne techniki, które uważa się za najważniejsze przy określaniu BAT oraz opartych na BAT warunków pozwoleń. Informacje te obejmują poziomy zużycia i emisji uważane za osiągalne przy zastosowaniu danej techniki, szacunkowe koszty i kwestie oddziaływania na środowisko związane z daną techniką oraz zakres, w jakim możliwe jest zastosowanie danej techniki w różnych instalacjach wymagających pozwoleń IPPC, na przykład w instalacjach nowych, istniejących, dużych lub małych. Techniki, które powszechnie uważa się za przestarzałe, nie zostały uwzględnione.

W części 4 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które generalnie uważa się za zgodne z BAT. Celem tej części jest podanie ogólnych wskazówek dotyczących poziomów zużycia i emisji, które można traktować jako punkt odniesienia przy określaniu warunków pozwoleń opartych na BAT lub przy ustalaniu ogólnych zasad wiążących na mocy art. 9 ust. 8. Należy jednak podkreślić, że w niniejszym dokumencie nie proponuje się granicznych wielkości emisyjnych. Przy określaniu odpowiednich warunków pozwoleń trzeba będzie wziąć pod uwagę czynniki lokalne, specyficzne dla danego miejsca, takie jak charakterystyka techniczna danej instalacji, jej lokalizacja geograficzna oraz lokalne warunki środowiska. W przypadku instalacji istniejących należy również rozważyć sensowność ich ulepszania z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia. Nawet tak oczywisty cel, jakim jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości, będzie często wymagał wyważenia ocen różnych oddziaływań na środowisko, zaś na ostateczną ocenę często będzie miała wpływ sytuacja lokalna.

Chociaż podjęto próbę omówienia niektórych z tych kwestii, nie jest możliwe ich pełne rozważenie w niniejszym dokumencie. Z tego względu techniki i poziomy przedstawiane w częściach dotyczących BAT nie muszą być odpowiednie dla wszystkich instalacji. Z kolei obowiązek zagwarantowania wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacji emisji zanieczyszczeń na dużą odległość i zanieczyszczeń transgranicznych, powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalane wyłącznie na podstawie okoliczności lokalnych. Tak więc kwestią najwyższej wagi jest to, aby organy wydające pozwolenia w pełni uwzględniły informacje zawarte w niniejszym dokumencie.

Ponieważ najlepsze dostępne techniki BAT zmieniają się z biegiem czasu, niniejszy dokument w razie potrzeby podlegać będzie rewizji i aktualizacji. Wszystkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC w Instytucie Przyszłościowych Badań Technologicznych (Institute for Prospective Technological Studies) pod następujący adres:

Edificio Expo-WTC, C/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Seville - Spain
Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
e-mail: eippcb@jrc.es
Internet: http://eippcb.jrc.es

Spis treści

STRESZCZENIE ... 2
WSTĘP ... 27
1 Podstawowe informacje ... 59
1.1 Procesy objęte zakresem niniejszego opracowania ... 59
1.2 Krótka charakterystyka poszczególnych przemysłów ... 60
1.2.1 Metale nieżelazne i ich stopy ... 60
1.2.2 Zakres przemysłu ... 60
1.2.3 Struktura przemysłu ... 61
1.2.4 Aspekty ekonomiczne przemysłu ... 61
1.2.5 Skutki dla środowiska ... 62
1.3 Miedź i jej stopy ... 62
1.3.1 Uwagi ogólne ... 62
1.3.2 Źródła materiałów ... 63
1.3.3 Produkcja i zużycie ... 63
1.3.4 Miejsca produkcji ... 65
1.3.5 Skutki dla środowiska ... 67
1.4 Aluminium ... 68
1.4.1 Uwagi podstawowe ... 68
1.4.2 Źródła materiałów ... 68
1.4.3 Produkcja i zużycie ... 69
1.4.4 Miejsca produkcji ... 70
1.4.5 Skutki dla środowiska ... 70
1.5 Cynk, ołów i kadm ... 71
1.5.1 Cynk ... 71
1.5.1.1 Uwagi ogólne ... 71
1.5.1.2 Źródła materiałów ... 72
1.5.1.3 Produkcja i zużycie ... 73
1.5.1.4 Miejsca produkcji ... 74
1.5.1.5 Skutki dla środowiska ... 75
1.5.2 Ołów ... 75
1.5.2.1 Uwagi ogólne ... 75
1.5.2.2 Źródła materiałów ... 76
1.5.2.3 Produkcja i zużycie ... 77
1.5.2.4 Miejsca produkcji ... 77
1.5.2.5 Skutki dla środowiska ... 78
1.5.3 Kadm ... 79
1.5.3.1 Uwagi ogólne ... 79
1.5.3.2 Źródła materiałów ... 80
1.5.3.3 Produkcja i zużycie ... 80
1.5.3.4 Skutki dla środowiska ... 81
1.6 Metale szlachetne ... 82
1.6.1 Uwagi ogólne ... 82
1.6.2 Źródła materiałów ... 82
1.6.3 Produkcja i zużycie ... 83
1.6.4 Miejsca produkcji ... 85
1.6.5 Skutki dla środowiska ... 85
1.7 Rtęć ... 85
1.7.1 Uwagi podstawowe ... 85
1.7.2 Źródła materiałów ... 86
1.7.3 Produkcja i zużycie ... 86
1.7.4 Skutki dla środowiska ... 87
1.8 Materiały wysokotopliwe ... 87
1.8.1 Uwagi podstawowe ... 87
1.8.2 Źródła materiałów ... 88
1.8.3 Produkcja i zużycie ... 90
1.8.4 Miejsca produkcji ... 91
1.8.5 Skutki dla środowiska ... 92
1.9 Żelazostopy ... 93
1.9.1 Uwagi podstawowe ... 93

1.9.2 Źródła materiałów ... 95
1.9.3 Produkcja i zużycie ... 96
1.9.4 Miejsca produkcji ... 99
1.9.5 Skutki dla środowiska ... 99
1.10 Alkalia i metale ziem alkalicznych ... 100
1.10.1 Uwagi podstawowe ... 100
1.10.2 Źródła materiałów ... 100
1.10.3 Produkcja i zużycie ... 101
1.10.4 Miejsca produkcji ... 103
1.10.5 Skutki dla środowiska ... 103
1.11 Nikiel i kobalt ... 103
1.11.1 Nikiel ... 103
1.11.1.1 Uwagi ogólne ... 103
1.11.1.2 Źródła materiałów ... 104
1.11.1.3 Produkcja i zużycie ... 104
1.11.1.4 Miejsca produkcji ... 105
1.11.1.5 Skutki dla środowiska ... 106
1.11.2 Kobalt ... 107
1.11.2.1 Uwagi podstawowe ... 107
1.11.2.2 Źródła materiałów ... 108
1.11.2.3 Produkcja i zużycie ... 108
1.11.2.4 Miejsca produkcji ... 109
1.11.2.5 Skutki dla środowiska ... 110
1.12 Węgiel i grafit ... 110
1.12.1 Uwagi podstawowe ... 110
1.12.2 Źródła materiałów ... 111
1.12.3 Produkcja i zużycie ... 112
1.12.4 Miejsca produkcji ... 112
1.12.5 Skutki dla środowiska ... 114
2 Powszechnie stosowane procesy i urządzenia ... 116
2.1 Układ niniejszego rozdziału ... 116
2.1.1 Instalacje służące do produkcji wielu metali lub wyposażone w odpowiednie technologie na miejscu ... 117
2.2 Pomiary emisji i wykorzystanie danych dotyczących emisji ... 118
2.2.1 Pomiar emisji ... 118
2.2.1.1 Miejsca pobierania próbek ... 119
2.2.1.2 Składniki i parametry ... 119
2.2.1.3 Warunki odniesienia ... 120
2.2.1.4 Pomiar ciągły ... 120
2.2.2 Przedstawianie danych dotyczących emisji ... 121
2.2.2.1 Wzajemna zależność między stężeniami i emisjami charakterystycznymi (jednostkowymi) ... 121
2.2.2.2 Wykorzystanie danych dotyczących emisji ... 123
2.3 Systemy zarządzania ... 124
2.3.1 Polityka zarządzania i zaangażowanie ... 124
2.3.2 Projekt i konserwacja ... 125
2.3.3 Szkolenie ... 125
2.4 Odbiór, składowanie i transport surowców i pozostałości ... 126
2.4.1 Stosowane technologie i techniki ... 126
2.4.1.1 Rudy i koncentraty ... 126
2.4.1.2 Surowce wtórne ... 127
2.4.1.3 Paliwa ... 128
2.4.1.4 Produkty chemiczne i gazy technologiczne ... 130
2.4.1.5 Pozostałości ... 131
2.4.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 131
2.4.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 132
2.5 Wstępne przetwarzanie i transport surowców ... 134
2.5.1 Stosowane technologie i techniki ... 134
2.5.1.1 Rozmrażanie ... 134
2.5.1.2 Suszenie ... 134
2.5.1.3 Kruszenie i zmniejszanie wielkości ... 135
2.5.1.4 Rozbijanie akumulatorów ... 135
2.5.1.5 Mieszanie ... 135
2.5.1.6 Brykietowanie, grudkowanie i inne metody aglomeracji ... 136
2.5.1.7 Spiekanie i kalcynacja ... 136

2.5.1.8 Procesy przewałowe ... 137
2.5.1.9 Usuwanie powłok i odolejanie ... 137
2.5.1.10 Spopielanie i piroliza ... 138
2.5.1.11 Procesy ługowania ... 138
2.5.1.12 Techniki oddzielania ... 139
2.5.1.13 Systemy transportu i ładowania ... 139
2.5.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 140
2.5.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 140
2.6 Produkcja metali i techniki sterowania procesem ... 142
2.6.1 Piece do prażenia, kalcynacji, itp. ... 144
2.6.1.1 Piece obrotowe ... 144
2.6.1.2 Piec prażalniczy ze złożem fluidalnym ... 145
2.6.1.3 Piec Herreshoffa ... 145
2.6.1.4 Piece do spiekania ... 146
2.6.2 Piece do wytapiania ... 147
2.6.2.1 Piece płomienne ... 147
2.6.2.2 Piec szybowy (oraz angielski piec do wytapiania) ... 148
2.6.2.3 Elektryczne piece łukowe ... 149
2.6.2.4 Piece elektryczne (oporowe) ... 152
2.6.2.5 Tygle i szyby z wykładziną ognioodporną ... 153
2.6.2.6 Piec ISA Smelt/Ausmelt ... 153
2.6.2.7 Piec obrotowy z górnym dmuchem ... 154
2.6.2.8 Procesy Noranda, El Teniente, Baiyn i Vanyucov ... 155
2.6.2.9 Proces Mitsubishi ... 156
2.6.2.10 Piec QSL ... 157
2.6.2.11 Cyklonowe piece do wytapiania ... 157
2.6.2.12 Piec zawiesinowy Outokumpu ... 158
2.6.2.13 Piec INCO ... 159
2.6.2.14 Piec Kivcet (KSS) ... 160
2.6.3 Konwertory ... 161
2.6.3.1 Konwertor Peirce-Smitha ... 161
2.6.3.2 Konwertor Hobokena ... 163
2.6.3.3 Inne konwertory ... 163
2.6.4 Piece do wytapiania i rafinacji ... 163
2.6.4.1 Piece indukcyjne ... 163
2.6.4.2 Kotły ogrzewane pośrednio ... 164
2.6.4.3 Piec szybowy do wytapiania metalu ... 165
2.6.4.4 Proces Contimelt ... 165
2.6.4.5 Piece elektronowe ... 166
2.6.4.6 Piec obrotowy ... 166
2.6.4.7 Piec płomienny ... 167
2.6.5 Podsumowanie pieców ... 167
2.6.6 Procesy elektrochemiczne ... 170
2.6.6.1 Elektrolityczne otrzymywanie metali ... 170
2.6.6.2 Rafinacja elektrolityczna ... 170
2.6.6.3 Elektroliza stopionej soli ... 171
2.6.7 Procesy hydrometalurgiczne ... 171
2.6.7.1 Ługowanie zwałowe ... 171
2.6.7.2 Ługowanie atmosferyczne (otwarty zbiornik) ... 172
2.6.7.3 Ługowanie pod ciśnieniem (autoklaw) ... 172
2.6.7.4 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa ... 172
2.6.8 Techniki sterowania procesem ... 172
2.7 Techniki zbierania gazów odlotowych ... 174
2.7.1 Stosowane techniki ... 175
2.7.1.1 Zużycie energii ... 175
2.7.1.2 Kryteria projektowania ... 176
2.7.2 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 176
2.7.2.1 Przykłady technik, które należy wziąć pod uwagę ... 176
2.7.2.2 Emisje niezorganizowane ... 179
2.8 Techniki ograniczania emisji i odzyskiwania ... 181
2.8.1 Stosowane procesy i techniki ... 181
2.8.1.1 Usuwanie pyłów i cząstek ... 182
2.8.1.1.1 Filtry elektrostatyczne (elektrofiltry) ... 182

2.8.1.1.2 Elektrofiltr mokry ... 183
2.8.1.1.3 Cyklony ... 184
2.8.1.1.4 Filtry tkaninowe lub workowe ... 185
2.8.1.1.5 Filtry ceramiczne i filtry z siatką metalową ... 189
2.8.1.1.6 Płuczki mokre ... 190
2.8.1.1.7 Dopalacze i pochodnie ... 192
2.8.1.2 Systemy płukania gazów ... 192
2.8.1.2.1 Płukanie mokre ... 192
2.8.1.2.2 Suche i półsuche płuczki wieżowe ... 193
2.8.1.3 Systemy odzyskiwania gazów ... 193
2.8.1.4 Wychwyt siarki ... 194
2.8.1.5 Węgiel całkowity i lotne związki organiczne (VOC) ... 197
2.8.1.6 Dioksyny ... 198
2.8.1.7 Usuwanie innych zanieczyszczeń ... 199
2.8.1.7.1 Metale nieżelazne ... 199
2.8.1.7.2 Rtęć ... 199
2.8.1.8 Zastosowanie wzbogacania tlenem w systemach spalania ... 200
2.8.1.9 Techniki sterowania procesem dla urządzeń wychwytu i ograniczania emisji ... 201
2.8.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 202
2.8.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 204
2.8.3.1 Podstawowe zasady ... 204
2.8.3.2 Usuwanie pyłów ... 204
2.8.3.2.1 Filtry elektrostatyczne ... 204
2.8.3.2.2 Filtry tkaninowe lub workowe ... 205
2.8.3.2.3 Filtry ceramiczne ... 206
2.8.3.2.4 Płuczki mokre ... 206
2.8.3.2.5 Dopalacze i pochodnie ... 206
2.8.3.3 Systemy płukania gazów ... 209
2.8.3.3.1 Płuczki mokre ... 209
2.8.3.3.2 Płuczki suche oraz półsuche ... 209
2.8.3.4 Systemy odzyskiwania gazów ... 210
2.8.3.5 Wychwyt siarki ... 210
2.8.3.6 Dioksyny ... 213
2.8.3.7 Usuwanie innych zanieczyszczeń ... 213
2.8.3.8 Zastosowanie tlenu w systemach spalania ... 213
2.8.3.9 Techniki sterowania procesami dla instalacji wychwytu i ograniczania emisji ... 214
2.9 Oczyszczanie ścieków i ponowne użycie wody ... 214
2.9.1 Główne źródła powstawania ścieków ... 214
2.9.1.1 Ścieki pochodzące z oczyszczania gazów odlotowych ... 215
2.9.1.2 Ścieki pochodzące z granulacji żużla i wytwarzania śrutu metalowego i oddzielania grawitacyjnego ... 216
2.9.1.3 Woda chłodząca ... 217
2.9.1.4 Powierzchniowe wody odpływowe ... 217
2.9.1.5 Ścieki pochodzące z procesów hydrometalurgicznych ... 218
2.9.1.6 Inne ścieki technologiczne ... 219
2.9.1.7 Różne źródła ... 220
2.9.2 Stosowane techniki oczyszczania ... 220
2.9.2.1 Środki związane z technologią ... 220
2.9.2.2 Techniki oczyszczania na wyjściu ... 222
2.9.2.2.1 Wytrącanie chemiczne ... 222
2.9.2.2.2 Sedymentacja ... 224
2.9.2.2.3 Filtrowanie ... 224
2.9.2.2.4 Elektroliza ... 225
2.9.2.2.5 Osmoza odwrócona ... 226
2.9.2.2.6 Wymiana jonowa ... 226
2.9.2.2.7 Węgiel aktywny ... 227
2.9.2.3 Techniki sterowania procesami oczyszczania ścieków ... 227
2.9.3 Aktualne poziomy zużycia i emisji ... 227
2.9.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 231
2.10 Transport i minimalizacja odpadów ... 236
2.10.1 Pozostałości i odpady z produkcji metali nieżelaznych ... 236
2.10.2 Stosowane procesy i techniki ... 241
2.10.2.1 Pozostałości z procesów wytapiania ... 241
2.10.2.2 Pozostałości z systemu ograniczania emisji ... 243

2.10.2.3 Pozostałości pochodzące z oczyszczania ścieków ... 244
2.10.2.4 Pozostałości pochodzące z procesów hydrometalurgicznych metali nieżelaznych ... 244
2.10.2.5 Inne pozostałości z produkcji metali nieżelaznych ... 244
2.10.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 245
2.10.3.1 Minimalizacja pozostałości pochodzących z procesów metalurgicznych ... 245
2.10.3.2 Minimalizacja pozostałości pochodzących z systemu ograniczania emisji ... 246
2.10.3.3 Zmniejszenie pozostałości wytwarzanych przez oczyszczanie ścieków ... 246
2.10.3.4 Zmniejszenie innych pozostałości powstających przy produkcji metali nieżelaznych ... 247
2.10.3.5 Zawracanie i ponowne użycie pozostałości z procesów wytapiania metali nieżelaznych ... 247
2.11 Odzysk energii ... 250
2.11.1 Stosowane techniki ... 250
2.12 Skutki oddziaływania na środowisko ... 253
2.13 Hałas i drgania ... 254
2.14 Zapach ... 254
2.15 Aspekty bezpieczeństwa ... 255
2.15.1 Zasada zapobiegania ... 255
2.15.2 Wzięcie pod uwagę złożonych systemów w przemysłach przetwórczych ... 255
2.15.3 Odpowiednie środki ... 255
2.16 Eksploatacja i wycofanie instalacji z eksploatacji ... 256
2.17 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 256
2.17.1 Transport i składowanie materiałów ... 258
2.17.2 Sterowanie procesem ... 260
2.17.3 Wychwyt spalin i gazów ... 261
2.17.4 Usuwanie dwutlenku siarki ... 262
2.17.5 Zapobieganie powstawaniu dioksyn i ich niszczenie ... 263
2.17.6 Usuwanie rtęci ... 264
2.17.7 Oczyszczanie ścieków i ponowne wykorzystanie wody ... 264
2.17.8 Inne powszechnie stosowane procesy ... 265
2.18 Nowo powstające techniki ... 266
2.18.1 Usuwanie siarki ... 266
3 Technologie produkcji miedzi i jej stopów (włączając w to Sn i Be) z surowców pierwotnych i wtórnych ... 267
3.1 Stosowane technologie i techniki ... 267
3.1.1 Miedź pierwotna ... 267
3.1.1.1 Proces pirometalurgiczny ... 267
3.1.1.1.1 Wytapianie kamienia miedziowego z koncentratu ... 267
3.1.1.1.2 Proces konwertorowy ... 270
3.1.1.1.3 Rafinacja ogniowa ... 273
3.1.1.1.4 Rafinacja elektrolityczna ... 273
3.1.1.1.5 Przetwarzanie żużlu ... 275
3.1.1.2 Cykl hydrometalurgiczny ... 275
3.1.2 Produkcja wtórna ... 276
3.1.2.1 Etap wytapiania wtórnego ... 278
3.1.2.2 Proces konwertorowy, rafinacja ogniowa, przetwarzanie żużlu i rafinacja elektrolityczna, przetwarzanie złomu czystego stopu ... 278
3.1.3 Cyna ... 280
3.1.4 Produkcja walcówki ... 281
3.1.4.1 Proces Southwire ... 281
3.1.4.2 Proces Contirod ... 283
3.1.4.3 Procesy Properzi i Secor ... 283
3.1.4.4 Proces Upcast (pionowy) ... 284
3.1.4.5 Formowanie zanurzeniowe ... 284
3.1.5 Wytwarzanie półwyrobów z miedzi i ze stopów miedzi ... 284
3.1.5.1 Procesy wytapiania ... 285
3.1.5.2 Odlewanie ... 286
3.1.5.3 Wytwarzanie rur, kształtowników i walcówki ... 287
3.1.5.4 Wytwarzanie blach i taśm ... 287
3.1.6 Wlewki miedziowe i ze stopów miedzi ... 288
3.1.6.1 Stopy przejściowe ... 289
3.1.7 Operacje wytrawiania ... 290
3.1.7.1 Nie-kwasowe trawienie walcówki miedzi ... 290
3.1.7.2 Trawienie kwasem walcówki miedzi oraz półwyrobów z miedzi i stopów miedzi ... 290
3.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 291
3.2.1 Zużycie energii w produkcji miedzi ... 292

3.2.2 Dane dotyczące emisji i zużycia ... 292
3.2.2.1 Wejście i wyjście miedzi pierwotnej ... 292
3.2.2.2 Wejście i wyjście dla miedzi wtórnej ... 294
3.2.2.3 Emisje do atmosfery ... 297
3.2.2.3.1 Tlenek węgla ... 297
3.2.2.3.2 Pyły i związki metali ... 298
3.2.2.3.3 Organiczne związki węgla ... 299
3.2.2.3.4 Dioksyny ... 300
3.2.2.3.5 Dwutlenek siarki ... 300
3.2.2.3.6 Tlenki azotu ... 301
3.2.2.3.7 Podsumowanie emisji do atmosfery ... 302
3.2.2.4 Emisje do wody ... 303
3.2.2.4.1 Zawiesina stała i związki metali ... 303
3.2.2.4.2 Olej ... 305
3.2.2.5 Produkty uboczne, pozostałości technologiczne i odpady ... 305
3.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 308
3.3.1 Składowanie materiałów, transport i procesy wstępnego przetwarzania ... 310
3.3.1.1 Surowce pierwotne ... 310
3.3.1.2 Surowce wtórne ... 311
3.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego ... 313
3.3.3 Usuwanie dwutlenku siarki ... 315
3.3.4 Procesy wytapiania wtórnego ... 318
3.3.5 Proces konwertorowy ... 320
3.3.5.1 Konwertory miedzi pierwotnej ... 320
3.3.5.2 Konwertory miedzi wtórnej ... 322
3.3.6 Rafinacja ogniowa ... 323
3.3.7 Rafinacja elektrolityczna ... 323
3.3.8 Procesy przetwarzania żużlu ... 324
3.3.9 Procesy hydro-metalurgiczne ... 324
3.3.10 Cyna i inne metale ... 324
3.3.11 Walcówka miedzi ... 324
3.3.12 Wlewki, rury i półwyroby ... 325
3.3.13 Wychwyt (zbieranie) oparów/gazów i ograniczanie emisji ... 325
3.3.14 Zarządzanie i sterowanie procesem ... 330
3.3.15 Wody odpadowe (ścieki) ... 330
3.3.16 Pozostałości technologiczne ... 333
3.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 333
3.4.1 Transport i składowanie ... 336
3.4.2 Dobieranie technologii ... 339
3.4.2.1 Wytapianie miedzi pierwotnej ... 339
3.4.2.2 Wytapianie miedzi wtórnej ... 342
3.4.2.3 Pierwotny i wtórny proces konwertorowy ... 343
3.4.2.4 Inne technologie i stopnie technologii ... 344
3.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazów ... 345
3.4.3.1 Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT ... 347
3.4.4 Wody odpadowe (ścieki) ... 351
3.4.5 Pozostałości technologiczne ... 352
3.4.6 Koszty związane z technikami ... 353
3.5 Nowo powstające techniki ... 354
4 Technologie produkcji aluminium z surowców pierwotnych i wtórnych ... 355
4.1 Stosowane technologie i techniki ... 355
4.1.1 Aluminium pierwotne ... 355
4.1.1.1 Produkcja tlenku glinu ... 355
4.1.1.2 Produkcja aluminium w procesie elektrolizy ... 356
4.1.1.3 Rafinacja ... 359
4.1.1.4 Odlewanie ... 360
4.1.2 Aluminium wtórne ... 360
4.1.2.1 Procesy produkcji ... 360
4.1.2.2 Proces rafinacji i odlewania ... 362
4.1.2.3 Kożuchy i żużle ... 362
4.1.2.4 Odzyskiwanie żużlu solnego ... 363
4.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 363
4.2.1 Aluminium pierwotne ... 363

4.2.1.1 Energia i inne wejścia ... 364
4.2.1.2 Emisje do atmosfery ... 366
4.2.1.2.1 Wychwyt gazów ... 366
4.2.1.2.2 Fluorki ... 368
4.2.1.2.3 PFC (CF_4 i C_2F_6) ... 368
4.2.1.2.4 Smoły i WWA ... 369
4.2.1.2.5 Dwutlenek siarki i związki siarki ... 369
4.2.1.2.6 Pył ... 370
4.2.1.2.7 Metale ... 370
4.2.1.2.8 Tlenki azotu ... 370
4.2.1.2.9 Tlenek węgla ... 371
4.2.1.2.10 Dwutlenek węgla ... 371
4.2.1.2.11 Krótka charakterystyka podstawowych substancji zanieczyszczających atmosferę ... 371
4.2.1.2.12 Gazy klimatyczne ... 372
4.2.1.3 Emisje do wody ... 373
4.2.1.4 Pozostałości technologiczne i odpady ... 374
4.2.1.4.1 Masa Bayera ... 374
4.2.1.4.2 Zużyta wykładzina wanien ... 374
4.2.1.4.3 Inne materiały ... 375
4.2.2 Aluminium wtórne ... 376
4.2.2.1 Emisje do atmosfery ... 378
4.2.2.1.1 Wychwyt gazów ... 378
4.2.2.1.2 Pył i metale ... 379
4.2.2.1.3 Materiały organiczne (lotne związki organiczne, dioksyny) i CO ... 379
4.2.2.1.4 Dwutlenek siarki i tlenki azotu ... 380
4.2.2.1.5 HF, HCI i chlorki ... 380
4.2.2.1.6 Podsumowanie emisji do atmosfery ... 380
4.2.2.2 Emisje do wody ... 381
4.2.2.3 Pozostałości technologiczne i odpady ... 382
4.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT ... 383
4.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy wstępnego przygotowania ... 384
4.3.1.1 Surowce pierwotne ... 384
4.3.1.2 Surowce wtórne ... 385
4.3.2 Produkcja tlenku glinu z boksytów ... 387
4.3.3 Procesy wytwarzania aluminium pierwotnego ... 387
4.3.4 Piece do wytapiania wtórnego ... 392
4.3.5 Procesy rafinacji ... 398
4.3.6 Procesy odlewania ... 399
4.3.7 Kożuchy ... 399
4.3.8 Zintegrowana produkcja anod ... 399
4.3.9 Wychwyt oparów/gazów i ograniczanie emisji ... 399
4.3.9.1 Aluminium pierwotne ... 399
4.3.9.2 Aluminium wtórne ... 400
4.3.10 Sterowanie procesem ... 400
4.3.11 Woda odpadowa (ścieki) ... 400
4.3.12 Pozostałości technologiczne ... 400
4.3.12.1 Aluminium pierwotne ... 400
4.3.12.2 Aluminium wtórne ... 401
4.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 401
4.4.1 Transport i składowanie materiałów ... 404
4.4.2 Dobieranie technologii ... 406
4.4.2.1 Wytapianie aluminium pierwotnego ... 406
4.4.2.2 Wytapianie aluminium wtórnego ... 407
4.4.2.3 Inne etapy technologiczne ... 408
4.4.3 Wychwyt gazów i ograniczanie emisji ... 409
4.4.3.1 Emisje do atmosfery związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT ... 411
4.4.4 Wody odpadowe (ścieki) ... 413
4.4.5 Pozostałości technologiczne ... 414
4.4.6 Koszty dotyczące technik ... 416
4.5 Nowo powstające techniki ... 416
5 Procesy produkcji ołowiu, cynku i kadmu (+Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te) ... 418
5.1 Stosowane procesy i techniki ... 418
5.1.1 Ołów pierwotny ... 418

5.1.1.1 Spiekanie/wytapianie w piecu szybowym lub angielskim piecu do wytapiania (Imperial Smelting Furnance (ISF)) ... 418
5.1.1.2 Wytapianie bezpośrednie ... 420
5.1.2 Ołów wtórny ... 421
5.1.2.1 Odzysk ołowiu ze złomowanych akumulatorów ... 421
5.1.2.2 Odzysk ołowiu z innego złomu i pozostałości ... 423
5.1.3 Oczyszczanie (rafinacja) ołowiu pierwotnego i wtórnego ... 423
5.1.4 Procesy topienia ołowiu i produkcji stopów ołowiu ... 425
5.1.5 Cynk pierwotny (cynk otrzymywany bezpośrednio z rudy) ... 426
5.1.5.1 Proces pirometalurgiczny (metoda ogniowa) ... 426
5.1.5.2 Proces hydrometalurgiczny ... 427
5.1.6 Cynk wtórny ... 431
5.1.6.1 Procesy ogólne ... 432
5.1.6.2 Piece obrotowe Waelza ... 433
5.1.6.3 Procesy przewałowe żużlu ... 434
5.1.7 Procesy topienia i wytwarzania stopów cynku ... 435
5.1.8 Procesy odlewania cynku ... 435
5.1.9 Produkcja pyłu cynkowego ... 435
5.1.10 Kadm ... 436
5.1.10.1 Produkcja kadmu z procesów ołowiu i cynku ... 436
5.1.10.2 Produkcja kadmu z baterii ... 436
5.1.11 Produkcja innych metali (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi) ... 436
5.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 437
5.2.1 Energia ... 440
5.2.2 Emisja do powietrza ... 441
5.2.2.1 Dwutlenek siarki i inne związki siarki ... 443
5.2.2.2 Tlenki azotu ... 444
5.2.2.3 Pył i metale ... 444
5.2.2.4 Lotne składniki organiczne i dioksyny ... 446
5.2.3 Emisje do wody ... 446
5.2.3.1 Ścieki z instalacji odpylania ... 446
5.2.3.2 Odzysk z akumulatorów ... 447
5.2.3.3 Ściek upustowy elektrolitu ... 448
5.2.3.4 Różne źródła ... 448
5.2.4 Pozostałości i odpady z procesów ... 450
5.2.4.1 Pozostałości z ługowania ... 450
5.2.4.2 Żużle i pozostałości pirometalurgiczne ... 451
5.2.4.3 Inne materiały ... 453
5.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 457
5.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy obróbki wstępnej ... 457
5.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego ołowiu ... 460
5.3.3 Piece do wytapiania wtórnego ołowiu ... 462
5.3.4 Obróbka żużlu ... 465
5.3.5 Rafinacja ołowiu ... 465
5.3.6 Cynk pierwotny ... 465
5.3.6.1 Rafinacja chemiczna ... 466
5.3.6.2 Elektrolityczne otrzymywanie metali ... 466
5.3.7 Cynk wtórny ... 467
5.3.7.1 Piece (obrotowe) Waelza i piece przewałowe żużlu ... 467
5.3.8 Kadm i inne metale ... 469
5.3.9 Zbieranie i ograniczanie emisji oparów/gazów ... 469
5.3.10 Instalacje kwasu siarkowego ... 471
5.3.11 Sterowanie procesem ... 475
5.3.12 Ścieki ... 475
5.3.13 Pozostałości procesu ... 475
5.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 475
5.4.1 Składowanie i transport materiałów ... 478
5.4.2 Wybór procesu ... 478
5.4.2.1 Wytapianie pierwotnego ołowiu ... 478
5.4.2.2 Wytapianie wtórnego ołowiu ... 479
5.4.2.3 Procesy rafinowania ołowiu ... 480
5.4.2.4 Cynk pierwotny ... 480
5.4.2.4.1 Oczyszczanie elektrolitu ... 480

5.4.2.5 Cynk wtórny ... 481
5.4.2.6 Kadm i inne metale ... 481
5.4.2.7 Inne stopnie procesu ... 481
5.4.2.7.1 Elektrolityczne otrzymywanie metali ... 481
5.4.2.8 Zbieranie gazu i ograniczanie zanieczyszczeń ... 482
5.4.2.9 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 483
5.4.3 Ścieki ... 487
5.4.4 Pozostałości z procesów ... 488
5.4.5 Koszty związane z technikami ... 488
5.5 Nowo powstające techniki BAT ... 488
6 Procesy wytwarzania metali szlachetnych ... 490
6.1 Stosowane procesy i techniki ... 490
6.1.1 Srebro ... 494
6.1.1.1 Materiały fotograficzne ... 494
6.1.1.2 Popioły, zmiotki, itd. ... 494
6.1.1.3 Odzysk z produkcji metalu podstawowego ... 495
6.1.1.4 Oczyszczanie ... 496
6.1.2 Złoto ... 497
6.1.2.1 Proces Millera ... 497
6.1.2.2 Elektrorafinacja ... 497
6.1.2.3 Inne procesy ... 497
6.1.3 Platynowce ... 498
6.2 Obecne poziomy emisji i zużycia ... 499
6.2.1 Obiegi materiałów zawracanych w przemyśle metali szlachetnych ... 499
6.2.1.1 Obiegi niemetalowe ... 499
6.2.1.2 Obiegi bez metali szlachetnych ... 500
6.2.2 Emisje do powietrza ... 501
6.2.2.1 Pył i metale ... 502
6.2.2.2 Dwutlenek siarki ... 503
6.2.2.3 Chlor i HCl ... 503
6.2.2.4 Związki azotu ... 503
6.2.2.5 Lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny ... 503
6.2.3 Emisje do wody ... 504
6.2.4 Pozostałości i odpady technologiczne ... 505
6.2.5 Wykorzystanie energii ... 505
6.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 505
6.3.1 Składowanie surowców ... 506
6.3.2 Procesy produkcyjne metali ... 507
6.3.3 Zbieranie spalin/gazów i ograniczanie ... 509
6.3.4 Sterowanie procesu ... 513
6.3.5 Ścieki ... 513
6.3.6 Ogólne techniki ... 514
6.3.7 Wykorzystanie energii ... 515
6.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 515
6.4.1 Składowanie i transport materiałów ... 518
6.4.2 Wybór procesu ... 518
6.4.2.1 Procesy obróbki wstępnej ... 518
6.4.2.2 Piece do procesów pirometalurgicznych ... 518
6.4.2.3 Procesy hydrometalurgiczne ... 519
6.4.3 Zbieranie gazu i ograniczanie ... 519
6.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 520
6.4.4 Ścieki ... 523
6.4.5 Pozostałości procesu ... 523
6.4.6 Koszty związane z technikami ... 524
6.5 Nowo powstające techniki ... 524
7 Technologie produkcji rtęci ... 526
7.1 Stosowane technologie i techniki ... 526
7.1.1 Produkcja pierwotna ... 526
7.1.1.1 Produkcja z siarczku rtęciowego (cynober) ... 526
7.1.1.2 Produkcja z rud i koncentratów innych metali ... 526
7.1.2 Produkcja wtórna ... 527
7.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 527
7.2.1 Rtęć pierwotna ... 527

7.2.2 Rtęć wtórna ... 528
7.2.3 Pozostałości technologiczne ... 528
7.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 528
7.3.1 Emisje do atmosfery ... 529
7.3.2 Wody odpadowe (ścieki) ... 531
7.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 531
7.4.1 Transport i przechowywanie materiałów ... 534
7.4.2 Dobieranie technologii ... 534
7.4.3 Wychwyt i ograniczanie emisji gazów ... 534
7.4.3.1 Emisje do atmosfery związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT ... 535
7.4.4 Wody odpadowe (ścieki) ... 536
7.4.5 Pozostałości technologiczne ... 537
7.5 Nowo powstające techniki ... 537
8 Metale wysokotopliwe ... 538
8.1 Stosowane technologie i techniki ... 538
8.1.1 Chrom ... 538
8.1.1.1 Produkcja metalicznego chromu za pomocą redukcji metalotermicznej ... 538
8.1.1.2 Produkcja metalicznego chromu w procesie elektrolizy ... 540
8.1.2 Mangan ... 541
8.1.2.1 Elektroliza wodnych soli manganu ... 542
8.1.2.2 Elektrotermiczny rozkład rud manganu ... 542
8.1.3 Wolfram ... 542
8.1.3.1 Produkcja proszku metalicznego wolframu z surowców pierwotnych ... 545
8.1.3.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wolframu ... 547
8.1.4 Wanad ... 548
8.1.4.1 Produkcja metalicznego wanadu z surowców pierwotnych ... 548
8.1.4.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wanadu ... 549
8.1.5 Molibden ... 550
8.1.5.1 Produkcja proszku metalicznego molibdenu ... 551
8.1.5.2 Przetwarzanie surowca wtórnego molibdenu ... 551
8.1.6 Tytan ... 551
8.1.6.1 Produkcja gąbki tytanu metalicznego ... 552
8.1.6.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tytanu i gąbki tytanowej ... 553
8.1.7 Tantal ... 553
8.1.7.1 Produkcja metalicznego tantalu z surowców pierwotnych ... 553
8.1.7.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tantalu ... 555
8.1.8 Niob ... 555
8.1.8.1 Produkcja niobu z surowców pierwotnych ... 556
8.1.9 Ren ... 557
8.1.9.1 Odzyskiwanie renu przez prażenie molibdenitu ... 557
8.1.9.2 Produkcja metalicznego renu ... 558
8.1.10 Cyrkon i hafn ... 558
8.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 558
8.2.1 Zużycie surowców i energii ... 559
8.2.2 Emisje ... 560
8.2.2.1 Emisje do atmosfery ... 560
8.2.2.2 Emisje do wody ... 560
8.2.2.3 Produkty uboczne, pozostałości technologiczne i odpady ... 561
8.2.2.4 Podsumowanie emisji pochodzących z produkcji metali wysokotopliwych ... 561
8.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 576
8.3.1 Składowanie i transport materiałów ... 579
8.3.2 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodoru i nawęglania ... 580
8.3.3 Wychwyt gazów i ograniczanie emisji ... 583
8.3.4 Sterowanie procesem ... 583
8.3.5 Wody odpadowe ... 584
8.3.6 Pozostałości technologiczne ... 584
8.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 584
8.4.1 Transport i składowanie materiałów ... 586
8.4.2 Dobór technologii ... 586
8.4.2.1 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodorem i procesy nawęglania. ... 586
8.4.2.2 Kontrola procesu ... 588
8.4.3 Wychwyt i ograniczanie emisji gazów ... 588
8.4.4 Wody odpadowe (ścieki) ... 590

8.4.5 Pozostałości technologiczne ... 590
8.5 Nowo powstające techniki ... 591
9 Żelazostopy ... 592
9.1 Stosowane techniki i procesy ... 592
9.1.1 Żelazochrom ... 593
9.1.1.1 Surowce ... 593
9.1.1.2 Techniki obróbki wstępnej ... 593
9.1.1.3 Produkcja żelazochromu i żelazokrzemochromu ... 594
9.1.1.3.1 Żelazochrom wysokowęglowy ... 594
9.1.1.3.2 Żelazochrom średniowęglowy ... 596
9.1.1.3.3 Żelazochrom niskowęglowy ... 597
9.1.1.3.4 Krzemochrom ... 597
9.1.2 Żelazokrzem i stopy krzemu ... 597
9.1.2.1 Surowce ... 598
9.1.2.2 Produkcja żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia. ... 598
9.1.3 Żelazomangan i manganostopy ... 602
9.1.3.1 Surowce ... 602
9.1.3.2 Techniki obróbki wstępnej ... 602
9.1.3.3 Produkcja żelazomanganu i krzemomanganu ... 603
9.1.3.3.1 Żelazomangan wysokowęglowy ... 603
9.1.3.3.2 Żelazomangan średniowęglowy ... 606
9.1.3.3.3 Żelazomangan niskowęglowy ... 606
9.1.3.3.4 Krzemomangan ... 606
9.1.4 Żelazonikiel ... 607
9.1.4.1 Surowce ... 607
9.1.4.2 Produkcja żelazoniklu z surowca pierwotnego ... 607
9.1.4.3 Produkcja żelazoniklu z surowca wtórnego ... 608
9.1.5 Żelazowanad ... 609
9.1.6 Prażenie molibdenitu i produkcja żelazomolibdenu ... 609
9.1.6.1 Prażenie molibdenitu ... 610
9.1.6.2 Produkcja żelazomolibdenu ... 611
9.1.6.2.1 Surowce ... 611
9.1.6.2.2 Węglotermiczna (karbotermiczna) produkcja żelazomolibdenu ... 611
9.1.6.2.3 Metalotermiczna produkcja żelazomolibdenu ... 611
9.1.7 Żelazowolfram ... 614
9.1.7.1 Produkcja żelazowolframu i bazy topienia wolframu ... 615
9.1.7.1.1 Żelazowolfram ... 615
9.1.7.1.1.1 Baza Topienia Wolframu (TMB) ... 615
9.1.8 Żelazotytan ... 615
9.1.9 Żelazobor ... 617
9.1.10 Żelazoniob ... 619
9.1.11 Produkcja żelazostopów z surowców wtórnych ... 620
9.1.11.1 Surowce i przygotowanie surowców ... 620
9.1.11.2 Przetwarzanie wstępne ... 621
9.1.11.2.1 Mieszanie i suszenie (tylko proces plazmowy pyłu) ... 621
9.1.11.3 Proces z użyciem pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową ... 622
9.1.11.4 Proces plazmowy pyłu ... 623
9.2 Obecne poziomy emisji i zużycia ... 623
9.2.1 Zużycie surowców i energii ... 624
9.2.2 Emisje ... 628
9.2.2.1 Emisje do powietrza ... 628
9.2.2.1.1 Emisje pyłów i oparów ... 628
9.2.2.1.2 Inne emisje do powietrza ... 632
9.2.2.2 Emisje hałasu i wibracji ... 636
9.2.2.3 Emisje do wody ... 637
9.2.2.4 Produkty uboczne, pozostałości z procesu i odpady ... 638
9.2.3 Odzysk energii ... 641
9.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT ... 645
9.3.1 Materiały składowane i obsługa (transport, kruszenie itd.) ... 645
9.3.2 Techniki obróbki wstępnej ... 645
9.3.3 Spiekalnie ... 648
9.3.4 Redukcja wstępna i podgrzewanie ... 650
9.3.5 Procesy wytapiania ... 651

9.3.6 Zbieranie gazów i ograniczanie pyłów ... 653
9.3.7 Sterowanie procesu ... 657
9.3.8 Operacje pozapiecowe ... 657
9.3.9 Oczyszczanie wody ... 658
9.3.10 Redukcja pozostałości pochodzących z procesu ... 658
9.3.11 Techniki do redukcji ogólnego zużycia energii ... 658
9.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 666
9.4.1 Składowanie i obsługa materiałów ... 667
9.4.2 Wybór procesu ... 667
9.4.2.1 Techniki obróbki wstępnej ... 667
9.4.2.2 Spiekanie ... 668
9.4.2.3 Redukcja wstępna i podgrzewanie ... 668
9.4.2.4 Proces wytapiania ... 669
9.4.2.5 Sterowanie procesem ... 673
9.4.2.6 Operacje piecowe ... 673
9.4.3 Zbieranie gazu i ograniczanie emisji ... 673
9.4.4 Ścieki ... 675
9.4.5 Pozostałości pochodzące z procesu ... 675
9.4.6 Odzysk energii ... 677
9.5 Nowo powstające techniki ... 679
10 Procesy do produkcji alkaliów i metali ziem alkalicznych ... 681
10.1 Stosowane procesy i techniki ... 681
10.1.1 Sód metaliczny ... 681
10.1.2 Lit metaliczny ... 683
10.1.3 Potas metaliczny ... 684
10.1.4 Wapń metaliczny i stront metaliczny ... 684
10.1.4.1 Wapń metaliczny ... 684
10.1.4.1.1 Proces elektrolizy ... 684
10.1.4.1.2 Proces metalotermiczny ... 685
10.1.4.2 Stront metaliczny ... 685
10.1.5 Magnez metaliczny ... 686
10.1.5.1 Produkcja magnezu pierwotnego przez redukcję cieplną ... 686
10.1.5.2 Elektrolityczna produkcja magnezu pierwotnego ... 687
10.1.5.3 Produkcja magnezu z surowców wtórnych. ... 689
10.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 690
10.2.1 Zużycie surowców i energii ... 691
10.2.2 Emisje do powietrza ... 691
10.2.3 Typowe emisje do wody ... 693
10.2.4 Produkty uboczne, pozostałości z procesu i odpady stałe ... 694
10.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 694
10.3.1 Materiały, składowanie i transport ... 695
10.3.2 Techniki obróbki wstępnej ... 695
10.3.3 Procesy podstawowe ... 697
10.3.4 Zbieranie gazu i ograniczanie ... 698
10.3.5 Sterowanie procesem ... 700
10.3.6 Operacje popiecowe ... 700
10.3.7 Uzdatnianie wody ... 701
10.3.8 Redukcja pozostałości z procesu ... 703
10.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 703
10.4.1 Składowanie i transport materiałów ... 705
10.4.2 Wybór procesu ... 705
10.4.2.1 Techniki obróbki wstępnej ... 705
10.4.2.2 Procesy podstawowe ... 705
10.4.2.3 Sterowanie procesem ... 708
10.4.2.4 Operacje popiecowe ... 708
10.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu ... 708
10.4.4 Ścieki ... 710
10.4.5 Pozostałości z procesu ... 710
10.5 Nowo powstające techniki ... 712
11 Procesy do produkcji niklu i kobaltu ... 713
11.1 Stosowane procesy i techniki ... 713
11.1.1 Rudy tlenkowe ... 713
11.1.2 Rudy siarczkowe ... 715

11.1.2.1 Klasyczny proces wytapiania zawiesinowego ... 715
11.1.3 Proces rafinowania kamienia ... 717
11.1.3.1 Ługowanie kamienia chlorkiem z późniejszym elektrolitycznym otrzymywaniem metalu ... 718
11.1.3.2 Atmosferyczne-ciśnieniowe ługowanie anolitu siarczanowego z późniejszym elektrolitycznym otrzymywaniem metalu /redukcją wodorową ... 719
11.1.3.3 Ługowanie ciśnieniowe amoniakiem i redukcja wodorowa ... 720
11.1.3.4 Ługowanie chlorkiem żelaza ... 721
11.1.3.5 Proces karbonylowy ... 721
11.1.3.6 Elektrorafinacja kamienia ... 722
11.1.3.7 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa ... 722
11.1.4 Produkcja stopów niklu z materiałów wtórnych ... 722
11.1.5 Redukcja kobaltu ... 723
11.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 724
11.2.1 Zużycie energii ... 725
11.2.2 Emisje do powietrza ... 725
11.2.2.1 Dwutlenek siarki i inne gazy kwaśne ... 726
11.2.2.2 Lotne związki organiczne (VOC) ... 727
11.2.2.3 Pyły i metale ... 727
11.2.2.4 Chlor ... 728
11.2.2.5 Wodór, tlenek węgla i karbonyle ... 728
11.2.2.6 Tlenki azotu ... 728
11.2.2.7 Emisje niezorganizowane ... 729
11.2.3 Emisje do wody ... 729
11.2.3.1 Ścieki z instalacji ograniczania ... 730
11.2.3.2 Rozmaite źródła ... 730
11.2.4 Pozostałości pochodzące z procesu i odpady ... 731
11.2.4.1 Osady strąceniowe z procesów oczyszczania ... 732
11.2.4.2 Pirometalurgiczne żużle i pozostałości ... 732
11.2.4.3 Inne materiały ... 733
11.3 Techniki które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 733
11.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy obróbki wstępnej. ... 734
11.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego ... 735
11.3.3 Procesy rafinacji i transformacji ... 736
11.3.3.1 Ługowanie, oczyszczanie chemiczne i ekstrakcja rozpuszczalnikowa ... 736
11.3.3.2 Elektrolityczne otrzymywanie metalu ... 736
11.3.3.3 Inne metale ... 737
11.3.3.4 Wytwarzanie proszków metali, wlewków i innych produktów ... 737
11.3.4 Zbieranie i ograniczanie oparów/gazu ... 738
11.3.5 Sterowanie i zarządzanie procesem ... 738
11.3.6 Ścieki ... 738
11.3.7 Pozostałości pochodzące z procesu ... 739
11.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 739
11.4.1 Transport i składowanie materiałów ... 742
11.4.2 Wybór procesu ... 743
11.4.2.1 Procesy pirometalurgiczne ... 743
11.4.2.2 Procesy rafinacji i transformacji ... 743
11.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu ... 743
11.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 744
11.4.4 Ścieki ... 747
11.4.5 Pozostałości pochodzące z procesu ... 748
11.4.6 Koszty związane z technikami ... 748
11.5 Nowo powstające technologie ... 748
12 Procesy produkcji elektrod węglowych i grafitowych ... 750
12.1 Stosowane procesy i techniki ... 750
12.1.1 Procesy produkcji elektrod ... 750
12.1.1.1 Pasta niewypalona (surowa), pasta Søderberga, elektrody Søderberga i niewypalone (surowe) wyroby kształtowe ... 751
12.1.1.2 Wstępnie spiekane anody ... 751
12.1.1.3 Elektrody grafitowe ... 755
12.1.2 Proces produkcji innych wyrobów węglowych i grafitowych ... 757
12.1.2.1 Sporządzanie mieszanki i formowanie ... 758
12.1.2.2 Wypalanie i ponowne wypalanie ... 759
12.1.2.3 Impregnacja ... 759

12.1.2.4 Grafityzacja ... 759
12.1.2.5 Kształtowanie produktu ... 759
12.1.2.6 Specjalne procesy ... 760
12.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia ... 760
12.2.1 Emisje do powietrza ... 761
12.2.1.1 Lotne związki organiczne (VOC), węglowodory i WWA ... 761
12.2.1.2 Pył ... 762
12.2.1.3 Gazy spalania ... 762
12.2.1.4 Dwutlenek siarki ... 762
12.2.1.5 Fluorki. (Produkcja anodowa jeśli stosowane są resztki anod) ... 762
12.2.1.6 Lotne związki organiczne (VOC) (Wytwarzanie specjalnych produktów węglowych i grafitowych) ... 763
12.2.1.7 Cyjanki (produkcja włókien węglowych bazująca na poliakrylonitrylach (PAN)) ... 763
12.2.1.8 Dioksyny ... 763
12.2.1.9 Podsumowanie głównych zanieczyszczeń powietrza ... 763
12.2.2 Ścieki ... 767
12.2.3 Pozostałości pochodzące z procesu ... 768
12.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT ... 768
12.3.1 Składowanie materiałów, procesy obsługi (transport, kruszenie itd.) materiałów i obróbki wstępnej materiałów ... 769
12.3.2 Inne etapy procesu ... 770
12.3.3 Ścieki ... 773
12.3.4 Pozostałości pochodzące z procesu ... 774
12.4 Najlepsze dostępne techniki BAT ... 774
12.4.1 Transport i składowanie materiałów ... 776
12.4.2 Wybór procesu ... 777
12.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu ... 777
12.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT ... 779
12.4.4 Emisje do wody ... 783
12.4.5 Pozostałości pochodzące z procesów ... 783
12.4.6 Koszty związane z technikami ... 783
12.5 Nowo powstające techniki ... 783
13 Wnioski ... 784
13.1 Ramy czasowe pracy ... 784
13.2 Źródła informacji ... 784
13.3 Zalecenia dla prac w przyszłości ... 785
BIBLIOGRAFIA ... 787
ZAŁĄCZNIK I DANE DOTYCZĄCE KOSZTÓW JEDNOSTKOWYCH DLA PRODUKCJI METALI ORAZ DLA SYSTEMÓW OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZEŃ ... 810
I.1 Czynniki wpływające na koszty ... 810
I.2 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla zakładów produkcyjnych miedzi ... 811
I.3 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla procesów pierwotnego i wtórnego aluminium ... 815
I.4 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla procesów Pb-Zn ... 817
I.5 Dane dotyczące kosztów technik ograniczania zanieczyszczeń ... 819
I.5.1 Ograniczanie zanieczyszczeń powietrza w przemyśle produkcji miedzi ... 819
I.5.2 Ograniczanie zanieczyszczeń powietrza – przemysł aluminium ... 826
I.5.3 Instalacje kwasu siarkowego ... 831
I.5.4 Systemy oczyszczania ścieków ... 832
ZAŁĄCZNIK II PRZEPISY MIĘDZYNARODOWE (PRZEGLĄD) ... 834
II.1 Traktat o transgranicznym przenoszeniu zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości (LTRAP) ... 834
II.2 Konwencje Bazylejskie ... 834
II.3 Decyzja Rady OECD w sprawie Transgranicznego Przemieszczania Niebezpiecznych Odpadów ... 834
II.4 Ochrona środowiska wodnego ... 835
II.5 Globalny System Monitoringu Zanieczyszczeń (WHO/UNEP) ... 835
II.6 Wartości graniczne emisji wśród Państw Członkowskich ... 835

Spis rysunków

Rysunek 1.1 Produkcja miedzi na świecie w roku 1997 ... 63
Rysunek 1.2: Miejsca produkcji w Europie. ... 65
Rysunek 1.3 Produkcja półwyrobów z miedzi w roku 1995. Ogółem 1995 r. = 4700000 ton ... 66
Rysunek 1.4: Produkcja aluminium pierwotnego wg krajów 1997 (tysiące ton) ... 68
Rysunek 1.5: Światowa produkcja koncentratów cynku w roku 1994. ... 72
Rysunek 1.6: Produkcja cynku metalicznego w UE (1994) [NL – Holandia, UK – Zjednoczone Królestwo WB i IP, B – Belgia, D – Niemcy, E – Hiszpania, F – Francja, FIN – Finlandia, I – Włochy]. ... 74
Rysunek 1.8: Całkowita wydajność rafinacji metali szlachetnych w Europie. ... 83
Rysunek 1.9: Wykorzystanie żelazostopów w różnych sektorach przemysłowych w roku 1994 ... 93
Rysunek 1.10: Wykorzystanie masowych i specjalnych żelazostopów w różnych sektorach przemysłowych w roku 1994 ... 94
Rysunek 1.11: Produkcja żelazostopów masowych w Europie. ... 95
Rysunek 1.12: Światowe wykorzystanie magnezu metalicznego ... 100
Rysunek 1.13: Zużycie Ni w świecie zachodnim w roku 1996. ... 104
Rysunek 1.14: Produkcja niklu w Europie ... 105
Rysunek 1.15: Produkcja kobaltu na świecie ... 108
Rysunek 1.16: Miejsca produkcji węgla i grafitu w Europie. ... 113
Rysunek 2.1: Piec obrotowy ... 143
Rysunek 2.2: Piec Herreshoffa ... 145
Rysunek 2.3: Piec do spiekania z taśmą stalową ... 146
Rysunek 2.5: Piec szybowy dla wtórnej produkcji miedzi ... 148
Rysunek 2.6: Układ elektrody Søderberga w elektrycznym piecu łukowym ... 149
Rysunek 2.7: Obrotowy elektryczny piec łukowy ... 150
Rysunek 2.8: Piec elektryczny do wytapiania koncentratu oraz rud prażonych ... 151
Rysunek 2.9: Proces Ausmelt/ISA Smelt ... 152
Rysunek 2.10: Piec obrotowy z dmuchem górnym ... 153
Rysunek 2.11:Reaktor Noranda ... 154
Rysunek 2.12 Reaktor El Teniente ... 155
Rysunek 2.13: Proces Mitsubishi ... 155
Rysunek 2.14: Proces QSL ... 156
Rysunek 2.15: Proces Contop ... 157
Rysunek 2.16 Piec Outokumpu ... 158
Rysunek 2.17: Piec INCO ... 159
Rysunek 2.18: Piec Kivcet ... 160
Rysunek 2.19: Konwertor Peirce-Smitha ... 161
Rysunek 2.20: Konwertor Hobokena ... 162
Rysunek 2.21: Piece indukcyjne ... 163
Rysunek 2.22: Proces Contimelt ... 164
Rysunek 2.23: Etapy procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX) ... 171
Rysunek 2.24: Elektrolizer ze wstępnie spieczoną anodą z podajnikiem punktowym ... 176
Rysunek 2.25: Zgodny system ładowania i spuszczania ... 177
Rysunek 2.26: Wychwyt (zbieranie) oparów czwartym otworem ... 177
Rysunek 2.27: System okapów dodatkowych (wtórnych) dla konwertora ... 178
Rysunek 2.28: Schemat systemu wtórnego wychwytu oparów dla procesu miedzi pierwotnej. ... 179
Rysunek 2.29: Wychwyt oparów z otworu spustowego ... 180
Rysunek 2.30: Typowy układ elektrofiltra (pokazane tylko dwie strefy). ... 182
Rysunek 2.31: Elektrofiltr mokry ... 183
Rysunek 2.32: Układ cyklonu ... 183
Rysunek 2.33: Podstawowy układ filtra tkaninowego (z jedną komorą w cyklu oczyszczania). ... 185
Rysunek 2.34: Układ czyszczenia z odwróconym pulsującym ciśnieniem. ... 186
Rysunek 2.35: Płuczki wieżowe z przepływem promieniowym ... 190
Rysunek 2.36: Typowy układ oczyszczania gazów w instalacji kwasu siarkowego ... 195
Rysunek 2.37: Typowa instalacja kwasu siarkowego z podwójną absorpcją. ... 196
Rysunek 2.38: Klasyfikacja ścieków ... 213
Rysunek 2.39: Granulacja roztopionego metalu ... 216
Rysunek 2.40: Przykład systemu recyrkulacji wody chłodzącej ... 221
Rysunek 2.41: Piec do elektrycznego oczyszczania żużli miedzi ... 240
Rysunek 2.42: Różne trasy recyklingowe według ilości pozostałości wytwarzanych przez niektóre zakłady produkcyjne metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii-Westfalii. ... 248

Rysunek 2.43: Bilans energii w procesie Contimelt 251
Rysunek 2.44: Układ prostego bio-filtra. 254
Rysunek 3.1: Cykl produkcyjny miedzi hutniczej 271
Rysunek 3.2: Schemat blokowy procesu ługowania z hałdy 275
Rysunek 3.3 Ogólny schemat technologiczny produkcji miedzi wtórnej 279
Rysunek 3.4: Przykład procesu Southwire 281
Rysunek 3.5: Przykład procesu Contirod. 282
Rysunek 3.6 Ogólny schemat technologiczny wytwarzania półwyrobów 284
Rysunek 3.7: Zasada odlewania ciągłego lub półciągłego. 285
Rysunek 3.8: Ogólny schemat wejścia i wyjścia dla miedzi pierwotnej 292
Rysunek 3.9: Oczyszczanie gazów z pieca do wytapiania i z konwertora. 292
Rysunek 3.10: Ogólny schemat wejścia i wyjścia dla wytapiania miedzi wtórnej 294
Rysunek 3.12 Ogólny układ systemu. 325
Rysunek 3.13: Docelowy układ wtórnego wychwytu oparów. 326
Rysunek 3.14: Podstawowy układ systemu dopalaczy 328
Rysunek 4.1: Produkcja tlenku glinu – proces Bayera 354
Rysunek 4.2: Elektrolizery do produkcji aluminium pierwotnego 357
Rysunek 4.3: Podstawowy proces aluminium wtórnego 360
Rysunek 4.4: Wejście i wyjście z produkcji pierwotnego aluminium 363
Rysunek 4.5: Wejścia i wyjścia z produkcji aluminium wtórnego 376
Rysunek 4.6: Przykład systemu pompowania metali. 393
Rysunek 4.7: Schemat zintegrowanego systemu zbierania oparów. 397
Rysunek 5.1: Schemat typowego angielskiego procesu wytapiania do produkcji cynku i ołowiu 418
Rysunek 5.2: Szkic typowego procesu odzysku ze złomowanych akumulatorów 421
Rysunek 5.3: Schemat procesów rafinacji ołowiu 424
Rysunek 5.4: Schemat destylacji cynk/kadm. 426
Rysunek 5.5: Schemat hydrometalurgicznego procesu cynkowego 427
Rysunek 5.6: Uproszczone schematy technologiczne niektórych procesów usuwania żelaza 428
Rysunek 5.7: Proces ługowania koncentratu 429
Rysunek 5.8: Piec obrotowy Waelza 432
Rysunek 5.9: Proces ługowania Tlenku Waelza 433
Rysunek 5.10: System dopalacza stosowanego przy piecu do wytapiania pracującym na wsadzie w postaci całych akumulatorów/baterii 462
Rysunek 5.11: Schemat obiegu płukania tlenku Waelza 467
Rysunek 5.13: Schemat procesu WSA 472
Rysunek 6.1: Ogólny schemat technologiczny dla odzysku metalu szlachetnego. 490
Rysunek 6.2: Przykład schematu technologicznego dla obróbki szlamu anodowego. 492
Rysunek 6.3: Odzysk srebra z produkcji cynku i ołowiu. 495
Rysunek 6.4: Piec do spopielania dla filmu fotograficznego 507
Rysunek 6.5: Jeden system zbierania gazów odlotowych 509
Rysunek 6.6: Schemat technologiczny obróbki rudy. 523
Rysunek 6.7: Schemat technologiczny procesu metalurgicznego 524
Rysunek 8.1: Produkcja metalicznego chromu w procesie metalo-termicznym. 539
Rysunek 8.2: Produkcja metalicznego chromu za pomocą elektrolizy 540
Rysunek 8.4: Produkcja proszku metalicznego wolframu 545
Rysunek 8.5: Produkcja węglika wolframu 546
Rysunek 8.6: Produkcja pięciotlenku wanadu i wanadu metalicznego. 549
Rysunek 8.7: Zbiornik reakcyjny służący do produkcji tytanu w procesie Krolla 551
Rysunek 8.8: Produkcja tlenków tantalu i niobu z żużlu cyny 553
Rysunek 8.9: Produkcja czystego proszku metalicznego tantalu. 554
Rysunek 8.10: Przetwarzanie związków niobu i tantalu. 555
Rysunek 8.11: Odzyskiwanie renu z gazów spalania pochodzących z prażenia molibdenitu 556
Rysunek 8.12: Produkcja proszku wolframu i węglika wolframu 581
Rysunek 9.1: Produkcja żelazochromu wysokowęglowego w piecu zamkniętym 595
Rysunek 9.2: Piec łukowy do produkcji krzemometalu, żelazokrzemu i CaSi. 599
Rysunek 9.4: Produkcja żelazomanganu wysokowęglowego w piecu szybowym 603
Rysunek: 9.6: Proces z piecem obrotowym – piecem łukowym do produkcji żelazoniklu 607
Rysunek 9.7: Schemat technologiczny prażenia molibdenitu. 609
Rysunek 9.9: Produkcja żelazomolibdenu metodą redukcji metalotermicznej. 613
Rysunek 9.10: Schemat technologiczny produkcji żelazotytanu 616
Rysunek 9.11: Proces do produkcji żelazoboru i stopu boru 618
Rysunek 9.14: System oczyszczania gazu dla instalacji odtłuszczającej. 646
Rysunek 9.15: Piec spiekalniczy z taśma stalową 648

Rysunek 9.16:Zbieranie oparów ze spuszczania i odlewania 654
Rysunek 9.17: System okapów wyciągowych dla pieca szybowego 655
Rysunek 9.18: Bezpośrednie wykorzystywanie CO do produkcji energii elektrycznej 660
Rysunek 9.19: Odzysk energii z pieca półzamkniętego 662
Rysunek 9.20: System odzysku energii dla pieca szybowego. 664
Rysunek 10.1: Schemat technologiczny produkcji sodu 680
Rysunek 10.2: Elektrolizer Downsa 682
Rysunek 10.3: Schemat technologiczny produkcji wapnia metalicznego 684
Rysunek 10.4: Schemat technologiczny produkcji strontu metalicznego 685
Rysunek 10.5: Schemat technologiczny procesu redukcji cieplnej stosowanego do produkcji magnezu metalicznego 686
Rysunek 10.6: Schemat technologiczny produkcji magnezu metodą elektrolizy 688
Rysunek 10.7: Schemat technologiczny procesu produkcji magnezu wtórnego 689
Rysunek 10.8: Kalcynator zawiesinowo-gazowy 695
Rysunek 10.9: Schemat blokowy dla procesu odwadniania przy produkcji magnezu pierwotnego 697
Rysunek 10.10: Schemat wyciskarki do produkcji kęsów metali alkalicznych 700
Rysunek 10.11: Oczyszczalnia do usuwania dioksyn i węglowodorów chlorowanych ze ścieków 701
Rysunek 11.1: Ogólny schemat technologiczny dla produkcji niklu z rudy laterytowej 713
Rysunek 11.2: Ogólny schemat technologiczny dla produkcji niklu z koncentratów siarczkowych 714
Rysunek 11.3: Klasyczne wytapianie płomienne 715
Rysunek 11.4: Proces DON 716
Rysunek 11.5: Ogólny schemat technologiczny dla procesów rafinacji kamienia niklowego 717
Rysunek 11.8: Schemat technologiczny procesu rafinacyjnego DON 719
Rysunek11.9: Ługowanie amoniakalne Sherritta 720
Rysunek 11.10: Szkic procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX) 721
Rysunek 11.11: Ogólny schemat technologiczny przedstawiający możliwe etapy procesu do produkcji kobaltu. 723
Rysunek 12.1: Przegląd etapów procesu 750
Rysunek 12.2: Widok ogólny otwartego pieca do wypalania anod 752
Rysunek 12.3: Wykres temperatury podczas wypalania anod 753
Rysunek 12.4: Piec grafityzacyjny Castnera 754
Rysunek 12.5: Piec grafityzacyjny Achesona 755
Rysunek 12.6: Produkcja wyrobów grafitowych 757
Rysunek 12.7: Ogólny schemat emisji w stosowanych procesach 759
Rysunek 12.8: „Losy” frakcji paku węglowego 760
Rysunek 12.9: Przykład biofiltra 770

Spis tabel

Tabela 1.1: Produkcja miedzi w UE (i EAA) i jej stopów w tysiącach ton w 1997 r. Produkcja rudy w Europie stanowi ~ 30% wsadu pierwotnego 63
Tabela 1.2: Produkcja aluminium pierwotnego wg państw w roku 1997 (tysiące ton) 68
Tabela 1.3: Produkcja aluminium w Europie w roku 1997 69
Tabela 1.4: Zużycie cynku na świecie i w Europie..... 70
Tabela 1.5: Gatunki cynku pierwotnego. 71
Tabela 1.6: Gatunki cynku wtórnego. 71
Tabela 1.7: Produkcja koncentratów cynku 72
Tabela 1.8: Produkcja cynku rafinowanego..... 73
Tabela 1.9: Główni producenci europejscy pod względem rocznych zdolności produkcyjnych. 73
Tabela 1.10: Gatunki ołowiu 75
Tabela 1.11: Zużycie ołowiu na świecie 75
Tabela 1.12: Roczne zdolności produkcyjne metalu ołowiu w Europie. 77
Tabela 1.13: Główni producenci i użytkownicy kadmu w roku 1996. 79
Tabela 1.14 Metale szlachetne – zasoby pierwotne 1997. 81
Tabela 1.15: Roczna wydajność rafinerii europejskich (w tonach) 82
Tabela 1.16: Zapotrzebowanie na metale szlachetne w roku 1996. 83
Tabela 1.17: Źródła rtęci..... 85
Tabela 1.18: Produkcja rtęci w Europie Zachodniej. 85
Tabela 1.19: Właściwości fizyczne metali wysokotopliwych 86
Tabela 1.20: Surowce pierwotne i wtórne dla produkcji metali wysokotopliwych 89
Tabela 1.21: Światowe zdolności produkcyjne chromu metalicznego. 90
Tabela 1.22: Podstawowi producenci światowi niobu i tantalu 91
Tabela 1.23: Produkcja masowych żelazostopów w tonach na rok w Europie. 96
Tabela 1.24: Światowa produkcja żelazostopów masowych 97
Tabela 1.25: Zdolności produkcyjne magnezu pierwotnego na świecie wg państw. 101
Tabela 1.26: Ilości produkowanego magnezu pierwotnego i wtórnego w tonach/rok. 102
Tabela 1.27: Miejsca produkcji niklu 105
Tabela 1.28: Podział ogólnej produkcji kobaltu wg różnych zastosowań 108
Tabela 1.29: Roczna produkcja węgla i grafitu w UE i w Norwegii. 111
Tabela 1.30: Produkcja węgla i grafitu w tysiącach ton w roku 1998. 112
Tabela 2.1 Procesy, które mogą tworzyć zintegrowane instalacje..... 117
Tabela 2.2: Przykład podstawowych danych źródeł emisji 122
Tabela 2.3: Zestawienie metod obróbki wstępnej..... 141
Tabela 2.4: Typowe zastosowania pieców..... 142
Tabela 2.5: Piece do suszenia, prażenia, spiekania i kalcynowania..... 167
Tabela 2.6: Piece do wytapiania i konwertorowe 168
Tabela 2.7: Piece do wytapiania 169
Tabela 2.9: Porównanie między różnymi układami filtrów workowych. 187
Tabela 2.10: Przykład aktualnych emisji pochodzących z niektórych zastosowań ograniczania emisji pyłów (pył w mg/Nm^3)..... 201
Tabela 2.11: Przykład stężeń głównych składników zawartych w oczyszczonym gazie pochodzącym z instalacji kwasu siarkowego. 202
Tabela 2.12: Przykład wydajności niektórych działających instalacji kwasu siarkowego..... 202
Tabela 2.13: Przegląd technik ograniczania emisji..... 207
Tabela 2.14: Zmierzone efektywności systemów usuwania pyłów przy zastosowaniu różnych technik ograniczania zanieczyszczeń przy odpowiednich pyłach. 207
Tabela 2.15: Potencjalne źródła ścieków pochodzących z produkcji elektrolitycznej metali nieżelaznych. .. 217
Tabela 2.16: Przegląd recyklingu i ponownego użycia 220
Tabela 2.17: Stężenia niektórych metali po oczyszczeniu wody odpadowej za pomocą wapna lub NaOH. .. 223
Tabela 2.19: Przykład zawartości metali w wodach odpadowych przed i po oczyszczeniu w odniesieniu do zespołu pieca do wytapiania miedzi/rafinerii 227
Tabela 2.20: Oczyszczanie niektórych strumieni wód odpadowych pochodzących z procesów technologicznych miedzi 228
Tabela 2.21: Przegląd strumieni wód odpadowych. 230
Tabela: 2.22: a) Zalety i wady powszechnie stosowanych technik oczyszczania wód odpadowych..... 232
Tabela 2.23: b) Zalety i wady powszechnie stosowanych technik oczyszczania wód odpadowych 234
Tabela 2.24: Materiały pochodzące z produkcji metali nieżelaznych..... 239

Tabela 2.25: Ilość pozostałości zawracanych do obiegu, ponownie używanych i odprowadzanych, podanych dla roku 1996 w niektórych zakładach produkcji metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii -Westfalii. 241
Tabela 2.26: Ilości pozostałości zawracanych do obiegu, ponownie używanych i odprowadzanych podanych dla roku 1996 w niektórych zakładach produkcji metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii –Westfalii 242
[tm 84, MURL Düsseldorf 1999] 242
Tabela 2.27: Pozostałości i ich potencjalne zastosowanie 248
Tabela 2.28: Podsumowanie technik obsługi, transportu i magazynowania 259
Tabela 2.29: Przegląd strumieni wód odpadowych 264
Tabela: 3.1: Technologie wytapiania miedzi hutniczej 268
Tabela 3.2: Stosowane na świecie technologie wytapiania 269
Tabela 3.3: Przykład usuwania zanieczyszczeń podczas rafinacji elektrolitycznej 273
Tabela 3.4: Surowce wtórne do produkcji miedzi 276
Tabela 3.5: Typowe dane dla technologii wytwarzania taśmy mosiężnej 287
Tabela 3.6: Porównanie ograniczanych i niezorganizowanych obciążeń pyłem z pieca do wytapiania miedzi pierwotnej. 291
Tabela 3.7: Przykład danych wejściowych i wyjściowych dla pieca do wytapiania miedzi pierwotnej/rafinerii293
Tabela 3.8: Dane wejścia-wyjścia dla powyższego schematu przetwarzania miedzi wtórnej. 295
Tabela 3.9: Znaczenie potencjalnych emisji do atmosfery z procesów produkcji miedzi 296
Tabela 3.10: Główne składniki pyłów pochodzących z przetwarzania miedzi 298
Tabela 3.11: Jednostkowe emisje do atmosfery z procesów pierwotnych i wtórnych 301
Tabela 3.12: Osiągane emisje z technologii produkcji półwyrobów 301
Tabela 3.13: Emisje jednostkowe (wskaźniki emisji) dla technologii wytwarzania półwyrobów 301
Tabela 3.14: Znaczenie potencjalnych emisji do wody z procesów produkcji miedzi 302
Tabela 3.15: Przykład zawartości metali w różnych wodach odpadowych po oczyszczeniu 303
Tabela 3.16: Roczne obciążenia odprowadzane do wody z zakładów produkcyjnych półwyrobów z miedzi303
Tabela 3.17: Produkty pośrednie, produkty uboczne i pozostałości z produkcji miedzi 305
Tabela 3.18: Przykład ilości pozostałości wytwarzanych przez złożoną instalację pierwotną i wtórną. 306
Tabela 3.19: Przykład ilości pozostałości wytwarzanych w instalacji wtórnej. 307
Tabela 3.22:Techniki składowania, transportu i wstępnego przygotowania, które należy rozważyć dla miedzi312
Tabela 3.23: Przegląd pieców do wytapiania miedzi pierwotnej 314
Tabela 3.24: Dane dotyczące wydajności instalacji kwasu siarkowego pracującej w zmiennych warunkach gazowych. 316
Tabela 3.25: Przegląd pieców do wytapiania wtórnego 319
Tabela 3.26: Przegląd konwertorów dla pierwotnej i wtórnej produkcji miedzi 321
Tabela 3.27: Metody ograniczania emisji, które należy wziąć pod uwagę. 324
Tabela 3.28 Dane dotyczące wydajności systemu 325
Tabela 3.29: Wydajność po usprawnieniu wtórnego wychwytu oparów 327
Tabela 3.30: Efektywność oczyszczania gazów po wychwycie w systemie dachowym 327
Tabela 3.31: Dane dotyczące efektywności oczyszczania słabego kwasu 330
Tabela 3.32: Dane dotyczące skuteczności układu oczyszczania przy zastosowaniu NaHS 331
Tabela 3.33: Dane dotyczące skuteczności układu oczyszczania wody chłodzącej 332
Tabela 3.34: Podsumowanie technik transportu i składowania dla miedzi 338
Tabela 3.35: Piece do wytapiania miedzi pierwotnej uważane za BAT 341
Tabela 3.36: Piece do wytapiania miedzi wtórnej uważane za BAT 343
Tabela 3.37: Zestawienie metod ograniczania emisji składników w gazach odlotowych 345
Tabela 3.38: Emisje do atmosfery z wytapiania pierwotnego i procesu konwertorowego odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze miedzi 347
Tabela 3.39: Emisje do atmosfery z procesów hydro-metalurgicznych i elektrolitycznego otrzymywania metali przy zastosowaniu BAT w sektorze miedzi. 348
Tabela 3.40: Emisje do atmosfery z wtórnego wytapiania i procesu konwertorowego, pierwotnej i wtórnej rafinacji ogniowej, elektrycznego oczyszczania żużlu i wytapiania odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze miedzi 349
Tabela 3.41: Emisje do atmosfery z wtórnych układów zbierania oparów i procesów osuszania odpowiadające stosowaniu BAT w sektorze miedzi 350
Tabela 3.42: Zawartość metali w niektórych pyłach pochodzących z różnych technologii produkcji miedzi.350
Tabela 3.43: Zakres stężeń metali pochodzących z różnych strumieni wód odpadowych miedzi 351
Tabela 3.44: Potencjalne wykorzystanie produktów pośrednich, produktów ubocznych i pozostałości z produkcji miedzi 352
Tabela 3.45: Nowo powstające techniki wytapiania kąpielowego 353
Tabela 4.1: Zakresy wejściowe w produkcji tlenku glinu 364
Tabela 4.2: Zakresy wejściowe dla elektrolizy 364
Tabela 4.3: Dane dotyczące zużycia w hali lejniczej 364
Tabela 4.4: Stężenia nieoczyszczonych gazów pochodzących z elektrolizerów aluminium pierwotnego 366

Tabela 4.5: Znaczenie potencjalnych emisji z aluminium pierwotnego 370
Tabela 4.6: Całkowite emisje do atmosfery z pieców do wytapiania pierwotnego aluminium 371
Tabela 4.7: Hala lejnicza pierwotnego aluminium – emisje do atmosfery 371
Tabela 4.8: Emisje do wody z instalacji elektrolitycznych pierwotnego aluminium 372
Tabela 4.9: Skład zużytej wykładziny tygla 373
Tabela 4.10: Możliwości zmniejszenia odpadów w przypadku pieca do wytapiania pierwotnego aluminium375
Tabela 4.11: Ilości odpadów charakterystyczne dla produkcji aluminium pierwotnego 375
Tabela 4.12: Znaczenie potencjalnych emisji do atmosfery 377
Tabela 4.13: Typowy skład pyłów pofiltracyjnych pochodzących z aluminium wtórnego 378
Tabela 4.14: Suszenie wiórów 379
Tabela 4.15: Wytapianie w piecu indukcyjnym (emisje ograniczane) 379
Tabela 4.16: Wytapianie w piecu obrotowym (emisje ograniczone) 380
Tabela 4.17: Wytapianie w piecu z boczną kotliną i w piecu płomiennym (emisje ograniczane) 380
Tabela 4.18: Wytapianie w piecu z pochyłym trzonem (emisje ograniczane) 380
Tabela 4.19: Typowe pozostałości z produkcji aluminium wtórnego 381
Tabela 4.20: Przygotowanie kożuchów 382
Tabela 4.21: Typowy skład żużlu solnego 382
Tabela 4.22: Typowe wychwycone emisje do atmosfery z recyklingu żużlu solnego (bez wyziewów z kotła – jeżeli jest zainstalowany). 382
Tabela 4.23: Składowanie i transport materiałów pierwotnych i metody wstępnego przygotowania aluminium384
Tabela 4.24: Metody składowania, transportu i wstępnego przetwarzania materiałów wtórnych dla aluminium386
Tabela 4.25: Piece do wytapiania wtórnego 392
Tabela 4.26: Podsumowanie technik obsługi/transportu i składowania dla aluminium 405
Tabela 4.27: Piece do produkcji aluminium wtórnego uważane za BAT 407
Tabela 4.28: Inne etapy technologiczne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium pierwotnego 408
Tabela 4.29: Inne etapy technologiczne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium wtórnego 408
Tabela 4.30: Zastosowania ograniczania emisji uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium pierwotnego 409
Tabela 4.31: Zastosowania ograniczania emisji uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium wtórnego. 409
Tabela 4.32: Podsumowanie potencjalnych substancji zanieczyszczających i opcji ograniczania zanieczyszczeń 410
Tabela 4.33: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla elektrolizy aluminium pierwotnego.411
Tabela 4.34: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla podtrzymywania temperatury i odgazowania ciekłego metalu z aluminium pierwotnego i wtórnego. 412
Tabela 4.35: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla wstępnego przetwarzania materiałów (włączając w to osuszanie wiórów), wytapiania i topienia wtórnego aluminium. 412
Tabela 4.36: Emisje do wody odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT dla produkcji aluminium pierwotnego z towarzyszącą instalacją do produkcji anod 413
Tabela 4.37: Opcje dla pozostałości pochodzących z pieca do wytapiania aluminium pierwotnego 414
Tabela 4.38: Opcje dla pozostałości pochodzących z produkcji aluminium wtórnego 415
Tabela 5.1: Procesy bezpośredniego wytapiania 419
Tabela 5.2: Skład typowego złomu z samochodowego akumulatora ołowiowego 420
Tabela 5.3: Dane dla wsadu i produkcji instalacji ISP (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999] 436
Tabela 5.4: Dane dla wsadu i produkcji pieca ISA Smelt (plan i dane wstępne) 436
Tabela 5.5: Dane dla wsadu i produkcji dla instalacji QSL (1997) 436
Tabela 5.6: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego bez odsiarczania (1998) 437
Tabela 5.7: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego z odsiarczaniem (1998) 437
Tabela 5.8: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z usuwaniem pasty (1998) 438
Tabela 5.9: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z topieniem całych akumulatorów (1998) 438
Tabela 5.10: Typowe dane dla zakładu elektrolizy cynku. Prażenie-ługowanie-oczyszczanie-elektroliza 438
Tabela 5.11: Typowy skład wsadu i produktów dla zakładu elektrolizy cynku 439
Tabela 5.12: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza z zastosowaniem procesu dwustopniowego ługowania tlenku 439
Tabela 5.13: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza (1996/97) 439
Tabela 5.14: Zapotrzebowanie na energię w różnych procesach ołowiu 440
Tabela 5.15: Zapotrzebowanie energii przez różne procesy produkcji cynku 440
Tabela 5.16: Znaczenie potencjalnych emisji do powietrza z produkcji ołowiu, cynku i kadmu 441
Tabela 5.17: Wpływ ulepszeń instalacji na emisje krótkotrwałe 442
Tabela 5.18: Produkcja dwutlenku siarki z różnych procesów cynku i ołowiu 443

Tabela 5.19: Masa metali unoszonych w pyle z niektórych procesów europejskich (tylko kontrolowane emisje) 444
Tabela 5.20: Typowe ścieki z oczyszczania gazu 446
Tabela 5.21: Typowe analizy ścieków 447
Tabela 5.22: Podsumowanie Potencjalnych Źródeł Ścieków i Opcji 448
Tabela 5.23: Przykład składów różnych rodzajów pozostałości 450
Tabela 5.24: Wartości eluatu żużlu granulowanego z pieca ISF 451
Tabela 5.25: Wartości eluatu dla kwaśnego żużlu Waelza 451
Tabela 5.26. Wartości eluatu dla żużlu z procesu QSL 451
Tabela 5.27: Materiał stały z rafinacji surówki ołowiowej 452
Tabela 5.28: Pozostałości z procesów cynkowych 453
Tabela 5.29: Pozostałości z procesów ołowiowych 454
Tabela 5.30: Pozostałości z procesów bezpośredniego wytapiania ołowiu 455
Tabela 5.31: Składowanie, metody transportu i obróbki wstępnej dla ołowiu, cynku i kadmu 459
Tabela 5.32: Przegląd pieców do wytapiania pierwotnego ołowiu 460
Tabela 5.33: Poziomy zanieczyszczeń w gazie odlotowym po dopalaniu 462
Tabela 5.34: Przegląd pieców do wytapiania wtórnego 463
Tabela 5.35: Przegląd pieców do wytapiania pierwotnego cynku 464
Tabela 5.36: Efekt płukania 467
Tabela 5.37: Ścieki z procesu płukania 467
Tabela 5.38: Metody obróbki chemicznej dla składników gazowych 470
Tabela 5.39: Osiągi systemu WSA 472
Tabela 5.40: Osiągi procesu kwasu siarkowego 473
Tabela 5.41: Piece do wytapiania pierwotnego ołowiu uważane za BAT 478
Tabela 5.42: Piece do wytapiania wtórnego ołowiu uważane za BAT 479
Tabela 5.43: Podsumowanie innych stopni procesu uważanych za Najlepsze Dostępne Techniki 480
Tabela 5.44: Podsumowanie opcji ograniczania składników zanieczyszczających zawartych w gazie odlotowym 482
Tabela 5.45: Emisje do powietrza z wytapiania pierwotnego, prażenia i spiekania, odpowiadające stosowaniu BAT w sektorze ołowiu i cynku 483
Tabela 5.46: Emisje do powietrza z rafinacji chemicznej, elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej 483
Tabela 5.47: Emisje do powietrza z topienia czystego materiału, wytwarzania stopów i produkcji pyłu cynkowego 484
Tabela 5.48: Emisje do powietrza z obróbki wstępnej materiałów z wytapiania wtórnego, rafinacji cieplnej, topienia, z procesów przewałowych żużlu i pieca Waelza 485
Tabela 5.49: Zawartość metali w pyłach z różnych procesów produkcji ołowiu i cynku 486
Tabela 5.50: Podsumowanie skojarzonych emisji do wody dla niektórych procesów 486
Tabela 6.1: Kategorie homogenizacji dla pobierania próbek 489
Tabela 6.2: Znaczenie możliwych emisji do powietrza z produkcji metali szlachetnych 501
Tabela 6.3: Emisje do powietrza z zakresu dużych procesów 501
Tabela 6.4: Emisje do powietrza z zakresu małych procesów 503
Tabela 6.5: Znaczenie możliwych emisji do wody z produkcji metali szlachetnych 503
Tabela 6.6: Emisje do wody z 5 dużych procesów 504
Tabela 6.7: Przykład ilości odpadów 504
Tabela 6.8: Transport i obróbka wstępna materiału 506
Tabela 6.9: Techniki do wzięcia pod uwagę dla etapów produkcyjnych metali. 507
Tabela 6.10: Piece do wytapiania i kupelacji 508
Tabela 6.11: Chemiczne metody oczyszczania dla niektórych składników gazowych 510
Tabela 6.12: Opcje pieców dla metali szlachetnych 518
Tabela 6.13: Opcje ograniczania uważane za najlepsze dostępne techniki 519
Tabela 6.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z kompleksowych procesów metalurgicznych stosowanych do odzysku metali szlachetnych w połączeniu z produkcją miedzi i ołowiu 520
Tabela 6.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z ekstrakcji chemicznej i oczyszczania, z elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej dla odzysku metali szlachetnych 521
Tabela 6.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z obróbki wstępnej materiałów (łącznie ze spopielaniem) takich jak prażenie, kupelacja, wytapianie, oczyszczanie cieplne i topienie, dla odzysku metali szlachetnych 522
Tabela 6.17: Emisje do wody odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT 522
Tabela 7.1: Emisje do atmosfery z produkcji pierwotnej 526
Tabela 7.2: Emisje do wody pochodzące z produkcji pierwotnej 527

Tabela 7.3: Emisje do atmosfery z produkcji wtórnej 527
Tabela 7.4: Emisje do wody z produkcji wtórnej 527
Tabela 7.5: Podsumowanie metod ograniczania emisji składników zawartych w gazach odlotowych. 534
Tabela 7.6: Emisje do atmosfery pochodzące z procesów rozdrabniania, prażenia rud, destylowania i procesów pomocniczych dla pierwotnej produkcji rtęci. 535
Tabela 7.7: Emisje do atmosfery pochodzące z produkcji wtórnej i produkcji z metali nieszlachetnych odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze rtęci. 535
Tabela 8.1: Dane dotyczące jednostkowego zużycia materiałów wsadowych w produkcji metali wysokotopliwych 558
Tabela 8.2: Dane technologiczne dotyczące wytapiania metali wysokotopliwych w piecu elektronowym ... 558
Tabela 8.3: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego chromu i manganu 562
Tabela 8.4: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wolframu i proszku wolframu 564
Tabela 8.5: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wanadu i molibdenu 566
Tabela 8.6: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tytanu 568
Tabela 8.7: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tantalu 570
Tabela 8.8: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego niobu 572
Tabela 8.9: Emisje pochodzące z wytwarzania metalicznego renu, cyrkonu i hafnu 574
Tabela 8.10: Zalety i wady stosowanych systemów wytapiania w produkcji metali wysokotopliwych 580
Tabela 8.11 Emisje pyłów po ograniczeniu 581
Tabela 8.13: Poziomy emisji do atmosfery związane z zastosowaniem BAT. 588
Tabela 8.14: Recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości z produkcji metali wysokotopliwych 590
Tabela 9.1: Surowce do produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia. 597
Tabela 9.2: Typowe ilości tlenków metali w surowcach wtórnych 619
Tabela 9.3: Całkowite zużycie surowców i energii przy produkcji żelazochromu. 624
Tabela 9.4: Dane zużycia dla odzysku żelazostopów z pozostałości na stalowni wyrażone jako wejścia odniesione do tony odzyskanego metalu. 625
Tabela 9.5: Zużycie surowców i energii przy produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i CaSi wyrażone w kategoriach wejść jednostkowych. 625
Tabela 9.6: Dane zużycia dla produkcji spieku rudy manganu, żelazomanganu i krzemomanganu, wyrażone jako wejścia (wsady) jednostkowe, tj. na tonę produktu. 626
Tabela 9.7: Dane zużycia dla produkcji specjalnych żelazostopów wyrażone jako wejścia odniesione do jednej tony wytwarzanego produktu. 627
Tabela 9.8: Emisje pyłu przy produkcji żelazochromu odniesione do tony produkowanego stopu. 629
Tabela 9.9: Emisje pyłu przy produkcji żelazokrzemu i krzemometalu odniesione do jednej tony produkowanych stopów. 630
Tabela 9.10: Emisje pyłu przy produkcji żelazomanganu i krzemomanganu odniesione do jednej tony produkowanego stopu. 630
Tabela 9.11: Emisje pyłu do powietrza (po odpylaniu) przy produkcji żelazostopów. 631
Tabela 9.12: Emisje do powietrza (po ograniczaniu) przy masowej produkcji żelazostopów 634
Tabela 9.13: Emisje do powietrza z produkcji żelazoniklu 635
Tabela 9.14: Dane liczbowe stężenia emisji przy produkcji wtórnych żelazostopów. 635
Tabela 9.15: Emisje do wody przy produkcji żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni przy zastosowaniu procesu plazmowego pyłu z techniką ograniczania w postaci skrubera 637
Tabela 9.16: Emisje do wody przy prażeniu molibdenitu 637
Tabela 9.17: Wytwarzanie, recykling ponowne wykorzystanie i usuwanie żużlu żelazostopowego 639
Tabela 9.18: Wytwarzanie, recykling, ponowne wykorzystanie pyłu i szlamu pochodzących z systemu ograniczania emisji do powietrza 640
Tabela 9.19: Przegląd odzysku energii w norweskim przemyśle żelazostopów w 1989 r. 643
Tabela 9.20: Ponowne wykorzystanie energii przy masowej produkcji żelazostopów 643
Tabela 9.21: Zestawienie zalet i wad systemów wytapiania stosowanych w przemyśle żelazostopów 652
Tabela 9.22: Całkowita ilość energii możliwa do odzyskania i faktycznie odzyskana energia 658
Tabela 9.23: Bilans energii całkowitej dla pieca do wytapiania FeCr 658
Tabela 9.24: Porównanie zużycia energii elektrycznej i energii z paliw 659
Tabela 9.25: Piece do wytapiania uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji żelazostopów670
Tabela 9.26: Piece do wytapiania uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji żelazostopów671
Tabela 9.27: Poziomy emisji do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT. 674
Tabela 9.28: Recykling i ponowne wykorzystanie żużlu z produkcji żelazostopów 675
Tabela 9.29: Recykling i ponowne wykorzystywanie zbieranego pyłu pofiltracyjnego i szlamu z produkcji żelazostopów. 676
Tabela 9.30: Najlepsze dostępne techniki BAT dla odzysku energii przy produkcji żelazostopów 677
Tabela 10.1: Klasyfikacja złomu zawierającego magnez i definicja materiałów do recyklingu. 688
Tabela 10.2: Emisje do powietrza z produkcji sodu i litu metalicznego 690

Tabela 10.3: Emisja do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego przy zastosowaniu procesu chlorowania - elektrolitycznego 691
Tabela 10.4: Emisje do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu redukcji cieplnej. 692
Tabela 10.5: Emisje do wody przy produkcji sodu i litu metalicznego 692
Tabela 10.6: Emisje do wody przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu elektrolitycznego 693
Tabela 10.7: Pozostałości powstające przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych 693
Tabela 10.8 Jednostki produkcyjne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji alkaliów i metali alkalicznych 706
Tabela 10.9: Poziomy emisji do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT709
Tabela 10.10: Wykorzystanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości powstających przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych. 711
Tabela 11.1: Skład niektórych rud 712
Tabela 11.2: Przykład danych wejścia i wyjścia dla światowej produkcji niklu 724
Tabela 11.3: Znaczenie potencjalnych emisji do powietrza z produkcji kobaltu i niklu 725
Tabela 11.4: Produkcja dwutlenku siarki z procesów niklu i kobaltu. 726
Tabela 11.5: Emisja metali z niektórych procesów europejskich 727
Tabela 11.7: Typowe ścieki z oczyszczania gazu 729
Tabela 11.8: Podsumowanie potencjalnych źródeł ścieków i opcji 730
Tabela 11.9: Przykłady analizy ścieków 730
Tabela 11.10: Przykład składów różnych rodzajów pozostałości 731
Tabela 11.11: Skład typowych żużli z produkcji niklu 732
Tabela 11.12: Pozostałości (odpady) stałe z procesów Ni i Co 732
Tabela 11.13: Obróbka chemiczna dla niektórych składników gazowych 737
Tabela 11.14: Metody składowania, transportu i obróbki wstępnej dla niklu i kobaltu 742
Tabela 11.15: Podsumowanie opcji ograniczania uważanych za najlepsze dostępne techniki 743
Tabela 11.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT pochodzące z obróbki wstępnej spopielania materiałów lub dopalania, prażenia, wytapiania, rafinacji cieplnej, i topienia przy produkcji niklu i kobaltu 745
Tabela 11.17: Emisje do powietrza, odpowiadające stosowaniu BAT, pochodzące z ługowania, ekstrakcji chemicznej i rafinacji, elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej, przy produkcji niklu i kobaltu 745
Tabela 11.18: Emisje do powietrza, odpowiadające stosowaniu BAT, pochodzące z prażenia i wytapiania koncentratów siarczkowych i produktów pośrednich przy produkcji niklu i kobaltu. 746
Tabela 12.1: Gaz surowy (nieoczyszczony) z produkcji anod w instalacji związanej z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego 762
Tabela 12.2: Masa emitowana z produkcji wstępnie spiekanych anod 763
Tabela 12.3: Zakresy emisji dla szeregu procesów węgla i grafitu. Regeneracyjny dopalacz (regeneracyjny termiczny utleniacz RTO) jest ciągle udoskonalany 764
Tabela 12.4: Znaczenie potencjalnej emisji do powietrza z procesów produkcji węgla i grafitu 765
Tabela 12.5: Przykłady pewnych zakresów raportowanych zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przy zastosowaniu różnych grup związków 766
Tabela 12.6: Techniki, które należy wziąć pod uwagę dla metod, składowania, transportu i wstępnej obróbki769
Tabela 12.7: Metody usuwania składników gazowych 770
Tabela 12.8: Metody składowania transportu i obróbki wstępnej uważane za BAT 776
Tabela 12.9: Źródła i oczyszczanie ograniczanych emisji niezorganizowanych powstających przy produkcji grafitu i węgla 778
Tabela 12.10: Konwencje raportowania dla WWA 779
Tabela 12.11: Emisja do powietrza odpowiadająca stosowaniu BAT podczas transportu i składowania węgla i smoły. 779
Tabela 12.12: Emisja do powietrza odpowiadająca zastosowaniu BAT w procesach rozdrabniania i mieszania780
Tabela 12.13: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod, gdzie nie jest wykonalne uczestniczenie ograniczania gazów z pieca do wytapiania w ograniczaniu gazów z elektrolizera oraz gazów ze spiekania, impregnowania i w produkcji węgla i anod grafitowych780
Tabela 12.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod z procesu z systemem ograniczania połączonym z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego. 781
Tabela 12.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach obróbki maszynowej i grafityzacji. 781
Tabela 12.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach mieszania i impregnowania, jeśli stosowane są rozpuszczalniki i w produkcji włókien węglowych 782
Tabela I.1: Niektóre kursy wymiany walut 809
Tabela I.2: Kompleksy pieca do wytapiania pierwotnej miedzi/instalacji produkcyjnej kwasu 812

Tabela I.3: Piece do wytapiania miedzi wtórnej. 813
Tabela I.4: Elektrolityczne rafinerie miedzi 813
Tabela I.5 Instalacje do produkcji walcówki miedzianej 813
Tabela I.6: Procesy produkcji ołowiu 816
Tabela I.7: Procesy produkcyjne cynku 817
Tabela I.8: Procesy cynku i ołowiu 817
Tabela I.9: Pozostałości pochodzące z procesu produkcji cynku 817
Tabela 1.10: Pośrednie chłodzenie gazu – odzysk energii 818
Tabela I.11: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego suchego 818
Tabela I.12: Filtry tkaninowe 819
Tabela I.13: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego mokrego 819
Tabela I.14: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego mokrego 820
Tabela I.15: Dopalacz, reaktor i filtr tkaninowy 821
Tabela I.16: Dopalacz 822
Tabela I.17: Mokre odsiarczanie 823
Tabela I.18: Skruber półsuchy 823
Tabela I.19: Filtr z węgla aktywnego 824
Tabela I.20: Selektywna redukcja katalityczna 825
Tabela I.21: Skruber suchy i filtr tkaninowy 826
Tabela I.22: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy 827
Tabela I.23: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy 828
Tabela I.24: Skruber mokry i filtr elektrostatyczny 829
Tabela I.25: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy 830
Tabela I.26: Instalacje do produkcji kwasu siarkowego z gazów odlotowych pieców do wytapiania miedzi. 831
Tabela I.27: Instalacje kwasu siarkowego 831
Tabela I.28: Neutralizacja kwasu 832
Tabela II.1: Zanieczyszczenie atmosfery – limity emisji dla pyłu i zanieczyszczeń metalicznych 836
(Uzupełnienie): Zanieczyszczenia atmosfery – Osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji stosującej BAT (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 836
Uzupełnienie 2 – Austriackie wartości graniczne emisji 837
Tabela II.2: Zanieczyszczenia atmosfery – limity emisji dla zanieczyszczeń niemetalicznych 837
Tabela 2 (Uzupełnienie): Zanieczyszczenia atmosfery. Zanieczyszczenia niemetaliczne – osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji stosującej BAT (Zjednoczone Królestwo) 838
Tabela II.3: Zanieczyszczenia wody – wartości graniczne dla emisji do wody 842
Tabela 3 (Uzupełnienie) – Zanieczyszczenie wody. Osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji przy stosowaniu BAT (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 843
Tabela II.4: Niemieckie wartości graniczne emisji dla procesów spopielania 843

SŁOWNIK

Odpowiednie emisje do atmosfery podawane są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania i w warunkach normalnych 273 K, 101,3 kPa, zmierzonej zawartości tlenu i suchego gazu, bez rozcieńczenia gazów w powietrzu. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie będzie stosowane, wartość taka będzie średnią wartością z okresu pobierania próbek.

Emisje podawane są jako średnie dzienne, jeżeli nie stwierdzono inaczej.

Wartości emisji węgla ogółem do atmosfery nie obejmują tlenku węgla (CO).

Odpowiednie emisje do wody oparte są na kwalifikowanej próbce losowej lub na 24-godzinnej próbce wielokrotnej.

ppm oznacza części na milion. Stężenia metali i innych substancji w wodzie oraz w ściekach podawane są jako całkowita ilość materiału rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego.

ppb oznacza części na miliard

Dopalacz oznacza – specjalnie zaprojektowane dodatkowe urządzenie do spalania z układem palników (niekoniecznie używane przez cały czas), regulujące czas, temperaturę i turbulencję z wystarczającą ilością tlenu dla utlenienia związków organicznych do dwutlenku węgla. Urządzanie takie może być zaprojektowane do wykorzystywania energii zawartej w gazie surowym dla zapewnienia większości wymaganego ciepła wejściowego i jest bardziej wydajne energetycznie.

BAT oznacza najlepsze dostępne techniki BAT zgodnie z art. 2 ust. 11 dyrektywy.

B(a)P benzo(a)-piren, który używany jest jako wskaźnik zawartości PAH.

Piec szybowy6 oznacza pionowy piec, w którym dysze powietrzne używane są do doprowadzania podgrzanego lub zimnego powietrza do wsadu piecowego w celu stopienia zawartości (zwany również piecem trzonowym szybowym, piecem z płaszczem wodnym i piecem przewodowym szybowym).

CWPB oznacza elektrolizer ze wstępnie spieczonymi anodami.

DEVS4 – oznacza test ługowania według niemieckiej DIN 38 414.

Dioksyny oznaczają polichlorowane dibenzoparadioksyny i polichlorowane dibenzoparafurany (PCDD i PCDF).

I-TEQ jest równoważnikiem toksyczności PCDD/F.

EU oznacza Unię Europejską

EFTA oznacza Europejską Strefę Wolnego Handlu

EP oznacza odpylacz elektrostatyczny.

[6] ang. *blast furnace*

Emisje niezorganizowane oznaczają emisje niewychwycone lub dyfuzyjne.

GWP oznacza potencjał w zakresie globalnego ocieplenia.

Materiał żalazisty (Al, Cu) oznacza materiał zawierający ziarniste elementy żelaza.

„W razie potrzeby" – oznacza: „jeżeli występuje substancja zanieczyszczająca i ma wpływ na środowisko".

Rynna spustowa – oznacza kanał służący do przenoszenia stopionego metalu lub żużlu.

Likwacja oznacza technikę oczyszczania polegającą na podgrzewaniu stopionego metalu do temperatury, w której następuje wzrost rozpuszczalności zanieczyszczeń umożliwiający ich oddzielenie.

n.a. oznacza niedostępne.

n.d. oznacza niewykrywalne.

PFC oznacza węglowodór poli-fluorowy.

Rekuperacja oznacza odzyskiwanie ciepła. W tym sektorze może to być zastosowanie ciepła technologicznego do podgrzania surowca, paliwa lub powietrza do spalania. Palniki rekuperacyjne przeznaczone są do cyrkulacji gorących gazów w układzie palników dla osiągnięcia tego celu.

PB oznacza wstępnie spieczoną anodę.

SPL oznacza wypaloną [zużytą] wykładzinę tygla.

Semis oznacza półfabrykaty takie jak: pręty, druty, wlewki do wyciskania, wlewki, itp.. Używane jako materiały wejściowe do produkcji wyrobów gotowych.

Piec szybowy7 oznacza piec pionowy używany do topienia metali.

SWPB oznacza elektrolizer ze wstępnie spieczonymi anodami bocznymi.

Spust oznacza otwarcie otworu wylotowego pieca w celu usunięcia stopionego metalu lub żużla.

VSS oznacza pionowy słupowy elektrolizer anodowy Soderberga.

[7] ang. *shaft furnace*

Jednostki

µg	mikrogram	kg	kilogram	Nm^3	normalny metr sześcienny (NTP) 273 K (0º C) 101,3 kPa (1 atmosfera)
€	euro				
a	rok	kWh	kilowatogodzina	ng	nanogram
cm	centymetr	l	litr	ppm	części na milion
Cts (US)	centy (USA)	lb	funt handlowy (1 lb = 0,4536 kg)	Rpm	obroty na minutę
d	dzień	m^3	metr sześcienny	t	tona
DM	marka niemiecka	mg	miligram	Wt.-%	procent wagowy
g	gram	mm	milimetr	°C	stopnie Celsjusza
GJ	gigadżul	MJ	megadżul	K	kelwin
h	godzina	MWh	megawato-godzina		

Symbole chemiczne

Ag	srebro	HCl	chlorowodór	Pb	ołów
Al	aluminium	HF	fluorowodór	PbO	tlenek ołowiu
Al_2O_3	tlenek aluminium	Hf	hafn	S	siarka
As	arsen	Hg	rtęć	SO_2	dwutlenek siarki
Au	złoto	Ir	iryd	SO_3	trójtlenek siarki
B	bor	H_2SO_4	kwas siarkowy (VI)	Se	selen
Be	beryl	K	potas	Sn	cyna
Bi	bizmut	K_2O	tlenek potasu	Sr	stront
C	węgiel	Li	lit	Sb	antymon
Ca	wapń	Mg	magnez	Si	krzem
CaO	tlenek wapnia, wapno	MgO	tlenek magnezu, magnezja	SiO_2	krzemionka, tlenek krzemu
Co	kobalt	Mn	mangan	Ta	tantal
Cd	kadm	MnO	tlenek manganu	Ti	tytan
Cl	chlor	Mo	molibden	Te	tellur
Cr	chrom	Na	sód	Re	ren
Cs	cez	Nb	niob (columbium)	Rh	rod
Cu	miedź	NO_2	dwutlenek azotu	Ru	ruten
F	fluor	Ni	nikiel	V	wanad
Fe	żelazo	NO_x	suma wszystkich tlenków azotu	W	wolfram
FeO	tlenek żelaza	Os	osm	Zn	cynk
Ga	gal	Pd	pallad	ZnO	tlenek cynku
Ge	german	Pt	platyna	Zr	cyrkon

PMs oznacza metale szlachetne: - Ag, Au i PGM

PGM oznacza metale z grupy platynowców: - Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru

1 Podstawowe informacje

1.1 Procesy objęte zakresem niniejszego opracowania

Między produkcją pierwotną i wtórną metali nieżelaznych istnieje wiele podobieństw. W niektórych przypadkach różnice między stosowanymi technikami są niedostrzegalne. Produkcja wtórna metali nieżelaznych obejmuje produkcję metali z surowców wtórnych (włączając w to złom) oraz procesy ponownego wytapiania i wytwarzania stopu. W niniejszym dokumencie referencyjnym BREF przedstawiono techniki produkcji pierwotnych i wtórnych metali nieżelaznych.

Ponieważ produkcja anod w niektórych piecach do wytapiania aluminium jest integralną częścią procesu produkcji, przedstawiono tu również produkcję anod węglowych i grafitowych (część 6.8 załącznika I dyrektywy IPPC).

W państwach zobowiązanych do wdrażania IPPC określono produkcję 42 metali nieżelaznych oraz produkcję żelazostopów. Określono tu produkcję 10 grup metali o podobnych metodach produkcji. Na podstawie tych grup zebrano dane do opracowania i na tej podstawie opracowano strukturę niniejszego dokumentu.

Grupami tymi są:

- **Cu i jej stopy, Sn i Be,**
- **Al i jego stopy,**
- **Zn, Pb, Cd, Sb i Bi,**
- **metale szlachetne,**
- **rtęć,**
- **metale wysokotopliwe, np. Cr, W, V, Ta, Nb, Re, Mo,**
- **żelazostopy, np. FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB,**
- **metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych Na, K, Li, Sr, Ca, Mg i Ti,**
- **Ni i Co,**
- **elektrody węglowe i grafitowe.**

Opracowanie niniejsze nie obejmuje produkcji metali radioaktywnych oraz produkcji elementów takich jak półprzewodniki.

Opracowanie niniejsze obejmuje spiekanie i prażenie – instalacje w punkcie 2.1 załącznika I dyrektywy. Operacje prażenia i spiekania przedstawione są w dwóch miejscach: - a) jako część punktu 2.5a) procesu produkcji metalu, - b) gdy prażenie i spiekanie wykonywane są osobno, np. prażenie siarczku molibdenu.

Istnieją tu związki z sektorem chemicznym. Występują jednak szczególne zagadnienia i różnice, które należy wziąć pod uwagę, gdy procesy te związane są z produkcją metali, lub gdy związki metali wytwarzane są w postaci produktów ubocznych w produkcji metali. Opracowanie niniejsze obejmuje następujące procesy:

Wytwarzanie produktów z siarki, takich jak siarka elementarna, dwutlenek siarki i kwas siarkowy, gdy są związane z produkcją metali nieżelaznych. Kwas siarkowy, gdy jest on wytwarzany z dwutlenku siarki w gazach emitowanych na różnych etapach procesu. Na strukturę procesu i dobór katalizatora wpływ ma stężenie gazu, temperatura i zanieczyszczenia śladowe.

- Produkcja tlenku cynku z gazów spalania podczas produkcji innych metali;
- Produkcja związków niklu z roztworów wytwarzanych podczas produkcji metali;
- Produkcja CaSi i Si odbywająca się w tym samym piecu, co produkcja żelazokrzemu;
- Produkcja tlenku glinowego z boksytów przed produkcją aluminium pierwotnego. Jest to etap wczesnego przygotowania, który można wykonać na terenie kopalni lub w pobliżu pieca do wytapiania. Jest on integralną częścią produkcji metalu w przypadku jej wykonywania w piecu do wytapiania i jest zawarty w dokumentach referencyjnych BREF.

Walcowanie, ciągnienie i tłoczenie metali nieżelaznych w przypadku bezpośredniego zintegrowania z produkcją metali może być objęte pozwoleniem i z tego względu procesy te są zawarte w niniejszym dokumencie. Procesy odlewania nie są przedstawione w niniejszym dokumencie. Przedstawione są one w innych dokumentach.

1.2 Krótka charakterystyka poszczególnych przemysłów

Europejski przemysł metali nieżelaznych ma większe znaczenie ekonomiczne i strategiczne niż wskazują na to statystyki dotyczące zatrudnienia, kapitału i obrotu. Na przykład wysokiej czystości miedź ważna jest przy wytwarzaniu i przesyłaniu energii elektrycznej, a niewielkie ilości niklu zwiększają odporność stali na korozję.

Z tego względu metale nieżelazne i ich stopy znajdują się w sercu nowoczesnej gospodarki. Od nich uzależniony jest rozwój nowoczesnych technologii, w szczególności w przemysłach takich jak komputerowy, elektroniczny, telekomunikacyjny i transportowy.

1.2.1 Metale nieżelazne i ich stopy

Wszystkie metale nieżelazne przedstawione w niniejszym dokumencie w pkt. 1.1 powyżej, posiadają własne, indywidualne właściwości i zastosowania. Jednak w kilku przypadkach, np. miedzi i aluminium, stopy są częściej używane niż czyste metale, ponieważ stopy mogą być wytwarzane na określoną wytrzymałość, ciągliwość, itd., aby mogły spełniać wymagania konkretnych zastosowań.

Metale nadają się do recyklingu. Można je wielokrotnie recyklingować bez utraty którejkolwiek z ich właściwości. W ten sposób wnoszą one istotny wkład w stały rozwój technologii. Zwykle nie można odróżnić metalu rafinowanego wytworzonego z surowca pierwotnego lub wtórnego od metalu wytworzonego z surowców wtórnych (np. ze złomu, itp..).

1.2.2 Zakres przemysłu

Zdolności wytwórcze przemysłu oparte są na różnych surowcach pierwotnych i wtórnych. Surowce pierwotne pochodzą z wydobywanych rud, które są przetwarzane przed ich metalurgicznym przetworzeniem w celu wytworzenia metalu surowego. Rudy przetwarzane są w coraz większym stopniu w pobliżu kopalń, podobnie w pobliżu kopalń prowadzona jest produkcja metali. Surowce wtórne stanowią lokalny złom lub pozostałości.

W Europie złoża rud zawierające metale o ekonomicznie opłacalnych zawartościach zostały stopniowo wyczerpane. Pozostało tylko kilka źródeł lokalnych. Wskutek tego większość koncentratów jest importowana do Europy z różnych źródeł na całym świecie.

Przemysł wytwarza metal rafinowany lub to, co znane jest jako półwyroby, tj. wlewki metalu lub stopów metali, kształtowniki kute, kształtowniki wytłaczane, folia, taśma, pręty, itp..

W niniejszym dokumencie referencyjnym BREF nie przedstawiono odlewni metali nieżelaznych, w których wytwarzane są metalowe elementy odlewane. Są one przedstawione w dokumentach referencyjnych BREF dotyczących kuźnictwa i odlewnictwa.

Zbieranie, sortowanie i dostawa surowców wtórnych dla niniejszego przemysłu wykonywane są w zakresie przemysłu recyklingu metali, który również nie jest objęty niniejszym dokumentem referencyjnym BREF.

Pomimo oczywistej sprzeczności, produkcję żelazostopów, wykorzystywanych głównie jako stopy przejściowe w przemyśle żelaza i stali, uważa się za część przemysłu metali nieżelaznych. Ich składniki stopowe, tj. metale wysokotopliwe, chrom, krzem, mangan i nikiel są metalami nieżelaznymi.

Dla celów niniejszego dokumentu za część przemysłu metali nieżelaznych uznaje się również sektor metali szlachetnych.

1.2.3 Struktura przemysłu

Struktura przemysłu różni się w zależności od metalu. Nie istnieją przedsiębiorstwa produkujące wszystkie ani nawet większość metali nieżelaznych. Istnieje jednak kilka firm paneuropejskich produkujących kilka metali, np. miedź, ołów, cynk, kadm, itp..

Wielkość przedsiębiorstw wytwarzających metale i stopy metali w Europie rozciąga się od kilku firm zatrudniających ponad 5000 osób do dużej ilości firm zatrudniających od 50 do 200 pracowników.

Są to firmy paneuropejskie oraz krajowe zgrupowania firm produkujących metale, przemysłowe grupy holdingowe, niezależne spółki akcyjne i firmy prywatne.

1.2.4 Aspekty ekonomiczne przemysłu

Kluczowymi danymi statystycznymi dla przemysłu metali nieżelaznych określonymi dla celów niniejszego dokumentu są:

Produkcja	18 – 20 milionów ton
Sprzedaż	40 – 50 miliardów €
Zatrudnienie	ponad 200000

Wiele rafinowanych metali nieżelaznych jest towarami międzynarodowymi. Metalami podstawowymi (aluminium, miedzią, ołowiem, niklem, cyną i cynkiem) handluje się na jednym z dwóch rynków opcji futures: Londyńskiej Giełdzie Metali i Comex w Nowym Jorku. Metale określane łącznie jako metale „o mniejszym znaczeniu" nie mają centralnego rynku. Poziomy cen ustalane są tu przez producentów lub przez hurtowników handlujących na wolnych rynkach. W większości zastosowań metale nieżelazne konkurują z innymi materiałami, takimi jak ceramika, tworzywa sztuczne oraz inne metale żelazne i nieżelazne.

Zyskowność każdego metalu lub grupy metali i stąd ekonomiczne znaczenie przemysłu zmienia się zarówno bezwzględnie, jak i w krótkim okresie w zależności od aktualnej ceny metalu oraz szerokiego zakresu innych czynników ekonomicznych.

Zastosowanie ma tu jednak podstawowa zasada ekonomiczna, tj. im materiał lub wyrób bliższy jest globalnych warunków rynkowych i międzynarodowemu statusowi towarów, tym niższy jest zysk z zainwestowanego kapitału.

Z tego względu istnieją poważne ograniczenia w zakresie dostępności kapitału dla wydatków nieprodukcyjnych w zakresie poprawy ochrony środowiska. Stanowią one zasadniczo część ogólnego procesu rozwoju i usprawnień. Inwestycje w środowisko i usprawnienia technologiczne muszą być zasadniczo konkurencyjne w skali globalnej, gdyż przemysł europejski konkuruje z podobnymi zakładami w innych rozwiniętych i rozwijających się krajach.

1.2.5 Skutki dla środowiska

W okresie ostatnich dwudziestu pięciu lat od przyjęcia dyrektywy 84/360/EWG dotyczącej „Kontroli zanieczyszczeń pochodzących z zakładów przemysłowych" następuje stała i w niektórych przypadkach bardzo istotna poprawa w zakresie ochrony środowiska i efektywności energetycznej w przemyśle. Wymaganie dotyczące zastosowania najlepszych dostępnych technik dla zminimalizowania zanieczyszczenia jest bardzo dobrze rozumiane w przemyśle w większości Państw Członkowskich. Żaden inny przemysł nie ma tak dobrych wyników w zakresie recyklingu.

1.3 Miedź i jej stopy

1.3.1 Uwagi ogólne

Miedź wykorzystywana jest od wielu stuleci. Miedź charakteryzuje bardzo wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne a ponadto jest ona stosunkowo odporna na korozję. Zużytą miedź można recyklingować bez straty jakości. Właściwości te oznaczają, że miedź używana jest w różnych sektorach przemysłu, takich jak przemysł elektryczny, przemysł samochodowy, budowlany, w instalacjach wodociągowych, budowie okrętów, w przemyśle lotniczym i w przyrządach precyzyjnych. Miedź często występuje w stopach z Zn, Sn, Ni, Al i z innymi metalami dla wytworzenia całego asortymentu mosiądzów i brązów [tm 36, Panorama 1997].

Produkcja miedzi opiera się na miedzi katodowej klasy A, tj. 99,95% Cu. Oznaczenie klasy A pochodzi ze słownika Londyńskiej Giełdy Metali dla katod i dotyczy normy brytyjskiej. Norma ta została ostatnio zastąpiona normą europejską CEN - EN 1978, w której jakość oznaczona jest jako Cu CATH1 lub nowym europejskim systemem alfa-numerycznym jako CR001A.

Maksymalne dopuszczalne zanieczyszczenia w % są następujące: -

- Ag 0,0025 - As 00005 - Bi 0,00020 - Fe 0,0010 - Pb 0,0005 - S 0,0015 - Sb 0,0004 - Se 0,00020
- Te 0,00020 z As+Cd+Cr+Mn+P+Sb 0,0015
- Bi+Se+Te 0,0003
- Se+Te 0,0003
- Ag+As+Bi+Cd+Co+Cr+Fe+Mn+Ni+P+Pb+S+Sb+Se+Si+Sn+Te+Zn 0,0065

1.3.2 Źródła materiałów

Miedź rafinowana wytwarzana jest z surowców pierwotnych i wtórnych przez stosunkowo małą ilość rafinerii miedzi. Ich produktem jest miedź katodowa. Jest ona topiona, wytwarza się z niej stopy i jest dalej przetwarzana na pręty, profile, druty, blachy, taśmy, rury, itp.. Etap ten można zintegrować z rafinerią, lecz jest on często wykonywany w innym miejscu.

Ok. 55% dostaw wsadu dla rafinerii miedzi zakupywanych jest na rynkach międzynarodowych w postaci koncentratów miedzi, miedzi konwertorowej, anod i złomu. Pozostałe 45% pochodzi z krajowych koncentratów miedzi oraz z krajowych pozostałości miedzionośnych i złomu.

W UE znajduje się niewiele zasobów miedzi pierwotnej, lecz jej zakłady metalurgiczne miedzi są bardzo istotne. Miedź w dużych ilościach wydobywana jest w kopalniach tylko w Portugalii (wydobycie rozpoczęto w Neves Corvo w roku 1989; w roku 1997 wydobyto 106500 ton miedzi) i w Szwecji (86600 ton). Przy ok. 239000 ton miedzi uzyskiwanej z rud krajowych w roku 1997, na UE przypadało ok. 2% ogólnego światowego kopalnianego wydobycia miedzi na świecie.

Zdolności rafinacyjne i produkcja półwyrobów rozwija się zgodnie z wymaganiami dużego zużycia przy wykorzystaniu importowanych surowców pierwotnych oraz wewnętrznych, jak również importowanego złomu. Wraz z budową własnych zakładów rafinacji w pobliżu kopalń w krajach wydobywających miedź w okresie kilku ostatnich lat coraz trudniejszy staje się dostęp do dostaw pierwotnych. Powoduje to zmniejszenie dostępności surowców na rynku międzynarodowym.

Istotnym elementem dostaw surowców do rafinerii i zakładów produkcyjnych miedzi staje się recykling. Ogółem surowce wtórne stanowią około 45% zużycia miedzi i jej stopów w Europie i stanowią 100% lub częściowy wsad w rafineriach lub bezpośredni wsad u producentów półwyrobów.

Jakość surowców wtórnych jest bardzo zróżnicowana. Materiały z wielu takich źródeł nie są odpowiednie do bezpośredniego użycia przez producentów półwyrobów. Przemysł złomu opiera się na dostawach materiałów sortowanych o odpowiedniej czystości dla tego przemysłu. Pomimo istnienia uzgodnionych specyfikacji dla złomu, spotyka się duże zróżnicowania. Konieczne może być tu zastosowanie dodatkowych systemów przetwarzania i ograniczania.

1.3.3 Produkcja i zużycie

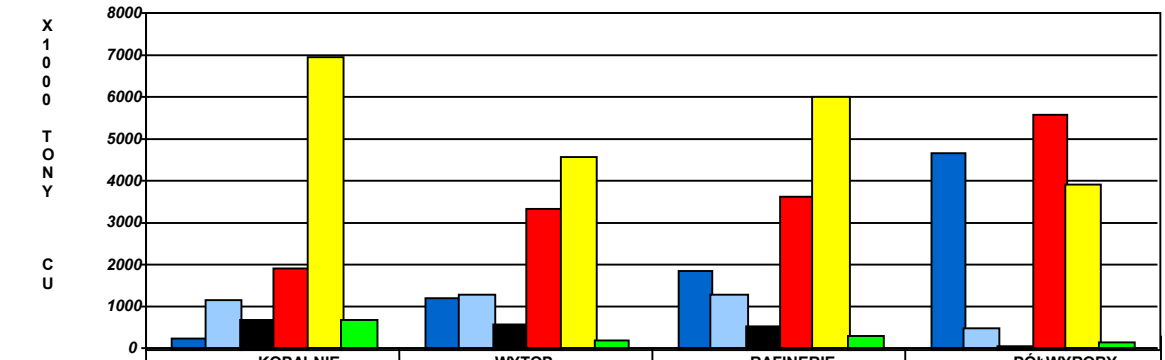
Roczna produkcja miedzi katodowej w czasie opracowywania niniejszego dokumentu była na poziomie 959000 ton ze źródeł pierwotnych i na poziomie 896000 ton ze źródeł wtórnych. W UE nie jest wytwarzany beryl. Uważa się, że nie występuje on w złomie w ilościach mogących stwarzać zagrożenie dla środowiska.

W trzech z wtórnych pieców do wytapiania i prawie we wszystkich pierwotnych piecach do wytapiania nastąpił wzrost wydajności produkcji. Ten znaczny wzrost wydajności produkcyjnej osiągnięty został równocześnie z poprawą ochrony środowiska. Bardziej powszechnymi źródłami wtórnymi staje się złom komputerowy i płytki z obwodami drukowanymi, nawet mimo niskiej zawartości miedzi. Złom taki przetwarzany jest wstępnie w przemyśle złomu i w niektórych piecach do wytapiania. Jest to rynek zbytu dla takich materiałów.

Ponieważ miedź można powtórnie przetwarzać bez utraty jej właściwości, recykling w przypadku tego metalu jest na wysokim poziomie. Dostępnych jest tu wiele materiałów wtórnych. Rafinacja miedzi w UE rozwija się głównie przez zabezpieczenie surowców na rynku międzynarodowym i

przez wykorzystanie złomu miedzi i mosiądzu oraz pozostałości wytwarzanych przez użytkowników i przetwórców.

Zdolności produkcyjne producentów półwyrobów z miedzi w UE są na poziomie trzy razy większym od wydajności rafinerii w UE. Producenci ci zakupują na rynku międzynarodowym odpowiednie ilości miedzi i mosiądzu wraz z materiałami stopowymi (głównie cynk, cyna i nikiel). Ta część przemysłu jest eksporterem netto na poziomie ok. 500000 ton/rok.



	KOPALNIE	WYTOP	RAFINERIE	PÓŁWYROBY
UE	239	1168	1854	4700
PAŃSTWA SPOZA UE	1135	1310	1271	500
AFRYKA	642	562	531	20
AZJA	1884	3330	3630	5600
AMERYKA	6952	4586	6000	3900
OCEANIA	672	208	271	150

Rysunek 1.1 Produkcja miedzi na świecie w roku 1997

Kraj	Wydobycie kopalniane	Katody pierwotne (anody)	Katody wtórne (anody)	Produkcja półwyrobów
Austria			77	58
Belgia		203 (35)	183 (126)	392
Dania				
Finlandia	9	116 (171)		120
Francja		6	29	684
Niemcy		296	378	1406
Grecja				81
Irlandia				
Włochy		6	80	990
Luksemburg				
Holandia				
Portugalia	108			
Hiszpania	37	229 (+61)	63 (+28)	268
Szwecja	87	95	34	206
Zjednoczone Królestwo WB i IP		9	58	483
Islandia				
Norwegia	7*	33		
Szwajcaria				70
Uwagi: * Aktualne wydobycie rud ustanie w roku 2000.				

Tabela 1.1: Produkcja miedzi w UE (i EAA) i jej stopów w tysiącach ton w 1997 r. Produkcja rudy w Europie stanowi ~ 30% wsadu pierwotnego

1.3.4 Miejsca produkcji

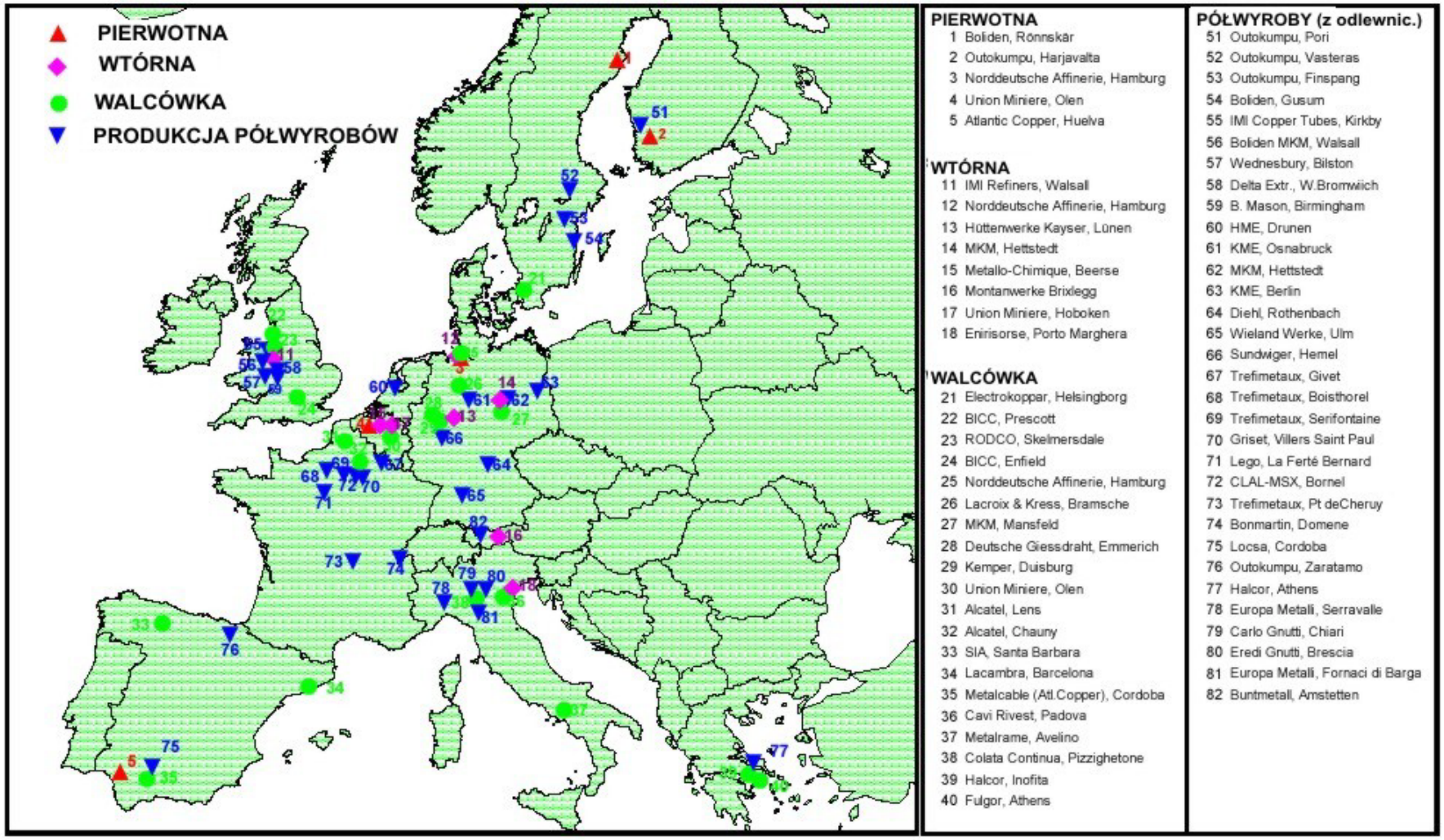
W UE istnieje dziesięć głównych rafinerii. W pięciu z nich wykorzystywane są surowce pierwotne i wtórne. W pozostałych stosowany jest tylko surowiec wtórny. Szacuje się, że w roku 1997 w przemyśle rafinacji miedzi zatrudnionych było ponad 7500 osób. Trzy przedsiębiorstwa mają roczne zdolności wytwórcze na poziomie ponad 250000 ton rafinowanej miedzi katodowej: Atlantic Copper (Hiszpania), Union Minière (Belgia) i Norddeutsche Affinerie (Niemcy). W przypadku czterech innych: MKM Hettstedt (Niemcy), Hüttenwerke Kayser (Niemcy), Bolidem (Szwecja) i Outokumpu (Finlandia), produkcja roczna każdego z tych producentów jest na poziomie ponad 100000 ton/rok. Wydajność produkcyjna w innych zakładach we Włoszech, Hiszpanii, Austrii, w Zjednoczonym Królestwie WB i IP i w Belgii jest na poziomie od 35000 do 100000 ton miedzi katodowej na rok.

W przemyśle półwyrobów istnieje znacznie więcej przedsiębiorstw. W zakładach tych jako wsad stosowana jest miedź rafinowana i wysokiej jakości surowce wtórne. Na terenie całej UE pracuje około 100 zakładów zatrudniających ok. 40000 osób. Przemysł ten może ponosić straty wskutek nadmiernej wydajności. Jest to przemysł wrażliwy na cykliczne zmiany popytu. Zapotrzebowanie UE na miedź wynika z powolnego wzrostu rozwiniętego rynku.

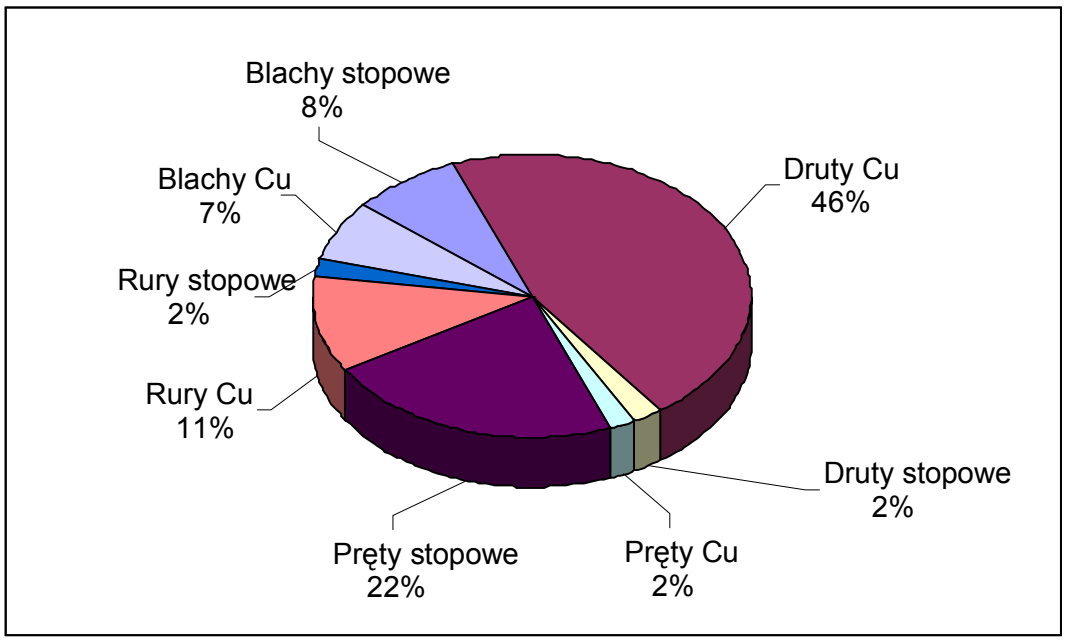
Połowa produkcji półwyrobów przypada na sektor walcówki elektrycznej. W sektorze tym funkcjonuje około 20 przedsiębiorstw zatrudniających ok. 3000 osób. Znaczna część tej działalności przypada na sektor kablowy jako zintegrowane źródło wejściowe (Alcatel, Pirelli, BICC, itp..), a inna część związana jest z sektorem rafineryjnym jako zintegrowanym wyjściem (Deustche Giessdraht, Norddeutsche, Union Minière, Atlentic Copper, itp..).

W innych przemysłach, w których wytwarzane są półwyroby z miedzi istnieje znacznie więcej przedsiębiorstw wytwarzających miedź i stopy miedzi, walcówkę, pręty, druty, kształtowniki, rury, płyty, blachy, taśmy. Produkcję taką prowadzi około 80 przedsiębiorstw w całej UE zatrudniających ok. 35000 osób. Przemysł ten zdominowany jest przez trzy duże grupy: KME-Europa Metal (Niemcy) z głównymi zakładami produkcyjnymi we Francji, w Niemczech, Włoszech i Hiszpanii; Outokumpu (Finlandia) z zakładami w Finlandii, Szwecji, Holandii i Hiszpanii; oraz Wieland Werke (Niemcy) w Niemczech i w Zjednoczonym Królestwie WB i IP. Innymi dużymi niezależnymi firmami są tu Boliden (Szwecja) z zakładami w Szwecji, Holandii, Belgii i w Zjednoczonym Królestwie WB i IP, Carlo Gnutti (Wochy) i IMI (Zjednoczone Królestwo WB i IP).

W minionych dwóch dekadach nastąpiła znaczna racjonalizacja i dalsze inwestycje w przemyśle miedzi w Europie. Była to reakcja na utworzenie jednego rynku w UE i presji ekonomicznych, takich jak zwiększone koszty energii, potrzeba znacznych inwestycji w zakresie ograniczania zanieczyszczania środowiska oraz częstych zmian w kursach walutowych.



Rysunek 1.2: Miejsca produkcji w Europie.



Rysunek 1.3 Produkcja półwyrobów z miedzi w roku 1995. Ogółem 1995 r. = 4700000 ton

1.3.5 Skutki dla środowiska

Dawniej głównym skutkiem dla środowiska związanym z produkcją miedzi ze źródeł pierwotnych była emisja do atmosfery dwutlenku siarki pochodzącego z prażenia i wytapiania koncentratów siarczkowych. Problem ten został efektywnie rozwiązany w piecach do wytapiania w UE, w których uzyskuje się aktualnie wiązanie siarki na poziomie średnio 98,9%. Wytwarzany jest tu kwas siarkowy oraz ciekły dwutlenek siarki.

Główne skutki dla środowiska związane z wytwarzaniem miedzi wtórnej związane są również z gazami odlotowymi pochodzącymi z różnych używanych pieców. Gazy takie oczyszczane są za pomocą filtrów tkaninowych, które mogą zmniejszyć emisje pyłów i związków metali, takich jak ołów. Wskutek występowania niewielkich ilości chloru w surowcach wtórnych istnieje potencjał dla tworzenia się dioksyn. Dąży się tu do niszczenia dioksyn.

Stale wzrasta również znaczenie emisji niezorganizowanych lub niewychwytywalnych dla produkcji pierwotnej i wtórnej. Do wychwytu gazów technologicznych konieczne jest dokładne zaprojektowanie instalacji i obsługi procesu.

Dobrze rozwinięta jest kontrola emisji do atmosfery i zrzutów wody z produkcji walcówki miedzi oraz półwyrobów ze stopów miedzi. Kontrolę emisji tlenku węgla pochodzącej z pieców szybowych, szczególnie z pieców pracujących w warunkach redukujących, uzyskuje się przez optymalizację pracy palników.

Recykling stanowi ważny składnik dostaw surowców dla urządzeń rafinacyjnych i produkcyjnych miedzi. Miedź można odzyskiwać z większej części jej zastosowań i zawracać do procesu produkcji bez strat jakości w recyklingu. Przy bardzo ograniczonym dostępie do krajowych źródeł miedzi pierwotnej, w przemyśle UE tradycyjnie większe znaczenie nadaje się tzw. „kopalniom odkrywkowym", polegając w dużym stopniu na wsadzie złomu celu zmniejszenia dużego niedoboru w bilansie handlowym surowców miedzi.

Prawie 100% nowego lub technologicznego złomu miedzianego ulega recyklingowi. Na podstawie niektórych badań szacuje się, że recyklingowi podlega również, w przypadku jego dostępności, 95% starego złomu miedzi.

Ogółem produkcja miedzi z surowców wtórnych stanowi ok. 45% miedzi w UE. W niektórych przypadkach, takich jak walcówka mosiężna, wyrób wykonywany jest całkowicie z miedzi i mosiądzu zawracanych do obiegu, przy małym wkładzie cynku pierwotnego.

W przemyśle miedziowym UE opracowano nowoczesne technologie i dokonywane są znaczne inwestycje w celu umożliwienia przetwarzania szerokiego asortymentu złomu miedzi, włączając w to złożone pozostałości niskiego gatunku oraz w celu jednoczesnego spełnienia coraz wyższych wymagań z zakresu ochrony środowiska.

Zdolność przemysłu do zwiększenia tak wysokiego stopnia recyklingu zależy od wielu złożonych czynników.

1.4 Aluminium

1.4.1 Uwagi podstawowe

Aluminium [tm 36, Panorama 1997] jest materiałem o szerokim zakresie zastosowań w transporcie, przemyśle budowlanym i opakowaniowym, w sektorze energetycznym, we wszystkich wysokonapięciowych systemach przesyłania energii, w urządzeniach domowych oraz w sektorze mechanicznym i rolnym. Aluminium jest lekkie, charakteryzuje się dobrą przewodnością elektryczną i przy oddziaływaniu powietrza wytwarza warstwę tlenku na powierzchni, zabezpieczającą przed dalszym postępem korozji. Aluminium jest mocno reakcyjne, szczególnie w postaci proszku. Jest ono stosowane w reakcjach alumino-termicznych do produkcji wielu innych metali.

Przemysł aluminium jest najmłodszym i największym z przemysłów metali nieżelaznych. Wytapianie aluminium rozpoczęło się dopiero około stu lat temu. W przemyśle aluminium w UE zatrudnionych jest ok. 200000 osób a jego roczny obrót jest rzędu 25 miliardów €. Produkcja ogółem metalu nieprzerobionego plastycznie stanowiła 3,9 miliona ton w roku 1997. Ok. 43% tej produkcji pochodzi z przetwarzania złomu zawracanego do obiegu, którego ilość stale wzrasta.

1.4.2 Źródła materiałów

Aluminium pierwotne wytwarzane jest z boksytów przetwarzanych na tlenek glinu. Ze 100 ton boksytu wytwarza się 40 – 50 ton tlenku glinu, z którego następnie wytwarza się 20 – 25 ton aluminium. Większość boksytów wydobywa się poza Europą. W Europie znajduje się tylko kilka zakładów produkcyjnych tlenku glinu.

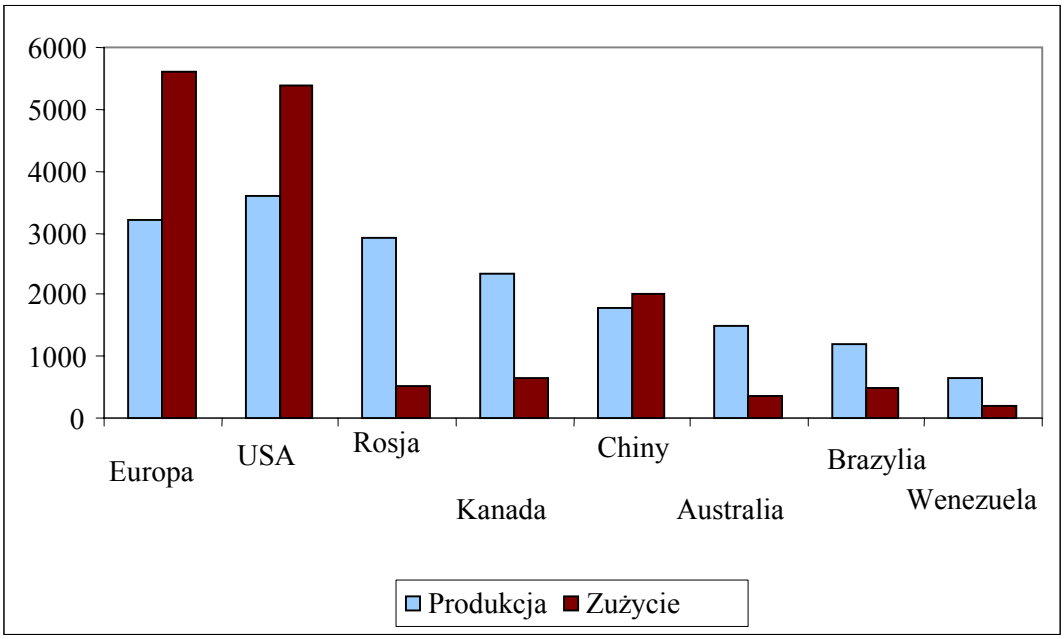
Przemysł wtórny zależy od źródeł złomu. Złom można określać jako „nowy złom”, wytwarzany podczas produkcji i wytwarzania wyrobów kutych i wyrobów odlewanych, a także jako „stary złom”, odzyskiwany z różnych zużytych wyrobów. Stopień recyklingu „nowego złomu” to 100% wytwarzanej ilości. Zapotrzebowanie na surowce dla przemysłu pierwotnego i wtórnego w UE zaspokajane jest w dużym stopniu przez wewnętrzną produkcję tlenku glinu i przez recykling złomu. Jednak całkowita produkcja metalu stanowi niedobór w zakresie potrzeb przemysłu przetwórczego i aktualnie zaspokaja tylko 55% zapotrzebowania UE.

1.4.3 Produkcja i zużycie

Europejski przemysł aluminium charakteryzuje wydobycie kopalniane i produkcja tlenku glinu, wytapianie pierwotne i wtórne oraz przetwarzanie metalu na półwyroby (np. pręty, profile, druty, blachy, folie, rury) oraz wyroby specjalne (np. proszki, stopy specjalne).

Kontynent/ państwo	Produkcja	Zużycie
Europa	3216	5603
USA	3603	5390
Rosja	2907	509
Kanada	2327	642
Chiny	1776	2013
Australia	1495	362
Brazylia	1189	479
Wenezuela	643	193

Tabela 1.2: Produkcja aluminium pierwotnego wg państw w roku 1997 (tysiące ton)



Rysunek 1.4: Produkcja aluminium pierwotnego wg krajów 1997 (tysiące ton)

Wiele z tych działań jest zintegrowanych. Wielu producentów UE skupia swoją działalność tylko na jednym określonym segmencie, takim jak recykling oraz wytapianie wtórne i produkcja półwyrobów.

W roku 1997 w UE wytwarzano 10% produkcji ogólnoświatowej. Produkcja aluminium z surowców wtórnych w UE jest jedną z najwyższych na świecie i była na poziomie ok. 1,7 miliona ton w roku 1997. Stanowiło to 23% całkowitej produkcji krajów zachodnich z materiałów recyklingowych.

1.4.4 Miejsca produkcji

Na początku roku 1998 w UE pracowały dwadzieścia dwa piece do wytapiania aluminium pierwotnego oraz 8 w EEA. Ilość przedsiębiorstw produkcyjnych jest w rzeczywistości znacznie mniejsza. Największe przedsiębiorstwa to: Aluminium Pechiney (Francja), VAW Aluminium (Niemcy), Alcoa Spain (Hiszpania), Alcoa Italy (Włochy), Hoogovens (Holandia), British Alcan (Zjednoczone Królestwo WB i IP), Hydro (Norwegia) i Alusuisse (Szwajcaria). Niektóre z tych przedsiębiorstw posiadają zakłady w różnych krajach europejskich lub filie albo oddziały w innych częściach świata albo stanowią część korporacji międzynarodowych.

Ilość przedsiębiorstw prowadzących produkcję aluminium wtórnego jest znacznie większa. Działa tu ok. 200 przedsiębiorstw, których roczna produkcja aluminium wtórnego wynosi ponad 1000 ton na rok [tm 116, Alfed 1998]. Istnieje tu odpowiednie zintegrowanie operacji walcowania z technologią produkcji. Znacznie mniej zintegrowany jest przemysł wytłoczeniowy (wyciskania), w którym istnieje ok. 200 zakładów produkcyjnych w różnych miejscach na terytorium UE.

Kraj	**Produkcja boksytów** w tys. ton	**Produkcja tlenku glinu** w tys. ton	**Aluminium pierwotne** w tys. ton	**Aluminium wtórne** w tys. ton	**Produkcja półwyrobów** w tys. ton
Austria				98	189
Belgia					353
Dania				14	18
Finlandia				33	35
Francja		600	399	233	741
Niemcy		750	572	433	1797
Grecja	2211	640	133	10	213
Irlandia		1250			
Włochy		880	188	443	862
Luksemburg					
Holandia			232	150	200
Portugalia				3	
Hiszpania		1110	360	154	330
Szwecja			98	26	131
ZK WB i IP		120	248	257	507
Islandia			123		
Norwegia			919	59	250
Szwajcaria			27	6	131
Europa ogółem	2211	5350	3216	1803	5757

Tabela 1.3: Produkcja aluminium w Europie w roku 1997

1.4.5 Skutki dla środowiska

Podstawowymi skutkami dla środowiska w przypadku aluminium pierwotnego jest wytwarzanie węglowodorów poli-fluorowych oraz fluorków podczas elektrolizy, wytwarzanie odpadów stałych z elektrolizerów oraz wytwarzanie odpadów stałych podczas produkcji tlenku glinu. Podobnie w przypadku produkcji aluminium wtórnego istnieje potencjał dla emisji pyłów i dioksyn pochodzących ze źle obsługiwanych pieców i niewłaściwego spalania oraz wytwarzania odpadów stałych (żużel solny, zużyte wykładziny piecowe, kożuchy i pył filtrowy). W przemyśle tym osiągnięty został postęp w zakresie zmniejszenia tego typu emisji. W zależności od typu emisji i

stosowanej technologii emisje powyższe zmniejszone zostały w okresie ostatnich piętnastu lat o współczynnik między 4 a 10.

Podstawowy koszt wytwarzania aluminium pierwotnego stanowi koszt energii elektrycznej. Z tego względu produkcja ma tendencję do występowania w miejscach o niskich kosztach energii elektrycznej, co wpływa na rozmieszczenie zakładów produkcyjnych. W europejskim przemyśle aluminium dokonano znacznych wysiłków w celu zmniejszenia zużycia energii, zmniejszając poziom zużycia z 17 kWh na kg produkcji w roku 1980 do 15 kWh na kg w roku 1998. Produkcja i rafinacja aluminium wtórnego jest znacznie mniej energochłonna i zużywa poniżej 5% energii potrzebnej do produkcji aluminium pierwotnego.

Podejmuje się tu wiele działań dla poprawienia zwrotu złomu aluminiowego. Przemysł ten jest czynnym uczestnikiem w tej dziedzinie. Przykładem może być tu recykling zużytych puszek po napojach (UBC). Zebrany materiał jest zawracany do obiegu w zamkniętej pętli w celu wyprodukowania większej ilości puszek do napojów o tym samym składzie stopu. W przemyśle wtórnym dużo uwagi zwraca się na wytwarzanie stopu o właściwym składzie. Ważne jest wstępne sortowanie różnych typów złomu. Przykładem może być segregacja złomu z wyciskania w celu zachowania określonego stopu.

1.5 Cynk, ołów i kadm

1.5.1 Cynk

1.5.1.1 Uwagi ogólne

Cynk, po aluminium i miedzi, jest trzecim metalem nieżelaznym o największym zastosowaniu [tm 36, Panorama 1997; tm 120, TU Aachen1998]. Metal ten posiada stosunkowo niską temperaturę topnienia. Jest on stosowany w produkcji wielu stopów, takich jak mosiądz. Cynk można łatwo nakładać na powierzchnię innych metali, takich jak stal (cynkowanie). W przypadku zastosowania jako powłoki metalowej, cynk koroduje zwykle jako powłoka ochronna. Cynk stosowany jest również w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, budowlanym, akumulatorów i chemicznym.

Techniczne zastosowanie cynku	Świat 1975 [%]	Świat 1984 [%]	Świat 2005 [%]	Europa 1995 [%]
Cynkowanie	38,0	48,5	54,8	43
Mosiądz	19,8	17,6	16,6	23
Odlewanie ciśnieniowe	18,3	14,3	10,5	13
Półwyroby	8,5	7,3	6,4	12
Środki chemiczne	12,7	9,6	8,0	8
Inne	2,8	2,7	3,7	1

Tabela 1.4: Zużycie cynku na świecie i w Europie.

Cynk dostarczany na rynek jest różnej jakości. Najwyższą jakością jest specjalny wysoki gatunek (SHG) lub Z1 zawierający 99,995% cynku, natomiast najniższej jakości dobry zwykły gatunek (GOB) lub Z5 jest na poziomie ok. 98% czystości. Wytwarzane są tu: wyroby wyciskane typu pręty, walcówki i druty (głównie mosiężne); wyroby walcowane typu blachy i taśmy; stopy odlewnicze; proszki i związki chemiczne w postaci tlenków.

Klasyfikacja wg gatunków	Kod kolorowy	Nominalna zawartość cynku	1 Pb maks.	2 Cd* maks.	3 Fe maks.	4 Sn maks.	5 Cu maks.	6 Al maks.	Ogółem 1 do 6 maks.
Z1	biały	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,005
Z2	żółty	99,99	0,005	0,005	0,003	0,001	0,002	-	0,01
Z3	zielony	99,95	0,03	0,01	0,02	0,001	0,002	-	0,05
Z4	niebieski	99,5	0,45	0,01	0,05	-	-	-	0,5
Z5	czarny	98,5	1,4	0,01	0,05	-	-	-	1,5
Uwagi: * W okresie pięciu lat od daty zatwierdzenia tej normy, maks. zawartość Cd gatunku Z3, Z4 i Z5 powinna wynosić odpowiednio 0,020, 0,050 i 0,050.									

Tabela 1.5: Gatunki cynku pierwotnego.

Gatunek	Nominalna zawartość cynku	1 Pb maks.	2 Cd* maks.	3 Fe maks.	4 Sn maks.	5 Cu maks.	6 Al maks.	Ogółem od 1 do 6 maks.	Uwagi
ZS1	98,5	1,4	0,05	0,05	*)	-	-	1,5 **)	Gatunki głównie na podstawie recyklingu złomu i zużytych wyrobów
ZS2	98	1,6	0,07	0,12	*)	-	-	2,0 **)	
Z3S	97,75	1,7	0,09	0,17	-	-	-	2,25	
ZSA	98,5	1,3	0,02	0,05	-	-	-	1,5	Gatunek głównie na podstawie pozostałości, popiołów zawierających Zn.
Uwagi: *) Sn maks. 0,3% dla wykonywania mosiądzu, 0,7% dla cynkowania. W przypadku występowania na tym poziomie, rzeczywista zawartość Zn może być niższa od nominalnej zawartości Zn. **) Bez Sn w przypadku obecności na poziomach podanych w *)									

Tabela 1.6: Gatunki cynku wtórnego.

Wykorzystanie końcowe obejmuje cały zakres zastosowań. Najważniejsze z nich to zabezpieczenie stali przed korozją w przemyśle samochodowym, urządzeń i budowlanym. Stopy cynku (np. mosiądz, brąz, stopy na odlewy ciśnieniowe) oraz półwyroby z cynku stanowią odpowiednio, drugie i trzecie dziedziny zużycia Stosowane są one również w przemyśle budowlanym, urządzeń i samochodowym.

1.5.1.2 Źródła materiałów

Cynk wytwarzany jest z całego asortymentu koncentratów w procesie pirometalurgicznym lub hydrometalurgicznym. Niektóre koncentraty zawierają duże ilości ołowiu, który jest również odzyskiwany. Cynk występuje też w związkach z kadmem. Koncentraty takie są źródłem tego metalu.

Koncentraty UE 10 lat temu zaspokajały ponad 45% zapotrzebowania rafinerii UE. Obecnie stanowią one mniej niż 25%. Deficyt ten uzupełniany jest zwiększonym importem. Aktualnie wzrasta zdolność wydobywcza kopalń w Ameryce Północnej, Australii i w niektórych krajach Ameryki Południowej.

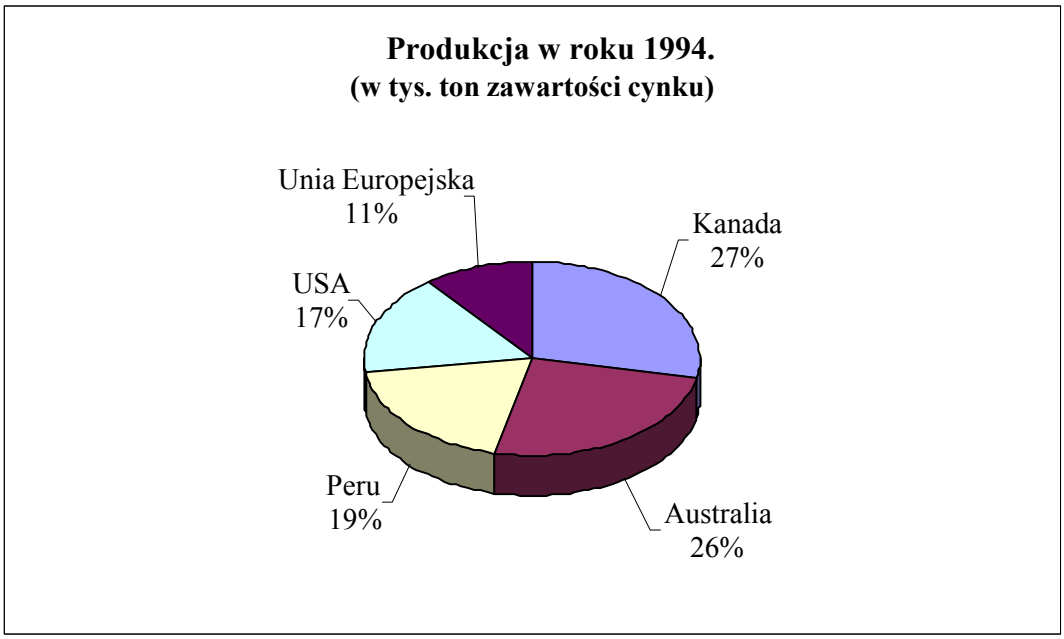
Źródłem cynku są również surowce wtórne, takie jak pozostałości po operacji cynkowania (popioły, kożuchy, szlamy, itp..), pyły ze stalowni, złom z przetwarzania mosiądzu oraz złom z odlewania ciśnieniowego. W roku 1994 produkcja metalu ze źródeł wtórnych stanowiła ponad 8% produkcji cynku rafinowanego w UE. Dla przemysłu tego kluczowe znaczenie ma recykling cynku i wyrobów zawierających cynk.

1.5.1.3 Produkcja i zużycie

W UE cynk wydobywany jest głównie w kopalniach w Irlandii i Hiszpanii. W roku 1994 wydobycie to było na poziomie 383000 ton koncentratów cynku. W wyniku wyczerpania się rezerw oraz niższych gatunków rud w niektórych kopalniach nastąpił spadek wydobycia z poziomu 397000 ton w roku 1993. Produkcja metalu spadła poniżej poziomu 1,8 miliona ton, który został przekroczony w roku 1992. Zużycie cynku rafinowanego wzrosło z 1640000 ton do 1770000 ton, stanowiąc 30% zapotrzebowania cynku w krajach o gospodarce rynkowej.

Państwo	Produkcja w roku 1992 (w tys. ton)	Produkcja w roku 1993 (w tys. ton)	Produkcja w roku 1994 (w tys. ton)
Kanada	1325	1004	1008
Australia	1014	1007	928
Peru	626	668	682
USA	551	513	601
Unia Europejska	500	411	383

Tabela 1.7: Produkcja koncentratów cynku [tm 36, Panorama 1997]



Rysunek 1.5: Światowa produkcja koncentratów cynku[8] w roku 1994.

UE jest światowym liderem w produkcji cynku, znacznie wyprzedzając Kanadę i Japonię, które znajdują się odpowiednio na drugim i trzecim miejscu. W roku 1994 produkcja w UE była na poziomie 1749000 ton metalu, co stanowiło prawie 33% produkcji państw z gospodarką rynkową o ogólnej produkcji na poziomie 5376000 ton. UE jest również głównym obszarem zużycia cynku wśród państw z gospodarką rynkową. Zużycie cynku na poziomie 1770000 ton w roku 1994 było o 49% większe od drugiego największego rynku zużycia (USA) i o 145% większe od trzeciego największego użytkownika (Japonia).

[8] Oryginalny tekst: „World production of zinc from concentrates" [przyp. tłum.]

Obszar/ państwo	Produkcja w roku 1992 (w tys. ton)	Produkcja w roku 1993 (w tys. ton)	Produkcja w roku 1994 (w tys. ton)
Unia Europejska	1844	1819	1749
Kanada	672	662	693
Japonia	729	696	666
USA	400	382	356
Australia	333	317	318
CIS		431	390

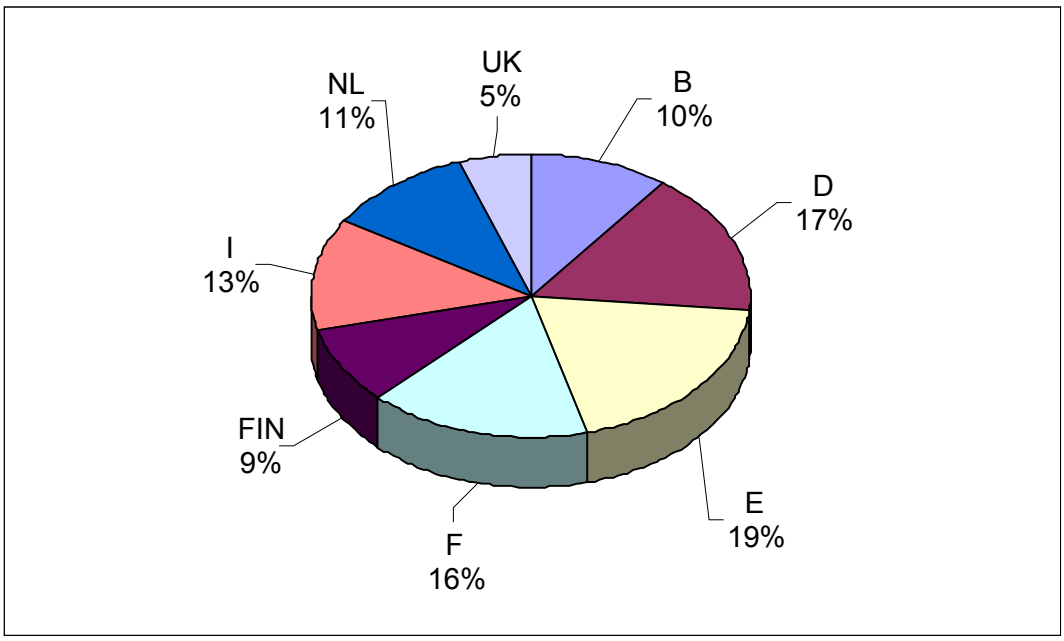
Tabela 1.8: Produkcja cynku rafinowanego.

1.5.1.4 Miejsca produkcji

Cynk wytwarzany jest w procesie prażenia-ługowania-elektrolitycznego otrzymywania metali lub w procesie destylacji w angielskim piecu do wytapiania. W poniższej tabeli przedstawiono miejsca i zdolności produkcyjne w UE.

Państwo	Firma	Miejsce	Technologia	Zdolności produkcyjne [t/r]
Belgia	Union Minière	Balen-Wezel	E	200000
Niemcy	Ruhr-Zink MIM Hüttenwerke Duisburg Metaleurop Weser Zink	Datteln Duisburg-Wanheim Nordenham	E ISF-RT E	96000 100000 130000
Hiszpania	Asturiana de Zinc Española del Zinc	Sun Juan de Nieva Cartagena	E E	320000 60000
Francja	Union Minière France Metaleurop	Auby Noyelles Godault	E ISF-RT	220000 100000
Finlandia	Outokumpu Zinc Oy	Kokkola	E	175000
Włochy	Enirisorse Pertusola Sud	Porte Vesme (Sardegna) Porte Vesme (Sardegna) Crotone (Calabria)	ISF-RT E E	75000 100000 80000
Holandia	Budelco (Pasminco)	Budel-Dorplein	E	210000
Norwegia	Norzink		E	140000
ZK WB i IP	Britannia Zinc (MIM Holdings)	Avonmouth	ISF-RT	105000
Uwagi: E = instalacja elektrolityczna; ISF= angielski piec do wytapiania; RT = rafinacja ogniowa. Źródło: statystyki przemysłowe				

Tabela 1.9: Główni producenci europejscy pod względem rocznych zdolności produkcyjnych.



Rysunek 1.6: Produkcja cynku metalicznego w UE (1994) [NL – Holandia, UK – Zjednoczone Królestwo WB i IP, B – Belgia, D – Niemcy, E – Hiszpania, F – Francja, FIN – Finlandia, I – Włochy]**.**

1.5.1.5 Skutki dla środowiska

Na przestrzeni minionych lat podstawowym skutkiem dla środowiska związanym z produkcją cynku ze źródeł pierwotnych była emisja dwutlenku siarki do atmosfery z procesów prażenia i wytapiania koncentratów siarczków. Problem ten został skutecznie rozwiązany przez zakłady wytapiające w UE, w których uzyskuje się aktualnie wysoki poziom związania siarki w celu wytworzenia kwasu siarkowego i ciekłego dwutlenku siarki.

W wyniku ługowania rudy prażonej i innych materiałów uzyskuje się roztwór zawierający żelazo. Usuwanie żelaza powoduje wytwarzanie znacznych ilości odpadów stałych zawierających różne metale. Likwidacja takich odpadów wymaga ograniczenia i monitorowania na wysokim poziomie.

Bardzo ważne są tu emisje niezorganizowane pochodzące z procesu prażenia i kalcynowania. Należy je wziąć pod uwagę dla wszystkich etapów technologicznych. Szczególnym przykładem są emisje niezorganizowane kwaśnych mgieł pochodzące z elektrolitycznego otrzymywania cynku.

Cynk i wyroby z cynku można w znacznym zakresie zawracać do obiegu. Szacunki oparte na zużyciu w przeszłości i cyklach żywotności wyrobów wskazują osiąganie stopnia odzyskiwania na poziomie 80%. System recyklingu cynku jest bardzo zaawansowany, nie tylko w zakresie cynku metalicznego, lecz również w kilku innych postaciach.

1.5.2 Ołów

1.5.2.1 Uwagi ogólne

Ołów [tm 36, Panorama 1997] jest metalem ciężkim najobficiej występującym w skorupie ziemskiej, który wykorzystywany jest od wielu stuleci. Ołów występuje w czystych rudach siarczkowych. Obecnie więcej jest go w rudach mieszanych, w których związany jest z cynkiem i w

małych ilościach ze srebrem i miedzią. Ołów jest metalem miękkim, ma niską temperaturę topnienia i jest odporny na korozję. Właściwości te nadają mu ogromną wartość funkcjonalną w jego postaci czystej oraz w postaci stopów i związków.
Ołów klasyfikowany jest w kategoriach składu wyrobu. W poniższej tabeli przedstawiono skład chemiczny ołowiu zgodnie z normą europejską.

Oznaczenie gatunku	Pb min.	1 Bi maks.	2 Ag maks.	3 Cu maks.	4 Zn maks.	5 Ni maks.	6 Cd maks.	7 Sb maks.	8 Sn maks.	9 As maks.	Ogółem od 1 do 9 maks.
PB 990	99,990	0,010	0,0015	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005	0,010
PB 985	99,985	0,015	0,0025	0,0010	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005	0,015
PB 970	99,970	0,030	0,0050	0,0030	0,0005	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,030
PB 940	99,940	0,060	0,0080	0,0050	0,0005	0,0020	0,0020	0,0010	0,0010	0,0010	0,060
Uwaga: Podstawą nowej normy europejskiej EN 12659 była niemiecka norma DIN 1719.											

Tabela 1.10: Gatunki ołowiu

W sposobie wykorzystywania ołowiu następują znaczne zmiany. Przemysł akumulatorów stwarza do 70% popytu, który jest dość stabilny. Inne zastosowania ołowiu obejmujące pigmenty i związki, zabezpieczenie przed promieniowaniem, wyroby walcowane i wytłaczane dla przemysłu budowlanego, osłony kabli, śrut i dodatki do benzyny mają tendencję spadkową.

Zastosowanie techniczne	1973 %	1983 %	1993 %	1994 %
Akumulatory	38	48	56	59
Wyroby chemiczne	24	27	22	22
Półwyroby, odlewnictwo	17	17	16	16
Kable	15	5	2,5	2,0
Stopy	2	3	1,1	0,8
Inne	4	-	1,6	0,2

Tabela 1.11: Zużycie ołowiu na świecie

1.5.2.2 Źródła materiałów

Ołów rafinowany pochodzi z materiałów pierwotnych w postaci rud ołowiu i koncentratów i z materiałów wtórnych w postaci złomu i pozostałości. W produkcji pierwotnej wymagane jest wytapianie rud zawierających ołów w celu wytworzenia surówki ołowiu, która jest następnie rafinowana. Aspekty ekonomiczne produkcji ołowiu pierwotnego z rud związane są z zawartością srebra i cynku w rudach. W produkcji ołowiu metalicznego wymagane jest przetwarzanie zawartości siarki w rudach w celu wytworzenia kwasu siarkowego. Większość pieców do wytapiania ołowiu pierwotnego posiada złożony proces rafinacji oraz proces związany z odzyskiwaniem zawartości srebra w postaci stopu Ag-Au. Z tego względu rafinacja pierwotna związana jest z aspektami ekonomicznymi kopalnianego wydobywania rud ołowiowo-cynkowych. Podstawowym zyskiem z takich rud jest zawartość cynku i srebra.

W UE znajduje się kilka kopalń ołowiu. Produkcja ołowiu jest dużym i ważnym przemysłem. W ostatnich 10 latach w zużyciu i w produkcji w UE nastąpił tylko nieznaczny wzrost, którego wynikiem był spadek udziału UE na światowych rynkach.

Przemysł rafinacji wtórnej dostarcza aktualnie ponad 50% zużywanego ołowiu. Dla rafinacji wtórnej głównym źródłem złomu są samochodowe akumulatory kwasowe. W przemyśle tym podejmowane są kroki w kierunku zachęcania do recyklingu takich akumulatorów. Proporcja ta wzrasta wraz ze wzrostem ilości samochodów na świecie i wzrostem stopnia odzyskiwania starych akumulatorów. W przypadku, gdy surowce wtórne zawierać będą niepożądane związki, w produkcji wtórnej może być również wymagane zastosowanie urządzeń rafinacyjnych.

1.5.2.3 Produkcja i zużycie

Produkcja ołowiu w UE jest na wysokim poziomie. W krajach z gospodarką rynkową w roku 1994 była ona na poziomie 1398000 ton, z czego 52% pochodziło z wtórnych surowców wsadowych. Przemysł ten reaguje na ochronę środowiska przez odzyskiwanie coraz większych ilości ołowiu powodując w ten sposób stały spadek produkcji pierwotnej.

UE jest największym na świecie, przed USA, obszarem produkcji ołowiu. W roku 1994 na te dwa obszary przypadało razem 59% produkcji rafinowanej państw z gospodarką rynkową, co stanowiło produkcję na poziomie 4,5 miliona ton. Głównymi producentami są tu Zjednoczone Królestwo WB i IP, Niemcy, Francja i Włochy. 49% ich produkcji opiera się na surowcach wtórnych. Średnia w UE na poziomie 52% jest pod tym względem znacznie niższa od średniej w USA, która jest na poziomie 72% i jest najwyższa na świecie. Średnia w UE jest jednak na poziomie znacznie wyższym niż w każdym innym państwie z gospodarką rynkową.

UE zajmuje drugie miejsce za USA pod względem zużycia. W roku 1994 na UE przypadało 28% zużycia ołowiu państw o gospodarce rynkowej. Udział USA wynosił prawie 30%. Cztery główne produkcyjne Państwa Członkowskie UE są jednocześnie największymi rynkami zużycia ołowiu..

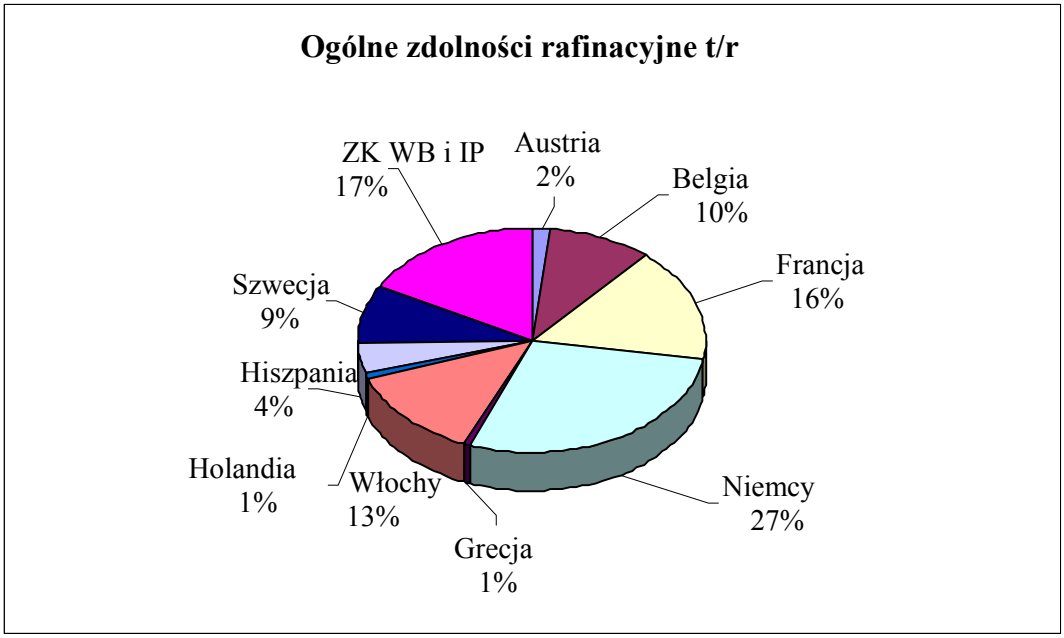
1.5.2.4 Miejsca produkcji

W UE pracuje 7 pierwotnych pieców do wytapiania/rafinerii, których zdolności produkcyjne rozciągają się od 40000 ton do 245000 ton rocznie. Rafinerie pierwotne są w większości międzynarodowe i znajdują się na terenie Zjednoczonego Królestwa WB i IP (Britania Refined Metals), Francji (Metaleurop), Niemiec (Ecobat, Metaleurop), Belgii (Union Minière) i Włoch (Enirisorse). Przed rafinacją surówki ołowiu wszystkie zakłady wytapiają ołów lub koncentraty ołowiu/cynku, a ponadto rafinują nieczyszczoną surówkę z innych źródeł w celu odzyskania metali szlachetnych. Britania Refined Metals rafinuje również surówkę ołowiową importowaną z jej firmy macierzystej MIM w Australii. Z wyjątkiem Union Minière wszystkie te pierwotne rafinerie zaangażowane są również we wtórny recykling/rafinację.

Przemysł wtórny charakteryzuje się dużą ilością mniejszych rafinerii, z których wiele jest niezależnych. W UE pracuje około trzydziestu wtórnych pieców do wytapiania/rafinacji wytwarzających od 5000 do 65000 ton rocznie. W piecach tych wykorzystywane są materiały recyklingowe i rafinowany jest złom pochodzący ze źródeł lokalnych. Ilość takich rafinerii spada wraz z nabywaniem mniejszych wtórnych zakładów lub tworzeniem własnych, nowych zakładów recyklingowych przez duże firmy międzynarodowe oraz przez główne grupy wytwarzające akumulatory.

Państwo	Piec szybowy do wytapiania ołowiu roczna zdolność produkcji * t/r	Wytapianie bezpośrednie roczna zdolność produkcji * t/r	Wtórne piece obrotowe roczna zdolność produkcyjna t/r	Całkowita zdolność rafinacji ołowiu t/r
Austria			32000	32000
Belgia	115000		20000	175000
Francja	110000		162000	299000
Niemcy	35000	220000	130000	507000
Grecja			12000	12000
Włochy		90000	125000	235000
Holandia			20000	20000
Hiszpania	14000		62000	76000
Szwecja	50000	65000		155000
ZK WB i IP		40000 (zdolności rafinacyjne 200000 t/r)	107000	307000
Uwagi: * Surowce pierwotne i/lub wtórne.				

Tabela 1.12: Roczne zdolności produkcyjne metalu ołowiu w Europie.



Rysunek 1.7: Zdolności rafinacyjne w Europie.

1.5.2.5 Skutki dla środowiska

W przeszłości głównym skutkiem dla środowiska związanym z produkcją ołowiu ze źródeł pierwotnych była emisja dwutlenku siarki do atmosfery, pochodzącego z operacji prażenia i wytapiania koncentratów siarczków. Problem ten został skutecznie rozwiązany za pomocą pieców do wytapiania w UE, w których uzyskuje się obecnie wysoki poziom związania siarki oraz wytwarza się kwas siarkowy i płynny dwutlenek siarki.

Podstawowe skutki dla środowiska związane z produkcją ołowiu wtórnego związane są również z gazami odlotowymi pochodzącymi z różnych używanych pieców. Gazy te oczyszczane są za pomocą filtrów tkaninowych, zmniejszając w ten sposób emisje pyłów i związków metali. Wskutek obecności małych ilości chloru w surowcach wtórnych, istnieje również potencjał dla tworzenia się dioksyn. Dąży się tu do niszczenia dioksyn.

Ołów stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Wiele związków ołowiu klasyfikowanych jest jako toksyczne. Podstawowym przeciwdziałaniem jest zwykle ograniczanie emisji do najniższych praktycznie możliwych poziomów, które można osiągnąć za pomocą najnowocześniejszych technik. Zawsze, gdy jest to właściwe i ekonomiczne stosuje się normalnie recykling. Większość środków zapobiegawczych dotyczy przede wszystkim zmniejszenia narażenia człowieka na oddziaływanie (człowiek jest tu najbardziej narażony na oddziaływanie ołowiu). Są również przypadki, w których na oddziaływanie ołowiu wprowadzanego do środowiska narażone są zwierzęta.

W ustawodawstwie dotyczącym ochrony środowiska, wymagane będzie przeprowadzenie inwestycji dla zmniejszenia emisji ołowiu do atmosfery. W ostatnich latach opracowano i wdrożono kilka nowych technologii stwarzających skuteczniejsze metody wytapiania koncentratów ołowiu. Procesy te zmniejszają również emisje do środowiska. Istniejące procesy są usprawniane przez wprowadzanie nowoczesnych systemów kontroli i ograniczania emisji.

Akumulatory stanowiące 52% zużycia ołowiu w UE w roku 1994, poddawane są recyklingowi na poziomie efektywności ponad 90%.

Przepisy dotyczące ołowiu należą do trzech głównych kategorii: narażenie zawodowe, emisje (jakość powietrza) i regulacje z zakresu wody i produktów spożywczych. Narażenie zawodowe przedstawione jest w dyrektywie UE nr 82/605/EWG z dnia 28 lipca 1992 dotyczącej ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na oddziaływanie ołowiu metalicznego oraz z jego związkami jonowymi w miejscu pracy. Dyrektywa ta ustanawia wartości graniczne poziomów ołowiu w powietrzu w miejscu pracy oraz określone wskaźniki biologiczne odzwierciedlające poziom narażenia poszczególnych pracowników. Wartości graniczne uzupełniają zasady dotyczące zabezpieczenia siły roboczej wprowadzające konieczność używania odzieży ochronnej, aparatów do oddychania, wyposażenia do mycia lub wyszczególniające zasady dotyczące spożywania posiłków i napojów, palenia papierosów, itp..

Ogólną wartość graniczną zawartości ołowiu w atmosferze wprowadza dyrektywa 82/844/EWG z dnia 3 grudnia 1982 ustanawiająca wartości graniczne poziomów ołowiu w atmosferze w całej Europie. Takie wartości graniczne są aktualnie rewidowane. Poziomy ołowiu w wodach regulowane są również w wielu dyrektywach dotyczących wód, w zależności od ich typu i użycia, np. w wodzie przeznaczonej do spożywania przez człowieka, wodzie do kąpieli, wodach do połowu ryb, itp..

1.5.3 Kadm

1.5.3.1 Uwagi ogólne

Kadm należy do podgrupy cynku w układzie okresowym pierwiastków. Kadm odkryty został przez Strohmeyera w roku 1817 podczas badań nad $ZnCO_3$. Jest on związany z cynkiem w minerałach w stosunku 1:200 Cd do Zn. Jest on fizycznie podobny do cynku, lecz jest bardziej miękki i można go polerować. W przeciwieństwie do cynku jest również odporny na alkalia. Kadm również dobrze absorbuje neutrony i z tego względu często wykorzystywany jest w reaktorach nuklearnych.

W związkach kadm jest w stanie utlenienia 2+. Kadm jest szeroko rozpowszechniony na całym świecie w zawartości od 0,1 do 1 ppm w warstwie uprawnej gleby.

1.5.3.2 Źródła materiałów

Istnieje tylko kilka minerałów kadmu, takich jak grenokit (CdS) lub otavit ($CdCO_3$) i CdO. Żaden z tych minerałów nie ma znaczenia przemysłowego. Minerały cynku zawierające kadm jako składnik izomorficzny przy stężeniach ok. 0,2% mają znaczenie ekonomiczne dla odzysku kadmu. Ponadto małe ilości kadmu mogą zawierać rudy ołowiu i Cu.

1.5.3.3 Produkcja i zużycie

W przeciwieństwie do innych metali ciężkich kadm rafinowany wykorzystywany jest dopiero od niedawna. Produkcja i zużycie rosły dopiero w ciągu ostatnich 40 – 50 lat. Obecnie kadm stosowany jest głównie:

- w galwanicznych powłokach kadmowych,
- w akumulatorach niklowo-kadmowych,
- jako niektóre pigmenty i stabilizatory dla tworzyw sztucznych,
- jako stopy dla lutów, w ochronie przeciwpożarowej, na pręty sterownicze w reaktorach nuklearnych, jako przewodniki elektryczne.

Małe ilości używane są w ogniwach słonecznych.

Od roku 1970 produkcja kadmu w świecie zachodnim utrzymuje się na dość stałym poziomie od 12000 do 16000 t/r. Światowa produkcja jest na poziomie ok. 20000 t/r. Zastosowanie kadmu do różnych celów zmienia się od 1970 r., na co wpływają czynniki techniczne, ekonomiczne i środowiskowe. Stan ten wpływa na ceny metalu. Ceny metalu w latach 70-tych osiągnęły poziom 3 U$/funt a w latach 80-tych utrzymywały się na poziomie od 1,1 do 6,9 U$/funt. Od tego czasu ceny kadmu spadły do poziomu 1 U$/funt, a nawet do tak niskiego poziomu jak 0,45 U$/funt, co odpowiada cenie cynku.

Główne państwa wytwarzające i zużywające kadm przedstawione są w poniższej tabeli.

Państwo	Produkcja t/r	Zużycie t/r
Kanada	2832	107
Japonia	2357	6527
Belgia	1579	2017
Chiny	1300	600
USA	1238	1701
Niemcy	1145	750
Finlandia	600	-
Francja	205	1276

Tabela 1.13: Główni producenci i użytkownicy kadmu w roku 1996.

Kadm odzyskiwany jest:-

- w pirometalurgicznym odzysku Pb-Cu zawartych w pyłach pochodzących z operacji wytapiania;
- w pirometalurgicznym odzysku Pb-Zn zawartych w pyle pochodzącym z operacji spiekania/prażenia i z surowego cynku.

Pyły spalinowe są zasadniczo ługowane za pomocą H_2SO_4 w celu oddzielenia kadmu, który jest następnie wytrącany w postaci $CdCO_3$ lub redukowany do gąbczastego kadmu o zawartości powyżej 90% kadmu. Metal gąbczasty można stopić z NaOH lub destylować próżniowo albo rozpuścić i poddać elektrolizie w celu wytworzenia wysokiej czystości kadmu.
[kadm ≥ 99,99%]

Cynk surowy można destylować w kolumnach typu New Jersey w celu wytworzenia czystego cynku i stopu Cd-Zn z zawartością kadmu powyżej 60%. Stop Cd/Zn pochodzący z operacji destylacji New Jersey, przed wytworzeniem czystego kadmu, musi być destylowany dwa razy.

Ma tu miejsce recykling, lecz wykonywany jest on w niewielu przedsiębiorstwach. Recyklingowi poddawane są głównie akumulatory w celu odzyskania kadmu i niklu.

1.5.3.4 Skutki dla środowiska

Stan związków kadmu ma znaczący wpływ na ocenę emisji. Nikiel wymieniony jest w dyrektywie 76/464 dotyczącej substancji niebezpiecznych dla wody w wykazie II. Techniczna Grupa Robocza (TWG) w ramach dyrektywy 96/62/WE dotyczącej oceny jakości i gospodarki powietrzem opracowuje normę jakości powietrza środowiskowego w zakresie zawartości kadmu. Czynniki te należy wziąć pod uwagę.

Kadm jest rozprowadzony wszędzie w środowisku naturalnym od milionów lat. Produkcja przemysłowa wpłynęła tylko nieznacznie na całkowite rozłożenie. W niektórych ograniczonych obszarach powstały problemy w zakresie ochrony środowiska. W typowym procesie produkcji cynku można wytworzyć 600 ton kadmu na rok. Produkcja kadmu jest ściśle kontrolowana w celu zapobieżenia emisjom niezorganizowanym i w celu usunięcia pyłów zgodnie z wymaganiami najostrzejszych norm.

Stwierdza się, że ponad 90% kadmu osoby niepalące spożywają wraz z żywnością. W konsekwencji należy obniżyć i kontrolować zanieczyszczenie kadmem gleby uprawnej. Wartości graniczne dla emisji kadmu do atmosfery to < 0,2 mg/Nm^3, a do wody < 0,2 mg/l.

Krytycznym skutkiem oddziaływania kadmu są zaburzenia nerkowo-przewodowe. Uszkodzenia przewodowe są nieodwracalne, co oznacza, że zapobieganie jest ważniejsze od diagnozy. Długi biologiczny okres połowicznego zaniku może prowadzić do ciągłego wzrostu poziomów w nerkach w okresie wielu lat, co oznacza, że narażenie w przeszłości jest częściej ważniejsze od narażenia aktualnego.

W wielu zastosowaniach stopy kadmu są istotne i nie można ich zastąpić innymi materiałami. Podobnie zastosowanie kadmu w bateriach ładowalnych może być korzystne dla ochrony środowiska.

1.6 Metale szlachetne

1.6.1 Uwagi ogólne

Metale szlachetne [tm 36, Panorama 1997] oznaczają dobrze znane metale takie jak złoto i srebro oraz sześć metali z grupy platynowców (PGM): platynę, pallad, rod, iryd, rut i osm. Metale te określane są jako metale szlachetne ze względu na rzadkość ich występowania i odporność na korozję.

UE posiada największe na świecie zdolności rafinacyjne i wytwórcze w zakresie metali szlachetnych, nawet pomimo tego, że jej rzeczywiste zasoby mineralne takich metali są bardzo ograniczone. Recykling metali szlachetnych ze złomu i pozostałości przemysłowych zawsze był ważnym surowcem dla przemysłu UE.

Główne zużycie złota w UE przypada na jubilerstwo. Mniejsze ilości zużywane są w przemyśle elektronicznym i w innych zastosowaniach przemysłowych i dekoracyjnych. Podstawowymi użytkownikami srebra są: przemysł fotograficzny i jubilerski. Metale z grupy platynowców wykorzystywane są szeroko jako katalizatory. Wprowadzenie ścisłych limitów emisyjnych w pojazdach sprzedawanych w UE było stymulatorem popytu na ich zastosowanie w konwerterach katalitycznych.

1.6.2 Źródła materiałów

Do rafinerii pracujących w UE w postaci surowych rud lub produktów ubocznych dostarczane są duże ilości metali szlachetnych z czynnych kopalń z całego świata. Rafinerie o znacznych zdolnościach przetwórczych w zakresie metali szlachetnych znajdują się w Belgii, Niemczech, Szwecji, Finlandii i w Zjednoczonym Królestwie WB i IP. W rafineriach tych odzyskuje się typowo metale szlachetne z rud ołowiu i cynku, miedzi oraz niklu oraz ze wszystkich materiałów złomowych niskiego gatunku. Rafinerie te dostarczają czysty metal w postaci prętów lub płyt, ziaren lub metalu gąbczastego.

W Europie istnieją małe złoża rud metali szlachetnych. W poniższej tabeli przedstawiono zasoby pierwotne w roku 1997. Zasoby te stanowią ok. 4,5% światowych zasobów pierwotnych srebra, 1,1% światowych zasobów pierwotnych złota i 0,08% światowych zasobów pierwotnych PGM. Złoża złota eksploatowane są w Grecji i ich wkład będzie znaczący w nadchodzących latach.

Państwo	Srebro t/r	Złoto t/r	PGM t/r
Finlandia	11,0	1,0	0,1
Francja	0,1	5,7	
Grecja	1,2		
Irlandia	0,4		
Włochy	0,3		
Portugalia	1,1		
Hiszpania	6,2	5,4	
Szwecja	8,8	6,3	

Tabela 1.14 Metale szlachetne – zasoby pierwotne 1997.

W Europie istnieje wiele przedsiębiorstw wyspecjalizowanych w zbieraniu, wstępnym przetwarzaniu i handlu złomem oraz materiałami wtórnymi przed rzeczywistymi etapami oznaczania i rafinacji. Typowymi pozycjami są tu wybrakowane płytki z obwodami drukowanymi, przestarzałe komputery, stare klisze fotograficzne, płyty i roztwory rentgenowskie, zużyte kąpiele galwanizerskie, itp..

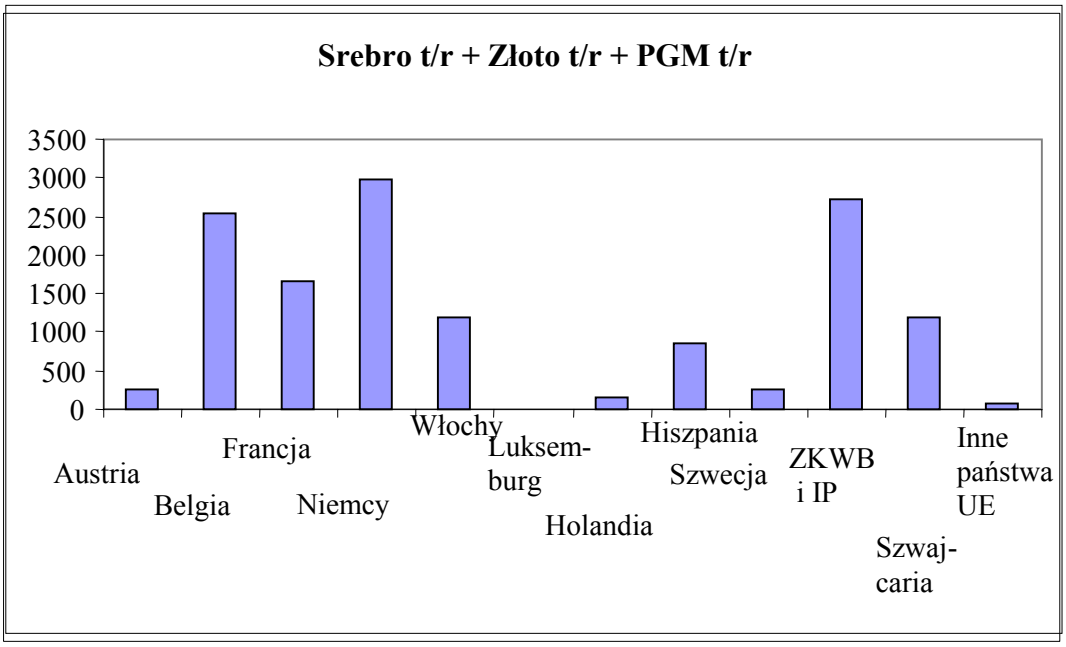
1.6.3 Produkcja i zużycie

Koszty odzyskiwania i recyklingu są więcej niż uzasadnione wysoką wartością wewnętrzną metali szlachetnych zawartych w złomie i w pozostałościach. Recykling metali szlachetnych jest nie tylko uzasadniony aspektami ekonomicznymi, lecz istotne są tu również skutki dla środowiska, w przypadku wprowadzenia ostrzejszych wartości granicznych z zakresu dopuszczalnych zawartości metali w materiałach odpadowych dostarczanych na składowisko.

Rafinacja złota, srebra i metali z grupy platynowców w UE przeprowadzana jest w wyspecjalizowanych przedsiębiorstwach wytwarzania i rafinacji metali szlachetnych lub w rafineriach metali nieszlachetnych. Całkowita zdolność rafinacji metali szlachetnych przedsiębiorstw UE jest największa na świecie.

Państwo	Srebro t/r	Złoto t/r	PGM t/r
Austria	190	70	1
Belgia	2440	60	45
Francja	1520	135	12
Niemcy	2700	193	92
Włochy	1050	115	15
Luksemburg			
Holandia	130	15	1
Hiszpania	830	30	5
Szwecja	250	15	1
ZK WB i IP	2320	300	100
Szwajcaria	620	565	14
Inne państwa UE	50	10	5

Tabela 1.15: Roczna wydajność rafinerii europejskich (w tonach)



Rysunek 1.8: Całkowita wydajność rafinacji metali szlachetnych w Europie.

Wydajność rafinerii jest ok. dwukrotnie wyższa od aktualnie wykorzystywanej, co oznacza, że istnieją zdolności do przetwarzania znacznie większych ilości w przypadku powstania takiej sytuacji.

Większość metali szlachetnych wytwarza się dość łatwo w postaci czystych metali lub stopów. W szczególności złoto jest zwykle przerabiane na określone stopy dla przemysłu jubilerskiego lub dla celów dentystycznych w celu zwiększenia odporności na zużycie lub poprawienia koloru. Wskutek wysokiej wartości wewnętrznej oraz szerokiego zakresu wymaganych postaci i stopów, metale te wytwarzane lub przetwarzane są zwykle w stosunkowo małych ilościach w porównaniu do metali nieszlachetnych. Jednym z niewielu wyrobów metali szlachetnych wytwarzanych w tonach jest azotan srebra dla przemysłu fotograficznego.

Zapotrzebowanie w Europie na metale szlachetne jest wysokie. Największe zużycie złota występuje w handlu jubilerskim, a srebra w handlu fotograficznym. Największe zużycie platyny występuje w produkcji auto-katalizatorów. Pozostałe podstawowe zużycie występuje w produktach chemicznych, dentystycznych oraz w stopach monetowych. Zapotrzebowanie na metale szlachetne w roku 1996 przedstawione jest w niniejszej tabeli.

	Srebro t/r	**Złoto t/r**	**PGM t/r**
Zapotrzebowanie ogółem w Europie	5710	881	85
Zapotrzebowanie ogółem na świecie	19600	2621	360

Tabela 1.16: Zapotrzebowanie na metale szlachetne w roku 1996.

1.6.4 Miejsca produkcji

Podstawowe rafinerie i producenci metali szlachetnych w UE pracują w skali międzynarodowej i są światowymi liderami na tym polu. Znanymi firmami są tu Degussa i Heraeus w Niemczech i Johnson Matthey w Zjednoczonym Królestwie WB i IP. Na terenie UE od wielu lat w przemyśle metali szlachetnych działa firma Engelhard Corporation z USA. W roku 1994 firma ta ogłosiła utworzenie „joint venture" z francuską firmą metali szlachetnych CLAL.

Głównymi rafineriami metali nieszlachetnych w UE, w których wytwarzane są również znaczne ilości metali szlachetnych są: Union Minière w Belgii, Norddeutsche Affinerie w Niemczech, Outokumpu w Finlandii i Boliden w Szwecji.

1.6.5 Skutki dla środowiska

Rafinerie metali szlachetnych w UE charakteryzują się nowoczesną technologią. Jest to przemysł o wysokiej wydajności silnie skupiony na badaniach i rozwoju. W technologiach stosowane są często niebezpieczne odczynniki, takie jak HCl, HNO_3, Cl_2 oraz rozpuszczalniki organiczne. Do zapobiegania rozprzestrzenianiu się tych materiałów stosowane są nowoczesne technologie przetwarzania. Mała skala produkcji umożliwia efektywne stosowanie tych technik dla minimalizowania i ograniczania potencjalnych emisji. Obejmuje to nie tylko nowe zastosowania metali szlachetnych, lecz również opracowywanie technik dla oszczędnego gospodarowania ilościami metali szlachetnych wykorzystywanych w istniejących zastosowaniach. Surowce podlegają intensywnemu próbkowaniu. Wg tych samych norm wykonywane jest oznaczanie prób oraz analizowanie odpadów technologicznych.

Szczególnie ważne jest tu odzyskiwanie tych metali z surowców wtórnych. Wiele z tych materiałów jest klasyfikowanych jako odpady z innych przemysłów. Wskutek istniejących przepisów regulujących transport odpadów przez granice państw, występują tu opóźnienia w transporcie surowców, co może stanowić przeszkodę dla recyklingu.

1.7 Rtęć

1.7.1 Uwagi podstawowe

Rtęć jest jedynym metalem występującym w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej. Metal ten ma najniższą temperaturę topienia i wrzenia ze wszystkich metali. Posiada on również wysoką przewodność elektryczną. Właściwości te wykorzystywane są w wielu zastosowaniach, takich jak elektryczna aparatura rozdzielcza i produkcja akumulatorów. Rtęć łatwo tworzy stopy z wieloma innymi metalami. Znane są one jako amalgamaty i są szeroko stosowane w dentystyce. Głównym zastosowaniem rtęci jest katoda przepływowa w procesie chloro-alkalicznym. W procesie tym wykorzystywana jest wysoka przewodność rtęci oraz tworzenie amalgamatu z sodem.

Rtęć charakteryzuje się toksycznością metalu i jego par oraz ekstremalną toksycznością niektórych związków. Wskutek tego rtęć w wielu zastosowaniach zastępowana jest materiałami alternatywnymi, a zatem jej produkcja szybko spada. Następstwem takiej sytuacji może być wprowadzenie w przyszłości na rynek pewnej ilości istniejących zapasów rtęci lub nawet powstanie z nich odpadów.

1.7.2 Źródła materiałów

Rtęć występuje w naturze w postaci cynobru (siarczek rtęci) związanego z bardzo twardymi skałami płonnymi, takimi jak kwarcyt i bazalty. Metal ten występuje również w postaci innych związków, takich jak tlenki, siarczany, chlorki lub selenki. Są one rzadkie i są zawsze związane z cynobrem. Zasadniczo mają małe znaczenie. Są tu wyjątki takie jak livinstonit (HgSbS), używany w Meksyku. Jakość rud pierwotnych jest bardzo zróżnicowana, od 0,1% rtęci do powyżej 3% rtęci.

Innymi źródłami rtęci są rudy i koncentraty innych metali, takich jak miedź, ołów i cynk, itp.. Rtęć wytwarza się z oczyszczania gazów emitowanych podczas produkcji tych metali. Rtęć odzyskuje się również z materiałów wtórnych, takich jak amalgamat dentystyczny i akumulatory. Uzyskuje się ją również z rafinacji ropy naftowej.

1.7.3 Produkcja i zużycie

Cynober ulega całkowitemu rozkładowi w temperaturach 600 °C wg poniższego wzoru. Rtęć metaliczna skrapla się w temperaturze pokojowej. Podgrzewanie można wykonać w piecach typu „Herreschoff", „muflowych" lub w piecach obrotowych. Te dwa ostatnie nie są często używane.

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

Źródło	Zawartość rtęci w rudzie [%]	Produkcja [t/r]
Almaden, Hiszpania	> 3	390
Mc Dermitt, USA	0,5	
Nikitovska, Ukraina	0,1	

Tabela 1.17: Źródła rtęci

W przypadku rud bogatych, o zawartości rtęci powyżej 2%, wymagane jest tylko wstępne przetworzenie przez rozkruszenie i rozdrobnienie rudy. Rozdrobnioną rudę można doprowadzić bezpośrednio do pieca. W przypadku rud ubogich, o zawartości rtęci 0,5%, do oddzielenia skały krzemionkowej w celu uzyskania koncentratów o średniej zawartości rtęci na poziomie 70% stosuje się flotację selektywną. W przypadku minerałów o zawartości poniżej 0,1% rtęci, ruda jest prażona po rozdrobnieniu. Stosowane są tu piece o dużej wydajności (1000 t/dzień).

Produkcję rtęci z wytwarzania z innych metali nieżelaznych w Europie w roku 1997 szacowano na 350 ton. W procesach tych, w zależności od zawartości rtęci w koncentracie, wytwarza się zasadniczo rtęć lub kalomel w zakresie od 0,02 do 0,8 kg rtęci na tonę wytwarzanego metalu.

Spadek produkcji rtęci można dostrzec w produkcji w Europie w roku 1960, 1970 i 1980.

Rok	Produkcja [t/r]
1960	4250
1970	3700
1980	1100

Tabela 1.18: Produkcja rtęci w Europie Zachodniej.

1.7.4 Skutki dla środowiska

Istotnym czynnikiem jest tu toksyczność rtęci i jej związków. Rtęć znajdująca się w środowisku może oddziaływać z różnymi związkami organicznymi wytwarzając bardzo toksyczne związki organiczno-rtęciowe. Z tego względu aktualne przepisy nakładają na przemysł bardziej surowe wymagania w zakresie ograniczania emisji rtęci, w celu ograniczenia jej wykorzystywania w różnych procesach i w celu usuwania jej ze środowiska.

Rtęć umieszczona jest na wykazie jako substancja nr 1 wg dyrektywy 76/464 dotyczącej zanieczyszczenia środowiska naturalnego, przedstawionej w części dot. niebezpiecznych substancji odprowadzanych do środowiska wodnego Wspólnoty. Szerokie dopuszczalne wartości zrzutu zanieczyszczeń dla rtęci w UE ustalone zostały w dyrektywnie 84/156.

1.8 Materiały wysokotopliwe

1.8.1 Uwagi podstawowe

Określenie „metale wysokotopliwe" dotyczy grupy metali (w niektórych przypadkach metali ziem rzadkich), które w większości charakteryzują się tymi samymi właściwościami fizycznymi. Właściwościami tymi dla większości metali wysokotopliwych są: wysoka temperatura topnienia, wysoka gęstość, specjalne właściwości elektryczne, obojętność a w szczególności, zdolność do nadawania w małych ilościach stali i innym metalom wyjątkowego wzrostu właściwości fizycznych. Wybrane właściwości fizyczne niektórych metali wysokotopliwych przedstawione są w poniższej tabeli.

Metal	Symbol	Liczba atomowa	Masa atomowa	Tempera-tura topnienia [°C]	Tempera-tura wrzenia [°C]	Gęstość [g/cm^3]
Chrom	Cr	24	51,99	1857	2672	7,19
Mangan	Mn	25	54,94	1220	2150	7,44
Wolfram	W	74	183,85	3410	5900	19,3
Wanad	V	23	50,94	1929	3450	6,11
Molibden	Mo	42	95,94	2610	5560	10,22
Tantal	Ta	73	180,95	2996	5425	16,65
Tytan	Ti	22	47,88	1725	3260	4,5
Niob	Nb	41	92,90	2468	4927	8,57
Ren	Re	75	186,2	3180	5900	21,02
Hafn	Hf	72	178,4	2230	4602	13,09
Cyrkon	Zr	40	91,22	1857	3580	6,5

Tabela 1.19: Właściwości fizyczne metali wysokotopliwych

Metale wysokotopliwe i proszki spieków węglikowych używane są w szerokim zakresie zastosowań przemysłowych. Chrom metaliczny jest istotny dla wytwarzania stopów stali oraz jako powłoka metalowa w przemyśle galwanicznym. Wśród wielu innych różnych zastosowań, takich jak w stopach stali, mangan jest podstawowym składnikiem niektórych szeroko stosowanych stopów aluminium. W postaci tlenku wykorzystywany jest w akumulatorach suchych [tm 174, T.S. Jones USGS 1997]. Najszerszym zastosowaniem wolframu są węgliki spiekane, zwane również stopami twardymi. Węgliki spiekane są materiałami odpornymi na ścieranie stosowanymi w

przemyśle obróbki metali, kopalnianym i budowlanym. Wykonane z wolframu druty, elektrody i/lub styki stosowane są w urządzeniach oświetleniowych, elektronicznych, ogrzewających i spawalniczych [tm 175, K.S. Shedd USGS 1997]. Molibden używany jest jako metal wysokotopliwy w licznych zastosowaniach chemicznych, włączając w to katalizatory, środki smarne i pigmenty [tm 176, J.W. Blossom USGS 1997]. Tantal i jego bliźniak niob stosowane są jako proszek tantalu i niobu oraz węgliki. Proszek tantalu stosowany jest głównie do produkcji kondensatorów tantalowych.

Niob i columb są synonimami tego samego pierwiastka. Columb był pierwszą nadaną nazwą, a niob jest nazwą oficjalnie wyznaczoną w roku 1950 przez Międzynarodowy Związek Chemii Czystej i Stosowanej [tm 172, L.D. Cunningham USGS]. Jako metal, tytan znany jest dobrze ze swojej odporności na korozję oraz z jego wysokiego stosunku wytrzymałości do ciężaru. Jednak ok. 95% tytanu zużywanego jest w postaci dwutlenku tytanu (TiO_2), tj. białego pigmentu w farbach, papierze i tworzywach sztucznych [tm 177, J.Gambogi USGS 1997]. Ren używany jest w katalizatorach reformowania naftowego do wytwarzania węglowodorów wysokooktanowych stosowanych do produkcji benzyny bezołowiowej [tm 178, J.W. Blossom USGS 1997].

18-stym najobficiej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej jest cyrkon o średniej gęstości krystalicznej 165 części na milion. Pierwiastek ten odkryty został przez Martina-Heinricha Klarotha w roku 1789 podczas analizowania cyrkonu. Cyrkon niezawierający hafnu stosowany jest na okładziny prętów paliwa nuklearnego. Cyrkon gatunku technicznego, w przeciwieństwie do gatunku nuklearnego, zawiera hafn i wykorzystywany jest w przemysłach stosujących procesy chemiczne dzięki znakomitej odporności na korozję. Hafn jest pierwiastkiem metalicznym o kolorze jasnego srebra, plastycznym, z połyskiem, o bardzo wysokiej temperaturze topnienia. Hafn metaliczny został po raz pierwszy otrzymany w 1925 przez Antona Edwarda van Ariela i Jana Henryka de Boera przez przeprowadzenie tetrachlorku hafnu nad żarnikiem wolframowym. Wskutek dużego przekroju czynnego na pochłanianie neutronów termicznych, hafn stosowany jest w nuklearnych prętach sterowniczych [tm 179, J.B. Hedrick USGS 1997]. Inne zastosowania metali wysokotopliwych obejmują zastosowanie w roli składników mieszanek dla produkcji ceramiki zawierającej metal.

Wskutek wysokotopliwej natury metale te są czasami przetwarzane w sposób inny niż większość metali pospolitych. W produkcji, dla celów ekstrakcji i oczyszczania, wymagane są zasadniczo metody hydrometalurgiczne [tm 8, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993] oraz redukcja wodoru i nawęglanie dla wytwarzania proszków spieków węglikowych oraz węglików stopów twardych. Surowe metale wysokotopliwe oraz proszki metali wymagają często stosowania technik z zakresu metalurgii proszków dla wytworzenia wyrobów gotowych lub półgotowych.

Procesy produkcji metali wysokotopliwych obejmujące produkcję proszków twardych stopów oraz węglików metali dotyczą metalicznego chromu, manganu, wolframu, wanadu, molibdenu, tytanu, tantalu, niobu, renu oraz produkcję cyrkonu i hafnu.

1.8.2 Źródła materiałów

Metale wysokotopliwe można wytwarzać z szerokiego asortymentu surowców pierwotnych i wtórnych. Metale wysokotopliwe wytwarza się z surowców pierwotnych przez hydrometalurgiczną obróbkę rud tlenkowych i siarczkowych oraz koncentratów i następnie redukcję wodorową i nawęglanie w celu wytworzenia węglików spiekanych.

Produkcja z surowców wtórnych opiera się zwykle na złomie stopu twardego oraz pozostałościach z innych procesów produkcyjnych, takich jak zużyte katalizatory. Dużą rolę recyklingu można wykazać stwierdzeniem, że ok. 30% światowych dostaw wolframu wytwarzanych jest z surowców wtórnych. Przemysł przetwórczy wolframu może przetwarzać prawie każdy rodzaj złomu zawierający wolfram oraz odpady w celu odzyskania wolframu oraz jeżeli występują, innych cennych składników.

W poniższej tabeli przedstawiono przegląd najważniejszych pierwotnych i wtórnych surowców wykorzystywanych do produkcji metali wysokotopliwych. W tabeli tej przedstawiono również informacje o złożach minerałów znajdujących się na obszarze Unii Europejskiej.

Wykorzystuje się tu również wiele innych surowców, takich jak koks, węgiel, węgiel drzewny, krzem, aluminium, wapń i magnez jako środki redukcyjne. Inne, np. produkty chemiczne na bazie kwasu siarkowego potrzebne są dla ługowania, oczyszczania, wytrącania, wymiany jonów i operacji elektrolitycznych.

Metal	Surowce pierwotne (Zasoby)				Surowce wtórne
	Minerały	Zawartość	Inne metale	Złoża w UE	
Chrom	Chromit	Cr < 50%	Fe, Mg, Al	Finlandii i Grecji	• Złom chromu
Mangan	Piroluzyt Braunit Manganit Psylomelan	Mn 63% Mn 66% Mn 62% Mn 45 - 60%	Si Ba	Grecji [2] i Włoszech [2]	•
Wolfram	Wolframit Scheelit Ferberyt Hübneryt	WO_3 76% WO_3 80% WO_3 76% WO_3 76%	Fe, Mn Ca Fe Mn	Austrii, Francji, Portugalii i ZK WB i IP	• Złom wolframu (pył i opiłki tarczy ściernej) • Złom stopów twardych
Wanad	Tytanomagnit[3] Montroseite Corvusite Roscoelit	V 1,5% V 45% V 40% V < 14%	Fe, Al, Ti, Cr Fe Al, Si		• Pozostałości z kotła • Popiół lotny z pieców do spopielania • Zużyte katalizatory z przemysłu petrochemicznego i chemicznego • Sole odpadowe z produkcji tlenku glinu
Molibden	Molybdenit Wulfenit Powelite Żelazomolibdyt Chalkopiryt[4]		Re Pb Ca, W Fe Cu		• Zużyte katalizatory z rafinacji petrochemicznej zawierające molibden
Tytan	Rutyl Ilmenit Leukoksen Żużel bogaty w TiO_2 pochodzący z ilmenitu	TiO_2 94% TiO_2 < 70% TiO_2 80%			• Złom tytanowy pochodzący głównie z produkcji półwyrobów • Drobne wióry tytanowe

Tantal	Tantalit Wodginit Microlit Columbit (Kasyteryt)[5]	Ta_2O_5 42 - 84% Ta_2O_5 60 - 70% Ta_2O_5 1 - 40%	Fe, Mn, Nb Nb,Sn,Mn, Fe Na,Ca,Nb Fe,Mn,Nb		• Nieutleniony złom tantalu metalicznego • Anody tantalowe • Kondensatory • Grudki spiekane • Utleniony złom tantalu związany z innymi utlenionymi metalami • Anody tantalowe pokryte utlenionym manganem
Niob	Tantal Columbit Microlit	Nb_2O_5 2 - 40% Nb_2O_5 40 - 75%	Fe, Mn, Ta Fe, Mn, Ta Na, Ca, Ta		• Złom stopów twardych.
Ren	Molibdenit		Mo		• Katalizatory platynowo-renowe stosowane w przemyśle petrochemicznym.
Cyrkon	Cyrkon [6]		Hf		
Hafn	Cyrkon [6]		Zr		

Uwagi:
[1] Wykaz zawiera nie wszystkie możliwe surowce; przedstawione są tu tylko najważniejsze źródła surowców.
[2] Złoża manganu w Grecji i we Włoszech zawierają niskogatunkowe minerały; złoża te eksploatowane są tylko od czasu do czasu.
[3] Złoża tytanowo-magnetytowe zawierające wanad są pochodzenia magmowego i występują w wielu częściach świata [tm 107, Ullmanns 1996]. Z rud tytanowo-magnetytowych można wytwarzać żużel wanadu, stanowiący pierwsze źródło dla wytwarzania związków wanadu.
[4] Koncentrat siarczku miedzi-molibdenu używany jako ruda wtórna.
[5] Produkcja cyny z rudy kasyterytu prowadzi do żużla zawierającego tantal i niob, który jest głównym surowcem dla produkcji tantalu i niobu.
[6] Cyrkon i hafn są czasami produktami ubocznymi z osadów ciężkich piasków zawierających zawsze tytan oraz inne metale ziem rzadkich.

Tabela 1.20: Surowce pierwotne i wtórne dla produkcji metali wysokotopliwych

1.8.3 Produkcja i zużycie

Światowa i europejska produkcja i rynek metali wysokotopliwych są bardzo wrażliwe na sytuację polityczną i ekonomiczną w krajach wytwarzających surowce. Na przykład światowe zużycie wolframu pierwotnego było duże w roku 1997 i utrzymywało się znacznie powyżej światowej produkcji kopalnianej. Szacunkowo jedna trzecia dostaw światowych pochodziła z minerałów wolframu dostarczanych ze stosów zmagazynowanych w Rosji i w Kazachstanie. Dostawy ze stosów magazynowych utrzymywały rynek o nadmiernej podaży i tym samym ceny wolframu pierwotnego kształtowały się poniżej kosztów eksploatacyjnych większości kopalń. W rezultacie zamkniętych zostało wiele kopalń, a światowe zdolności produkcyjne wolframu spadły do ok. 75% światowego zużycia. W przypadku zwiększania produkcji metali wysokotopliwych silnym konkurentem będą nadal Chiny. Jednak wskutek korzystnych właściwości metali wysokotopliwych oraz wzrastającego poziomu zrozumienia sposobu wykorzystywania metali wysokotopliwych, produkcja będzie wzrastać przynajmniej w perspektywie długookresowej. Szacuje się, że np.

przyszłe zużycie węglików spiekanych wolframu, największego sektora końcowego zużycia, wzrośnie o ponad 5% w roku 1998. [tm 175, K.B. Shedd USGS 1997]. W poniższej tabeli przedstawiono światową produkcję chromu metalicznego.

Państwo	Zdolności produkcyjne [t/r]
Brazylia	500
Chiny	4000
Francja	7000
Niemcy	1000
Indie	500
Japonia	1000
Kazachstan	1000
Rosja	13000
ZK WB i IP	10000
USA	3000

Tabela 1.21: Światowe zdolności produkcyjne chromu metalicznego.
[tm 173, J.F. Papp USGS 1997].

1.8.4 Miejsca produkcji

Produkcję metali wysokotopliwych prowadzi w Unii Europejskiej niewiele przedsiębiorstw. Na przykład chrom metaliczny wytwarzany jest głównie przez dwie firmy. Są to Londyn and Scandinavian Metallurgical Co Limited prowadząca nowoczesny zakład chromu wybudowany w roku 1997 oraz Delachaux we Francji, która ostatnio zakończyła budowę zakładu chromu metalicznego w Valenciennes.

Proszek wolframu metalicznego i węgliki wytwarzane są w Europie przez następujące firmy: Kennametal Hertel AG, Widia GmbH i HC Stark GmbH w Niemczech, Treibacher Industrie AG i Plansee AG w Austrii, Sanvik i Seco Tools w Szwecji, Eurotunstène Poudres we Francji [tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999 - Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1999].

Wymienione wyżej firmy produkujące proszek wolframu metalicznego wytwarzają niektóre inne metale wysokotopliwe. W tabeli 1.22 przedstawiono przegląd największych na świecie firm wytwarzających tantal i niob oraz ich produkty. Niestety, brak jest tu dostępnych danych o producentach chińskich i wskutek tego nie są oni uwzględnieni w tabeli.

Państwo	Firma	Produkty (N 1)
Austria	Treibacher Chemische Werke AG	Tlenek/węglik Nb i Ta, FeNb, NiNb.
Brazylia	Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineracao (CBNM	Tlenek/metal Nb, FeNb, NiNb.
	Cia. Industrial Fluminense (N 2)	Tlenek Nb i Ta.
	Mineracao Catalao de Goias S.A. (Catalao)	FeNb.
Kanada	Cainbior Inc., and Teck Corp. (Niobec)	FeNb.
Estonia	Silmet	Tlenek/metal Nb.
Niemcy	Gesellschaft Fur Elektrometallurgie mbH (GFE) (N 2) H.C. Stark GmbH & Co. KG	FeNb, NiNb. Tlenek/metal/węglik Nb i Ta, Sól K, FeNb, NiNb, Proszek kondensatorowy Ta.
Japonia	Mitsui Mining & Smelting Co.	Tlenek/metal/węglik Nb i Ta.
	Showa Cabot Supermetals (N 3)	Proszek kondensatorowy Ta
	H.C. Stark-V Tech Ltd. (N 4)	Proszek kondensatorowy Ta
Kazachstan	Ulba Metallurgical	Tlenek/metal Ta.
	Irtysh Chemical & Metallurgical Works	Tlenek/metal Nb.
Rosja	Solikamsk Magnesium Works	Tlenek Nb i Ta.
Tajlandia	H.C. Starck (Thailand) Co. Ltd. (N 4)	Sól K, metal Ta.
USA	Cabot Corp.	Tlenek/metal Nb i Ta, sól K, FeNb, NiNb,
		Proszek kondensatorowy Ta
	H.C. Starck Inc. (N 5)	Metal Nb i Ta, Proszek kondensatorowy Ta.
	Kennametal, Inc.	Węglik Nb i Ta.
	Reading Alloys, Inc.	FeNb, NiNb.
	Shieldalloy Metallurgical Corp. (N 2)	FeNb, NiNb.
	Wah Chang (N 6)	Tlenek/metal Nb, FeNb, NiNb.
	H.C. Starck-TTI, Inc. (N 4)	Proszek kondensatorowy Ta

Uwagi:
(N 1) Nb, niob; Ta, tantal; FeNb, żelazoniob; NiNb, niobo-nikiel; fluotantalat soli potasu K; tlenek, pięciotlenek.
(N 2) Filia będąca w całości własnością Metallurg Inc., New York-.
(N 3) Joint venture Showa Denko i Cabot Corp.
(N 4) Filia H.C. Starck GmbH & Co. KG.
(N 5) Wspólna własność Bayer USA i H.C. Starck GmbH & Co. KG.
(N 6) Filia Allegheny Teledyne Inc.

Tabela 1.22: Podstawowi producenci światowi niobu i tantalu [tm 172, L. D. Cunnigham USGS 1997].

1.8.5 Skutki dla środowiska

Głównym skutkiem dla środowiska spowodowanym produkcją metali wysokotopliwych jest pył zawierający metal oraz proszek spieku węglikowego, jak również spaliny pochodzące z procesów wytapiania, np. z wytwarzania chromu metalicznego. Emisje pyłów pochodzą ze składowania,

transportu surowców i produktów oraz z operacji piecowych, gdzie istotną rolę odgrywają emisje kominowe i niezorganizowane.

Zastosowanie wodoru jako środka redukcyjnego pociąga za sobą potencjalne ryzyko pożaru. Fluorek wodoru, stosowany w kilku procesach, jest bardzo toksyczny i z tego względu należy posługiwać się nim bardzo ostrożnie w celu uniknięcia jakichkolwiek problemów zdrowotnych pracowników zakładu. Innym skutkiem dla środowiska, spowodowanym produkcją stopów twardych, jest wysoki poziom radioaktywności niektórych surowców (np. pirochlor) oraz toksyczność związków metali, takich jak kobalt i nikiel.

Pozostałościami technologicznymi i produktami ubocznymi są tu żużel, szlam zawierający metale, pył pofiltracyjny i zużyte materiały ogniotrwałe. Materiały te podlegają recyklingowi i są ponownie stosowane w szerokim zakresie tam, gdzie jest to możliwe. Wskutek poziomów radioaktywności niektórych surowców, pozostałości pochodzące z takich procesów mogą być radioaktywne.

Emisje do wody pochodzą z operacji chłodzenia, granulacji i z innych procesów oraz ścieków lokalnych. Ważną sprawą są tu wody odpadowe wytwarzane przez systemy oczyszczania na mokro i systemy ograniczania emisji.

Emisje do atmosfery, wody i gruntu i wskutek tego skutki dla środowiska są stosunkowo niskie w porównaniu do innych sektorów przemysłu metali nieżelaznych. Spowodowane jest to tym, że wytwarzane są tu małe ilości metali wysokotopliwych i wartość ich jest wysoka. Z tego względu z ekonomicznego punktu widzenia bardzo ważny jest tu wychwyt, filtrowanie i recykling w jak najszerszym zakresie. Łatwiejsze jest tu również oczyszczanie małych objętości gazów odlotowych, gdyż można efektywnie zastosować filtry workowe o dużej wydajności.

1.9 Żelazostopy

1.9.1 Uwagi podstawowe

Żelazostopy są stopami przejściowymi zawierającymi pewne ilości żelaza i jeden lub więcej metali nieżelaznych jako składniki stopowe. Żelazostopy umożliwiają bezpieczne i ekonomiczne wprowadzenie do procesu metalurgicznego takich składników stopowych jak chrom, krzem, mangan, wanad, molibden, itp.., nadając w ten sposób określone pożądane właściwości metalowi stopowemu, na przykład zwiększenie odporności na korozję, twardość i odporność na ścieranie.

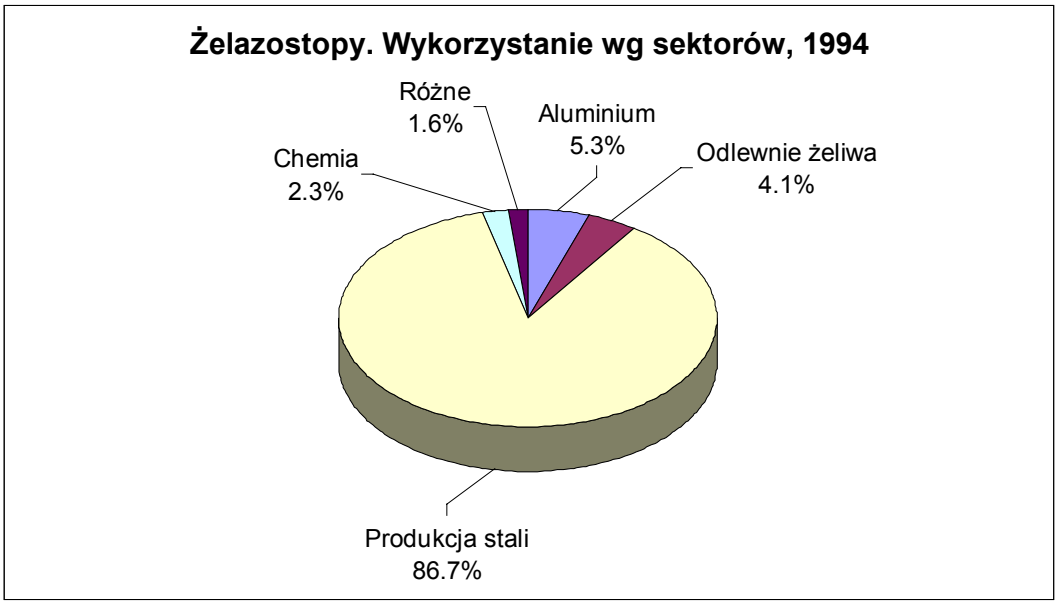
Znaczenie żelazostopów wzrasta wraz z postępem dokonującym się w metalurgii stali, powodującym powstawanie różnorodnych składników stopowych, lepszą kontrolę ilości oraz bardziej czystą stal. Przemysł żelazostopów stał się kluczowym dostawcą dla przemysłu stali.

Żelazostopy klasyfikuje się zwykle na dwie grupy:

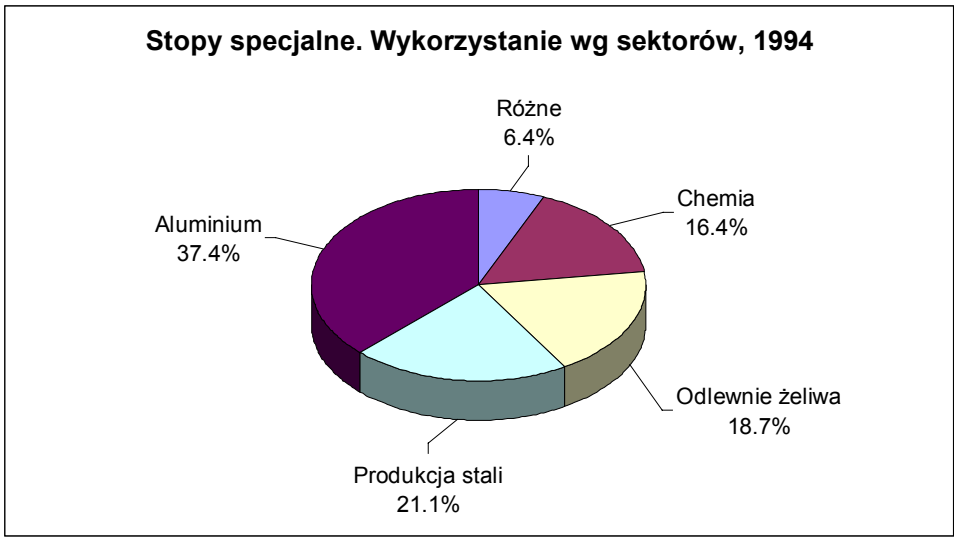
- Żelazostopy masowe (żelazo-chrom, żelazo-krzem z krzemometalem, żelazo-mangan i krzemo-mangan) wytwarzane w dużych ilościach w elektrycznych piecach łukowych;
- Żelazostopy specjalne (żelazo-tytan, żelazo-wanad, żelazo-niob, żelazo-molibden, żelazo-bor oraz stopy trój-/czteroskładnikowe), wytwarzane w mniejszych ilościach, lecz o rosnącym znaczeniu.

Żelazostopy masowe wykorzystywane są wyłącznie w produkcji stali oraz w odlewniach staliwa lub żeliwa. Zastosowanie specjalnych żelazostopów jest znacznie bardziej zróżnicowane. W ostatnich latach zmniejszył się udział w produkcji stali na korzyść zastosowań w przemyśle

aluminium i chemicznym, w szczególności wyrobów krzemowych. Na poniższym rysunku przedstawiono wykorzystanie w roku 1994 żelazostopów, żelazostopów masowych i specjalnych w niektórych sektorach przemysłowych.



Rysunek 1.9: Wykorzystanie żelazostopów w różnych sektorach przemysłowych w roku 1994. [tm 36, Panorama 1997]



Rysunek 1.10: Wykorzystanie masowych i specjalnych żelazostopów w różnych sektorach przemysłowych w roku 1994
[tm 36, Panorama 1997].

1.9.2 Źródła materiałów

Surowce (składniki stopowe) dla produkcji żelazostopów występują w postaci kopalnej (kwarcyt dla krzemu, chromit dla chromu …) lub jako produkty uboczne pochodzące z innej produkcji (np. molibdenit z wydobycia kopalnego miedzi). Obydwa te źródła mogą istnieć jednocześnie.

Surowce można odzyskiwać również ze złomu, co zdarza się najczęściej w przypadku udziału żelaza w związku, pochodzącego ze złomu żelaza i stali, lecz również dla samego pierwiastka stopowego, np. tytanu. Istotnym surowcem wtórnym o rosnącym znaczeniu są pozostałości z hut żelaza, tj. z elektrycznych pieców łukowych i z konwertorowych pyłów pofiltracyjnych oraz z pyłów pochodzących ze śrutowania i szlifowania. Podstawowymi źródłami surowców i złożami minerałów dla składników stopowych są:

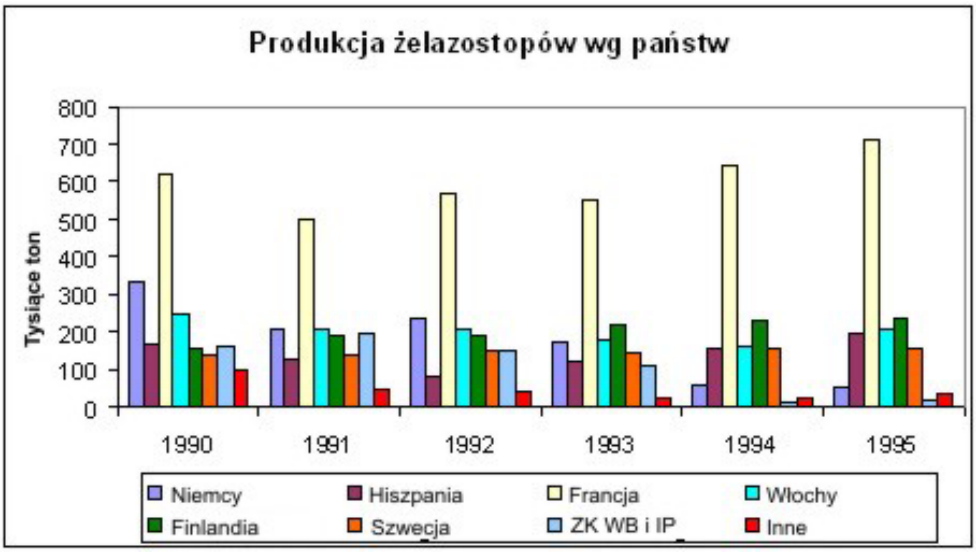
- chromit skoncentrowany w dwóch dużych złożach, zlokalizowanych w Afryce Południowej i w Kazachstanie. Mniejsze złoża znajdują się w innych częściach świata, w szczególności w Europie (w Finlandii, Turcji, Albanii, Grecji);
- surowce do produkcji żelazokrzemu i krzemometalu dostępne są wszędzie na świecie, chociaż nie wszystkie źródła umożliwiają produkcję ekonomiczną i o odpowiedniej jakości, całego asortymentu stopów krzemowych;
- rudy zawierające mangan znajdują się głownie w Afryce Południowej, na Ukrainie, w Gabonie i Australii. Mniejsze złoża występują w Brazylii, Indiach, Meksyku i Birmie. Jakość (zawartość manganu oraz poziom/rodzaj zanieczyszczeń) rud może ogromnie wpływać na ekonomiczność produkcji żelazostopów;
- specjalne pierwiastki stopowe są bardzo często skupione w kilku krajach (molibden w Ameryce Północnej, Chile i w Chinach; niob w Brazylii); ceny i dostępność są bardzo czułe na warunki ekonomiczne.

1.9.3 Produkcja i zużycie

W ostatnich 15 – 20 latach światowy rynek żelazostopów zmienił się znacznie:

- wraz z rozwojem produkcji stali, ogromnie wzrosło zużycie w krajach rozwijających się;
- ich produkcja zwiększyła się jeszcze bardziej wskutek przejmowania rosnącego udziału na rynkach tradycyjnych państw przemysłowych, w których produkcja stali była stagnacyjna lub rosła wolno;
- przemysł żelazostopów staje wobec zwiększającego się udziału importu, przede wszystkim z nowo uprzemysłowionych państw; w ostatnich latach z państw Europy Wschodniej i CIS.

W konsekwencji produkcja żelazostopów w UE poddana została silnej konkurencji, której wynikiem był spadający trend całkowitej produkcji żelazostopów. Chociaż w ostatnich latach następuje pewna stabilizacja, a nawet nieznaczny wzrost produkcji, przemysł europejski pozostaje bardzo wrażliwy. Aktualna wielkość produkcji żelazostopów masowych w UE wyrażona w tonach na rok przedstawiona jest na poniższym wykresie oraz w poniższej tabeli. Dane dotyczące produkcji pochodzą z [tm 180, M.Tenton USGS 1997] i od grupy ekspertów ds. żelazostopów.



Rysunek 1.11: Produkcja żelazostopów masowych w Europie.
[tm 36, Panorama 1997]

W poniższej tabeli przedstawiono ogólną produkcję żelazostopów masowych w Europie w podziale na różne stopy i piece, w których były wytwarzane. Przedstawione dane mogą nie odzwierciedlać dokładnych zdolności produkcyjnych i z tego względu należy je traktować jako wskaźnikowe.

Produkcja	1993	1994	1995	1996	1997
Austria: Piec elektryczny:					
Żelazonikiel 1/	8000	5250	6200	5000	5000
Inne e/	5900	5900	5900	5900	5900
Ogółem	13900	11150	12100	10900	10900
Belgia: Piec elektryczny, żelazo-mangan e/	25000	25000	25000	25000	25000
Finlandia: Piec elektryczny, żelazochrom	218370	229000	232300	236100r/	236652 6/
Francja:					
Piec szybowy, żelazomangan	300000	294000	384000 r/	337000 r/	326000
Piec elektryczny:					
Żelazomangan	57000	66200	46000 r/	65000 r/	60000

Żelazokrzem	84000	111000	108000	130000 r/e/	130000
Krzemomangan e/ 2/	80000	66000 r/	71000 r/	61000 r/	66000
Krzemometal	59000	66000	71450 r/	73800 r/	74000
Inne e/	29000	20000	20000	20000	20000
Ogółem e/	609000	623000 r/	664000 r/	687000 r/	676000
Niemcy: e/					
Piec szybowy, żelazomangan 3/	100000	--	--	--	--
Piec elektryczny:					
Żelazochrom	16400 6/	17283 6/	21665 r/6/	25303 r/6/	25856 6/
Żelazomangan 4/	20000	20000	20000	20000	20000
Żelazokrzem	20000	20000	20000	20000	20000
Krzemometal	500	500	500	500	500
Inne 5/	30000	30000	30000	30000	30000
Ogółem	187000	87800	92200 r/	95800 r/	96400
Grecja					
Żelazonikiel	10930	16190	17170	17800	17610
Islandia: Piec elektryczny, żelazokrzem	67375	66003	71410	70520 r/	71000
Włochy: Piec elektryczny: e/					
Żelazochrom	53504 6/	22650 6/	51017 6/	29915 6/	11295 6/
Żelazomangan	17000	16000	20216 r/6/	25143 r/6/	16000
Krzemomangan	50000	40000	103961 r/6/	100353 r/6/	100000
Krzemometal	10000	--	10000 r/	14000 r/	15000
Inne 6/	12000	12000	12000	10000	10000
Ogółem	143000	90700	197000 r/	179000 r/	152000
Norwegia: Piec elektryczny:					
Żelazochrom	80000	120000	148000 r/	108900 r/	145124 6/
Żelazomangan	226018	248648	213000 r/	215000 r/	215000
Żelazokrzem	399559	452984	474875 r/	462423 r/	470000
Krzemomangan	218566	197328	210000 r/e/	210000 r/e/	210000
Krzemometal	81000	92000	101000	110000 e/	110000
Inne e/ 2/	14000	14000	15000	15000	15000
Ogółem e/	1020000	1120000	1160000 r/	1120000	1170000
Hiszpania: Piec elektryczny: e/					
Żelazochrom	2390 6/	2300 6/	1320 6/	805 6/	490 6/
Żelazomangan	40000	35000	25000	30000 r/	35000
Żelazokrzem	30000	25000	30000	30000	30000
Krzemomangan	35000	35000	50000	70000 r/	100000
Krzemometal	5000	3000	5000	5000	15000
Inne e/ 10/	5000	4000	5000	5000	5000
Ogółem e/	117000	104000	116000	141000 r/	185000
Szwecja: Piec elektryczny					
Żelazochrom	127543	134076	130170	138110	101842 6/
Żelazokrzem	20381	21392	21970	21287 r/	22000
Ogółem	147924	155468	152140	159397 r/	124000
Szwajcaria: Piec elektryczny					
Żelazokrzem	3000	--	--	--	--
Krzemometal	2000	--	--	--	--
Ogółem	5000	--	--	--	--
ZK WB i IP:					
Piec szybowy, żelazomangan	45000	--	--	--	--
Piec elektryczny, inne e/	10000	--	--	--	--
Ogółem e/	55000				
Uwaga: e/ szacunek; r/ korekta; 1/ stwierdzona wielkość; 2/ obejmuje krzemową surówkę zwierciadlistą, jeżeli występuje. 3/ obejmuje surówkę zwierciadlistą, jeżeli występuje; 4/ obejmuje krzemomangan, jeżeli występuje; 5/ obejmuje żelazochromokrzem i żelazonikiel, jeżeli istnieje; 6/ seria z wyłączeniem krzemowapnia.					

Tabela 1.23: Produkcja masowych żelazostopów w tonach na rok w Europie. [tm 180, M. Tenton USGS 1997]

W poniższej tabeli przedstawiono ogólną produkcję światową żelazostopów masowych w podziale na różne stopy i piece, w których są wytwarzane. Podane wartości liczbowe mogą nie odzwierciedlać dokładnych zdolności produkcyjnych i z tego względu należy je traktować jako dane wskaźnikowe.

Typ pieca, 1/2/ i rodzaj stopu 3/	1993	1994	1995	1996	1997 e/
Suma całkowita:	15700000 r/	16300000 r/	17700000 r/	17900000 r/	17600000
z czego:					
Piec szybowy:					
Żelazomangan 4/	1210000	1010000	874000 r/	927000 r/	871000
Surówka zwierciadlista 5/	12000	10000	9500	9500	9500
inne 28/	225000	230000	230000	220000	220000
Ogółem piec szybowy	1450000	1250000	1110000 r/	1160000 r/	1100000
Elektryczny piec łukowy:					
Żelazochrom 6/	3270000 r/	3530000 r/	4550000 r/	4010000 r/	4470000
Żelazochromokrzem	62500	89500	90700	52200	50000
Żelazomangan 7/ 8/	2320000	2770000 r/	2780000 r/	3050000 r/	2900000
Żelazonikiel	755000 r/	772000 r/	964000 r/	923000 r/	913000
Żelazokrzem	4010000 r/	3830000 r/	4070000 r/	4370000 r/	4130000
Krzemomangan 8/ 9/	2740000 r/	2850000 r/	3010000 r/	3110000 r/	3000000
Krzemometal	564000	559000	588000 r/	649000 r/	662000
Inne 10/	575000 r/	635000 r/	589000 r/	589000 r/	383000
Ogółem piec elektryczny	14300000 r/	15000000	16600000 r/	16700000 r/	16500000

Uwagi:
(tony, ciężar brutto). e/ Szacunek. r/ Skorygowane.
1/ Produkcja żelazostopów manganowych, żelazokrzemu i krzemometalu rozpoczęła się w roku 1996 w Arabii Saudyjskiej. Nie było dostępnych danych dla aktualnej produkcji.
2/ W zakresie, w jakim było to możliwe, produkcję żelazostopów w każdym kraju wydzielono wg typu pieca, w którym następuje produkcja. Produkcja pochodząca z operacji metalowo-termicznych zawarta jest w produkcji w piecu elektrycznym.
3/ W zakresie, w jakim było to możliwe, produkcję żelazostopów każdego państwa wydzielono w celu przedstawienia następujących podstawowych poszczególnych typów żelazostopów: żelazochromu, żelazochromokrzemu, żelazomanganu, żelazoniklu, żelazokrzemu, żelazokrzemomanganu, krzemometalu i surówki zwierciadlistej. Żelazostopy inne od wymienionych oznaczone zostały szczególnie w źródłach, tak samo jak żelazostopy nieoznaczone szczególnie, lecz z wyraźnym wyłączeniem poprzednio wymienionych w tej stopce, przedstawione zostały jako „Inne". W przypadku, gdy jeden lub więcej z żelazostopów wymienionych osobno w niniejszej stopce był nierozdzielny od innych żelazostopów wskutek krajowego systemu prezentacji, odchylenia wskazano za pomocą osobnych stopek.
4/ Surówka zwierciadlista, jeżeli występuje, dla Niemiec ujęta jest w żelazomanganie dla pieca szybowego.
5/ Obejmuje żelazofosfor i dane zawarte w "Piec szybowy: Inne".
6/ Żelazochrom obejmuje żelazochromokrzem, jeżeli występuje, dla Japonii, Afryki Południowej i USA.
7/ Żelazomangan obejmuje krzemomangan, jeżeli występuje, dla państw ze stopką 12 w wierszu danych „Żelazomangan". 3 I/ Produkcja USA pod „Inne".
8/ Obejmuje krzemową surówkę zwierciadlistą, jeżeli występuje, dla Francji.
9/ Obejmuje krzemowapń, żelazomolibden i dane zawarte w "Piec elektryczny:
10/ Inne, dla każdego podanego państwa.

Tabela 1.24: Światowa produkcja żelazostopów masowych [tm 180, M.Tenton USGS 1997].

Wskutek rozwoju technicznego i procesów metalurgicznych oraz zmian w produkcji żelaza i stali zmieniła się również struktura zużycia żelazostopów, w szczególności w krajach uprzemysłowionych:

- stagnacyjna produkcja stali węglowej w coraz większym stopniu prowadzona jest w elektrycznych piecach łukowych ze złomu, co umożliwia odzyskiwanie składników stopowych, zmniejszenie względnego zużycia żelazostopów;
- bardziej efektywna produkcja stali węglowej (np. ciągłe odlewanie) oraz nowocześniejsza metalurgia doprowadziły do istotnego spadku jednostkowego zużycia manganu (z 7 k/tonę stali do 5 kg/tonę w okresie 20 lat) i żelazokrzemu (z 5 kg/tonę stali do 3,5 kg/tonę w okresie 20 lat);
- rosnące zapotrzebowanie na metalurgicznie wyrafinowane pierwiastki stopowe (niob, molibden) oraz na pierwiastki obróbkowe (wapń) doprowadziło do zwiększonego zużycia stopów specjalnych;
- rosnąca produkcja stali nierdzewnej doprowadziła do znacznego wzrostu zużycia stopów chromu (głównie żelazochromu o dużej zawartości węgla).

Biorąc wszystko pod uwagę, zużycie w Europie Zachodniej jest mniej lub bardziej stagnacyjne i wynosi zazwyczaj około 4,2 miliona ton/rok. W okresie ostatnich 10 lat produkcja spadła tu z 4 milionów ton do 3 milionów ton.

1.9.4 Miejsca produkcji

W ponad 60 miejscach produkcji przemysłowej w Europie działa wiele przedsiębiorstw wytwarzających różne żelazostopy. Największymi producentami żelazostopów w Europie są: Norwegia w zakresie produkcji masowych żelazostopów oraz Francja i Hiszpania, szczególnie w zakresie produkcji stopów manganowych i krzemowych. Finlandia jest głównym producentem żelazochromu z lokalnych kopalń rudy chromu. W Szwecji wytwarza się głównie żelazochrom i żelazokrzem. Żelazostopy specjalne, takie jak żelazomolibdenowe, żelazowanadowe i żelazotytanowe produkowane są w ZK WB i IP, w Belgii, Austrii i w Niemczech.

1.9.5 Skutki dla środowiska

W produkcji żelazostopów stosowane są zasadniczo elektryczne piece łukowe oraz tygle reakcyjne, do których ładowane są produkty naturalne (np. kwarc, wapno, różne rudy, drewno, itp..) o stosunkowo zmiennym składzie fizycznym. W rezultacie głównym skutkiem dla środowiska wywołanym przez produkcję żelazostopów jest emisja pyłów i spalin z procesów wytapiania. Pył emitowany jest z miejsc składowania, transportu oraz wstępnego przetwarzania surowców, gdzie istotną rolę odgrywają emisje niezorganizowane. W zależności od surowca oraz zastosowanej technologii, innymi emisjami do atmosfery są: SO_2, NOx, gaz CO, CO_2, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), lotne związki organiczne (VOC) i metale lotne. W strefie spalania i w części chłodzącej systemu oczyszczania gazów odlotowych mogą tworzyć się dioksyny (synteza de-novo).

Pozostałościami technologicznymi i produktami ubocznymi o znacznej ilości są żużel, pył pofiltracyjny i szlam oraz zużyte materiały ogniotrwałe. Materiały te podlegają już recyklingowi i są ponownie używane w dużym zakresie, gdzie tylko jest to możliwe. Bogaty żużel, czyli żużel ze stosunkowo dużą zawartością tlenków metali, stosowany jest jako surowiec w innej produkcji żelazostopów. Na przykład, bogaty żużel pochodzący z produkcji żelazomanganu jest jednym z najważniejszych surowców dla produkcji krzemomanganu.

Emisje do wody pochodzą z chłodzenia, granulacji i innych procesów oraz ze ścieków lokalnych. Istotną rolę odgrywa tu również woda odpadowa wytwarzana w systemie ograniczania emisji z oczyszczaniem mokrym.

Przemysł żelazostopów, w którym podstawowym narzędziem jest elektryczny piec łukowy, w którym tlenki metali redukowane są za pomocą węgla, jest głównym konsumentem energii i producentem dwutlenku węgla (CO_2). Z tego względu, jako największy priorytet zawsze traktowano zmniejszenie zużycia energii. Prawa termodynamiki, rządzące wykorzystywanymi reakcjami, ograniczają energię konieczną dla procesu wytapiania. Z tego względu, zmniejszenie całkowitego zużycia energii, w większości przypadków możliwe jest tylko przez zastosowanie efektywnego systemu odzyskiwania energii. Odzyskaną energię można przemienić na energię elektryczną lub użyć w postaci ciepła do różnych celów. Gazy odlotowe bogate w CO, pochodzące z zamkniętych pieców, można również wykorzystywać jako paliwo wtórne lub surowiec w procesach chemicznych. Odzyskiwanie energii zmniejsza wykorzystanie innych naturalnych zasobów energii i wskutek tego wpływa na ogólnoświatowe ocieplenie Ziemi.

1.10 Alkalia i metale ziem alkalicznych

1.10.1 Uwagi podstawowe

Litowce [metale alkaliczne] należące chemicznie do pierwszej grupy układu okresowego pierwiastków obejmują metale, takie jak lit, sód, potas oraz szczególnie rzadką substancję radioaktywną – frans. Litowce charakteryzują się niską temperaturą topnienia i gęstością. Metale te mają kolor srebrzystobiały i są bardziej miękkie od innych metali. Metale alkaliczne mają tylko jeden, bardzo ruchliwy elektron w powłoce zewnętrznej. Wskutek tego metale alkaliczne są bardzo reaktywne, szczególnie z tlenem oraz z wodą, gdzie mogą również reagować gwałtownie wytwarzając wodór gazowy i ciepło.

Metale ziem alkalicznych przypominają pod kilkoma względami metale alkaliczne, reagują jednak w sposób mniej gwałtowny z wodą. Metale ziem alkalicznych są pierwiastkami z drugiej grupy układu okresowego. W kolejności ich wzrastającej liczby atomowej oraz ich znaczenia metalurgicznego i technicznego, są to magnez, wapń i stront.

1.10.2 Źródła materiałów

Sód - jako związki sodu i metal - jest szeroko stosowany w przemyśle do wytwarzania produktów chemicznych i farmaceutycznych, w procesach metalurgicznych oraz w wielu innych produktach codziennego użytku. Sód metaliczny wytwarzany jest powszechnie za pomocą elektrolizy stopionego chlorku sodu.

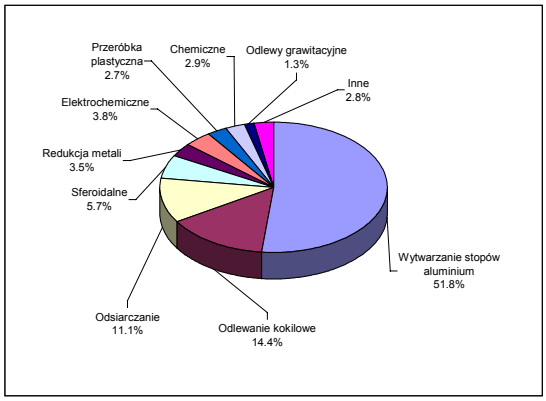
Lit metaliczny wytwarzany jest w sposób bardzo podobny do sposobu produkcji sodu metalicznego. Produkcja odbywa się za pomocą elektrolizy roztopionej mieszaniny eutektycznej chlorku litu i chlorku potasu w temperaturze ok. 450° w elektrolizerze Downsa.

Potas, który odkryty został w roku 1807 przez angielskiego chemika Humphry'ego Davy'ego, występuje w wielu skałach krzemianowych i minerałach, gdzie głównym źródłem technicznym są złoża soli. Potas metaliczny ma kolor srebrzystobiały. Był to pierwszy metal, który wydzielony został za pomocą elektrolizy. Na skalę przemysłową potas metaliczny wytwarzany jest przez redukcję chlorku potasu za pomocą sodu metalicznego.

Oprócz potasu, Humphry Davy odkrył w roku 1808 magnez jako pierwiastek metaliczny. Jest to metal o kolorze srebrzystobiałym, plastyczny, chemicznie czynny, uzależniony od grupy metali alkalicznych. Magnez można wytwarzać za pomocą elektrolizy chlorku magnezu na bazie surowca takiego jak dolomit i wody morskiej, magnezytu, karnalitu lub solanki albo z dolomitu, redukowanego za pomocą żelazokrzemu i/lub aluminium w procesie redukcji cieplnej. Magnez jest

również odzyskiwany i produkowany w postaci magnezu wtórnego z szerokiego asortymentu pozostałości zawierających magnez oraz ze złomu zawierającego magnez metaliczny.

Magnez jest w większości stosowany do wytwarzania stopów aluminium. Najszybsze tempo wzrostu uzyskuje się przy zastosowaniu stopów magnezu w odlewaniu kokilowym części do zastosowań, w których znaczenie ma mały ciężar, np. w przemyśle samochodowym. Innym szerokim polem zastosowania jest odsiarczanie stali za pomocą proszku magnezowego. Wzrastające wykorzystanie pozostałości magnezu wtórnego do odsiarczania stali zmniejsza wzrost produkcji proszku metalu pierwotnego. Na poniższym rysunku przedstawiono światowe zużycie metalu magnezu na różnych rynkach [tm 1, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993].



Rysunek 1.12: Światowe wykorzystanie magnezu metalicznego

Stront metaliczny i wapń metaliczny stosowane są do wielu celów. Wapń jako składnik stopowy poprawia jakość stali, w szczególności właściwości mechaniczne, takie jak odkształcalność, ciągliwość i zdolność do obróbki skrawaniem. Wskutek silnej zdolności do tworzenia tlenków i siarczków, wapń posiada istotne znaczenie w produkcji ultraczystej stali. Wapń metaliczny można stosować również do usuwania bizmutu z ołowiu. Stront metaliczny potrzebny jest w rafinacji aluminium oraz do rafinacji żużlu stali.

1.10.3 Produkcja i zużycie

Produkcję metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, w szczególności produkcji sodu, litu, wapnia i metalu strontu prowadzi tylko kilka przedsiębiorstw. Światowe zdolności produkcyjne w zakresie magnezu pierwotnego są na poziomie ok. 400000 ton/ rok. Produkcja w Europie jest na poziomie ok. 57000 ton/rok. W poniższych tabelach przedstawiono przegląd zdolności produkcyjnych magnezu pierwotnego oraz światową produkcję magnezu pierwotnego i wtórnego wg państw [tm 189, D. Kramer, USGS 1997].

Kontynent i państwo	Zdolności produkcyjne	Ilość producentów
Ameryka Północna:		
Kanada	49000	2
USA	80000	2
Europa:		
Francja	17000	1
Kazachstan (N 3)	10000	1
Norwegia	35000	1

Rosja (N 3)	45000	2
Serbia i Czarnogóra	5000	1
Ukraina (N 3)	24000	1
Inne		
Chiny	~150000 - 200000	~200
Indie	900	1
Brazylia	10000	1
Izrael	27500	1
Świat ogółem (N 1,2)	503400	~215

Uwagi:
N 1 Obejmuje zdolności produkcyjne w działających zakładach oraz w zakładach będących w stanie gotowości produkcyjnej.
N 2 Dane zaokrąglone do trzech znaczących cyfr. Nie można dodawać do przedstawionych wartości ogólnych.
N 3 Bez zdolności produkcyjnych magnezu wykorzystywanych wyłącznie do produkcji tytanu.

Tabela 1.25: Zdolności produkcyjne magnezu pierwotnego na świecie wg państw.

Państwo	1993	1994	1995	1996	1997 e/
Produkcja podstawowa:					
Brazylia e/	9700	9700	9700	9000	9000
Kanada e/	23000	28900	48100	54000	57700
Chiny e/	11800	24000	93600	73100 r/	92000
Francja	10982	12280	14450	14000 e/	12000
Izrael	-	--	-	-	8000
Japonia	7471	3412	-	--	--3/
Kazachstan e/	2000	- 3/	9000 r/	9000 r/	8972 3/
Norwegia	27300	27635	28000 e/	28000 r/ e/	28000
Rosja e/ 4/	30000	35400	37500	35000	39500
Serbia i Czarnogóra	- e/	-	2560	2500 e/	2500
Ukraina e/	14900	12000	10000 r/	10000 r/	10000
USA	132000	128000	142000	133000	125000 3/
Ogółem	269000	282000	395000 r/	368000 r/	392000
Produkcja wtórna:					
Brazylia e/	1600	1600	1600	1600	1600
Japonia	13215	19009	11767	21243 r/	22797 3/
ZSRR e/ 5/	6000	5000	6000	6000	brak danych
ZK WB i IP e/ 6/	1000	1000	1000	1000	1000
USA	58900	62100	65100	70200 r/	80200 3/
Ogółem	80700	88700	85500	100000 r/	106000

Uwagi:
1/ Wartości światowe ogółem i szacowane dane zaokrąglone są do trzech znaczących cyfr. Nie można dodawać do przedstawionych wartości ogólnych.
2/ W tabeli przedstawiono dane dostępne do dnia 22 lipca, 1998 r.
3/ Podana wielkość.
4/ Obejmuje wtórne.
5/ Rozwiązany w grudniu 1991; jednak dane są nieodpowiednie dla sformułowania niezawodnych szacunków dla poszczególnych państw byłego ZSRR.
6/ Obejmuje stopy.
r/ skorygowane
e/ szacunkowo

Tabela 1.26: Ilości produkowanego magnezu pierwotnego i wtórnego w tonach/rok.

1.10.4 Miejsca produkcji

Na terenie Unii Europejskiej istnieje tylko kilka przedsiębiorstw produkcji sodu, litu i potasu. Sód metaliczny wytwarzany jest przez Associated Artel, przedsiębiorstwo znajdujące się na terenie Zjednoczonego Królestwa WB i IP oraz przez przedsiębiorstwo prowadzące produkcję sodu we Francji. Magnez pierwotny wytwarzany jest w Europie przez dwa przedsiębiorstwa. Hydro Magnesium (NHM) prowadzi zakład magnezu elektrolitycznego w Porsgrunn, w Norwegii, na bazie dolomitu i wody morskiej jako surowców. Pechiney Électrométallurgie (PEM) prowadzi zakład redukcji termicznej w Marignac we Francji, na bazie procesu Magnetherme jako procesu opracowanego przez Pechiney. Magnez wtórny wytwarzany jest w Unii Europejskiej przez kilka - w większości małych - przedsiębiorstw. W Unii Europejskiej tylko jeden zakład wytwarza wapń metaliczny i jeden stront metaliczny. Oba te zakłady obsługuje Pechiney Électrométallurgie (PEM) w swojej fabryce w La Roche de Rame we Francji.

1.10.5 Skutki dla środowiska

Głównymi skutkami produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych dla środowiska są emisje do atmosfery i do wody. Wytwarzanie emisji do atmosfery następuje wskutek pylistej natury niektórych procesów oraz wynika z obsługi urządzeń używanych w produkcji metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Na przykład pył wytwarzany jest podczas operacji rozładowywania, kruszenia i kalcynacji surowców. Innym podstawowym skutkiem dla środowiska jest emisja chloru i związków chloru, takich jak chlorowane węglowodory i dioksyny.

Chlorowane węglowodory i dioksyny emitowane są głównie w procesie chlorowania stosowanym w elektrolizie magnezu. Takie substancje zanieczyszczające należy usunąć z gazów odlotowych za pomocą np. systemów oczyszczania na mokro. W konsekwencji uzyskuje się zanieczyszczoną wodę płuczącą, którą należy skutecznie oczyścić w oczyszczalni ścieków. Emisje do wody wytwarzane są również przez płukanie placka pofiltracyjnego pochodzącego z procesu sodu. W celu zapobieżenia ponownemu utlenianiu magnezu metalicznego przez powietrze otoczenia, w urządzeniach do odlewania stosuje się sześcio-fluorek siarki (SF_6), gdzie jest on również emitowany do atmosfery.

1.11 Nikiel i kobalt

1.11.1 Nikiel

1.11.1.1 Uwagi ogólne

Nikiel jest metalem koloru srebrzystobiałego o typowych właściwościach metalicznych [tm 36, Panorama 1997; tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]. Chociaż metal ten został odkryty dopiero w roku 1751, to jego stopy stosowane są od kilku stuleci, np. w Chinach wytwarzane jest „nowe srebro” przypominające pod względem wyglądu srebro. W okresie 1870 – 1880 zademonstrowane zostało zastosowanie niklu w stalach stopowych; efektywnie opracowano elektrolityczne powlekanie niklem.

Ogromne znaczenie niklu wynika z jego zdolności, przy stopieniu z innymi pierwiastkami, do zwiększania wytrzymałości metali, wiązkości i odporności na korozję w szerokim zakresie temperatur. Z tego względu nikiel jest szczególnie ważnym składnikiem technicznym. Dzięki takim

korzystnym właściwościom nikiel stosowany jest w szerokim asortymencie wyrobów. Nikiel jest przede wszystkim stosowany w stopach. Najważniejszym z tych stopów jest stal nierdzewna. Inne zastosowania obejmują powlekanie elektrolityczne, odlewnictwo, katalizatory, akumulatory, stopy monetowe oraz różne inne zastosowania. Nikiel występuje w wyrobach transportowych, urządzeniach elektronicznych, produktach chemicznych, materiałach budowlanych, produktach petrochemicznych, urządzeniach kosmicznych, w wyrobach trwałych powszechnego użytku, w farbach i ceramice. Nikiel jest istotnym metalem w społeczeństwach przemysłowych.

Chemicznie nikiel przypomina żelazo i kobalt oraz miedź. Nikiel może tworzyć kilka związków, np. siarczany, chlorki, tlenki i wodorotlenki. Jedną z właściwości niklu jest jego zdolność do reagowania bezpośrednio z tlenkiem węgla w celu utworzenia podwójnego kompleksu karbonylowego lotnego w temperaturach otoczenia. W temperaturach umiarkowanych nikiel jest odporny na korozję atmosferyczną, korozję powodowaną wodą morską i kwasami nieutleniającymi. Inną właściwością niklu jest jego odporność na korozję powodowaną przez alkalia. Dla kontrastu nikiel atakowany jest przez wodne roztwory amoniaku.

1.11.1.2 Źródła materiałów

Nikiel jest składnikiem występującym w naturze głównie w postaci siarczków, tlenków i minerałów krzemianowych. Złoża występują w dwóch głównych typach: -

- Siarczki niklu występują często razem z miedzią, kobaltem, złotem, srebrem, metalami z grupy platynowców i z kilkoma innymi metalami. Najważniejsze złoża znajdują się w Afryce, Australii, Kanadzie i na Syberii.
- Lateryty niklu są produktami wietrzenia skał ultrazasadowych, które oryginalnie zawierały bardzo małe ilości niklu. Wraz z upływem czasu zanieczyszczenia zostały wymyte z pokładów, wskutek czego nikiel występuje w postaci złożonych tlenków krzemu, żelaza i magnesu. Z niklem powszechnie związany jest kobalt i żelazo. Lateryty nie zawierają innych wartościowych składników. Najważniejsze złoża występują na obszarach tropikalnych w Azji Południowo-Wschodniej, Australii, Ameryce-Południowej, Oceanie Karaibskim i na Bałkanach, szczególnie w Grecji - złoża te były jedynym źródłem rudy niklu w Europie w czasie opracowywania niniejszego dokumentu.

Złożona metalurgia niklu odzwierciedlana jest w szerokim zakresie stosowanych procesów ekstrakcji i rafinacji. Każdy zakład stanowi niepowtarzalny zestaw właściwości technologicznych i skutków dla środowiska. Zawartość niklu w rudach siarczkowych, przed stopieniem i rafinowaniem koncentratu na produkty niklowe może być skoncentrowana kilka razy za pomocą stosunkowo ekonomicznych technik wzbogacania.

Dla kontrastu rudy laterytu można wzbogacić za pomocą metod fizycznych tylko w ograniczonym zakresie, np. za pomocą technik magnetycznych lub ciężkich cieczy, wskutek czego cała objętość rudy musi być doprowadzona bezpośrednio do zakładów metalurgicznych. Tak więc przetwarzanie laterytu jest zwykle kosztowniejsze, lecz koszty wydobycia są zwykle znacznie mniejsze niż dla rud siarczkowych.

Różnice te plus dostępność wartości wyrobów ubocznych mogą mieć istotny wpływ na znaczenie określonych złóż oraz na produkcję z nich metalu rafinowanego lub żelazoniklu.

1.11.1.3 Produkcja i zużycie

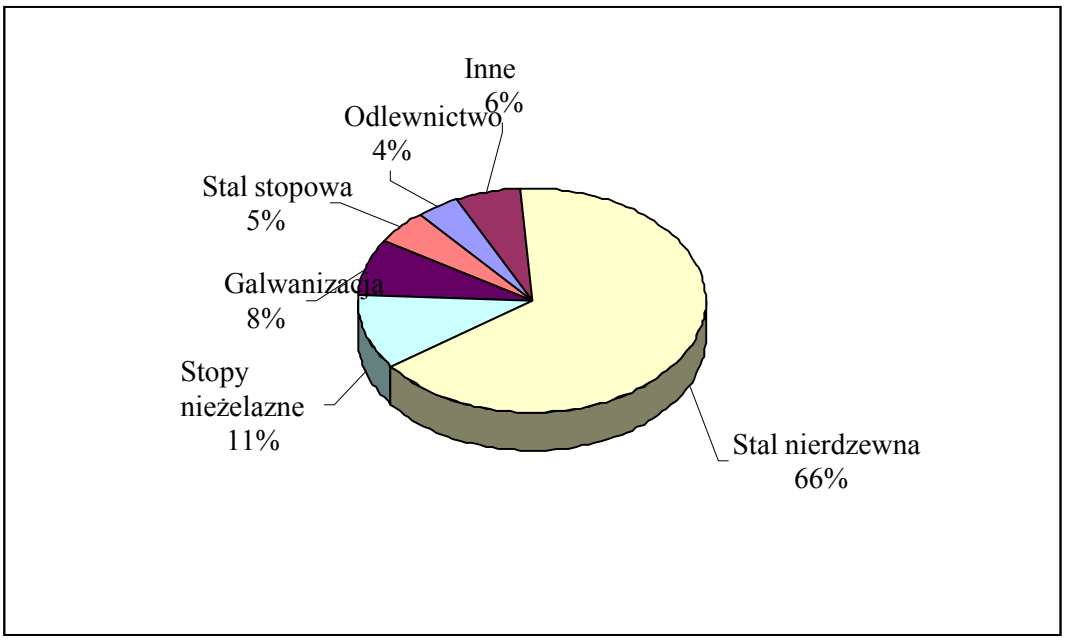
Wyroby z niklu można podzielić na trzy grupy na podstawie klasyfikacji przemysłowej uznanej w skali międzynarodowej:

Klasa I – Rafinowany nikiel, zawartość niklu 99% lub więcej. Grupa ta obejmuje nikiel elektrolityczny, grudki, brykiety, granulki, rondety i proszek/płatki.

Klasa II - Nikiel wsadowy, zawartość niklu poniżej 99%. Grupa ta obejmuje żelazo-nikiel, spiek tlenku niklu oraz nikiel użytkowy.

Klasa III – Produkty chemiczne – tlenki, siarczany, chlorki, węglany, octany i wodorotlenki niklu, itp..

Światowa produkcja niklu wynosiła poniżej 1000 ton na rok do roku 1876. Aktualnie jest ona na poziomie ok. 1 miliona ton/rok. Światowa produkcja niklu pierwotnego w roku 1996 była na poziomie ok. 950000 ton a zdolności produkcyjne na poziomie ok. 1200000 ton. W Europie zdolności produkcyjne są na poziomie ok. 200000 ton a zużycie jest na poziomie ok. 330000 ton, co oznacza, że Ni jest importowany.



Rysunek 1.13: Zużycie Ni w świecie zachodnim w roku 1996.

W okresie od 1945 r. do 1974 r. zużycie niklu w świecie zachodnim wzrastało średnio na poziomie 6,5% rocznie. Zużycie to spadło gwałtownie w roku 1975 i zapotrzebowanie na nikiel pozostawało na stałym poziomie w okresie następnych 10 lat. Zużycie niklu w świecie zachodnim zwiększyło się odpowiednio w roku 1987. Nowy wzrost popytu na nikiel rozpoczął się w roku 1993, osiągając w roku 1995 wzrost ok. 15% i trwa nadal. Światowe zużycie niklu w roku 1996 było na poziomie ok. 940000 ton. Oczekuje się, że zapotrzebowanie to będzie się utrzymywało.

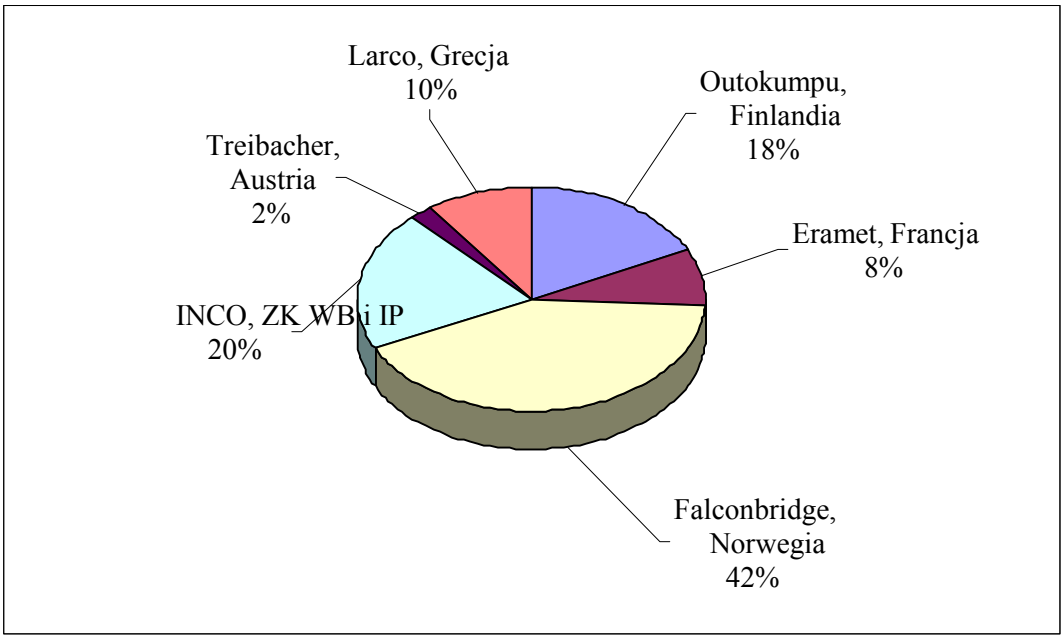
1.11.1.4 Miejsca produkcji

Nikiel wytwarzany jest w Europie w poniższych zakładach.

Producent	Źródła surowców	Zdolności produkcyjne t/r Ni	Produkty uboczne
Outokumpu, Finlandia	Finlandia, Norwegia i Australia	36000	Cu, Co, Kwas siarkowy
Eramet, Francja	Nowa Kaledonia	16000	Chlorek kobaltu, Chlorek żelaza.
Falconbridge, Norwegia	Kanada i Botswana	85000	Cu, Co, Kwas siarkowy
INCO, ZK WB i IP	Kanada	41000 (Proszek i grudki Ni)	Siarczan niklu
Treibacher, Austria	Wtórne	4000	Wytwarzany FeNi
Larco, Grecja	Grecja	20000	Wytwarzany FeNi
Ogółem		202000	

Tabela 1.27: Miejsca produkcji niklu

Aktualna produkcja ogółem w wyżej wymienionych zakładach była w roku 1966 na poziomie 167900 ton w porównaniu do 144800 ton w roku 1994.



Rysunek 1.14: Produkcja niklu w Europie

1.11.1.5 Skutki dla środowiska

Potencjalnie poważnym skutkiem dla środowiska jest emisja dwutlenku siarki do atmosfery pochodząca z prażenia i wytapiania koncentratów siarczkowych. Problem ten został skutecznie rozwiązany przez unijnych producentów niklu, u których uzyskuje się aktualnie wiązanie siarki na średnim poziomie 98,9% w celu wytworzenia kwasu siarkowego i ciekłego dwutlenku siarki.

Należy również zapobiegać emisjom niezorganizowanym pyłów, metali i rozpuszczalników i kontrolować je. Zastosowanie chloru w niektórych procesach sprzężone jest z efektywnymi środkami zapobiegania wyciekom i z alarmami.

Podstawowe skutki dla środowiska związane z produkcją wtórnego niklu powiązane są również z gazami odlotowymi pochodzącymi z różnych stosowanych pieców. Gazy te oczyszczane są za pomocą filtrów tkaninowych, które mogą zmniejszyć emisję pyłów i związków metali, takich jak ołów. Istnieje tu również potencjał dla tworzenia dioksyn wskutek obecności małych ilości chloru w surowcach wtórnych. Celem jest tu niszczenie dioksyn.

Stan niektórych związków niklu posiada znaczący wpływ na ocenę emisji. Nikiel wymieniony jest w dyrektywie 76/464 dot. substancji niebezpiecznych dla wody w wykazie II. Techniczna Grupa Robocza TWG w ramach dyrektywy 96/62/WE dot. oceny jakości i zarządzania powietrza opracowuje normę jakości powietrza środowiskowego dla niklu. Z drugiej strony, nikiel okazuje się być istotnym składnikiem niektórych mikroorganizmów, zwierząt i roślin.

Nikiel jest towarem trwałym. Podstawowym źródłem wtórnego niklu jest stal nierdzewna i inne stopy niklu. Szacuje się, że ok. 80% niklu podlega recyklingowi z nowego i starego złomu stali nierdzewnej i zawracane jest do końcowego użycia. Inne materiały zawierające nikiel, takie jak osady wytrącone i pozostałości, zawracane są do produkcji pierwotnej.

W wielu zastosowaniach stopy niklu są istotne i nie można ich zastąpić innymi materiałami. Użycie niklu w zastosowaniach, w których wykorzystywane są jego właściwości w postaci wytrzymałości, odporności na korozję, wysokiej przewodności, charakterystyki magnetycznej i właściwości katalitycznych postrzegane jest jako pozytywny skutek dla środowiska. Korzyścią dla środowiska jest również zastosowanie niklu w bateriach ładowalnych.

1.11.2 Kobalt

1.11.2.1 Uwagi podstawowe

Kobalt [tm 36, Panorama 1997; tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998] jest srebrzystobiałym metalem o typowych właściwościach metalicznych. Metal ten został wyodrębniony po raz pierwszy w roku 1734. Czysty kobalt metaliczny ma kilka zastosowań. Jest to metal strategicznie istotny ze względu na jego zastosowanie jako składnika stopowego zwiększającego odporność na ciepło i zużycie oraz jako źródła produktów chemicznych.

Chociaż do XX wieku używano bardzo mało kobaltu metalicznego, jego rudy stosowane są od tysięcy lat jako niebieskie środki barwiące dla szkła i w garncarstwie, np. w garncarstwie egipskim już ok. 2600 p.n.e. oraz w garncarstwie chińskim ok. 700 n.e. Stosowanie kobaltu jako metalu datuje się od 1907 r., gdy Haynes opatentował serię stopów kobaltowo-chromowych zwanych stellitami, które były zwiastunami nowoczesnych super stopów. W roku 1930 wykazana została zdolność kobaltu do wzmacniania właściwości magnesów trwałych.

Kobalt stosowany jest w stopach, w tym w stopach na silniki lotnicze, stopach magnetycznych na magnesy dużej mocy, twardych stopach metalowych na materiały na narzędzia skrawające, węglikach spiekanych, stopach odpornych na ścieranie i na korozję oraz stopach elektrolitycznych do wytwarzania powłok metalowych odpornych na ścieranie i korozję. W okresie ostatnich kilku lat szybko wzrasta zastosowanie kobaltu w bateriach ładowalnych.

W bateriach ładowalnych stosowane są związki chemiczne kobaltu. W przemyśle szklarskim, ceramicznym i farb kobalt stosowany jest w postaci pigmentów; w przemyśle petrochemicznym jako katalizator; jako sykatywy farb, a także jako dodatki metali śladowych w zastosowaniach rolniczych i medycznych.

1.11.2.2 Źródła materiałów

Na początku XX wieku główne światowe dostawy kobaltu przemieściły się z Europy do Afryki, Australii, Rosji i Kanady. Produkcja dzisiejsza jest na poziomie ok. 30000 t/r.
Kobalt wytwarzany jest głównie w postaci produktu ubocznego podczas wydobywania i przetwarzania rud miedzi i niklu. Znaczne ilości kobaltu mogą również zawierać rudy srebra, złota, ołowiu i cynku. Ich przetwarzanie nie zawsze prowadzi do odzysku. Źródłami rud są: -

- złoża miedziowo-kobaltowe w Kongo i Zambii,
- rudy siarczków niklu w Australii, Kanadzie, Finlandii i Rosji,
- złoża rud tlenku niklu na Kubie, w Nowej Kaledonii, Australii i Rosji.

W zależności od zdolności technicznych i ekonomicznych odzyskiwanie ze źródeł wtórnych można wykonywać przez wprowadzenie materiału recyklingowego na odpowiednim etapie w procesie rafinacji i procesie konwertorowym. Konieczne może okazać się tu wprowadzenie etapów wstępnego przetwarzania. Wyrobami końcowymi mogą być katody, proszki, tlenki, sole oraz roztwory.

1.11.2.3 Produkcja i zużycie

Kobalt pierwotny występuje zawsze w związkach z innymi metalami, w szczególności z miedzią i niklem, które zwykle przeważają. W zależności od materiału zasilającego opracowano kilka procesów zawierających etapy pirometalurgiczne oraz hydrometalurgiczne. Na etapach tych wytwarza się: -

- roztwór bogaty w kobalt w zintegrowanych instalacjach,
- bogate w kobalt siarczki, wodorotlenki oraz węglany, w przypadku wykonywania dalszej rafinacji w innym miejscu,
- stopy bogate w kobalt.

Dalsze oczyszczanie jest hydrometalurgiczne, chociaż etap końcowy i produkcja wyrobu technicznego może być procesem wysokotemperaturowym; szczególnie w przypadku, gdy produkt ma postać proszku i gdy rafinowanie zintegrowane jest z procesem konwertorowym. Ogólnoświatowe zdolności produkcyjne są na poziomie ok. 30000 ton.

Kobalt stosowany jest do wielu celów, które przedstawione są w poniższej tabeli:

Zastosowanie	Rozkład ogólnej produkcji kobaltu
Stopy	34%
Ceramika	12%
Stopy twarde	11%
Magnesy	10%
Kataliza	8%
Narzędzia skrawające	6%
Baterie	6%
Taśmy magnetyczne	4%
Inne	9%

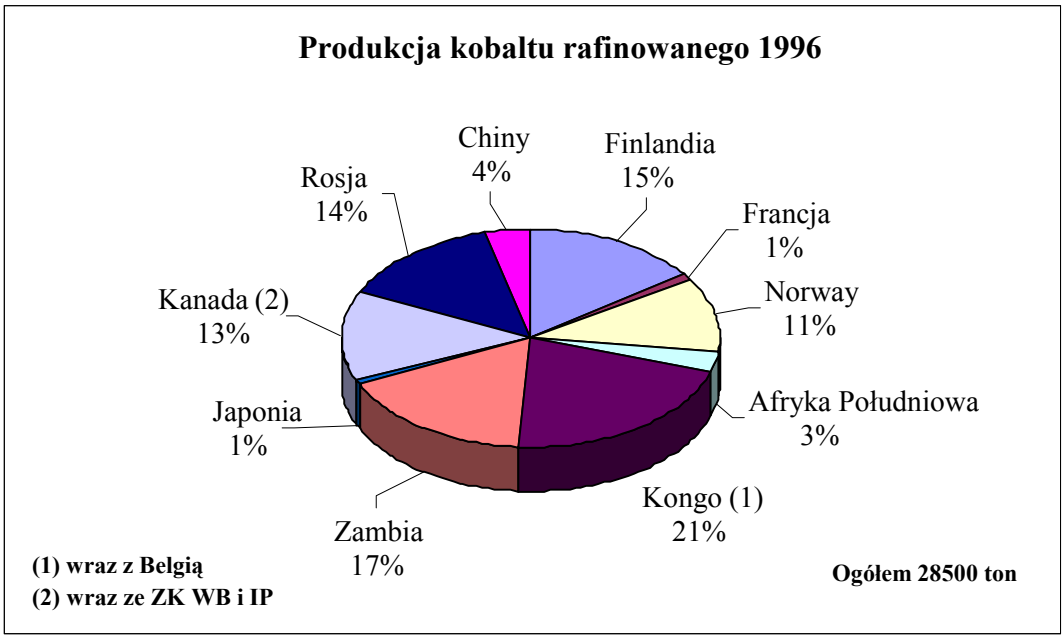
Tabela 1.28: Podział ogólnej produkcji kobaltu wg różnych zastosowań

Zapotrzebowanie na kobalt w świecie zachodnim jest na poziomie ok. 25000 t/rok; z tego na Europę przypada ok. 25%. Zastosowanie kobaltu w bateriach stale wzrasta, co wymaga metalu kobaltu, proszku tlenku lub wodorotlenku. Ważnym czynnikiem jest tu morfologia proszku.

1.11.2.4 Miejsca produkcji

Kobalt i związki kobaltu wytwarzane są głównie w tych samych miejscach, w których wytwarzany jest nikiel. Miejsca te przedstawione są w tabeli 1,27 (pod niklem). Ponadto kobalt wytwarzany jest również przez Union Miniere w Belgii.

Produkcja światowa przedstawiona jest na poniższym rysunku.



Rysunek 1.15: Produkcja kobaltu na świecie

1.11.2.5 Skutki dla środowiska

Stan niektórych związków kobaltu ma znaczący wpływ na ocenę emisji. Kobalt wymieniony jest w dyrektywie 76/464 dot. substancji niebezpiecznych dla wody w wykazie II. Z operacji rozdrabniania mogą pochodzić emisje pyłów i metali. Emisje takie mogą pochodzić w mniejszym stopniu z operacji hydrometalurgicznych; z chloru z elektrolitycznego otrzymywania metali i lotnych związków organicznych VOC w ekstrakcji rozpuszczalnikowej; z metali w ściekach z oczyszczania hydrometalurgicznego i operacji odzyskiwania; z odpadów stałych z oczyszczania i oczyszczania ścieków. W zależności przede wszystkim od surowców i mieszanek produktów końcowych, w przemyśle stosuje się różne techniki odzyskiwania i wytwarzania kobaltu. Z tego względu rzeczywiste wystąpienie i znaczenie powyższych problemów zależy od określonego miejsca.

Stosowanie kobaltu w bateriach ładowalnych przynosi korzyści dla środowiska.

1.12 Węgiel i grafit

1.12.1 Uwagi podstawowe

W okresie sporządzania niniejszego dokumentu używany był szeroki asortyment wyrobów węgla i grafitu. Asortyment takich produktów rozciągał się od dużych elektrod do małych tulei i łożysk. Inne specjalne wyroby, takie jak włókna węglowe i kompozyty węglowe wytwarzane są również dla przemysłów o wysokiej technologii, wymagających bardzo dużej wytrzymałości i małego ciężaru takich materiałów.

Węgiel występuje w trzech postaciach: diamentu, grafitu i węgla amorficznego. Różnica między odmianami alotropowymi polega zasadniczo na strukturze atomów węgla. Struktura ta wyznacza właściwości wynikowego materiału. W celu spełnienia wymagań poszczególnych zastosowań produkty węglowe i grafitowe wykorzystywane są w wielu zastosowaniach, gdyż można zaprojektować ich określoną wytrzymałość, wiązkość, właściwości elektryczne i mechaniczne, a w szczególności wysoką czystość i odporność chemiczną w warunkach beztlenowych, itp.. [tm 207, TGI 1999].

Materiały węglowe i grafitowe stosowane są głównie jako nośniki przewodności elektrycznej (katody i elektrody grafitowe) oraz jako chemiczne środki redukcyjne w przemyśle aluminiowym (anody).

Produkty węglowe i grafitowe można zasadniczo podzielić na cztery grupy produktów:

• Surowa mieszanina i pasta	Używane głównie w przemyśle aluminium, żelazostopów i w wielkich piecach w przemyśle stalowym.
• Anody	Używane głównie w przemyśle aluminiowym jako chemiczny środek redukcyjny.
• Węgiel i grafit	Używane głównie do recyklingu stali w łukowym piecu elektrycznym i jako katody, jako nie zużywające się elektrody w przemyśle aluminiowym.
• Specjalny węgiel i grafit	Szeroki zakres produktów rozciągający się od bardzo wysokiej czystości do bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej i oporności termicznej.

Zastosowania i gatunki węgla można zasadniczo podzielić na:

- wysokiej czystości węgiel i grafit,
- zastosowania mechaniczne i termiczne,
- wyroby techniczne typu włókien węglowych i grafitowych,
- folie grafitowe i urządzenia technologiczne.

Anody węglowe lub grafitowe oraz wykładziny piecowe wytwarzane są dla różnych procesów produkcji metali żelaznych i nieżelaznych. Są one zużywane podczas produkcji tych metali. Dla innych zastosowań wytwarza się ponad 2000 innych wyrobów o różnych wielkościach, kształtach i właściwościach. Węgiel i materiały grafitowe o wysokiej czystości mają podstawowe znaczenie dla produkcji półprzewodników i mikroukładów scalonych, elektrod grafitowych dla recyklingu złomu stalowego. Węgiel i grafit o wysokiej odporności chemicznej stosowane są do odzyskiwania pozostałości i oczyszczania substancji zanieczyszczających.

1.12.2 Źródła materiałów

Produkcja materiałów węglowych i grafitowych oparta jest głównie na koksie naftowym i węglu oraz na wysoko wyżarzanym koksie na bazie smoły węglowej. Jako materiał wiążący używana jest smoła naftowa oraz węglowy pak smołowy, który w końcu przemieniany jest na obojętny stały węgiel lub grafit. Stosowane są lepiszcza na bazie żywicy, które dojrzewają przed zastosowaniem.

Jakość koksu zmienia się w zależności od źródła. Najważniejszym czynnikiem jest tu zawartość siarki w koksie, gdyż zostanie ona wyemitowana w postaci dwutlenku siarki podczas produkcji lub używania. W podstawowych wyrobach, takich jak pasta, anody i elektrody, zwykle stosowany jest koks na bazie ropy naftowej o niskiej lub średniej zawartości siarki.

Właściwości surowców muszą być bardzo stałe. Właściwości te kontroluje się za pomocą testów fizycznych i chemicznych. Surowce nowe testowane są w produkcji próbnej w celu sprawdzenia ich przydatności i w celu dostosowania parametrów produkcji do nowego materiału. Końcowa jakość surowców oparta jest tylko na wydajności i zatwierdzeniu wytwarzanego produktu węglowego i grafitowego.

W produkcji specjalnych węgli stosowane są inne materiały. Obejmują one metale i proszki metali oraz różnorodne żywice.

1.12.3 Produkcja i zużycie

Koks lub węgiel wiąże się zwykle ze smołą (od 14 do 18% wagowo) w celu wytworzenia surowej pasty. Pasta taka poddawana jest następnie operacjom takim jak kształtowanie, spiekanie, impregnacja i grafityzacja w celu wytworzenia końcowego wyrobu. Surowa pasta używana jest również na elektrody Søderberga. Wynikiem procesu spiekania jest strata na ciężarze ~5% masy materiału. W niektórych piecach używany jest koks wypełniający. W takich przypadkach jest on zużywany w ilości ~14 kg/t wyrobu.

Węgiel i grafit zużywane są w większości podczas ich stosowania. Przekształcają się one na dwutlenek węgla (tj. anody elektrod do produkcji aluminium i stali). W produkcji stali elektrody zużywają się w ilości od 1,5 do 3 kg na tonę stali. Wskutek znacznego zmniejszenia szybkości zużycia w niektórych przemysłach zmniejszone zostały zużywane ilości węgla i grafitu stosowane do produkcji aluminium i stali.

Etap przetwarzania i wielkość procesu zmienia się w zależności od produktu. Przemysł aluminium jest zdecydowanie największym użytkownikiem materiałów węglowych w postaci wstępnie spiekanych anod, pasty Søderberga i bloków katodowych. Zasadniczo wielkość produkcji specjalnych wyrobów grafitowych jest mniejsza od wielkości produkcji elektrod. W poniższej tabeli przedstawiono wielkości produkcji różnych wyrobów.

Typ wyrobu	Produkcja t/r
Surowa mieszanka na elektrody Søderberga lub pastę	410000
Anody dla pierwotnego Al	1380000
Elektrody	420000
Specjalny węgiel i grafit	25000

Tabela 1.29: Roczna produkcja węgla i grafitu w UE i w Norwegii.

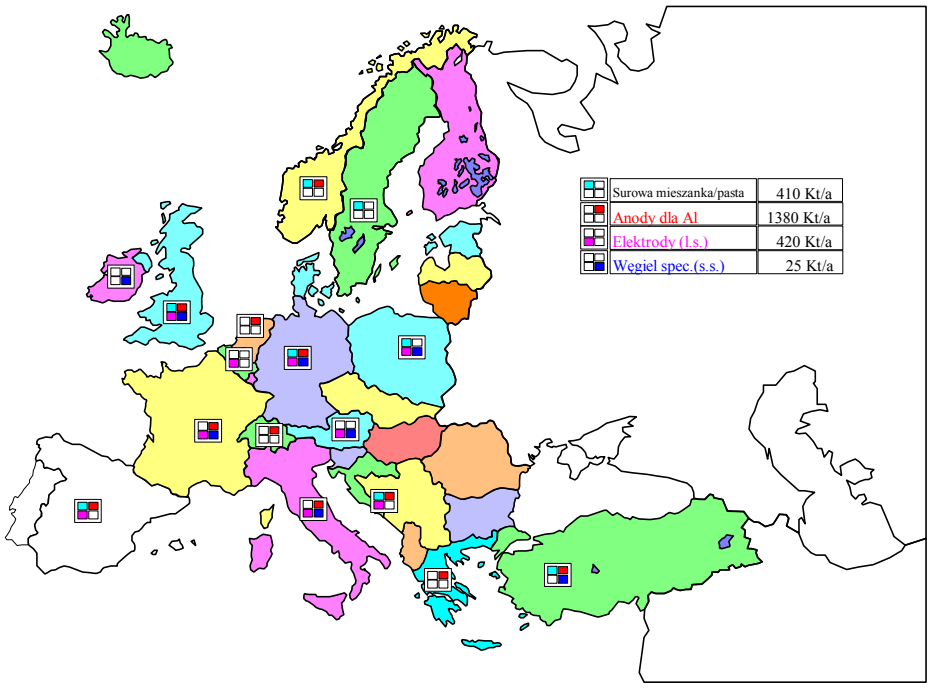
1.12.4 Miejsca produkcji

Wyroby z węgla i z grafitu wytwarzane są w 88 miejscach w UE z roczną zdolnością produkcyjną ~2 milionów ton.

Państwo	Mieszanka surowej pasty	Anody	Elektrody, duże kształty	Specjalny węgiel i grafit
Austria			15(1)	0,2(1)
Belgia			18(1)	
Dania				
Finlandia				
Francja		214(1)	62(2)	16(3)
Niemcy		450(4)	117(3)	6,2(4)
Grecja		77(1)		81
Irlandia				
Włochy		85(1)	89(2)	0,2(1)
Luksemburg				
Holandia		479(2)		
Portugalia				
Hiszpania	81(1)	100(1)	52(2)	
Szwecja	37(1)	13(1)	34	
ZK WB i IP	7(1)	148(3)	11(1)	2,2(1)
Islandia				
Norwegia	221(3)	162(2)		
Szwajcaria				
Uwagi: Cyfry podane w nawiasach oznaczają ilości producentów w UE.				

Tabela 1.30: Produkcja węgla i grafitu w tysiącach ton w roku 1998.

Na poniższej mapie przedstawiono rozkład przemysłu w Europie.



Rysunek 1.16: Miejsca produkcji węgla i grafitu w Europie.

Istnieje znaczna tendencja produkowania anod na miejscu i przejścia na dostawy z zewnątrz. Niektórzy więksi producenci miejscowi o zdolnościach do 150000 t/r zaopatrują również w anody mniejszych producentów aluminium pierwotnego. Największy zakład produkcji węgla w Europie i prawdopodobnie na świecie zlokalizowany jest w Holandii. Zdolność produkcyjna tego zakładu wynosi 340000 t/r i zwiększona zostanie do 375000 t/r. Tym niemniej, główne ilości anod wytwarzane są nadal w licznych zakładach miejscowych.

Wskutek tego, że w przemyśle aluminium wymagany jest bardzo długi cykl życia, katody wytwarzane są przez niewiele przedsiębiorstw. Cykl życia bloków katodowych trwa od 6 do 10 lat. Właściwości muszą gwarantować bardzo dobrą efektywność w stosunku do przeciętnego okresu życia, oporności elektrycznej i ścierania.

1.12.5 Skutki dla środowiska

Głównym skutkiem tych procesów dla środowiska jest emisja do atmosfery smół i WWA, dwutlenku siarki z koksu i paliw oraz lotnych związków organicznych ze środków impregnujących. Do niszczenia smół i WWA opracowane zostały różne nowe procesy ograniczania emisji, w których zastosowano nowoczesne systemy dopalania.

Głównym skutkiem dla środowiska z produkcji węgla i grafitu jest stosowanie poli-aromatycznych, złożonych mieszanin spoiw i smół impregnacyjnych.

Smoły uwalniają związki węglowodorów wielopierścieniowych podczas nawęglania. Jako substancję prowadzącą do monitorowania charakteru emisji stosuje się benzapiryn. Emisje występują podczas przechowywania smoły, mieszania i kształtowania, podczas nawęglania w piecach do spiekania i podczas impregnacji.

W przypadku używania koksu o zwiększonej zawartości siarki lub dodatków siarki w produkcji specjalnych wyrobów węglowych, może być wytwarzany i uwalniany dwutlenek siarki.

Potencjalnie istotne są emisje pyłów i cząsteczek. Materiały miałkie nie są zwykle używane do produkcji pasty, anod i elektrod. Są one używane dla innych produktów.

Znaczny postęp osiągnięty został w zakresie stosowanych technik kontroli wpływu na środowisko.

Zanieczyszczenie wody w zakresie przemysłu węglowego jest zasadniczo problemem o małym znaczeniu. Procesy produkcyjne są suche i zasadniczo stosowane są w nich ograniczone systemy wody chłodzącej. Wyjątkowo, w przypadku odpowiednich warunków lokalnych, do chłodzenia można wykorzystywać wody powierzchniowe.

Najbardziej efektywne są wysiłki przemysłu węglowego i grafitowego w zakresie recyklingu materiałów węglowych (zużytych i nie zużytych) oraz otwierania nowych dziedzin zastosowań dla takich materiałów zastępujących inne źródła naturalne.

2 Powszechnie stosowane procesy i urządzenia

2.1 Układ niniejszego rozdziału

Do produkcji metali nieżelaznych stosuje się wiele technologii, różne urządzenia i techniki. Celem jasnego scharakteryzowania takich technologii i ich odmian należy je potraktować w sposób logiczny. Wiele z technik i poszczególnych etapów procesów produkcyjnych jest wspólnych dla większości wytwarzanych metali nieżelaznych; w celu uniknięcia zbyt wielu powtórzeń, takie powszechnie stosowane etapy można przedstawić razem. Etapy te można podzielić w następujący sposób: -

- Zarządzanie, projektowanie i szkolenie;
- Odbiór, przechowywanie i transport surowców;
- Wstępne przetwarzanie i wstępne przygotowanie surowców oraz doprowadzanie ich do procesów produkcyjnych;
- Typy pieców i techniki sterowania procesami;
- Wychwyt oparów i techniki ograniczania emisji;
- Ponowne wykorzystanie wody i oczyszczanie ścieków;
- Zapobieganie, minimalizacja, recykling i przetwarzanie pozostałości technologicznych (włączając w to produkty uboczne i odpady).

Ponadto, w niniejszym rozdziale przedstawiono niżej podane wspólne zagadnienia: -

- Pomiar emisji i wykorzystanie danych emisji;
- Energia i odzyskiwanie ciepła odpadowego;
- Problemy związane ze skutkami oddziaływania na środowisko;
- Hałas i drgania;
- Zapach;
- Wycofywanie z eksploatacji.

Techniki zmniejszania wpływu instalacji na środowisko można przedstawić w trzech kategoriach: -

- Techniki zarządzania: - dotyczą systemów i procedur projektowania i obsługi procesów oraz szkolenia operatorów i innego personelu;
- Zintegrowane techniki procesowe: - dotyczą zastosowania technik zapobiegania lub zmniejszenia emisji z działalności, takich jak składowanie, reakcja, rozdzielanie i oczyszczanie;
- Techniki zmniejszania zużycia energii i ograniczania zanieczyszczeń: - dotyczą technik oczyszczania na wyjściu[9] dla zmniejszenia emisji do atmosfery, wody i ziemi.

W rozdziale niniejszym przedstawiono w skrócie stosowane powszechnie techniki obejmujące trzy powyższe kategorie, które używane są w niniejszym sektorze. Tam, gdzie było to możliwe, przedstawiono wskaźniki dla technik umożliwiających zapobieganie lub zmniejszanie emisji do środowiska (ziemi, wód i powietrza). W rozdziale niniejszym przedstawiono również możliwe miejsca zastosowania tych technik na różnych etapach technologicznych dla usprawnienia istniejących technologii. Temat ten przedstawiony jest szerzej w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali.

Procesy produkcji metalurgicznej dla 10 grup określonych przez Techniczną Grupę Roboczą (TWG) przedstawione są odpowiednio w rozdziałach od 3 do 12. Techniki, które należy wziąć pod

[9] ang. *end-of-pipe techniques* – w literaturze przedmiotu stosowane jest również określenie „techniki końca rury” (przyp. tłum.).

uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT są przedstawione w tych rozdziałach w postaci bardziej szczegółowych opisów technologii, przykładów i rysunków. Przedstawiono w nich również więcej szczegółów dotyczących funkcjonowania zintegrowanych procesów oraz miejsca zastosowania odmian technik przedstawionych w rozdziale 2, np. różnice pomiędzy danym piecem a ogólnym opisem. Podejście takie zastosowane celem zminimalizowania powtórzeń opisów oraz umożliwienia przesyłania informacji i technik między tymi dziesięcioma grupami.

Najlepsze dostępne techniki BAT nie są wyszczególnione dla wszystkich powszechnie stosowanych procesów przedstawionych w niniejszym rozdziale; różne powszechnie stosowane technologie i techniki mają swój udział w najlepszych dostępnych technikach BAT przedstawionych w rozdziałach 3-12. Ponadto, techniki przedstawione w niniejszym rozdziale są odpowiednie również dla zmniejszania emisji całkowitych i z tego względu wpływają na sposób usprawniania istniejących instalacji.

Dla uzyskania obrazu całkowitego cyklu produkcyjnego, rozdział 2 należy stosować razem z rozdziałami 3-12, np. w rozdziałach 2 i 3 przedstawiono cały zakres produkcji miedzi i jej stopów.

2.1.1 Instalacje służące do produkcji wielu metali lub wyposażone w odpowiednie technologie na miejscu

W znacznej ilości instalacji można wytwarzać wiele metali z różnych grup; z instalacjami takimi mogą być również zintegrowane odpowiednie technologie. Przykładami są tu: przetwarzanie boksytów w piecu do wytapiania aluminium, istnienie instalacji produkcji anodowej przy piecu do wytapiania aluminium oraz produkcja całego asortymentu różnych metali ze złożonych surowców, w szczególności Cu, ołowiu, cynku i metali szlachetnych.

Elementy zintegrowanych instalacji przedstawione są w różnych częściach dokumentu referencyjnego BREF, np. szczegółowe informacje dotyczące szlamu anodowego przedstawione są w części dotyczącej metali szlachetnych; szczegółowe informacje dotyczące wstępnie spieczonych anod przedstawione są w rozdziale 12, a dotyczące innych metali - w rozdziałach je opisujących. W rozdziale, w którym przedstawiono główny metal znajdują się odniesienia do odpowiednich technologii, np. produkcja szlamu anodowego w rozdziale dotyczącym Cu lub obecność instalacji anodowej w rozdziale dotyczącym Al. W poniższej części dotyczącej integracji przedstawiono umiejscowienie takich rozdziałów i odsyłaczy oraz sposób podejścia do złożonego zakładu.

Materiały wytwarzane w tej samej instalacji	Rozdziały, w których przedstawiono technologię i inne szczegóły	Rozdziały zawierające przegląd zagadnienia	Komentarz
Tlenek glinu z boksytów w piecu do wytapiania Al	Rozdział 4 „Aluminium”	Rozdział 4 „Aluminium”	Zintegrowane z nielicznymi instalacjami.
Wstępnie spieczone anody w piecu do wytapiania Al.	Rozdział 12 „Węgiel i grafit”	Rozdział 4 „Aluminium”	Wzięto pod uwagę czynniki powszechnego ograniczania emisji.
Ołów, cynk, metale szlachetne z produkcją miedzi	Rozdział 5 „Ołów, cynk” i Rozdział 6 „Metale szlachetne”	Rozdział 3 „Miedź” (plus podstawowe szczegóły dot. Cu)	Pewne powielenie między rozdziałem dot. Cu i innymi rozdziałami.

Nikiel, kobalt i miedź	Rozdział 3 „Cu” i Rozdział 11 „Ni, Co”"	Rozdział 11 „Ni, Co”	
Rtęć podczas produkcji innych metali	Rozdział 7 „Rtęć” Rozdział 2	Rozdział 3 Cu Rozdział 5 Pb, Zn	Usuwanie rtęci z gazów pochodzących z pieca do wytapiania przed instalacją kwasu.
FeCr, FeSi, Fen, itp..	Rozdział 9 „Żelazostopy”	Rozdział 9	Wzięto pod uwagę czynniki powszechnego ograniczania emisji. Odzyskiwanie energii.
Metale wysokotopliwe	Rozdział 8 „Metale wysokotopliwe”	Rozdział 8	
Żelazostopy i metale wysokotopliwe	Rozdział 8 i 9	Rozdziały 8 i 9	

Tabela 2.1 Procesy, które mogą tworzyć zintegrowane instalacje

2.2 Pomiary emisji i wykorzystanie danych dotyczących emisji

Część niniejsza służy do zapewnienia, że emisje przedstawione w niniejszym dokumencie mierzone są w taki sposób, aby wyniki były reprezentatywne, wzajemnie porównywalne i jasno przedstawiały odpowiedni etap roboczy instalacji. Zastosowane metody i przyrządy powinny być odpowiednimi metodami krajowymi lub międzynarodowymi (np. zgodnie z wymaganiami Europejskiej Komisji ds. Normalizacji [CEN]; ISO; VDI Richtlinien; holenderskimi przepisami dotyczącymi emisji – Rozdz. 4 [NER]; Uwagami wytycznymi Zjednoczonego Królestwa WB i IP, itp..). Podstawowe zasady przedstawione są niżej.

2.2.1 Pomiar emisji

Pomiar emisji służy do określenia zawartości substancji w czystym gazie lub w wodzie odpadowej, tak aby można je było podawać, stosować do sterowania procesem lub instalacją do ograniczania emisji lub stosować do przewidywania wpływu na środowisko. Za pomocą pomiaru można również szacować emisje niezorganizowane (niewychwycone, niezbierane). Przed pomiarem można sporządzić plany w celu wzięcia pod uwagę: -

- trybu pracy,
- stanu roboczego instalacji oczyszczania gazów odlotowych oraz instalacji oczyszczania ścieków,
- warunków pracy w instalacji (pracy ciągłej lub nieciągłej, operacji uruchamiania i wyłączania, zmiany obciążenia) oraz
- wpływu czynników zakłóceń termodynamicznych.

Czynniki te mogą stanowić podstawę dla dobierania warunków pracy, w których można: odnotować najwyższe emisje, dobrać ilość i czas trwania pomiarów; dobrać najbardziej odpowiednie metody pomiarów oraz wyznaczyć położenie miejsc i punktów pomiarowych. W przypadku emisji wód odpadowych można wykorzystywać takie kwalifikowane próbki losowe lub 24-godzinne próbki zbiorcze, na podstawie próbek pobranych proporcjonalnie do przepływu lub próbek uśrednionych w czasie.

Dla pracy ciągłej niezbędny jest zwykle minimalny czas zbierania próbek lub półgodzinny czas pomiaru (wartość średnia półgodzinna). W przypadku, gdy zawartość pyłów jest niska lub jeśli mają być określone PCDD/PDF, mogą być wymagane dłuższe czasy pomiaru i w konsekwencji konieczne mogą być inne czasy odniesienia, wskutek ograniczonego wykrywania. Próbki należy pobierać i pomiary wykonywać tylko podczas trwania procesu i należy wyłączyć wówczas powietrze rozcieńczające. W przypadku pracy ciągłej, przy której w charakterystyce emisji występują tylko nieznaczne wahania, można wykonać 3 indywidualne pomiary przy najwyższym poziomie emisji. W przypadku przewidywania bardzo zmiennego poziomu emisji podczas pracy ciągłej, można wykonać więcej pomiarów; czas pobierania próbek i czas uśredniania ograniczony jest tu do fazy emisji.

W przypadku pracy okresowej (nieciągłej), czas pomiaru i czas uśredniania należy zmienić w taki sposób, aby można było pobrać próbkę lub próbki z całego czasu pracy okresowej. Wyniki można wykorzystać do obliczania średnich lub do wskazania, gdzie występują wartości szczytowe w cyklu. Również w tym przypadku należy pobierać próbki i wykonywać pomiary w czasie pracy; powietrze rozcieńczające należy wyłączyć.

2.2.1.1 Miejsca pobierania próbek

Punkty pobierania próbek powinny spełniać wymagania odpowiednich wytycznych krajowych. Punkty pobierania próbek powinny zazwyczaj: -

- być wyraźnie oznaczone,
- jeżeli jest to możliwe, cechować się niezakłóconym przepływem w przekroju pomiarowym,
- mieć punkty monitorowania, które można zamknąć,
- mieć odpowiednie zasilanie energią,
- mieć odpowiednio duże pomosty robocze i
- zapewniać spełnienie wymagań BHP.

2.2.1.2 Składniki i parametry

Najczęściej mierzonymi składnikami w sektorze metali nieżelaznych są pył, metale, dwutlenek siarki, węgiel całkowity (również lotne związki organiczne VOC, smoły i węglowodory), dioksyny, tlenki węgla i tlenki azotu. Dla niektórych technologii oznaczane są kwasy, takie jak HCl i HF oraz chlorki i fluorki. Szczególnymi wyznacznikami są tu PFC i WWA dla aluminium pierwotnego, WWA dla węgla i grafitu oraz niektóre wyznaczniki, które są szczególne dla niektórych odczynników stosowanych do produkcji metali szlachetnych. Elementy te przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali; metody analizy przedstawione są w odpowiednich wytycznych krajowych i międzynarodowych dotyczących monitorowania i analizy.

Analiza niektórych parametrów może być objęta metodami ustalonymi przez inne organy, np. OSPARCOM. W tym konkretnym przypadku, w czasie sporządzania niniejszego dokumentu, kilka metod stosowanych do pobierania próbek i pomiarów emisji pochodzących z produkcji pierwotnej

aluminium oraz z produkcji wstępnie spiekanych anod zostało określonych przez OSPARCOM lub podlegało ocenie. Przedmiotem przeglądu jest w szczególności pomiar i wyznaczanie WWA. W czasie sporządzenia niniejszego dokumentu nie były ustalone ilości WWA, które mają być oznaczane ani protokół do przedstawiania niektórych lub wszystkich z nich; problem ten może rozwiązać przyszłe zalecenie z OSPARCOM.

2.2.1.3 Warunki odniesienia

Dla emisji do atmosfery należy również wyznaczyć następujące parametry gazów odlotowych dla przeliczania uzyskanych stężeń emisji na warunki normalne 273 ºK, 101,3 kPa, zmierzona zawartość tlenu i suchy gaz:-

- objętościowy przepływ gazów odlotowych (dla obliczenia stężenia i masy pyłu unoszonego przez gazy odlotowe),
- temperaturę gazów odlotowych,
- zawartość pary wodnej w gazach odlotowych,
- ciśnienie statyczne w kanale gazów odlotowych,
- ciśnienie atmosferyczne.

Dla przedstawienia emisji jako emisji jednostkowej na tonę metalu, można również przedstawić wielkość produkcji. Można także obliczyć objętość właściwą gazu w m^3 na tonę metalu.

2.2.1.4 Pomiar ciągły

W sposób ciągły można mierzyć kilka składników w gazach oraz w wodach odpadowych; w niektórych przypadkach można przedstawiać dokładne stężenia w sposób ciągły lub jako wartości średnie w uzgodnionych okresach czasu (co pół godziny, codziennie, itp..). W takich przypadkach analiza średnich i zastosowanie percentyli może stanowić elastyczną metodę przedstawiania zgodności z warunkami pozwolenia; średnie można oceniać łatwo i automatycznie.

Istnieją różne metody ciągłych pomiarów niżej podanych substancji:

- pyłu
- SO_2
- NO_x
- CO
- fluoru i jego związków
- chloru i jego związków
- węgla całkowitego.

W zależności od natężenia przepływu masy substancji zanieczyszczającej, właściwe organy mogą wymagać dokonywania ciągłych pomiarów. W przypadku wody, w sposób ciągły można monitorować przewodność, mętność, pH i kilka gatunków jonowych.

Do badania trendów emisji i parametrów kontrolnych technologii oraz instalacji ograniczania emisji, nawet w przypadkach, w których wartości bezwzględne mogą nie być uznane za niezawodne, można stosować monitorowanie ciągłe; z tego względu jest ono bardzo ważne.

Dla uzyskania wskazań występowania niektórych składników w strumieniu gazu, można stosować również niektóre parametry fizyczne. Na przykład, występowanie zjawiska anodowego może wskazywać na wytwarzanie PFC przy produkcji aluminium pierwotnego; temperatura, zawartość

tlenu i pyłów w gazie może być wskazaniem dla niszczenia dioksyn. Do wskazania efektywnego wytrącania metali można również stosować pH.

2.2.2 Przedstawianie danych dotyczących emisji

Każdy opracowany raport z wykonanych pomiarów i protokół z pomiarów powinien być zgodny z odpowiednimi wytycznymi krajowymi i międzynarodowymi.

Raport taki powinien zawierać:

- cel,
- ogólne informacje dotyczące pomiarów,
- krótką charakterystykę instalacji, jej stanu i danych roboczych,
- warunki pracy podczas pomiaru,
- informacje dotyczące planowania pomiarów,
- miejsca pobierania próbek,
- metody pomiarów,
- prezentację w tabelach poszczególnych pomiarów, w tym temperatur, natężenia przepływu gazów i objętości,
- ocenę wyników,
- omówienie błędów,
- prezentację środków zapewnienia jakości oraz
- podsumowanie.

Aktualne dane dotyczące emisji w niniejszym dokumencie przedstawiane są zwykle w postaci średnich godzinowych lub dziennych albo jako emisje masy na jedną tonę produkcji; rozcieńczenie gazów oraz wody odpadowej nie uważa się za możliwe do przyjęcia. Obie metody sprawozdawczości są przydatne do wyznaczania skuteczności i wpływu technologii. W swoich pozwoleniach oraz w danych przedstawianych dla emisji, właściwe organy używają zwykle jednostek stężeń (mg/Nm^3 lub mg/l) i/lub współczynników charakterystycznych emisji (g/t metalu). Takie dwie formy danych można połączyć pod warunkiem dostępności danych dla objętości gazów ze wszystkich etapów technologicznych. Sytuacja taka nie występuje zawsze i z tego względu, w dokumencie niniejszym, emisje związane z zastosowaniem BAT podawane są zwykle w postaci średnich stężeń dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. Normalne warunki oznaczają temperaturę 273 ºK, ciśnienie 101,3 kPa, zmierzoną zawartość tlenu i suchy gaz.

W przypadkach, w których monitorowanie ciągłe nie jest wykonalne, wartość ta będzie średnią z okresu pobierania próbek. Stężenia metali lub innych substancji w wodzie lub w wodach odpadowych podawane są w postaci sumy materiału rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego. Emisje do wody, które zostały stwierdzone lub które odpowiadają najlepszym dostępnym technikom BAT, oparte są na kwalifikowanej próbce losowej lub na próbce zbiorczej 24-godzinnej.

W momencie sporządzania niniejszego dokumentu brak było odpowiedniej ilości wiarygodnych danych dla przedstawienia emisji jednostkowych odpowiadających BAT równolegle ze stężeniami.

2.2.2.1 Wzajemna zależność między stężeniami i emisjami charakterystycznymi (jednostkowymi)

Jeśli odpowiednie informacje są dostępne, wówczas dla przeliczenia jednostek stężenia na określone współczynniki emisji można przedstawić je w postaci współzależności. Dla organu

wydającego przepisy i przedsiębiorcy bardzo pomocne są dane dotyczące emisji w obu tych postaciach. Jednakże podczas porównywania lub przeliczania danych w takich postaciach należy zachować ogromną ostrożność dla uwzględnienia emisji niezorganizowanych (emisji niewychwyconych). W zależności od procesu, emisje niezorganizowane mogą stanowić główną cześć emisji całkowitych.

W poniższym przykładzie, do przedstawienia sposobu przeliczania stężenia substancji zanieczyszczającej będącej przedmiotem zainteresowania (mg/Nm^3) na jednostkowe obciążenie objętościowe (m^3/t metalu) i współczynnik charakterystyczny emisji (g/t metalu), zastosowano proste przeliczenie średnich emisji rocznych. Do przedstawienia emisji charakterystycznych dla konkretnego miejsca można zwykle stosować całkowitą ilość wytwarzanych metali.

a) Zmierzone stężenia pyłów w okresie rocznym, dostępne normalnie w postaci zakresu z monitorowania ciągłego (mg/Nm^3)
b) Średnie roczne stężenie pyłów (mg/Nm^3)
c) Godzinowe objętościowe natężenie przepływu gazów odlotowych (Nm^3/h)
d) Roczny czas pracy (godziny/rok)

$$\mathbf{c \times d = e}$$

e) Roczna objętość gazów odlotowych (Nm^3/r)

$$\mathbf{b \times e = f}\ mg/r$$

f) Roczna emisja pyłów (kg substancji zanieczyszczającej/rok)

g) Roczna wydajność produkcji (t metalu/rok)

$$\mathbf{e \div g = h}$$

h) Objętość właściwa gazów odlotowych (Nm^3/t)

$$\mathbf{f \div g = i}\ kg/t$$

i) Współczynnik charakterystyczny emisji (emisja jednostkowa) (kg/t metalu)

Ta kalkulacja jest oparta na wiarygodnej znajomości poniższych danych:

- Średniorocznego stężenia pyłów (mg/Nm^3)
- Godzinowego objętościowego natężenia przepływu gazów odlotowych (Nm^3/h)
- Rocznego czasu pracy (h/r)
- Rocznej wydajności produkcyjnej (t metalu/rok)

Powyższe wzajemne zależności oparte są na znajomości mierzonych wartości, na przykład zakresu rocznych stężeń pyłów i rzeczywistego objętościowego natężenia przepływu, które należy następnie przeliczyć na średnie roczne. Wyniki takich obliczeń ważne są tylko dla emisji wychwyconych i oparte są na wartościach średnich.

W przypadku nowego zakładu lub istotnej zmiany istniejącej instalacji, powyższe zależności mogą być oparte na wartościach teoretycznie obliczonych lub oszacowanych. Dane takie powinny uwzględniać wszystkie niepewności pomiarów, np. objętość gazów odlotowych z dowolnego pojedynczego procesu może się zmieniać wraz ze składem koncentratu. Poleganie na projektowych wydajnościach wentylatora może prowadzić do błędów w ocenach, gdyż powszechnie stosowane są wentylatory o zmiennych prędkościach. Taki problem pomiaru objętości spotyka się również w ocenie emisji niezorganizowanych lub niewychwyconych; w czasie sporządzania niniejszego

dokumentu nieustalone było również pobieranie próbek i pomiary emisji niezorganizowanych gazów.

2.2.2.2 Wykorzystanie danych dotyczących emisji

W przypadku dostępności informacji, obliczenia rocznych emisji pyłów (kg/r) i współczynników emisji charakterystycznej substancji zanieczyszczającej (g/t wytworzonego metalu) umożliwiają: -

- wyznaczenie wielkości indywidualnych źródeł emisji do atmosfery i wody, w obrębie instalacji lub między instalacjami,
- przedstawianie emisji niezorganizowanych w postaci emisji masy na jednostkę czasu lub masy na tonę wyprodukowanego metalu. Patrz pkt. 2.7.
- stworzenie podstawy dla ustalania priorytetów dla przyszłej gospodarki środowiskowej instalacji lub zastosowanie „koncepcji pęcherzyków" dla emisji do atmosfery lub wody w konkretnym terenie, w przypadku takiej potrzeby.

W poniższej tabeli przedstawiono dane dotyczące rocznych emisji pyłów z niektórych części procesu produkcji miedzi pierwotnej [tm 213, PRAM 1999] przy produkcji miedzi konwertorowej 170000 t/rok.

System	Współczynnik emisji charakterystycznej dla pyłu [g/t Cu]
Suszarka	0,2
Piec prażalniczy	1,5
Filtr szybowy konwertora	0,7
Grudkowanie	0,1
Granulacja żużla	7,2
Urządzenie do odlewania anod	36,7
Wentylacja hali	19,3

Tabela 2.2: Przykład podstawowych danych źródeł emisji

W tym szczególnym przypadku, równanie **[b x e = f]** pozwala obliczyć emisje charakterystyczne pyłów; obliczenia takie prowadzą do wniosku, że największymi pojedynczymi źródłami emisji pyłów, którym należy nadać priorytet, są urządzenie do odlewania anod i wentylacja hali.

- Długookresowe i szerokozakresowe skutki emisji można wyznaczyć za pomocą modelowania rozpraszania i innych technik.

Do poprawiania rozpraszania gazów stosowane są wysokie kominy, czego wynikiem może być oddziaływanie na środowisko na terenach odległych od zakładu. W przypadku związków takich jak dwutlenek siarki wystąpić mogą efekty akumulacji na szeroką skalę, a w przypadku niektórych substancji zanieczyszczających możliwe jest przekroczenie poziomów „obciążeń krytycznych". Z tych względów rozproszenie nie jest substytutem niskiego poziomu emisji.

Zastosowanie stężeń opartych na określonych parametrach i metodach pomiarów pozwala na monitorowanie wielu parametrów w sposób ciągły. Parametry takie można włączyć do stosowanego systemu ograniczania emisji. Pomiary stężeń umożliwiają: -

- łatwe wykazanie zgodności,
- wykazanie efektów w „czasie rzeczywistym",
- wysoki stopień kontroli ograniczania emisji i wczesne ostrzeganie o awarii urządzeń.

2.3 Systemy zarządzania

Dla uzyskania niskich poziomów emisji istotne jest skuteczne zarządzanie. Jest to ważny element najlepszych dostępnych technik BAT, który stanowi część definicji technik przedstawionych w art. 2 dyrektywy.

Prace podjęte przy opracowywaniu niniejszego dokumentu wykazały, że między wpływem właściwie zarządzanej i obsługiwanej technologii na środowisko a wpływem takiej samej technologii źle zarządzanej i obsługiwanej istnieje wiele znaczących różnic. Najbardziej istotnymi czynnikami są tu, między innymi, system zarządzania i komunikacji.

Dla osiągnięcia dobrych wyników wymagane jest zaangażowanie na wszystkich szczeblach w firmie, poczynając od szczebla zarządu lub prowadzonej polityki, włączając w to kierownictwo terenowe, nadzór i operatorów. W systemie takim należy ustalić cele, określić zadania oraz przekazywać instrukcje i wyniki. Pomocne mogą tu być, poprzez sformalizowanie systemu, systemy gospodarki środowiskowej, takie jak ISO 14001 i EMAS oraz system zarządzania jakością, taki jak ISO 9000.

Chociaż nie są to wymagania ujęte w dyrektywie, dla określonej instalacji należy wziąć pod uwagę korzyści, jakie można uzyskać z przyjęcia takiego systemu. Stosowane techniki mogą również poprawić efektywność ekonomiczną przez poprawienie wydajności roboczej, zmniejszenie kosztów takich jak koszty energii lub likwidacji, a także poprawić uzyski metali. Z tych względów techniki te są istotnymi czynnikami dla nowoczesnej instalacji.

2.3.1 Polityka zarządzania i zaangażowanie

Skuteczny system zarządzania może zawierać poniższe czynniki:-

- wskazanie wpływu prowadzonej działalności, produktów i technologii na zdrowie, bezpieczeństwo i środowisko;
- zobowiązanie do opracowywania i wdrażania określonych rozwiązań;
- informowanie pracowników i kontrahentów o prowadzonej polityce celem zapewnienia, że są oni świadomi swojego zaangażowania i wciągnięci w realizację tej polityki;
- zastosowanie jasnej struktury zarządzania problemami z zakresu ochrony środowiska, w pełni zintegrowanej z szerszymi systemami podejmowania decyzji w przedsiębiorstwie i na określonym terenie;
- poziomy emisji określonego procesu są w dużym stopniu uzależnione od uwagi i świadomości operatora procesu. Ważna jest tu świadomość takiego stanu oraz jego znaczenia dla poziomów emisji.
- ogólne poziomy emisji można monitorować w sposób regularny, a wyniki mogą stanowić część procesu oceny zarządzania. Można opracować wskaźniki poziomów emisji i przekazać je operatorom; można uzyskać i stosować opinie operatorów;

- można przygotować plany nieprzewidzianych okoliczności, określające potencjalne rodzaje przypadków, które mogą wystąpić i przedstawić jasne wytyczne sposobów postępowania w przypadku ich wystąpienia oraz osoby odpowiedzialne. Można przygotować procedury identyfikacji, reagowania i zdobywania wiedzy na podstawie wszystkich skarg i przypadków;
- w miejscach, w których przekazywane są do eksploatacji nowe technologie oraz w miejscach, w których technologie są ponownie przekazywane do eksploatacji po dokonaniu zmian, można przygotować plan przekazywania do eksploatacji, jasno określający problemy i osoby odpowiedzialne za poziomy emisji z określonego procesu w okresie przekazywania do eksploatacji.

2.3.2 Projekt i konserwacja

W dyrektywie wymagane jest osiągniecie „wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości". Na spełnienie tego wymagania główny wpływ ma konstrukcja i konserwacja przez dokonanie oceny wpływu istniejącej instalacji lub wszystkich nowych i znacznie zmienionych procesów na stopień ochrony powietrza, wody i ziemi. Wymaganie to można spełnić w poniższy sposób:-

- Na pierwszych etapach projektu należy rozważyć skutki dla środowiska (włączając w to hałas) nowej lub znacznie zmienionej technologii lub surowców; następnie należy dokonywać przeglądów w regularnych odstępach czasu. Jest to czas najbardziej ekonomicznego wprowadzenia usprawnień w zakresie ogólnego poziomu emisji. Skutecznym sposobem przedstawienia tego, jak brano pod uwagę różne opcje procesów i ograniczania emisji jest zapis przebiegu projektowania i procesu podejmowania decyzji. Dla nowej lub zmienionej instalacji należy zaplanować zagadnienia związane z przekazaniem do eksploatacji.
- Na wszystkich etapach należy brać pod uwagę potencjalne emisje niezorganizowane.
- Należy stosować i rejestrować program konserwacji profilaktycznej. W przypadkach, kiedy jest to właściwe, program ten należy połączyć z testowaniem diagnostycznym.
- Należy regularnie kontrolować wszystkie lokalne systemy odciągania i bezzwłocznie naprawiać w nich wszystkie defekty i uszkodzenia.
- Cały personel musi być świadomy swojej roli przez zachowanie odpowiedniej czujności, np. w stosunku do uszkodzeń okapów oraz kanałów i awarii instalacji. Dla zwiększenia zaangażowania personelu i reakcji na raporty należy stosować odpowiednie procedury.
- Do autoryzacji zmian i do wykonywania kontroli po dokonaniu zmian, przed uruchomieniem procesu należy stosować wewnętrzne procedury.

2.3.3 Szkolenie

- Cały personel powinien być świadomy wpływu technologii i swoich działań roboczych na środowisko.
- Dla każdego stanowiska należy ustalić jasne wymagania w zakresie kwalifikacji i kompetencji.
- Szkolenie, które odbywają członkowie personelu zaangażowani w obsługę procesu powinno obejmować skutki ich pracy dla środowiska oraz sposoby postępowania podczas wypadków.
- Bardzo przydatne dla zapewnienia progresywnego i pełnego przeszkolenia mogą być zapisy szkoleń przekazanych personelowi obsługującemu określony proces.
- Dla zapobiegania konfliktom wpływającym na poziomy emisji, skuteczne może być również szkolenie innych wydziałów w zakresie problemów związanych z ochroną środowiska oraz skutków dla instalacji. Na przykład zespoły finansowe i sprzedaży mogą mieć znaczny wpływ na poziom emisji. Za pomocą metod księgowych można określić nadmierne zużycie materiałów oraz rzeczywiste koszty energii i likwidacji dla określonych etapów technologicznych; nieplanowane dostawy i sprzedaż mogą prowadzić do braków produkcyjnych i powodować wypadki.

2.4 Odbiór, składowanie i transport surowców i pozostałości

Podstawowymi surowcami używanymi do produkcji metali nieżelaznych są rudy i koncentraty, surowce wtórne, paliwa (olej, gazy i paliwo stałe) oraz gazy technologiczne (takie jak tlen, chlor i gazy obojętne). Używane są tu również inne materiały, takie jak topniki, dodatki i chemikalia technologiczne (np. dla systemów ograniczania zanieczyszczeń). Tak różnorodne materiały stwarzają wiele problemów w zakresie ich transportu i składowania; w związku z tym, w zależności od ich właściwości fizycznych i chemicznych, należy stosować odpowiednie techniki. Jak wynika z badań, stosowne są poniższe techniki.

2.4.1 Stosowane technologie i techniki

2.4.1.1 Rudy i koncentraty

Rudy i koncentraty dostarczane są do zakładów transportem samochodowym, kolejowym i morskim. W miejscach składowania stosowane są szeroko systemy wychwytu i ograniczania emisji.

Coraz większego znaczenia nabiera sterowanie procesem; celem jest tu usprawnienie efektywności przemiany, zmniejszenie zużycia energii oraz zmniejszenie emisji – oparte często na efektywnym pobieraniu próbek, analizie i rejestracji surowców dla ustalenia optymalnych warunków obsługi procesu. Ma to wpływ na dobór technik składowania i obsługi.

Rozładowanie, przechowywanie i dystrybucja materiałów stałych przeprowadzane są za pomocą technik podobnych do technik stosowanych dla paliw stałych. Zasadniczo dla takich materiałów przyjęto bardziej surowe metody hermetyzacji, gdyż wchodzą one łatwiej w reakcje, mają mniejsze wielkości cząsteczek i łatwiej ulegają zawieszeniu w powietrzu lub łatwiej wymywane są do wody. Powszechnie stosowane są automatyczne przyrządy szybko uszczelniające. W zakładach produkcyjnych odbierane są również topniki i środki żużlotwórcze, które transportowane są w sposób podobny do rud i koncentratów.

Rudy i koncentraty (jeżeli wytwarzają pył) oraz inne pylące materiały są zwykle przechowywane w zamkniętych budynkach. Stosuje się tu również zamknięte, przykryte stosy składowe i silosy. W otwartych stosach przechowuje się duże, bryłowe materiały; stosy te tworzy się zwykle na twardej nieprzepuszczalnej powierzchni betonowej w celu zapobieżenia stratom materiałowym, zanieczyszczeniu gruntu oraz zanieczyszczeniu rud. Niektóre duże materiały nie są przechowywane na twardych powierzchniach, gdyż mogą one spowodować uszkodzenie powierzchni i ukryte problemy. Do segregacji różnych gatunków rud często stosuje się nawy magazynowe.

W dużych instalacjach używa się zwykle rud i koncentratów, wskutek czego do składowania pierwotnego częstokroć nie są stosowane silosy; mogą być one używane do składowania pośredniego oraz do przygotowywania mieszanek rud/topników. Do odmierzania rud i topników dla uzyskania optymalnych mieszanek i lepszego sterowania procesem stosowane są systemy silosów ważące na zasadzie „ubytku ciężaru” lub wyposażone w wagi taśmowe, itd.

Do tłumienia pyłów stosuje się spryskiwanie wodą; niektórzy przedsiębiorcy wymagają suchego materiału wsadowego i z tego względu niechętnie stosują spryskiwanie wodą. Alternatywne metody, takie jak natryskiwanie rozpylające dla wytworzenia drobnej mgły wodnej, stosowane są do stłumienia pyłów, bez zwilżania całego materiału. Niektóre koncentraty zawierają z natury wystarczającą ilość wody zapobiegającej wytwarzaniu pyłu.

W warunkach wietrznych, do zapobiegania tworzeniu się pyłów można stosować środki uszczelniające (takie jak melasy, wapno oraz polioctan winylu). Uszczelnienie może zapobiegać utlenianiu warstw powierzchniowych i wymywaniu materiału do gruntu lub wód powierzchniowych.

Potencjalnym źródłem znacznych emisji pyłów może być operacja wyładowywania minerałów. Główny problem występuje podczas grawitacyjnego rozładowywania wagonów kolejowych oraz innych pojazdów wywrotnych. Szybkość rozładunku nie jest kontrolowana, a wynikiem tego procesu jest duża objętość usuwanego powietrza i pyłów, która może przewyższać zdolności systemów odciągowych pyłów. Stosuje się tu obudowane hale dostaw z automatycznym zamykaniem drzwi.
Stosowane są tu ekrany poliwęglanowe służące do uszczelniania samochodów z wywrotnym układem rozładunkowym. W takim przypadku usuwane powietrze doprowadzane jest do sekcji resorowej i do zbiornika wyrównawczego w celu absorpcji energii rozładowania; tłumiony jest wzrost objętości powietrza, co umożliwia systemowi odciągowemu zbieranie wszystkich generowanych pyłów.

Materiał można pobierać ze zwałów za pomocą przenośnika podsuwnego, żurawia chwytakowego oraz ładowarki czołowej; do transportu materiałów wytwarzających pył stosuje się całkowicie obudowane przenośniki. W przypadku materiałów wytwarzających pyły, do oczyszczania pyłów pochodzących ze statycznych miejsc wyładunku oraz z miejsc doprowadzania za pomocą przenośników można stosować systemy odciągowe i filtrujące. W przypadku używania przenośników otwartych, przy zbyt dużej szybkości taśmy (np. powyżej 3,5 m/sekundę) może wytwarzać się pył. W przypadku używania ładowarki typu czołowego, pył może wytwarzać się na całej długości transportowej.

Części stałe mogą przywierać do kół oraz do innych części pojazdów, powodując w ten sposób zanieczyszczenie dróg, zarówno na terenie rozładunku jak i poza nim; w związku z powyższym, dla oczyszczenia pojazdów stosuje się często mycie kół i podwozia (oraz inne techniki oczyszczania, w przypadku występowania temperatur powodujących zamarzanie).

Do oczyszczania dróg wewnętrznych powszechnie stosuje się zamiatarki uliczne i inny wyspecjalizowany sprzęt, w którym stosuje się strumienie wody i podciśnieniowe zbieranie zanieczyszczeń.

Materiały zawierające składniki o dużej szkodliwości dla środowiska, np. ołów i kadm, przetwarzane są za pomocą najbardziej skutecznych technik.

2.4.1.2 Surowce wtórne

W przemyśle tym szczególnie intensywnie odzyskuje się metale z różnych źródeł, co w konsekwencji prowadzi do wykorzystywania szerokiego asortymentu surowców wtórnych. Jako źródła metali nieżelaznych wykorzystuje się tu złom metalowy, kożuchy, pyły spalinowe i pofiltracyjne oraz szumowiny; materiały te zawierają duże ilości metali lub związków metali. Surowce wtórne stosowane są również w niektórych procesach pierwotnych.

Źródło surowca wtórnego może podawać informację o potencjalnych emisjach wskutek występowania kwasów, olejów, zanieczyszczeń organicznych (mogących wytwarzać dioksyny w procesach wytapiania), anionów i związków takich jak amoniak, pochodzących z reakcji kożuchów z wilgocią. Związki takie wpływają bezpośrednio na potencjalne emisje do atmosfery, wody i ziemi; każdy ze składników takich materiałów może ulegać emisji. Materiały sprawdzane są (np.

przez kontrolę i sortowanie) pod względem występowania nieprzewidzianych zanieczyszczeń i skażeń; działania takie mogą być opłacalne z punktu widzenia otrzymania czystszego produktu i zmniejszenia emisji.

Na metody składowania i obsługi ma również wpływ stan fizyczny materiałów. Materiały mogą być pylące, zaolejone i pod względem wielkości rozciągać się od miałkich proszków do całych elementów. Czynniki te wpływają na metody dostaw, rozładunku i składowania. Techniki stosowane dla surowców pierwotnych używane są razem z przedstawionymi niżej.

Surowce wtórne mogą być dostarczane do rozładunku w postaci materiału luzem, w workach transportowych oraz w beczkach. Sposób dostawy i metodę przechowywania wyznacza stan fizyczny materiału. Istotny wpływ ma tu również materiał źródłowy; istnieje kilka metod sortowania materiałów. W większości przypadków przeprowadza się kontrolę jakości i analizę materiału wsadowego.

Duże elementy i materiał taki jak wióry oraz opiłki przechowuje się na powierzchniach betonowych, w miejscach nieosłoniętych oraz osłoniętych lub wewnątrz budynków. Niektóre duże materiały nie są składowane na twardych powierzchniach, gdyż mogą one uszkodzić powierzchnię. W celu oddzielenia różnych gatunków i składników stopów, materiał przechowywany jest zwykle w posegregowanych stosach.

W posegregowanych stosach przechowywane są również materiały pylące i kożuchy; stosy takie można formować na otwartym terenie, pod przykryciem oraz w budynkach. Materiały tego rodzaju mogą być samozapalne lub wchodzić w reakcje z wilgocią wytwarzając, w zależności od składu, amoniak lub inne gazy, takie jak arsyna lub stiban. Z tego względu, przy wybieraniu metody składowania bierze się pod uwagę powyższe czynniki. Zimny materiał pylący można pokryć takim materiałem jak melasy, celem wytworzenia suchej powłoki, nie wytwarzającej pyłu. Materiał powłokowy nie wpływa na proces pirometalurgiczny.

Surowce wtórne mogą być zanieczyszczone różnymi innymi materiałami, takimi jak oleje, kwasy i substancje organiczne, które mogą być wymywane do systemów odwadniających. Przy projektowaniu metod składowania oraz oczyszczania wód odpływowych z tych miejsc, pod uwagę brane są potencjalne zanieczyszczenia wód deszczowych i innych takimi związkami. Dla zapobiegania emisji do wody, składowanie prowadzone jest na obszarach obwałowanych oraz na uszczelnionych podłożach z zastosowaniem kolektorów olejowych.

Materiały transportowane są za pomocą różnych metod, w zależności od metod składowania. Stosowane są tu chwytaki, przenośniki i szufle. Materiały wtórne wymagają często wymieszania przed przetworzeniem i wstępnym przetworzeniem; z tego względu stosuje się składowanie pośrednie.

Materiały wtórne zawierające składniki stanowiące duże zagrożenie dla środowiska np. ołów czy kadm, przetwarzane są z użyciem najskuteczniejszych środków zaradczych.

2.4.1.3 Paliwa

Paliwa można stosować bezpośrednio jako źródło ciepła, jako środek redukcyjny oraz jako oba te czynniki jednocześnie. Należy je określić dla każdej instalacji. Paliwa mogą być dostarczane do miejsca przetwarzania rurociągami, transportem samochodowym, kolejowym lub statkami. Metody dostaw leżą poza zakresem niniejszego dokumentu; używanie transportu samochodowego do częstych dostaw może spowodować zwiększenie hałasu oraz zatory.

Operator steruje zazwyczaj dostawami i przechowywaniem paliwa, celem zapobieżenia rozlaniom i wyciekom; stosowane są tu następujące techniki: -

a) Paliwa płynne

Do dostaw paliw płynnych wykorzystywane są najczęściej cysterny samochodowe i kolejowe. Do przechowywania w miejscu przeznaczenia stosowane są zbiorniki odpowietrzane oraz zbiorniki zasobnikowe z pływającą pokrywą, ustawione na uszczelnionych powierzchniach lub w obwałowaniach o odpowiedniej objętości dla pomieszczenia zawartości największego zbiornika zasobnikowego (lub 10% objętości całkowitej poszczególnych zbiorników, jeżeli jest ich więcej). Do zapobiegania odprowadzania oleju z miejscowymi wodami odpływowymi, stosowane są wydajne kolektory oleju.

W przypadku nie używania zbiorników z pływającą pokrywą, często praktykowane jest odpowietrzanie gazów ze zbiorników zasobnikowych z powrotem do zbiornika dostawczego. Przy dostawach cieczy i gazów skroplonych, stosuje się automatyczne uszczelnianie giętkich rurowych przewodów połączeniowych. Przyłącza dla dostaw znajdują się wewnątrz obwałowania.

Powszechnie praktykuje się regularne kontrole zawartości zbiornika w celu wykrycia wycieków oraz zapewnienia wystarczającej pojemności dla odbioru dostawy. Stosowane są alarmy. Czasami spotyka się stosowanie obojętnej atmosfery.

Do dostaw paliw płynnych można stosować również rurociągi, które mogą zawierać pośrednie zbiorniki zasobnikowe. Paliwo z lokalnych zbiorników zasobnikowych doprowadzane jest do produkcji za pomocą rurociągów nadziemnych, koryt obsługowych lub, mniej powszechnie, za pomocą rurociągów podziemnych. Dla zabezpieczenia przed uszkodzeniem rurociągów nadziemnych stosowane są barierki. Zastosowanie rurociągów podziemnych uniemożliwia natychmiastowe wykrywanie wycieków paliwa, co może spowodować zanieczyszczenie wód gruntowych i wód podpowierzchniowych.

Jeśli istnieje ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych, powierzchnia przechowywania powinna być nieprzepuszczalna i odporna na przechowywany materiał.

b) Paliwa gazowe

Paliwa gazowe są najczęściej transportowane rurociągami. Chociaż LPG [Liquid Petroleum Gas – ciekły gaz ziemny] można zakwalifikować do płynów, stosowane są dla niego te same techniki. Gazy technologiczne przedstawione są w dalszej części niniejszego rozdziału.

W niektórych procesach pirometalurgicznych (tj. w węglo-termicznej produkcji żelazostopów w zamkniętych piecach elektrycznych z łukiem zakrytym), jako produkt uboczny wytwarzany jest gaz odlotowy bogaty w tlenek węgla. Ilość CO różni się ogromnie w zależności od metalu i procesu produkcji. Gazy odlotowe mogą zawierać CO od małych ilości (gaz o małej wartości opałowej) do 90% (gazy o dużej wartości opałowej). Gaz jest oczyszczany (za pomocą kaskadowej mokrej płuczki wieżowej) i następnie rozprowadzany na całym terenie jako paliwo wtórne lub sprzedawany sąsiednim zakładom przemysłowym. Nadmiar gazu można wykorzystać do produkcji elektryczności lub spalać w pochodniach.

Z dostawą gazów często związane są urządzenia do zmniejszania ciśnienia oraz czasami urządzenia kompresyjne. We wszystkich przypadkach do kontroli wycieków stosuje się często w praktyce monitorowanie ciśnienia i objętości; do monitorowania miejsca pracy oraz okolic zbiorników zasobnikowych czasami stosuje się przyrządy kontrolne gazu.

Powszechnie stosuje się tu również rozprowadzanie za pomocą rurociągów nadziemnych lub rurociągów ułożonych w rowach serwisowych; stosowane są metody zabezpieczenia przed uszkodzeniem.

c) Paliwa stałe

Dostarcza się je transportem samochodowym, kolejowym oraz morskim. W zależności od rodzaju paliwa (np. koks, węgiel, itp..) i jego tendencji do wytwarzania pyłów, stosowane jest przechowywanie w silosach, zamkniętych stosach, otwartych stosach i w budynkach.

Otwarte stosy magazynowe nie są używane często; stosy istniejące zaprojektowane są w sposób umożliwiający uzyskanie równej pochylonej powierzchni czołowej od strony wiatru; mogą one być wyposażone w ściany oporowe dla zmniejszenia skutków oddziaływania wiatru i powstrzymywania materiału. Materiał można pobierać ze zwałów za pomocą przenośnika podsuwowego, żurawia chwytakowego lub ładowarki czołowej.

W celu zmniejszenia rozsypań i wytwarzania pyłów, systemy przenośników skonstruowane są w taki sposób, aby zmniejszać ilość zmian kierunków i spadków wysokości przy takich zmianach. W zależności od zdolności dla tworzenia się pyłów, stosowane są tu przenośniki obudowane, zakryte oraz otwarte; w razie potrzeby stosowany jest odciąg i odpylanie. W przypadku przenośników otwartych pył może być wytwarzany, gdy taśma będzie się przemieszczała ze zbyt dużą szybkością (tj. powyżej 3,5 m/s). Dla zapobiegania rozsypaniom, do czyszczenia powrotnej części taśmy stosowane są zgarniacze.

Dla zapobiegania pyleniu można sterować zawartością wilgoci w paliwie. W przypadku materiałów suchych i miałkich możliwe jest występowanie eksplozji pyłów.

Niektóre otwarte stosy zraszane są wodą lub środkami uszczelniającymi (takimi jak polioctan winylu lub melasy) w celu zapobiegania powstawaniu pyłów w warunkach wietrznych; środki uszczelniające mogą zapobiec również powierzchniowemu utlenianiu paliwa. Części stałe mogą być wypłukiwane do systemów odwadniających; dla zapobiegania emisjom do wody z otwartych stosów magazynowych często stosuje się efektywną sedymentację.
Paliwo stałe może być dostarczane na miejsce samochodami ciężarowymi, przenośnikiem lub za pomocą systemu „fazy gęstej". Często stosuje się składowanie na jeden dzień lub wyrównawcze, zwykle w silosach lub w lejach samowyładowczych. Systemy te wyposażone są zwykle w urządzenia do odciągania pyłów i filtrujące.

2.4.1.4 Produkty chemiczne i gazy technologiczne

W procesie głównym, w urządzeniach do ograniczania emisji stosowane są często kwasy i alkalia oraz inne odczynniki chemiczne; mogą one być wytwarzane podczas procesu. Można je stosować do ługowania metali, wytrącania związków oraz w procesach oczyszczania gazów odlotowych i ścieków. Wytwarzanie związków chemicznych może być częścią głównego procesu.

Dostawca najczęściej podaje odpowiedni sposób przechowywania powyższych materiałów. Wiele z takich odczynników może reagować ze sobą; z tego względu bierze się to pod uwagę w metodach przechowywania i transportu i stosuje segregację materiałów reaktywnych. Ciecze przechowuje się zwykle w beczkach lub w zbiornikach na obszarach otwartych lub obwałowanych; stosowane są tu powłoki odporne na kwasy oraz inne chemikalia. Ciała stałe przechowywane są zasadniczo w beczkach lub w workach (w dużych workach), wewnętrznie z izolowanymi systemami spustowymi;

do przechowywania niektórych materiałów, takich jak wapno, stosuje się silosy. Stosowane są tu systemy transportu pneumatycznego.

W produkcji metali nieżelaznych gazy używane są do wielu celów. W przemyśle tym mogą być zużywane duże ilości gazów technologicznych; zużycie poszczególnych gazów wpływa na metodę ich transportu i rozprowadzania.

Tlen stosuje się do poprawienia spalania, zapewnienia utleniania i poprawienia procesów przemiany; gaz ziemny lub propan używane są do redukcji tlenków metali. Dwutlenek węgla, azot i argon używane są do wytwarzania atmosfer obojętnych oraz do odgazowywania roztopionego metalu. Chlor używany jest na etapie chlorowania w elektrolitycznym wytwarzaniu magnezu, do odgazowywania roztopionego metalu oraz do usuwania niepożądanych składników metalicznych (np. magnezu). Tlenek węgla i wodór stosowane są w procesach głównych. Wodór i dwutlenek siarki stosowane są do redukcji tlenków i soli. Chlor i tlen stosowane są w procesach ługowania. Zastosowania szczególne przedstawione są w częściach dotyczących technologii produkcji poszczególnych metali.

Operator (przedsiębiorca) może wytwarzać gazy na miejscu, lecz spotyka się również wytwarzanie gazów na umowę; instalacje takie służą również do zasilania innych miejsc. W kilku zakładach do poprawienia spalania stosowany jest tlen; azot używany jest do tłumienia iskier materiałów piroforowych. Oba te gazy wytwarzane są w procesach kriogenicznych lub zmiennociśnieniowych; wytwarzany niskogatunkowy azot może być odpowiedni dla niektórych operacji zobojętniania. W podobny sposób do zapobiegania samozapłonowi stosowane są gazy spalania o małej zawartości tlenu.

Gazy mogą być transportowane w cysternach lub za pomocą rurociągów. Ciekły chlor przechowywany jest zwykle w postaci płynu w beczkach lub w zbiornikach; jest on rozprowadzany przez parowanie i przewód ssący – w ten sposób zapobiega się wyciekom gazów. Do wykrywania wycieków wszystkich gazów służy inwentaryzacja, kontrola ciśnienia i monitorowanie.

Do mieszania gazów stosuje się równoważenie przepływu i desantowanie ciśnieniowe (np. mieszaniny argonu/chloru). W przypadku małych objętości mogą być dostarczane gazy wstępnie zmieszane.
Na określonym terenie gazy rozprowadzane są zwykle za pomocą rurociągów, prowadzonych nad ziemią przy zastosowaniu odpowiednich systemów ochrony przed uszkodzeniami. Stosowanie i rozprowadzanie chloru regulują przepisy BHP.

2.4.1.5 Pozostałości

W sektorze tym w różnych procesach powstają różnorodne pozostałości. Wiele z nich stanowi surowce wtórne przeznaczone do wykorzystania w innych gałęziach przemysłu. W części powyższej, w której scharakteryzowano surowce wtórne, przedstawiono większość ze stosowanych technik. W kolejnych rozdziałach przedstawiono w sposób bardziej szczegółowy określone pozostałości technologiczne oraz techniki ich obsługi i składowania.

2.4.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Zużycie surowców zależy od wytwarzanego metalu; odpowiednie dane przedstawiono w rozdziałach od 3 do 12.

Podczas ładowania, przechowywania, rozładowywania oraz transportu płynów i gazów, istnieje możliwość wystąpienia emisji lotnych związków organicznych VOC do atmosfery oraz olejów do wody lub gruntu. Potencjalne emisje VOC do atmosfery mogą pochodzić z odpowietrzania zbiorników i wycieków z rurociągów.

Emisje pyłów i metali do atmosfery oraz gruntu mogą pochodzić z operacji załadunku i rozładunku, transportu i przechowywania materiałów stałych oraz ponownego pylenia z miejsc składowania i z przenośników. Do wody mogą być emitowane zawieszone części stałe, metale, oleje oraz różne aniony, takie jak siarczany (w zależności od rudy i jej przetwarzania)

Emisje pochodzące z tych źródeł są zwykle niezorganizowane i trudne do przedstawienia ilościowego. Pewnych szacunków można dokonywać na podstawie operacji pobierania próbek ze środowiska, takich jak miernik grubość osadu pyłów lub próbek wody powierzchniowej. Z tych względów w rozdziale niniejszym skoncentrowano się na technikach stosowanych do zapobiegania emisjom pochodzącym z obsługi surowców.

2.4.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszej części przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania powstawaniu oraz zmniejszania emisji oraz pozostałości; przedstawiono tu również techniki obniżające ogólne zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Dla przedstawienia technik ilustrujących wysoki osiągany efekt środowiskowy, przedstawiono kilka przykładów. Techniki przedstawione jako przykłady uzależnione są od informacji przekazanych przez przemysł i europejskie Państwa Członkowskie oraz od oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli.

Wszystkie przedstawione wyżej techniki mogą w pewnym zakresie zapobiegać uwolnieniom do środowiska. Stosowane techniki zależą w dużym stopniu od rodzaju stosowanego materiału. Na przykład duże, ciężkie elementy obsługiwane są za pomocą całkowicie innych technik w porównaniu z technikami używanymi do materiałów miałkich i pylastych. Problemy te są charakterystyczne dla poszczególnych terenów i materiałów. Istnieje kilka technik uważanych za bardziej efektywne dla zapobiegania emisjom pochodzącym z obsługi surowców. Takimi technikami są:

- Zastosowanie systemów przechowywania płynów w nieprzepuszczalnych obwałowaniach posiadających pojemność odpowiednią dla pomieszczenia co najmniej objętości największego zbiornika magazynowego w obrębie obwałowania. W każdym Państwie Członkowskim istnieją różne wytyczne, których należy odpowiednio przestrzegać. Obszary magazynowania należy zaprojektować w taki sposób, aby wycieki z górnych części zbiorników i z układów doprowadzających były zbierane i zawierane w obwałowaniu. Zawartości zbiorników powinny być wyświetlane; należy stosować odpowiednie alarmy. Dla zapobiegania przepełnieniu zbiorników należy stosować planowane dostawy i automatyczne układy kontroli.
- Kwas siarkowy i inne materiały chemicznie czynne należy również przechowywać w zbiornikach z podwójnymi ściankami lub w zbiornikach ustawionych w obwałowaniach odpornych chemicznie, o tej samej pojemności. Za uzasadnione uważa się stosowanie układów wykrywania wycieków i alarmów. W przypadku istnienia ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych, powierzchnia magazynowania powinna być nieprzepuszczalna i odporna na oddziaływanie przechowywanego materiału.
- Dla umożliwienia zbierania rozlanego materiału, punkty dostawy powinny znajdować się w obrębie obwałowań. W celu zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych (VOC) należy stosować wentylację wsteczną wypartych gazów do pojazdu dostawczego. W celu zapobieżenia

rozlewom należy rozważyć zastosowanie automatycznego ponownego uszczelnienia złączy doprowadzających.

- Materiały niezgodne (np. materiały ulegające utlenianiu i organiczne) należy posegregować, a w zbiornikach magazynowych lub w rejonach składowania należy stosować gazy obojętne, jeżeli będzie to konieczne.
- W razie potrzeby do odprowadzania cieczy z obszarów otwartego przechowywania należy stosować kolektory oleju lub części stałych. Materiały, które mogą uwalniać olej, należy przechowywać na powierzchniach betonowych, posiadających krawężniki lub inne wyposażenie ograniczające. Do przechowywanych materiałów chemicznych należy stosować odpowiednie metody oczyszczania ścieków.
- Celem szybkiego wykrywania wycieków i zapobiegania uszkodzeniom poprzez pojazdy i inne urządzenia, przenośniki przesypowe i rurociągi powinny znajdować się na bezpiecznych, otwartych powierzchniach, powyżej gruntu. W przypadku istnienia rurociągów podziemnych, ich przebieg można udokumentować i oznaczyć oraz stosować bezpieczny system wykopów.
- Dla zapobiegania pęknięciom i powstawaniu wycieków, dla gazów (włączając w to LPG) należy stosować właściwie zaprojektowane, solidne zbiorniki ciśnieniowe wraz z monitorowaniem ciśnienia w zbiornikach i w rurociągach dostawczych. Przyrządy monitorujące gazy należy stosować na ograniczonych obszarach i w pobliżu zbiorników zasobnikowych.
- Tam, gdzie będzie to wymagane, dla materiałów pylistych można stosować uszczelnione systemy doprowadzania, przechowywania i odzyskiwania, a do dziennego przechowywania można stosować silosy. Materiały pyliste mogą być przechowywane w całkowicie zamkniętych budynkach, w których mogą nie być wymagane specjalne urządzenia filtrujące.
- Tam, gdzie będzie to właściwe i będzie powodować zmniejszanie skłonności materiału do tworzenia pyłów, można stosować środki uszczelniające (takie jak melasy i polioctan winylu).
- W celu zapobiegania emisji pyłów, w miejscach dostawy, w silosach, w pneumatycznych systemach transportowych i w punktach przesypowych przenośników, jeżeli będzie to wymagane, należy stosować obudowane przenośniki z właściwie zaprojektowanymi, wydajnymi urządzeniami wyciągowymi i filtrującymi.
- Materiały niepylące i nierozpuszczalne można przechowywać na uszczelnionych powierzchniach z drenażem i kolektorem ścieków.
- Opiłki, wióry oraz inne zaolejone materiały należy przechowywać pod przykryciem w celu zapobiegania wymywaniu przez wodę deszczową.
- Dla zminimalizowania wytwarzania i przenoszenia pyłów na określonym terenie, można stosować usprawnione układy transportowe. Przed odprowadzaniem należy zbierać i oczyszczać wodę deszczową wymywającą pyły.
- Do czyszczenia pojazdów używanych do dostawy oraz obsługi materiałów pylących, należy używać myjni przejezdnych i strumieni wody lub innych urządzeń do czyszczenia. Na dobór metody wpływać będą lokalne warunki, np. tworzenie się lodu. Można wykorzystywać planowane kampanie oczyszczania dróg.
- Dla zapobiegania rozlewom i do wykrywania wycieków można zastosować systemy inwentaryzacji i kontroli.
- Celem określania jakości surowców i planowania metod technologicznych, w systemie obsługi i przechowywania materiałów można zawrzeć metody pobierania próbek materiałów i oznaczania (analizy). Systemy takie należy zaprojektować i obsługiwać według tych samych standardów jak systemy obsługi i składowania.
- Powierzchnie przechowywania reduktorów takich jak węgiel, koks oraz zrębki drewna należy nadzorować pod kątem możliwości powstania pożaru wskutek samozapłonu.
- Należy stosować właściwe zasady projektowe i konstrukcyjne oraz odpowiednią konserwację.

2.5 Wstępne przetwarzanie i transport surowców

2.5.1 Stosowane technologie i techniki

Rudy, koncentraty i surowce wtórne występują czasami w postaci, w której nie mogą być stosowane bezpośrednio w procesie głównym. Ze względów kontroli oraz bezpieczeństwa może być wymagane suszenie/rozmrażanie. Dla wspomagania reakcji lub ograniczania utleniania może być konieczne zwiększanie lub zmniejszanie uziarniania wsadu. Do sterowania procesem metalurgicznym niezbędne może być dodawanie środków redukcyjnych, takich jak węgiel lub koks oraz topników i innych materiałów żużlotwórczych. Dla uniknięcia problemów związanych z ograniczaniem emisji z procesów i dla zwiększenia szybkości wytapiania, konieczne może być usuwanie powłok. Wszystkie te techniki stosowane są do tworzenia lepiej kontrolowalnego i bardziej niezawodnego wsadu dla głównego procesu; są one również stosowane przy odzyskiwaniu metali szlachetnych do analizowania surowca w celu obliczenia opłat za odzyskiwanie.

2.5.1.1 Rozmrażanie

Rozmrażanie ma na celu umożliwienie transportu zamrożonych materiałów. Stan zamrożenia występuje np. podczas rozładunku rud i koncentratów oraz stałych paliw kopalnych, takich jak węgiel, z wagonów kolejowych oraz ze statków w okresie zimy. Rozmrażanie można przeprowadzić za pomocą strumieni pary w celu stopienia tylko lodu i umożliwienia wyładunku surowców.

2.5.1.2 Suszenie

Procesy suszenia służą do uzyskiwania surowców odpowiednich dla podstawowego procesu produkcji. Z kilku względów unika się często obecności wody.

- Niebezpieczne jest, gdy w bardzo gorącym piecu wytwarzane są gwałtownie duże ilości pary.
- Woda może wytwarzać zmienne zapotrzebowanie na ciepło w palniku koncentratu, co zakłóca sterowanie procesem i może hamować działanie auto-termiczne.
- Oddzielne suszenie w niskich temperaturach zmniejsza zapotrzebowanie na energię. Jest to spowodowane energią wymaganą do przegrzania pary w piecu do wytapiania i istotnym wzrostem całkowitej objętości gazów, zwiększających obciążenie wentylatora.
- Działanie korozyjne.
- Para wodna może reagować z węglem wytwarzając H_2 i CO.

Suszenie wykonuje się zwykle przez zastosowanie bezpośredniego ciepła z palnika lub za pomocą strumieni pary, albo też pośrednio za pomocą pary lub gorącego powietrza w wężownicach wymiennika ciepła. Do tego celu używane jest również często ciepło wytwarzane w procesach pirometalurgicznych; do osuszania surowców można wykorzystywać również spalanie gazów odlotowych bogatych w CO. Stosowane są tu piece obrotowe i suszarki ze złożem fluidalnym. Osuszony materiał jest zwykle bardzo pylący; z tego względu do wychwytu zapylonych gazów stosowane są systemy odciągowe i ograniczania emisji. Wychwycone pyły zawracane są do procesu. Osuszone rudy i koncentraty mogą być również samozapalne, co uwzględnia się w konstrukcjach systemu ograniczania emisji; do tłumienia zapłonu można stosować również osłonę azotową lub gazy spalinowe z niską zawartością tlenu resztkowego. Gazy odlotowe z suszarki mogą zawierać SO_2 i z tego względu należy wziąć pod uwagę oczyszczanie gazów.

2.5.1.3 Kruszenie i zmniejszanie wielkości

Kruszenie i zmniejszanie wielkości stosowane jest w celu redukcji wielkości produktów, pozostałości i surowców dla ich dostosowania do sprzedaży oraz dalszego przetwarzania. Stosuje się wiele rodzajów kruszarek, włączając w to kruszarki stożkowe i kulowe. Kruszone są materiały mokre i suche; może być włączony etap mieszania. Zastosowanie specjalnych urządzeń zależy od surowców, które mają być przetwarzane. Kruszenie suche jest potencjalnie głównym źródłem emisji pyłów; stosowane są tu systemy odciągowe i ograniczania emisji; wychwycone pyły zawracane są do procesu. Gdy tworzenie się pyłów może stwarzać problemy lub gdy następnym etapem będzie grudkowanie mokre, można kruszyć materiały wilgotne.
Do wytwarzania żużla drobnoziarnistego stosuje się granulowanie; żużel granulowany może być stosowany jako materiał służący do oczyszczania śrutowego, na wypełnienia drogowe lub jako materiał, który można powtórnie przetwarzać w celu odzyskania zawartości metalu. Roztopiony żużel odlewany jest do kąpieli wodnej lub przez strumień wody. Granulacja stosowana jest również do wytwarzania śrutu metalowego. Procesy granulacji są również potencjalnym źródłem wytwarzania drobnoziarnistych pyłów i aerozoli, które muszą być kontrolowane.

Elementy elektroniczne są źródłem kilku metali nieżelaznych i elementy te mogą być rozdrabniane w urządzeniach do rozdrabniania złomu lub w młynach w celu oddzielenia płytek z obwodami drukowanymi i innych materiałów od elementów metalowych.

2.5.1.4 Rozbijanie akumulatorów

Rozbijanie akumulatorów stosowane jest do odzyskiwania ołowiu, niklu, kadmu i innych materiałów, z których wykonane są akumulatory. W przypadku akumulatorów ołowiowo – kwasowych, do rozbijania obudów akumulatorów w celu uwolnienia ołowiu (w postaci krat) oraz związków ołowiu (w postaci pasty) oraz w celu odzyskania materiału obudowy z tworzywa sztucznego (głównie polipropylenu) stosowane są młyny młotkowe; usuwany, przetwarzany i używany jest również elektrolit. Dla regulacji wielkości kawałków (ziaren) oraz dla zapobiegania wprowadzaniu tlenku ołowiu do tworzywa sztucznego podczas kruszenia jednostopniowego, można stosować kruszenie dwustopniowe. Dla poprawienia jakości oraz utworzenia tworzywa sztucznego nadającego się do recyklingu materiał tworzywa sztucznego jest oddzielany i wypłukiwany. W przypadku niewłaściwego zbierania i obsługi, kwas zawarty w akumulatorach może zanieczyszczać grunt i wodę; razem ze specjalnymi zbiornikami zasobnikowymi i zbierającymi można stosować uszczelnione, kwasoodporne systemy odprowadzające. Podczas kruszenia może być wytwarzana kwaśna mgła, którą można wychwytywać za pomocą mokrych płuczek wieżowych lub filtrów mgły.

Akumulatory (baterie) Ni/Cd poddawane są pirolizie w celu usunięcia powłok z tworzywa sztucznego oraz w celu otwarcia akumulatorów. Pirolizę wykonuje się w niskich temperaturach; gazy oczyszczane są w dopalaczu i następnie w filtrze workowym. Z elektrod odzyskiwany jest kadm i nikiel; z obudowy odzyskiwana jest stal.

2.5.1.5 Mieszanie

Celem mieszania jest wytwarzanie mieszanek rud lub koncentratów o różnej jakości oraz połączenie topników i środków redukujących - w razie potrzeby - z rudą w celu utworzenia stabilnego materiału wsadowego dla procesu głównego. Mieszanie takie można wykonywać w mieszalnikach firmowych, na etapie rozdrabniania oraz podczas transportu, suszenia i składowania. Dokładne mieszanki są wytwarzane przy zastosowaniu systemów składowania odważających

materiał na zasadzie pomiaru ubytku ciężaru, za pomocą wag taśmowych lub objętościowo z urządzeń załadowczych. Mieszanie może być operacją, w której wydziela się dużo pyłów; stosowane są tu zabezpieczenia i odciąganie na wysokim poziomie. Wychwycone pyły zawracane są do procesu. Dla uniknięcia wytwarzania pyłów stosuje się również mieszanie na mokro; wytwarzany jest szlam, który jest następnie odwadniany i stosowany w procesie grudkowania. Dla zapobiegania pyleniu można stosować również powłoki i środki wiążące. W zależności od procesu, przed następnym procesem takim jak spiekanie może być konieczne wykonanie grudkowania.

2.5.1.6 Brykietowanie, grudkowanie i inne metody aglomeracji

Do przetwarzania koncentratów, pyłów piecowych oraz innych materiałów wtórnych stosuje się wiele technik, które mogą obejmować paczkowanie drutu lub złomu małej wielkości, brykietowanie materiału jak wspomniano wyżej, oraz wyciskanie lub wałkowanie past dla wytworzenia z materiału kulek równej wielkości. W tym celu, dla zmniejszenia ilości generowanych pyłów na kolejnych etapach procesu, stosowane są powłoki i środki wiążące.

Dla zapewnienia efektywnych warunków wytapiania, często wytwarzane są brykiety i grudki zawierające mieszaniny drobnych rud lub koncentratu, pyłów zawracanych do obiegu oraz materiałów dodatkowych, takich jak środki redukcyjne. Po dodaniu spoiw oraz wody, mieszanka doprowadzana jest do prasy, w której często wytwarzane są brykiety w kształcie poduszek lub grudki w obrotowych bębnach grudkujących lub w misach grudkujących. Materiał wiążący musi mieć takie właściwości, aby brykiety surowe miały wystarczającą wytrzymałość dla umożliwienia ich łatwego transportu i uniknięcia rozdrabniania podczas ich wprowadzania do pieca.

Można stosować różne rodzaje spoiw, takie jak melasy i wapno, krzemian sodu, żużel stalowniczy oraz cement, które zmniejszają powstawanie pyłów. Dla zwiększenia wytrzymałości grudek surowych można dodawać smołę. Frakcje grube pyłu pofiltracyjnego ze stacji filtrów workowych pieca i pył pofiltracyjny z operacji kruszenia i przesiewania, można mieszać z innymi materiałami, które mają być brykietowane.

2.5.1.7 Spiekanie i kalcynacja

Procesy te służą do zwiększania ziarna materiału wsadowego (spieku) oraz nastawianych składów chemicznych tak, aby były odpowiednie dla dalszego przetwarzania. Aglomeracja i spiekanie umożliwiają bardziej równomierny przepływ gazu przez złoże pieca i zmniejszenie ilości generowanych pyłów, gazów i niezorganizowanych emisji [tm 109, UNEP 1993 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1993].

Do tego celu stosowane jest również spiekanie i kalcynowanie; ponadto, procesy te są stosowane do ustawienia postaci chemicznej mieszanki lub do przemiany każdej istniejącej postaci siarki, np. kalcynacja dolomitu na dolomit stabilizowany w produkcji magnezu. Główny mechanizm wiążący przy spiekaniu rud uzyskuje się przez doprowadzenie rudy do temperatury, w której zaczynają się topić minerały skał płonnych; poszczególne cząsteczki stapiane są razem w osnowie roztopionego żużla. W niektórych przypadkach pewną rolę w procesie spiekania odgrywać będzie rekrystalizacja, np. tworzenie nowych kryształów przez poprzednie granice ziaren. Spiek jest zwykle kruszony i przesiewany; podziarno jest zawracane do procesu spiekania; czasami ilość zawracanego podziarna jest 2 – 4 razy większa od ziarna wsadowego. Następnie spiek wsadowy przesyłany jest do pieca do wytapiania.

Spiekanie i prażenie rud siarczkowych przeprowadza się często razem w wysokich temperaturach; w takim przypadku wytwarzane gazy zawierają duże ilości dwutlenku siarki. Utlenianie siarki jest źródłem ciepła niezbędnego dla procesu. Zasadniczo, ruda mieszana jest z zawracanym spiekiem i topnikami i może być grudkowana przed spiekaniem. W przypadku tlenków, dodawany jest również koks.

W instalacjach do spiekania, do przenoszenia materiału przez strefy ogrzewania i chłodzenia stosowany jest ruszt ruchomy lub ciągły albo taśma stalowa; w niektórych instalacjach dla materiału spiekanego stosowane są palety stalowe. Gazy odciągane są w górę lub w dół przez złoże (spiekanie z górnym lub dolnym odciągiem/ssaniem). Stosowana jest tu również taśma spiekalnicza, w której zastosowano układ sekcji ssania w górę i w dół; układ ten jest zdolny do minimalizowania objętości gazów i emisji niezorganizowanych oraz efektywnego odzysku ciepła. Czasami dla ochrony rusztu stalowego stosowana jest między rusztem i mieszanką warstwa spieczonego materiału.

Spiekanie rud siarczkowych jest procesem egzotermicznym; w przypadku innych materiałów jako paliwo używany jest gaz ziemny. Gazy gorące są zwykle zawracane do obiegu w celu wstępnego podgrzania złoża lub powietrza spalania. Spiek chłodzony jest ciągiem powietrza na złożu lub przez gaszenie w wodzie. Następnie spiek jest przesiewany i czasami kruszony dla wytworzenia końcowego materiału wsadowego o stałym uziarnieniu. Spiek drobnoziarnisty zawracany jest do procesu spiekania.

Kalcynowanie wykonywane jest w piecu obrotowym ze złożem fluidalnym lub w piecu półkowym; zwykle podczas procesu nie jest dodawany węgiel. Kalcynowanie koncentratów siarczków stanowi etap prażenia i przedstawione jest w rozdziałach dotyczących produkcji metali.

2.5.1.8 Procesy przewałowe

Procesy te służą do odciągania metali lotnych, takich jak ołów oraz cynk, z substratu. W procesach tych stosowane są wysokie temperatury oraz źródło węgla dla wytwarzania żużla obojętnego przez przewał lub ulatnianie metali z materiału. Umożliwia to odzyskiwanie metali dla dalszego przetwarzania, zwykle w postaci tlenków. Stosowane są tu piece Waelza oraz piece przewałowe żużla. Przewał wykonuje się również w okresowych procesach konwertorowych podczas usuwania metali lotnych w czasie procesu.

2.5.1.9 Usuwanie powłok i odolejanie

Operacje te wykonywane są zwykle na surowcach wtórnych w celu zmniejszenia zawartości substancji organicznych w materiale wsadowym dla niektórych głównych procesów. Stosuje się tu procesy wymywania i pirolizy. Do odzyskiwania oleju i zmniejszania obciążania układu cieplnego można stosować odwirowywanie. Duże zróżnicowania w zawartości substancji organicznych mogą powodować niewystarczające spalanie w niektórych piecach i wytwarzać duże ilości gazów spalania, zawierających resztkowe związki organiczne. Występowanie powłok może również znacznie zmniejszyć szybkość wytapiania [tm 121, Hoogovens 1998, tm 125, ETSU 1994]. Jeżeli systemy wychwytu i spalania gazów nie będą wystarczająco wydajne, stany takie mogą powodować znaczne emisje dymów, dioksyn i pyłów metali do atmosfery. Mogą tu być wytwarzane iskry i palące się cząsteczki, które mogą powodować znaczne uszkodzenia urządzeń do ograniczania emisji. W większości przypadków mniej wydajne jest usuwanie powłok zanieczyszczonego złomu w piecu niż usuwanie powłok z materiału rozdrobnionego w osobnym piecu, wskutek wytwarzania

większej ilości kożucha [tm 125, ETSU 1994]; niektóre piece są specjalnie zaprojektowane dla odbioru zanieczyszczeń organicznych.

Usuwanie oleju i niektórych powłok wykonuje się w specjalnie zaprojektowanym piecu, takim jak suszarka wiórów. W większości przypadków stosowany jest piec obrotowy o niskich temperaturach do odparowania oleju i wody. Stosowane jest tu bezpośrednie i pośrednie ogrzewanie materiału. Do niszczenia produktów organicznych wytwarzanych w piecu stosowany jest dopalacz pracujący w wysokiej temperaturze (powyżej 850 ºC); gazy filtrowane są zwykle za pomocą filtra tkaninowego.

Do usuwania izolacji z kabli i powłok z innych materiałów często stosowane jest usuwanie mechaniczne. Dla uzyskania kruchej powłoki, którą można łatwiej usunąć, w niektórych procesach stosowane są techniki kriogeniczne. Można również stosować wymywanie za pomocą rozpuszczalników (czasami chlorowanych) lub detergentów. Najpowszechniej stosowane są systemy par rozpuszczalników z integralnymi skraplaczami. Procesy te wykorzystywane są również do odtłuszczania elementów produkcyjnych. W takich przypadkach stosuje się systemy oczyszczania dla zapobiegania zanieczyszczeniu wody.

2.5.1.10 Spopielanie i piroliza

Procesy te służą zwykle do przetwarzania filmów fotograficznych, zmiotek, katalizatorów i innych materiałów dla zagęszczenia metali szlachetnych lub dla odzyskiwania niklu. Procesy te stosowane są również do wstępnego przetwarzania katalizatorów w celu usunięcia zawartości organicznych przed dalszym przetwarzaniem. W celu zapobiegania przenoszeniu metali, procesy te wykonuje się zwykle w niskich temperaturach. Gazy wytwarzane w piecu do spopielania przetwarzane są następnie za pomocą dopalacza i oczyszczane za pomocą filtra workowego. Przy tych procesach należy wziąć pod uwagę możliwość tworzenia się dioksyn.

Na etapie spopielania i pirolizy używane są zwykłe proste piece komorowe i piece obrotowe. Surowce do pieców komorowych doprowadzane są na tacach. Popioły bogate w metal są zbierane lub oziębiane przed ich dalszym przetwarzaniem.

2.5.1.11 Procesy ługowania

Ługowanie lub wstępne ługowanie stosowane jest do usuwania zanieczyszczeń, takich jak alkalia i ziemie alkaliczne, magnez, siarczany lub chlorki z niektórych koncentratów i surowców wtórnych przed dalszym przetwarzaniem. Ługownie stosowane jest również do zmniejszania zawartości kadmu, chlorków i siarczanów, itp.. w pozostałościach oraz do ich odzyskiwania w postaci produktów ubocznych. Przykłady to: - tlenek Waelza może być wypłukiwany dla wytwarzania materiału nadającego się do stosowania w procesie pierwotnym; - kadm z pyłu pofiltracyjnego może być usuwany przed zawróceniem pyłu do pieca do wytapiania. Proces wstępnego ługowania stosowany jest również do usuwania metali ze złożonych osnów lub do zagęszczania metali szlachetnych, używanych do pokrywania katalizatorów. Rudy takie jak kwarc są płukane i przesiewane przed użyciem. Stosowane są tu procesy wymywania w układzie otwartym lub zamkniętym; w układzie zamkniętym stosowany jest upust roztworu. Wody odpadowe są oczyszczane przed zrzucaniem.

2.5.1.12 Techniki oddzielania

Procesy te stosowane są do usuwania zanieczyszczeń z surowców przed ich użyciem. Procesy oddzielania dla rud i koncentratów (takie jak flotacja) są zasadniczo używane w kopalni, gdy materiał ulega zagęszczeniu lub „wzbogaceniu"; techniki te stosowane są również w kilku miejscach produkcji do przetwarzania żużla w celu usunięcia frakcji bogatych w metale. Do usuwania żelaza stosowane jest oddzielanie magnetyczne.

Techniki oddzielania stosowane są częściej dla surowców wtórnych; najpowszechniejsze jest tu oddzielanie magnetyczne. W przemyśle przetwórczym złomu stosowane jest wzbogacanie w cieczach ciężkich i oddzielanie grawitacyjne (pływanie/zanurzenie); metody te można również spotkać w przemyśle metali nieżelaznych, np. w przetwarzaniu złomu akumulatorów dla usuwania materiałów z tworzyw sztucznych. W tym przypadku różnica gęstości i wielkości różnych frakcji służy do oddzielania metalu, tlenków metali i elementów z tworzyw sztucznych za pomocą nośnika w postaci wody. Do oddzielania metali od materiałów o mniejszej gęstości, takich jak tworzywa sztuczne i włókna od złomu elektronicznego, służy również rozdzielanie w strumieniu powietrza. Do wzbogacania pozostałości po ługowaniu stosowana jest również metoda flotacji.

Do usuwania kawałków żelaza w celu zmniejszenia zanieczyszczenia stopów stosuje się oddzielanie magnetyczne. Zasadniczo nad przenośnikami stosuje się oddzielacze magnetyczne taśmowe. W celu pozostawienia na trzonie pieca dużych zanieczyszczeń o wyższej temperaturze topnienia (np. żelaza) dla dalszego przetwarzania, do wytapiania cynku, ołowiu i aluminium, w piecach płomiennych stosuje się pochyłe (grawitacyjne) trzony.

Do oddzielania aluminium od innego materiału stosuje się ruchome pola elektromagnetyczne (oddzielanie za pomocą prądów wirowych). W innej technice tego typu do pompowania roztopionego aluminium i innych metali, bez bezpośredniego styku między metalem i składnikami mechanicznymi, stosuje się ruchome pole elektromagnetyczne.

W innych technikach oddzielania stosuje się systemy detekcji typu rozróżnianie koloru, UV, IR, promieni X, laserowe oraz inne w układzie z sortownikami mechanicznymi lub pneumatycznymi. Techniki takie stosowane są np. do oddzielania akumulatorów Ni/Cd od akumulatorów innych typów; opracowywane są techniki dla innych zastosowań.

2.5.1.13 Systemy transportu i ładowania

Systemy te służą do transportu surowców między etapami wstępnego przetwarzania i następnie do głównego procesu. Stosowane są tu techniki podobne do technik stosowanych dla surowców; występują podobne problemy w postaci wytwarzania pyłów, hermetyzacji i odciągania. Wychwycony materiał jest ponownie wykorzystywany.

Materiały wstępnie przetworzone mogą być bardziej suche od surowców, wskutek tego w celu zapobiegania emisjom pyłów stosowane są skuteczniejsze metody; zasadniczo nie są stosowane systemy natryskowe wody, lecz wymagane są tu wysokie standardy gospodarności. Przenośniki służące do transportu materiałów wytwarzających pyły są zasadniczo obudowane; w takich przypadkach w miejscach odsłoniętych i czułych, jak np. w miejscach przesypowych przenośników, stosowane są różne efektywne systemy odciągania i ograniczania emisji. Alternatywą jest tu zastosowanie zraszania wodą lub mgieł wodnych. Dla zapobiegania przenoszenia materiału na powrotną część taśmy, na przenośnikach stosuje się dolne zgarniaki. Często używane są również pneumatyczne systemy przenoszenia fazy gęstej.

2.5.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Potencjalne emisje do wszystkich środowisk są podobne do występujących podczas transportu surowców. Ponadto, do atmosfery uwalniany jest dym, kwaśne gazy, opary i pył z procesów cieplnych oraz pył z procesów mechanicznych, zaś do wody - metale z układów granulacji i filtrowania. Emisje pochodzące z tych procesów są zwykle wychwytywane.

2.5.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W części niniejszej przedstawiono techniki służące do zapobiegania oraz ograniczania emisji i pozostałości, jak również techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie te techniki są dostępne w sprzedaży. W celu scharakteryzowania technik o wysokiej skuteczności w zakresie ochrony środowiska, przedstawione zostały odpowiednie przykłady. Techniki przedstawione jako przykłady uzależnione były od informacji dostarczanych przez przemysł i europejskie Państwa Członkowskie oraz od oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli.

Stosowane techniki zależą w dużym stopniu od rodzaju używanego materiału, np. duże, ciężkie pozycje przetwarzane są za pomocą całkowicie innych technik niż materiały miałkie i sypkie. Problemy tego rodzaju są charakterystyczne dla poszczególnych miejsc i materiałów. Operacje wstępnego przygotowania i transportu dotyczą często materiałów, które są suche, wskutek czego istnieje możliwość emisji z procesu do wszystkich środowisk. Z tego względu, na etapie tym potrzebna jest bardziej szczegółowa konstrukcja urządzeń technologicznych; proces ten wymaga efektywnego monitorowania i sterowania. Pod uwagę należy wziąć naturę materiału (np. wytwarzanie pyłów, samozapalność); należy tu ocenić potencjalne emisje lotnych związków organicznych (VOC) i dioksyn w procesach termicznych. W szczególności należy dokładnie zaprojektować, zbudować i konserwować systemy odciągowe i ograniczania emisji. Przegląd stosowanych technik w niniejszej części obejmuje również zagadnienia, które można spotkać w różnych opcjach procesów. Pod uwagę należy wziąć tu również techniki wymienione w części dotyczącej obsługi surowców. Za najistotniejsze uważa się poniższe elementy:

- Zastosowanie procesów wstępnego przygotowania i transportu z właściwie zaprojektowanymi, wydajnymi urządzeniami do odciągania i ograniczania emisji dla zapobiegania emisji pyłów oraz innych materiałów. Przy projektowaniu takich urządzeń należy wziąć pod uwagę naturę emisji, maksymalną wielkość emisji i wszystkie możliwe źródła.
- Zastosowanie obudowanych systemów przenośnikowych dla materiałów pylących. W przypadku możliwości wystąpienia emisji pyłów, systemy te powinny być wyposażone w urządzenia odciągowe i ograniczania emisji.
- Jeżeli jest to możliwe, stosowanie procesów „przepływających" bezpośrednio do następnych procesów, które minimalizują transport i umożliwiają oszczędzanie energii cieplnej.
- W przypadku, gdy nie będzie można zastosować innych technik oraz gdy nie będą one właściwe, należy zastosować systemy rozdrabniania, mieszania i grudkowania na mokro.
- Systemy oczyszczania cieplnego i pirolizy (np. suszenie wiórów i usuwanie powłok), w których do niszczenia produktów spalania, np. lotnych związków organicznych (VOC) i dioksyn, stosowane są wydajne urządzenia do dopalania. Gazy należy wytrzymywać w temperaturach powyżej 850 ºC (1100 ºC, w przypadku, gdy występować będzie ponad 1% fluorowcowego materiału organicznego) w obecności przynajmniej 6% tlenu przez minimum 2 sekundy. Krótsze czasy przebywania mogą również spowodować całkowite zniszczenie VOC i dioksyn, lecz należy to wykazać na poziomie lokalnym. Gazy należy chłodzić szybko w zakresie temperatury reformowania dioksyn.

- W celu zmniejszenia wpływu VOC, w procesach płukania stosowanych do usuwania oleju oraz innych zanieczyszczeń należy stosować łagodne rozpuszczalniki. Należy stosować skuteczne systemy odzyskiwania rozpuszczalników i par.
- Pod uwagę należy wziąć technologie spiekania na stalowej taśmie, z ciągiem (ssaniem) do góry lub całkowicie obudowane w ciągiem w dół. Spiekanie na taśmie stalowej ma kilka zalet w przypadku niektórych grup metali; może minimalizować objętości gazów, zmniejszać emisje niezorganizowane i odzyskiwać ciepło. Zagadnienia te przedstawione są w dalszej części. Emisjom niezorganizowanym powinny zapobiegać systemy odciągowe gazów odlotowych.
- Zastosowanie pieców obrotowych z szybkim chłodzeniem wilgotnego popiołu dla procesów ze zmniejszaniem objętościowym materiałów, takich jak filmy fotograficzne. W mniejszych instalacjach mogą być stosowane piece z ruchomym rusztem. W obu przypadkach należy oczyszczać gazy spalania w celu usunięcia pyłów i gazów kwaśnych, w przypadku ich obecności.
- W przypadku konieczności zmniejszenia wytwarzania dymu oraz oparów i w celu poprawienia szybkości wytapiania, należy zaprojektować proces oddzielania w celu wytwarzania czystych materiałów, odpowiednich dla procesów odzyskiwania.
- Zbieranie i oczyszczanie ścieków płynnych przed ich zrzucaniem z procesu w celu usunięcia metali nieżelaznych i innych składników.
- Stosowanie dobrych praktyk projektowych i budowlanych oraz odpowiedniej konserwacji.

Metoda wstępnego przygotowania	Materiały	Grupa metali	Uwagi
Suszenie	Koncentraty i topniki	Wszystkie grupy	Suchy wsad do pieca do wytapiania.
Kruszenie	Żużel	Wszystkie grupy	Mechaniczne lub na bazie wody.
	Akumulatory		Mechaniczne 1 lub 2 etapy. Potencjalne emisje kwasów do środowiska.
Mieszanie	Koncentraty i topniki	Wszystkie grupy.	Zastosowanie etapów przenoszenia i mieszania.
Aglomeracja	Koncentraty i topniki Pozostałości	Wszystkie (Rzadko Cu i Ni)	Powlekanie i grudkowanie.
Spiekanie	Koncentraty i topniki	Pb, Zn, żelazostopy	Emisje SO_2 i pyłów.
Przewał	Pyły pofiltracyjne, żużle	Pb, Zn	Pyły pofiltracyjne pochodzące z różnych procesów, zawierające Pb i Zn.
Usuwanie powłok, odolejanie	Kable Wióry Za pomocą odwirowywania można odzyskiwać olej i zmniejszać obciążenie	Cu, Al, Ti, itp..	Emisje VOC i dioksyn pochodzące z systemów cieplnych. Dostępne są systemy mechaniczne i kriogeniczne.

	układu cieplnego.		
Spopielanie	Klisze fotograficzne. Katalizatory.	Metale szlachetne (PM)	Emisje VOC i dioksyn.
Ługowanie	Surowce. Pozostałości.	Pb, Zn, PM	
Oddzielanie	Tworzywa sztuczne. Metale.	Pb, Cd, PM, Al	Systemy oparte na powietrzu lub cieczach.
Odtłuszczanie	Produkty – przy zastosowaniu systemów opartych na rozpuszczalnikach i roztworach wodnych.	Cu, itp..	Potencjał dla węglowodorów chlorowanych.

Tabela 2.3: Zestawienie metod obróbki wstępnej

2.6 Produkcja metali i techniki sterowania procesem

Metal	Spotykane typy pieców	Uwagi
Miedź	Piece zawiesinowe do wytapiania Piece kąpielowe do wytapiania Piece elektryczne Piece obrotowe lub konwertory Piece szybowe Piece trzonowe Piece indukcyjne Piece płomienne	• Różne zastosowania, w zależności od surowca i etapu procesu.
Aluminium	Elektrolizery z roztopionym elektrolitem Piece płomienne Piece obrotowe i trzonowe Piece indukcyjne	• Elektrolizery z roztopionym elektrolitem tylko dla surowców pierwotnych.
Ołów	Angielski piec do wytapiania (ISF) Piec zawiesinowy (Kivcet) Piec kąpielowy (QSL, ISA Smelt/Ausmelt) Krótki piec obrotowy Podgrzewany kocioł Maszyna spiekalnicza	
Cynk	ISF i destylacja New Jersey Piec prażalniczy ze złożem fluidalnym, maszyna do spiekania Piec indukcyjny i tyglowy Piec przewałowy żużla	• Istotne jest tu sterowanie temperaturą topienia.
Metale szlachetne	Piec elektryczny Piec szybowy Piec tyglowy Obrotowy lub statyczny piec do	• Różnorodne zastosowania, w zależności od surowca i etapu przetwarzania.

	spopielania Kupelka i BBC Destylacja próżniowa	
Rtęć	Piec obrotowy Piec rurowy Piec Herreshoffa	
Metale wysokotopliwe	Piec przepychowy Piec taśmowy Piec nieprzelotowy Piec obrotowy Piec z wiązką elektronów Piec próżniowy indukcyjny	• Do produkcji proszku stosowane są piece przepychowe, taśmowe, nieprzelotowe i obrotowe. • Do wytapiania wlewków stosowane są piece elektronowe.
Żelazostopy	Piec szybowy Piec z łukiem elektrycznym, piec elektryczny Tygle reakcyjne Piec Herreshoffa Reaktory metalotermiczne	• Piec z łukiem elektrycznym stosowany jest jako piec otwarty, półzamknięty i zamknięty. • Piec Herreshoffa stosowany jest tylko do prażenia Mo.
Metale alkaliczne	Elektrolizery z roztopionym elektrolitem Piece elektryczne, piece indukcyjne	• Piece indukcyjne stosowane są w większości do przetapiania.
Nikiel i kobalt	Piece zawiesinowe do wytapiania Piece kąpielowe do wytapiania Piece elektryczne, piece płomienne Konwertory Piece obrotowe do wypalania i konwertory obrotowe do wytapiania Piece indukcyjne	• Różnorodne zastosowania w zależności od surowca i etapu procesu.
Węgiel i grafit	Piece wgłębne, piece próżniowe. Piece elektryczne.	

Tabela 2.4: Typowe zastosowania pieców

Do produkcji i wytapiania metali stosowanych jest kilka procesów lub kombinacji procesów. Poniżej przedstawiono proces pirometalurgiczny i hydrometalurgiczny. Kolejność ich przedstawienia nie ma znaczenia i nie oznacza żadnej klasyfikacji. Szczegółowe informacje dotyczące procesu pirometalurgicznego i hydrometalurgicznego przedstawione są w rozdziałach dotyczących technik stosowanych dla poszczególnych metali; w rozdziałach tych przedstawiono również metale, dla których stosowane są takie procesy oraz szczególne zalety i wady w takich zastosowaniach.

W przemyśle metali nieżelaznych piece stosowane są do wielu celów, takich jak prażenie oraz kalcynowanie surowców, wytapianie i rafinacja metali oraz przetapianie rud i koncentratów.

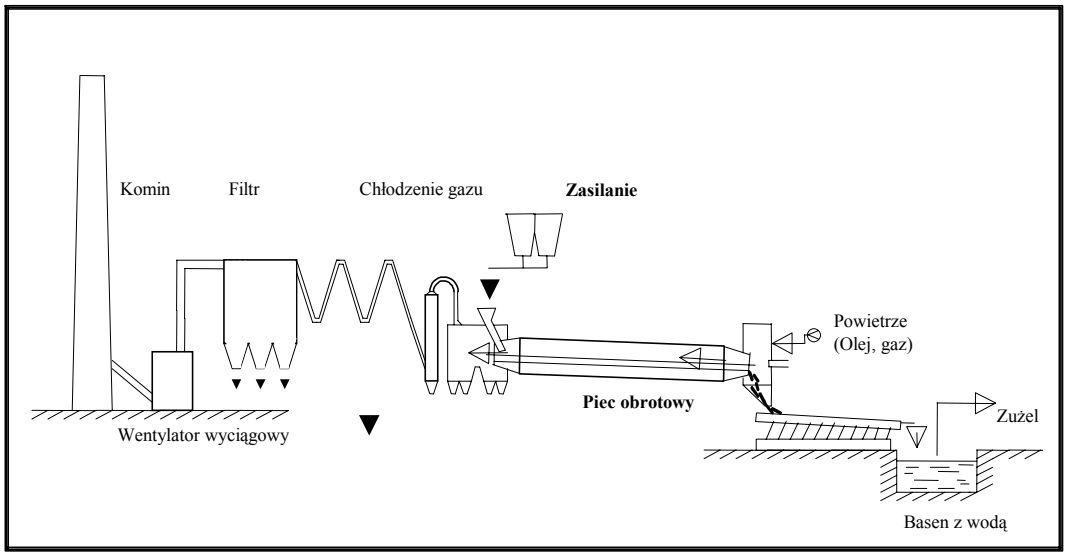
Ten sam „typ” pieca lub procesu może być stosowany do wielu celów; z tego względu celem poniższego przeglądu jest przedstawienie różnych zastosowań [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 35, LRTAP 1995].

Istotnym aspektem wyboru procesu jest zdolność wychwytu oparów i gazów; spotyka się tu procesy uszczelnione, półzamknięte i otwarte. Na konstrukcję systemu zbierania oparów znaczący wpływ ma geometria, która w niektórych przypadkach może utrudniać zbieranie. Przykładem może być tu zastosowanie systemów transportowych wymagających okapów odciągowych, które należy odsuwać od pieca. Innym istotnym czynnikiem jest możliwość zastosowania konkretnego typu procesu oraz zmienność stosowanych surowców; w niektórych procesach można stosować cały asortyment materiałów, a w innych tylko określony rodzaj materiałów. Problemy te przedstawione są w dalszej części, w rozdziałach dotyczących produkcji poszczególnych metali, w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Podobnie, krytyczne znaczenie ma tu obsługa i konserwacja systemów.

2.6.1 Piece do prażenia, kalcynacji, itp..

2.6.1.1 Piece obrotowe

Piece obrotowe do wypalania mają taki sam układ jak konwertory obrotowe do wypalania, lecz pracują bez przetapiania wsadu.



Rysunek 2.1: Piec obrotowy
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Piece te stosowane są do wielu procesów przewałowych i kalcynowania. Podstawowymi przykładami są tu: produkcja tlenku cynku w procesie przewałowym w piecu Waelza; produkcja rudy prażonej dla procesu żelazoniklu; kalcynowanie wodorotlenku aluminium oraz kalcynowanie wodorotlenku magnezu na lekko palony tlenek magnezu dla elektrolitycznej produkcji magnezu. Innym zastosowaniem jest wstępne przygotowanie różnych surowców w wysokich temperaturach, spopielanie klisz i papierów fotograficznych oraz suszenie koncentratów i mieszanek materiałów w niższych temperaturach.

2.6.1.2 Piec prażalniczy ze złożem fluidalnym

Piece te są szczególnie odpowiednie w przypadku konieczności dobrego sterowania temperaturą, np. dla prażenia usiarczającego i prażenia całkowitego koncentratów cynku, jak również dla kalcynowania Al_2O_3.

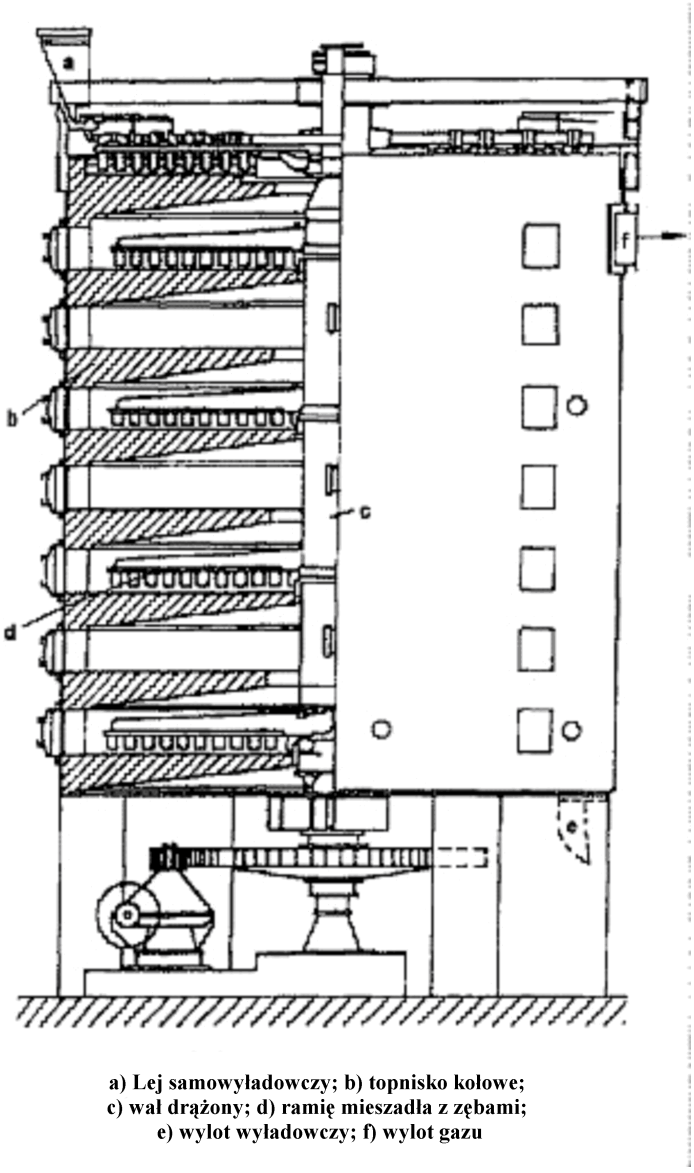
Powietrze spalania wdmuchiwane jest przez dysze powietrzne w kracie na spodzie pieca i przez złoże fluidalne materiału prażonego na kracie. Koncentrat doprowadzany jest na górę złoża. Tlen reaguje z siarczkami w złożu tworząc tlenki rudy prażonej. Gaz SO_2 tworzy się w temperaturach od ok. 900 do 1000 °C przez utlenianie siarczków dla tworzenia tlenków. W takich temperaturach praktycznie całe żelazo łączy się z tlenkami metali ciężkich tworząc ferryt w obecności nadmiaru tlenu.

Część rudy prażonej usuwana jest mechanicznie z pieca; cześć jest unoszona w strumieniu gazu i usuwana w kotle odzysknicowym i w systemie filtra elektrostatycznego. Podczas prażenia usuwane są do fazy gazowej mniejsze zanieczyszczenia, takie jak Cl, F, Se i Hg.

Ciepło wydzielane w procesie prażenia odzyskiwane jest w postaci pary za pomocą wężownic chłodzących w złożu i w kotle odzysknicowym. Wykorzystanie pary może się nieco zmieniać w miejscu instalacji, w zależności od potrzeby, lecz jego część używana jest zawsze do ogrzewania w procesie.

2.6.1.3 Piec Herreshoffa

Piec składa się z wieży zawierającej od 8 do 12 pierścieni trzonowych z cegieł ogniotrwałych w układzie pionowym, zabudowanych w cylindrycznym pancerzu stalowym z wykładziną ogniotrwałą. Piec ładowany jest zwykle z zewnątrz górnego topniska (trzonu); materiał przemieszczany jest do środka topniska za pomocą mieszadeł, skąd opada na środek drugiego topniska. Przepływ materiału na drugim topnisku odbywa się ze środka na zewnątrz, skąd opada na zewnętrze trzeciego topniska. Taki zygzakowaty przepływ powtarzany jest aż do wyładowania prażonego materiału. Ramiona mieszadeł zamocowane są do środkowej, obracającej się w pionie rury chłodzonej powietrzem. W zależności od charakterystyk spalania materiału, w różnych punktach pieca znajdują się palniki gazowe lub paliwowe. Powietrze chłodzące wykorzystywane do chłodzenia rury środkowej, używane jest normalnie jako podgrzane powietrze spalania dla pieca.



a) Lej samowyładowczy; b) topnisko kołowe;
c) wał drążony; d) ramię mieszadła z zębami;
e) wylot wyładowczy; f) wylot gazu

Rysunek 2.2: Piec Herreshoffa

Piec ten stosowany jest do prażenia rud siarczkowych, do produkcji metalu bezpośrednio w przypadku rtęci lub tlenków, takich jak tlenek molibdenu. Wyparowany ren, uwalniany w procesie prażenia molibdenitu, można odzyskiwać z gazów odlotowych z pieca prażalniczego za pomocą systemu płukania na mokro wraz z zainstalowaną następnie instalacją do odzyskiwania renu. Piec Herreshoffa używany jest również do regeneracji węgla aktywnego.

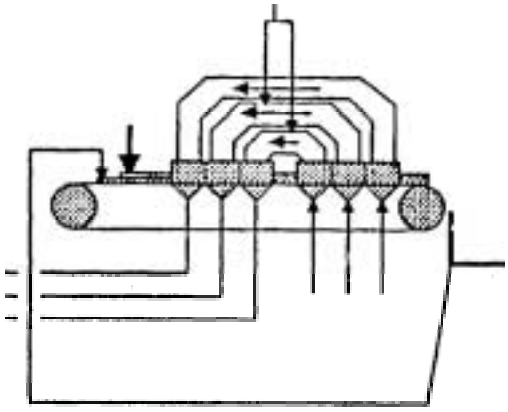
2.6.1.4 Piece do spiekania

Surowcami dla instalacji spiekania są koncentraty, ruda drobnoziarnista, pyły piecowe oraz inny materiał wtórny. W instalacji do prażenia materiał jest najpierw aglomerowany w wymaganym zakresie i może być grudkowany. Zaglomerowany materiał doprowadzany jest do pieca do spiekania w warstwie lub w nośnikach; przez złoże przepuszczane są podgrzane gazy, w górę (ciąg w górę) lub w dół (ciąg w dół).

W maszynie spiekalniczej z taśmą stalową stosowany jest piec wielokomorowy, przez który przeprowadzany jest surowy aglomerat na perforowanym stalowym przenośniku taśmowym. Aglomerat osuszany jest w komorze suszarniczej za pomocą gazów obiegowych z ostatniej komory chłodzenia. W komorze wstępnego podgrzewania podwyższana jest temperatura aglomeratu w celu

kalcynowania materiału i zapalenia węgla w złożu. Gaz podgrzewający pobierany jest z drugiej komory chłodzenia. W komorze do spiekania uzyskuje się temperaturę spiekania. Oprócz energii pochodzącej ze spalania węgla i utleniania żelaza, z pierwszej komory chłodzenia pobierany jest gaz podgrzewający.

W komorach czołowych stosowane jest ssanie w dół; powietrze chłodzące do trzech komór chłodzących przedmuchiwane jest przez złoże. W przypadku, gdy dodatkowa energia potrzebna jest do sterowania profilem temperatury w komorach, gaz CO pochodzący z procesu wytapiania lub gaz ziemny spalany jest w komorach wstępnego ogrzewania i spiekania. Część produkowanego spieku lub grudek wykorzystywana jest jako dolna warstwa na taśmie stalowej dla zabezpieczenia jej przed zbyt wysokimi temperaturami. Gazy odlotowe oczyszczane są w kaskadowych płuczkach wieżowych i/lub w filtrach workowych. Pyły zawracane są z powrotem do aglomeracji.



Rysunek 2.3: Piec do spiekania z taśmą stalową

Piece do spiekania przeznaczone są do spiekania różnych rud, pyłów i szlamów. Piec do spiekania z taśmą stalową przeznaczony jest dla grudek chromitowych, rud manganu i koncentratu niobu; piec taki może mieć również inne zastosowanie.

2.6.2 Piece do wytapiania

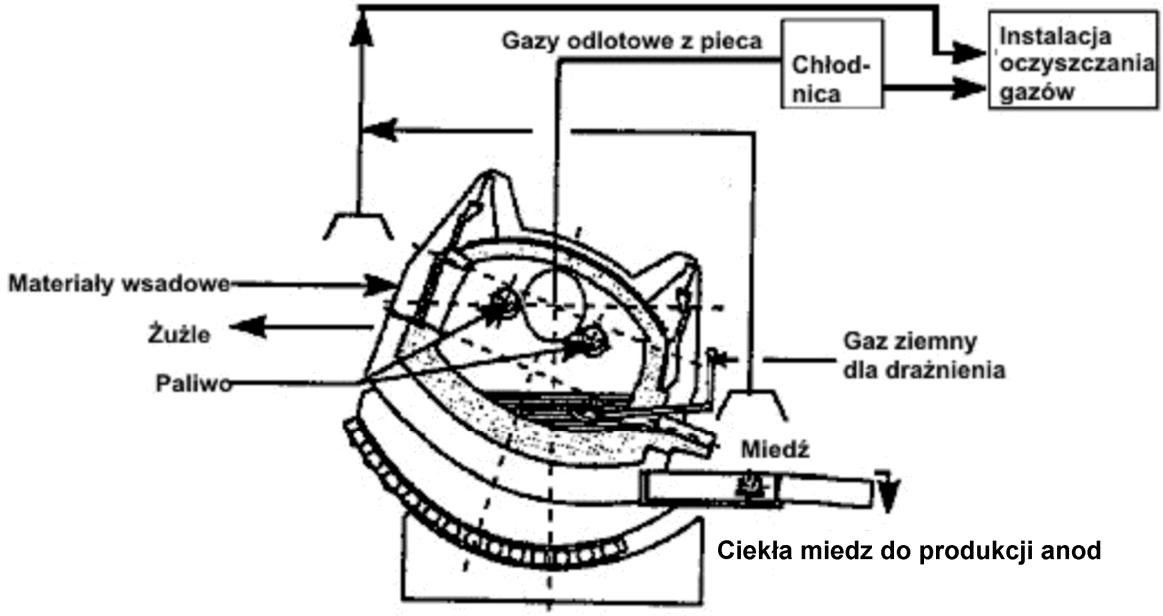
2.6.2.1 Piece płomienne

Piec płomienny przeznaczony jest do przetapiania koncentratów i materiałów wtórnych. Istnieją dwa podstawowe typy pieców, tj. prosty piec kąpielowy do przetapiania rudy prażonej lub koncentratów oraz piec trzonowy płomienny do topienia lub rafinacji. Piece takie mogą być czasami przechylne dla umożliwienia wlewania lub spustu metalu. Do wprowadzania gazów procesowych lub dodawania materiału drobnoziarnistego można stosować dysze powietrzne.

Piec ten wytwarzany jest w wielu konfiguracjach, w zależności od określonego metalu i zastosowania; zróżnicowania konstrukcyjne dotyczą trzonów pochyłych i gniazd bocznych dla określonych celów wytapiania, dysz powietrza i lanc dla dodawania gazów.

Żużel usuwa się zwykle przez spuszczanie.

Podczas przetapiania rud siarczków w piecu płomiennym, poziomy stężeń dwutlenku siarki są zwykle niskie w wyniku dużej objętości gazów spalania oraz niskiego stopnia usuwania siarki w piecu.



Rysunek 2.4: Przykład przechylnego pieca płomiennego trzonowego stosowanego dla materiałów wtórnych
[tm 124, DFIU Cu 1999; tm 226, VDI 2102 1999].

Piece te stosowane są do przetapiania różnych surowców pierwotnych i wtórnych oraz do rafinacji ogniowej.

2.6.2.2 Piec szybowy[10] (oraz angielski piec do wytapiania)

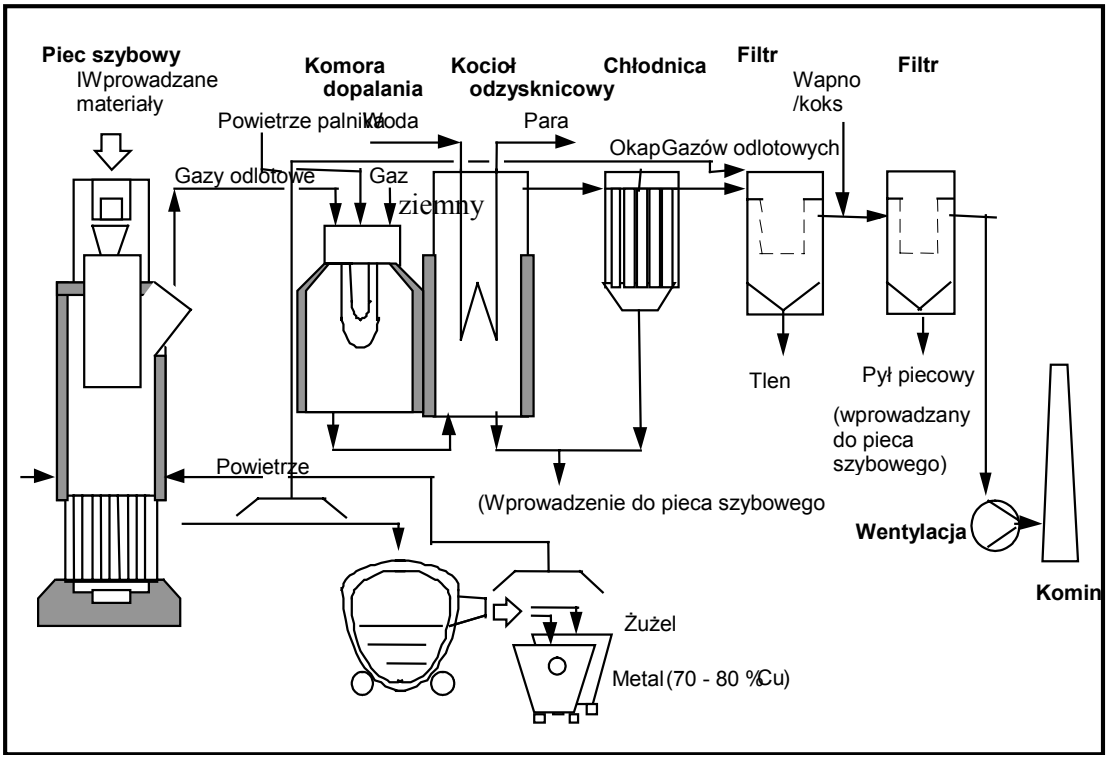
Jest to rodzaj pieca szybowego[11]. W piecu tym stosowany jest dmuch gorącego powietrza z dysz powietrznych znajdujących się w dolnej części pieca, dla spalania koksu mieszanego z wsadem piecowym w postaci tlenku metalu lub z materiałem wtórnym oraz topnikami; materiały przed ich załadowaniem są często brykietowane. Spalanie części koksu podwyższa temperaturę w piecu, a reszta powoduje wytwarzanie CO, który wraz z wodorem wytwarzanym w reakcji gazu wodnego redukuje tlenki metali do metalu. W wyniku tej reakcji powstaje gaz bogaty w tlenek węgla. Gaz ten może być zbierany, oczyszczany i spalany dla podgrzewania dmuchu lub spalany w osobnym dopalaczu lub w części pieca bogatej w tlen. W niektórych przypadkach przez dysze wprowadzane są do pieca surowce takie jak pyły tlenku cynku.

Metal zbiera się w trzonie lub w garze pieca i może być spuszczany ciągle lub okresowo. W przypadku spuszczania okresowego, żużel pływa na wierzchu metalu, a metal spuszczany jest przez osobny otwór spustowy. Podczas procesu spuszczania stosowane jest odciąganie oparów i ograniczanie emisji.

[10] ang. *blast furnace* (przyp. tłum.).

[11] ang. *shaft furnace* (przyp. tłum.).

Pancerz pieca jest zwykle chłodzony wodą na całej wysokości lub w dolnej części; piec szybowy można również nazywać piecem z płaszczem wodnym. W zależności od metody zasilania wsadem i temperatury pracy stosowanej do wytapiania metalu istnieją dwa typy pieca szybowego. Są to piece: - a) „z zamknięciem stożkowym", w których materiał wsadowy wprowadzany jest przez „stożek" lub za pomocą przenośnika ze śluzą przenośnikową oraz b) „z zamknięciem bezstożkowym", gdzie piec ładowany jest z leja samowyładowczego, a doprowadzany materiał sam stanowi uszczelnienie gardzieli.



Rysunek 2.5: Piec szybowy dla wtórnej produkcji miedzi [tm 124, DNIU Cu 1999; tm 226, VDI 2102 1999]

Piece szybowe stosowane są do wytapiania i odzyskiwania różnych metali, włączając w to metale szlachetne, miedź i ołów z surowców pierwotnych i wtórnych oraz żelazomangan o dużej zawartości węgla. Nowoczesne rozwiązania umożliwiają wprowadzanie materiałów drobnoziarnistych do pieca za pomocą dysz, co pozwala na uniknięcie operacji brykietowania oraz ograniczenie pylenia przez redukcję ilości operacji transportu/przesypywania materiałów pylących.

Jednym ze szczególnych zastosowań pieca szybowego jest angielski piec do wytapiania przeznaczony dla koncentratów mieszanych ołowiu/cynku. W piecu tym do wychwytu par cynku emitowanych z gazami stosowany jest kondensator rozbryzgowy roztopionego ołowiu za sekcją pieca szybowego, podczas gdy ołów zbierany jest w trzonie. Cynk i kadm zebrane w kondensatorze oczyszczane są w układzie destylacji frakcyjnej (kolumna destylacyjna New Jersey).

2.6.2.3 Elektryczne piece łukowe

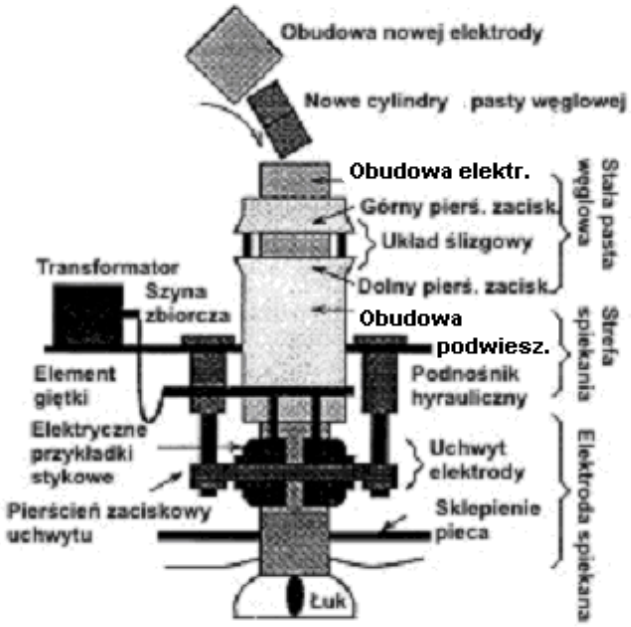
Elektryczne piece łukowe pracują na zasadzie przepływu prądu zmiennego o dużym natężeniu między szeregiem zwykle trzech elektrod węglowych (w przypadku trójfazowego zasilania elektrycznego) w celu wytworzenia łuków elektrycznych. Może być również stosowane zasilanie prądem stałym (DC); w tym przypadku łuki wytwarzane są między wieloma elektrodami i węglową wykładziną pieca.

Elektryczny piec łukowy może się składać się z następujących podstawowych elementów:

- urządzeń do wprowadzania do pieca rud i koncentratów lub mieszanek surowców,
- urządzeń do zasilania pieca energią elektryczną składających się z sieci elektrycznej, transformatorów, szyn oraz elektrod,
- korpusu pieca lub szybu pieca składającego się z pancerza, wykładziny i okapów pieca służących do zabezpieczenia urządzeń przed ciepłem i obciążeniem chemicznym,
- urządzeń do spuszczania metalu i żużla z pieca.

Wsad można wprowadzać do pieca w różny sposób. W przypadku mniejszych pieców, wsad można wprowadzać ręcznie za pomocą wózka załadowczego. Wózek załadowczy można również czasem wykorzystywać do niezbędnych prac piecowych do rozbijania tworzącej się twardej powłoki w górnej części wsadu pieca. Duże łukowe piece elektryczne ładowane są zwykle za pomocą rur wsadowych, w których wsad przepływa do topniska tak, aby materiał w rurach tworzył w przypadku zamkniętego pieca uszczelnienie gazoszczelne.

Układ zasilania elektrycznego przekształca energię elektryczną, będącą zwykle pod wysokim napięciem, na prąd o niskim napięciu i dużym natężeniu, potrzebny dla procesu. Dla uzyskania symetrii elektrycznej, wokół pieca zamontowane są trzy transformatory piecowe. Praca osobnych transformatorów ma pewne zalety dla sterowania piecem. Elektrody przyłączone są do układu zasilania elektrycznego przez szynę zbiorczą. Elektrody powinny być wstępnie spieczone lub powinny to być elektrody typu Søderberga. Elektrody takie wykonane są z grafitu lub z węgla i zużywają się w procesie, co oznacza, że należy je stale uzupełniać.



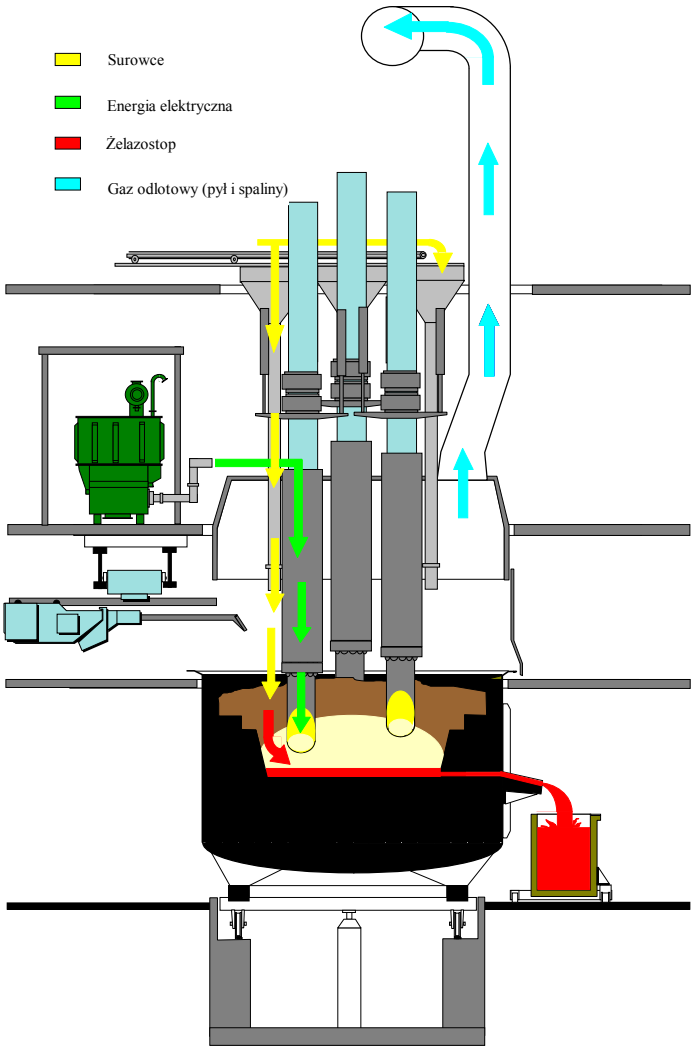
Rysunek 2.6: Układ elektrody Søderberga w elektrycznym piecu łukowym

Układ Søderberga przedstawiony na rysunku 2.6 oparty jest na zewnętrznej obudowie stalowej elektrody pracującej jako matryca dla pasty węglowej. Pasta węglowa spiekana jest na elektrodę stałą w stalowej obudowie, gdy elektroda ogrzewana jest przy zbliżaniu się do cieplejszej części pieca. Pewna część takiego ogrzewania jest skutkiem przepływu prądu elektrycznego przez elektrodę. Węgiel z elektrod może być zużywany do redukcji tlenków do metalu lub też może być

zużywany w wyniku działania łuku. Mogą tu powstawać znaczne stężenia tlenku węgla. W niektórych instalacjach używane są elektrody drążone, umożliwiające doprowadzanie materiału do pieca przez elektrodę.

Surowiec stanowi część rezystancji w obwodzie elektrycznym i wspomaga wytwarzanie łuku elektrycznego, służącego do wytwarzania wysokich temperatur. Głębokość wprowadzenia elektrod reguluje rezystancję. Istnieją również piece łukowe z prądem stałym, w których stosowane są sworznie anodowe lub trzony przewodzące. Piece z łukiem elektrycznym mogą pracować okresowo lub w sposób ciągły.

Piece te mogą być otwarte, pół-szczelne (z odciągiem zwykle z czwartego otworu w okapie) lub całkowicie uszczelnione za pomocą rynien zasypowych oraz zaworów uszczelniających do ładowania. W tym drugim przypadku wszystkie gazy piecowe odciągane są skutecznie i są oczyszczane; gazy te można wykorzystywać do podgrzewania materiałów wsadowych lub używać ich jako źródła paliwa. Okapy i czasami korpus pieca mogą być chłodzone wodą dla sterowania procesem i zapobiegania uszkodzeniom.



Rysunek 2.7: Obrotowy elektryczny piec łukowy

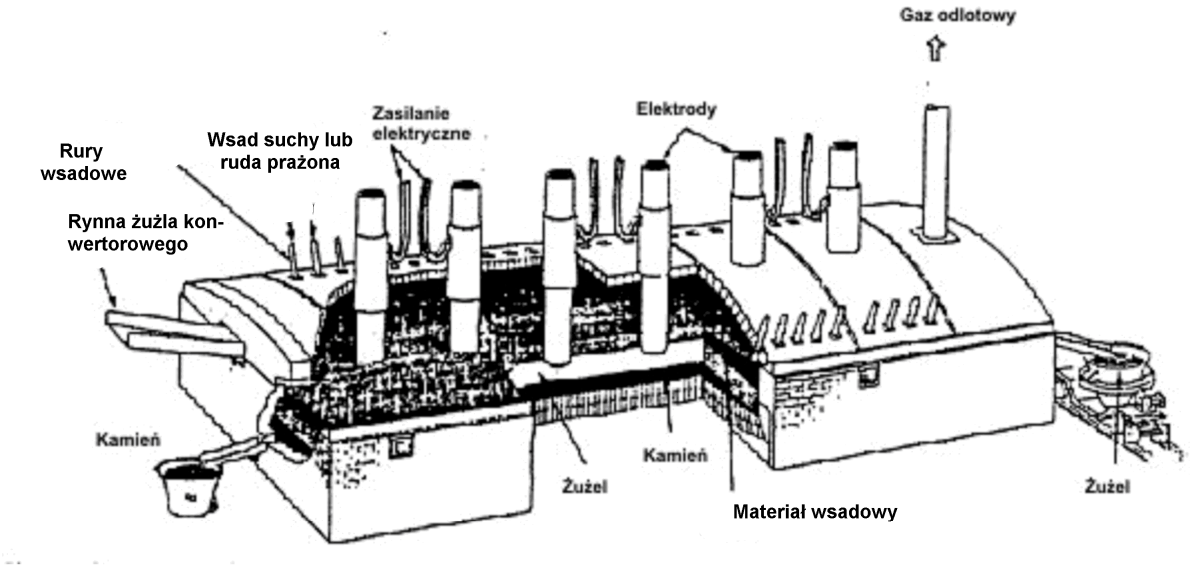
Piece te przeznaczone są do wytapiania całego asortymentu żelazostopów. Są one również używane do wytapiania i rafinacji metali wysokotopliwych oraz stopów wysokotemperaturowych; w takich przypadkach piece te pracują w podciśnieniu (w próżni).

Piece te mogą pracować okresowo lub w sposób ciągły na ciekłym wsadzie. W tym drugim przypadku, elektrody „zanurzone" są w żużlu i nie wytwarzają łuku (z wyjątkiem momentu uruchamiania), lecz pracują jako elektryczne piece oporowe lub piece elektryczne z łukiem zakrytym (zanurzeniowym).

2.6.2.4 Piece elektryczne (oporowe)

W tego rodzaju piecu występuje podobny układ jak w elektrycznym piecu łukowym. W zależności od wielkości pieca, w warstwie płynnej zanurzonych jest od 3 do 6 elektrod Sørderberga lub elektrod wstępnie spieczonych. Temperaturę topienia podtrzymuje się za pomocą elektrycznego ogrzewania oporowego. Piec taki zwykle pracuje w sposób ciągły.

Ciekły lub stały wsad doprowadzany jest w różny sposób, za pomocą rynien spustowych, rur wsadowych lub przez elektrody drążone. Warunki uszczelnienia lub półuszczelnienia są łatwe do utrzymania. W procesach wytapiania, spieczone koncentraty rudy transportowane są na powierzchnię ciekłej kąpieli metalowej, przez górną część pieca lub bocznie za pomocą osobnych wsadzarek; elektrody zanurzone są w roztopionej warstwie żużla.



Rysunek 2.8: Piec elektryczny do wytapiania koncentratu oraz rud prażonych

Piece te można eksploatować w różny sposób, w zależności od zastosowania, używając koks oraz środki żużlotwórcze. Elektrody węglowe zużywają się wraz z redukcją tlenków; objętości gazów wytwarzanych podczas pracy utrzymywane są na minimalnym poziomie, gdyż przy spalaniu paliwa nie są wytwarzane żadne gazy. Piece te są zwykle uszczelnione, a gazy są łatwo wychwytywane i oczyszczane w celu usunięcia i, jeżeli to możliwe, ponownego wykorzystania pyłów, CO i dwutlenku siarki.

Piece te używane są do produkcji wielu metali z surowców pierwotnych i wtórnych, łącznie z metalami szlachetnymi, ołowiem i miedzią; piece te stosowane są również do oczyszczania żużlu [tm 124, DFIU Cu 1999]. Niektóre żużle z wytapiania pierwotnego, np. Cu, są zwykle oczyszczane w piecach okrągłych. Są one również stosowane do odzyskiwania metali szlachetnych, w szczególności srebra.

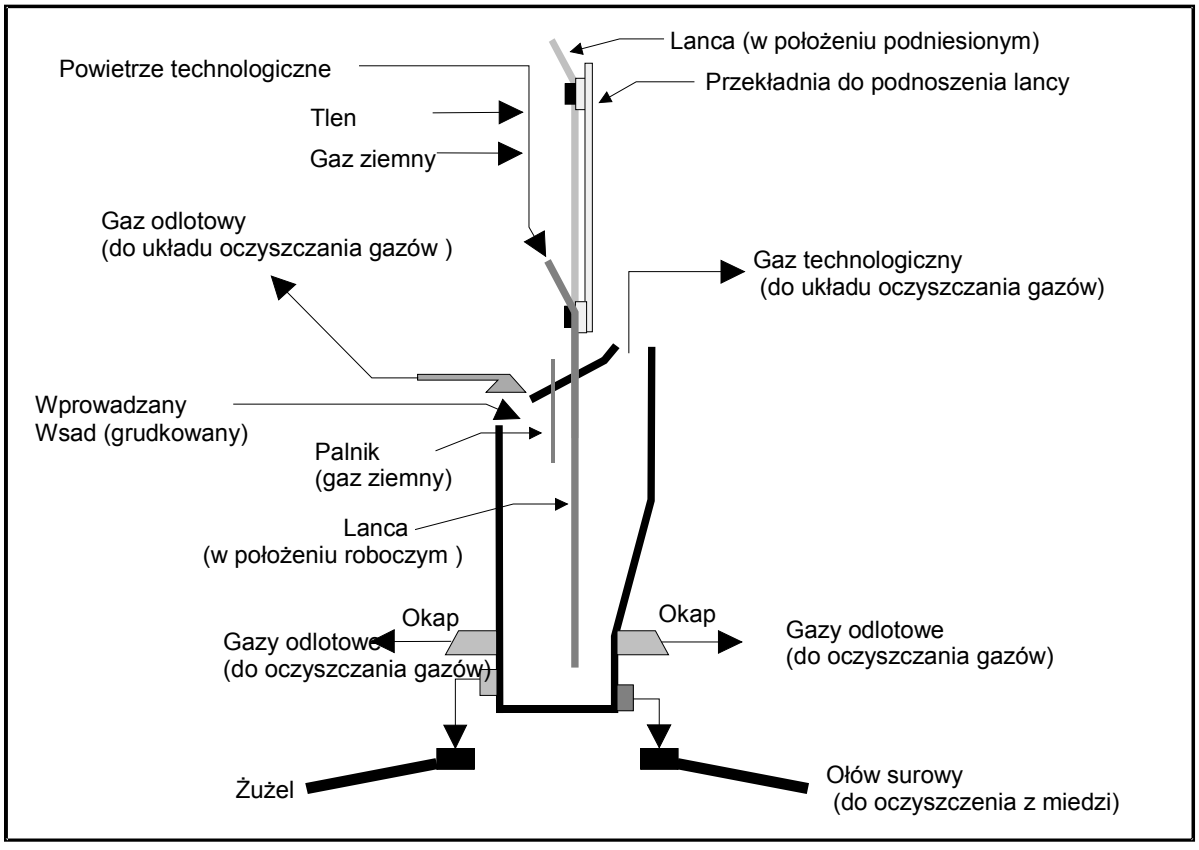
2.6.2.5 Tygle i szyby z wykładziną ognioodporną

Są to proste szyby utworzone w Al_2O_3 lub innym materiale ogniotrwałym lub w cylindrach stalowych z wyłożeniem ogniotrwałym dla utworzenia tygli, w których odbywa się przetwarzanie. Są one powszechnie używane dla przeprowadzania reakcji metalo-termicznych. Szyby z wykładziną ogniotrwałą stosowane są często do produkcji specjalnych żelazostopów, takich jak żelazowanad i żelazomolibden, jak również dla metali wysokotopliwych.

2.6.2.6 Piec ISA Smelt/Ausmelt

W piecu tym do wprowadzania paliwa gazowego, oleju lub węgla i tlenu lub powietrza do cylindrycznego pieca kąpielowego stosowana jest lanca stalowa. Lanca ta zanurzona jest w kąpieli i ma na celu wytwarzanie powłoki żużlu dla zapobiegania szybkiemu pogarszaniu kąpieli.

Inne surowce doprowadzane są do pieca za pomocą hermetycznego przenośnika; surowce te wchodzą w reakcje z dużą szybkością i są topione. Zanurzona lanca spalania służy do mieszania kąpieli; wytwarza ona żużel wraz z pożądanym metalem lub kamieniem. Oddzielenie roztopionych faz wymaga zastosowania osobnego pieca osadowego, z którego fazy spuszczane są osobno. Pieca tego można używać do pracy okresowej, gdy zmieniają się warunki w piecu, takie jak np. zmiana dmuchania gazu przez lancę na końcu procesu. Przykładami operacji okresowych są tu: a) przetapianie materiału wtórnego miedzi/ołowiu na kamień ołowiu/miedzi na pierwszym etapie, po którym następuje przemiana kamienia na miedź konwertorową przez dmuchanie tlenu; b) przetwarzanie pozostałości po ługowaniu cynku. Praca ciągła jest możliwa przy zastosowaniu dwóch pieców w układzie szeregowym, np. tak jak zaproponowano dla procesu produkcji ołowiu metodą ISA.



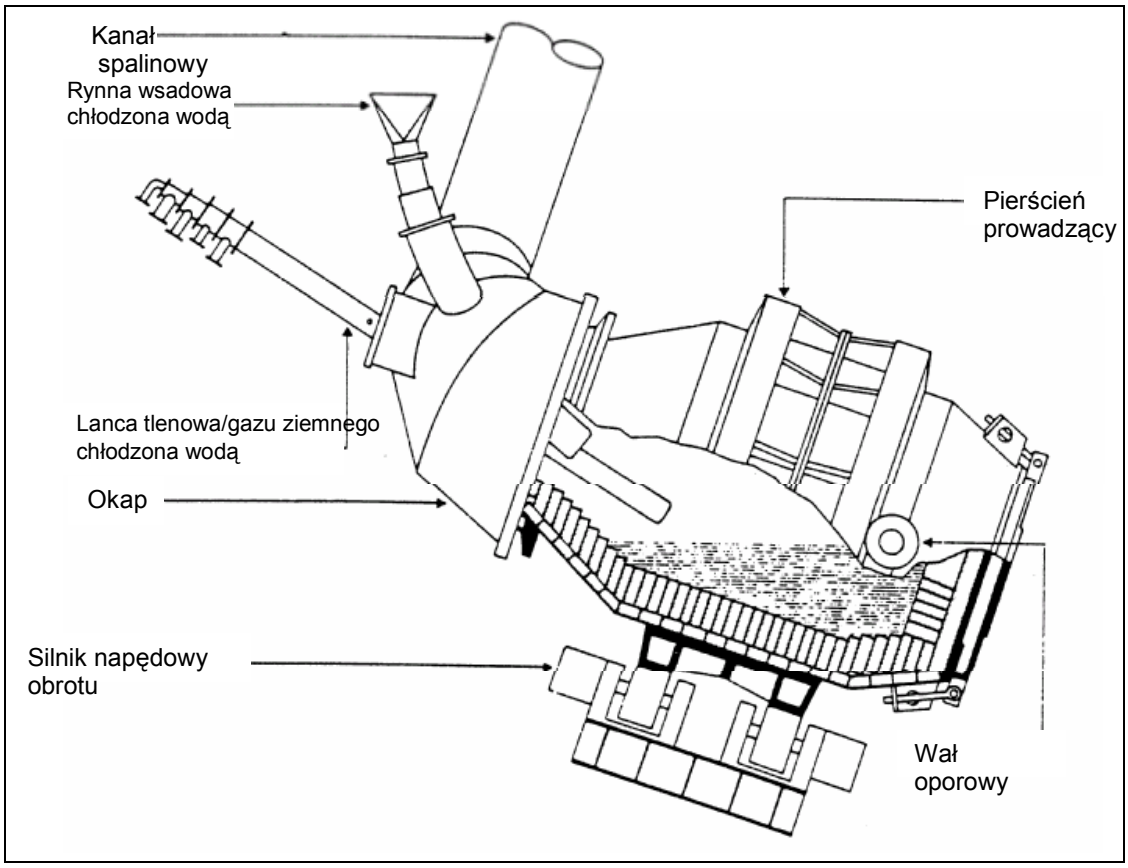
Rysunek 2.9: Proces Ausmelt/ISA Smelt
[tm 124, DFIU Cu 1999]

W piecu tym do wychwytu i oczyszczania spalin pochodzących z układu pieca i operacji spuszczania stosowany jest wydajny system okapów i system odciągowy. Podczas wytapiania koncentratów siarczkowych gazy doprowadzane są do układu usuwania siarki.

Piece tego rodzaju przeznaczone są do wielu zastosowań, włączając w to produkcję kamienia miedziowego z koncentratów (ISA Smelt) oraz proces konwertorowy, produkcję ołowiu z materiałów pierwotnych i wtórnych (ISA Smelt), przetwarzanie zużytej wykładziny tygla oraz przewał cynku (Ausmelt) [tm 38 – 45, Ausmelt 1997]. Piec ISA Smelt używany jest również do produkcji miedzi i ołowiu z mieszanego surowca wsadowego. Piec ten stosowany jest w charakterze ciągłego bezpośredniego pieca do wytapiania, jak również do operacji okresowych i stopniowych. Podczas przetapiania koncentratu miedzi na kamień w procesie tym wykorzystywany jest wilgotny materiał wsadowy, doprowadzany w sposób ciągły z topnikami do pieca.

2.6.2.7 Piec obrotowy z górnym dmuchem

Jest to piec obrotowy i przechylny, w którym do ogrzewania i dmuchania stosowane są lance. Piec ten jest mały i jest zwykle zainstalowany w obudowie dla ograniczania emisji wtórnych. Obrót pieca wspomaga dobre mieszanie wsadu oraz pełną reakcję składników, ale może powodować również ścieranie wykładziny ogniotrwałej.



Rysunek 2.10: Piec obrotowy z dmuchem górnym

Tlen i paliwo doprowadzane są za pomocą lanc dmuchających na powierzchnię roztopionego materiału. W wyniku stosowania tlenu wytwarzane są małe objętości gazów odlotowych oraz duże ilości dwutlenku siarki, w przypadku przetapiania siarczków. Proces ten jest zwykle wykonywany

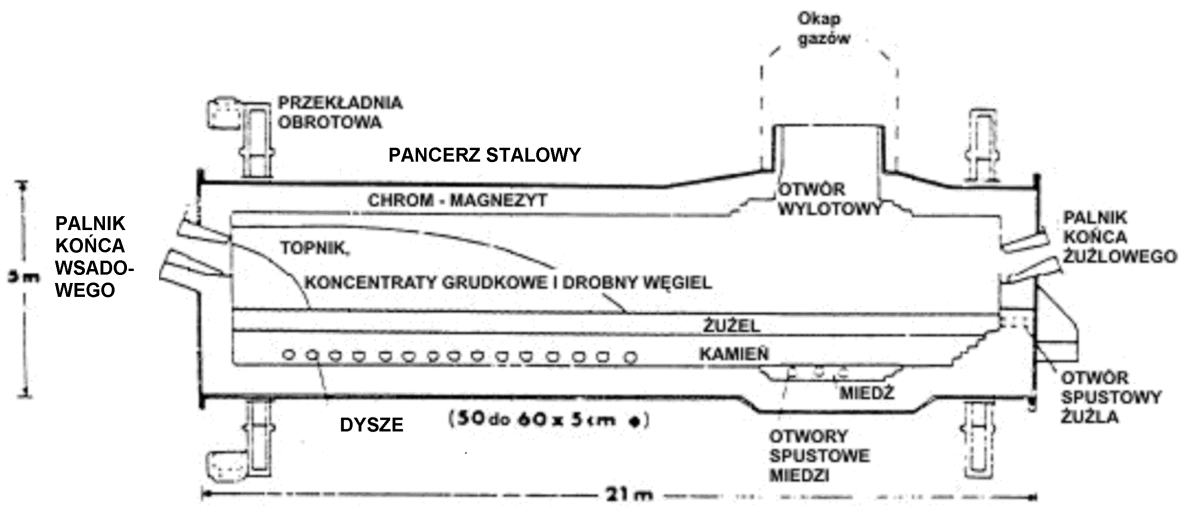
okresowo; powszechnie stosuje się tu wiele pieców do przetapiania, do procesów konwertorowych i do oczyszczania żużla.

Piec ten używany jest do przetapiania, do procesu konwertorowego i przetwarzania żużla. Jest on stosowany do produkcji miedzi pierwotnej i wtórnej oraz ołowiu i żelazoniklu, a także do odzyskiwania metali szlachetnych.

Do przetapiania stosowane są również piece obrotowe o innych konstrukcjach; przykładami mogą tu być minipiece do wytapiania oraz piece przechylne, obrotowe tlenowo-paliwowe (TROF).

2.6.2.8 Procesy Noranda, El Teniente, Baiyn i Vanyucov

W reaktorze Noranda do przetapiania stosowany jest piec cylindryczny z wykładziną ogniotrwałą. Koncentrat w postaci grudek oraz dodatki wprowadzane są na kąpiel roztopionego żużla w górnym końcu pieca. Do wytwarzania ciepła potrzebnego do procesu, na obu końcach zamontowane są palniki opalane gazem ziemnym lub olejem. Powietrze wzbogacone tlenem, służące do utleniania siarki i żelaza, wdmuchiwane jest do kąpieli przez dysze.



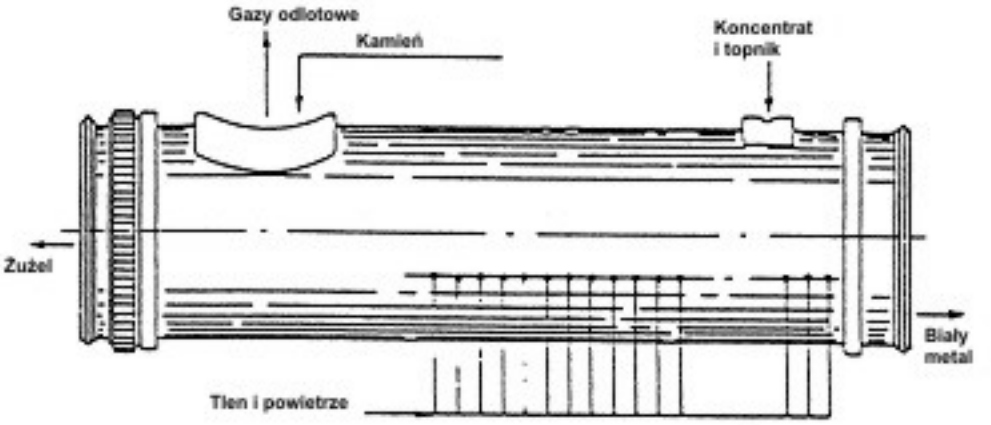
Rysunek 2.11:Reaktor Noranda

Podczas ciągłego wytapiania w piecu, wytop rozdzielany jest na dwie fazy ciekłe: żużel i kamień. W wyniku różnych gęstości, fazy te tworzą dwie warstwy. Kamień spuszczany jest okresowo z dna pieca, a żużel wypływa w sposób ciągły w końcu przeciwległym do końca wsadowego. Piec jest uszczelniony i posiada wyciąg; rynny spustowe wyposażone są w systemy odciągowe.

Proces ten służy do przetapiania koncentratów miedzi i może produkować miedź konwertorową przy stosowaniu koncentratów o niskich poziomach zanieczyszczeń lub wysokogatunkowego kamienia. Normalną praktyką roboczą jest wytwarzanie kamienia bogatego w miedź, który poddawany jest dalszemu przetwarzaniu.

Do procesu Noranda podobne są procesy El Teniente, Baiyin i Vanyucov. W procesie El Teniente mokre koncentraty wprowadzane są do pieca za pomocą działa Gar; koncentraty suche wprowadzane są za pomocą dysz. Wstępnie do pieca wprowadza się kamień dla wspomagania procesu i wytworzenia białego metalu. W procesie Baiyin stosowany jest piec prostokątny,

podzielony na strefy wytapiania i rozdzielania faz. W procesie Vanyucov powietrze wzbogacone tlenem wdmuchiwane jest bardziej w warstwę żużla niż w warstwę kamienia.

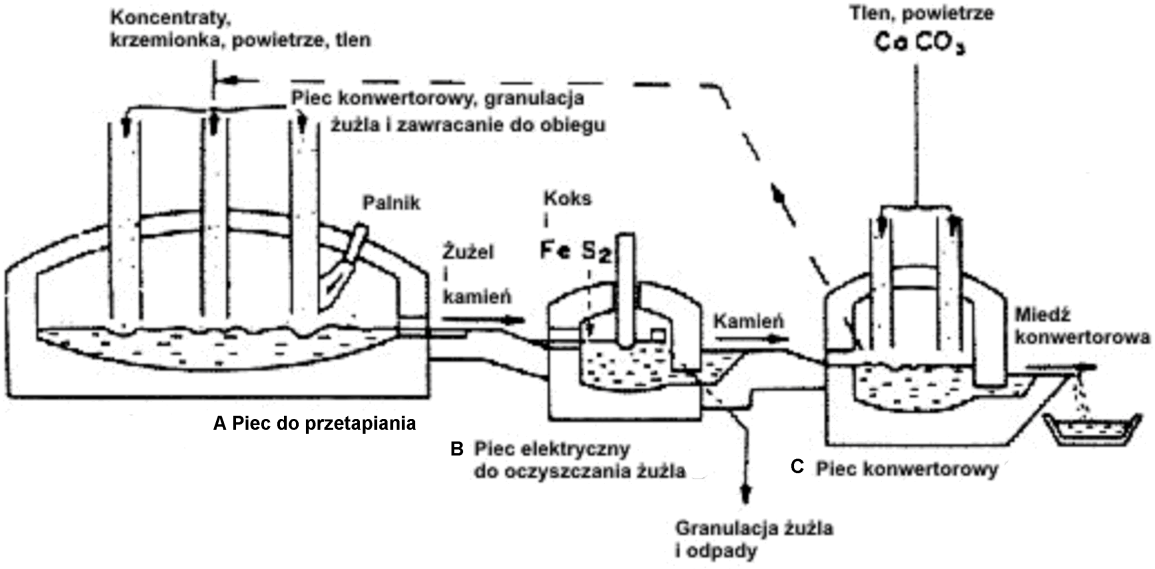


Rysunek 2.12 Reaktor El Teniente

2.6.2.9 Proces Mitsubishi

W procesie tym stosowane są trzy wzajemnie połączone piece, tj. piec do wytapiania kąpielowego, piec elektryczny do oczyszczania żużla i piec konwertorowy. Między tymi piecami stosowany jest przepływ grawitacyjny i dzięki temu unika się transportu za pomocą kadzi. Wszystkie te piece są uszczelnione i stosuje się w nich odciąganie; ciepło pochodzące z gazów technologicznych jest odzyskiwane i oczyszczane w celu usunięcia pyłów i dwutlenku siarki.

Osuszone koncentraty, powietrze, tlen i dodatki wprowadzane są za pomocą lanc do pieca kąpielowego, w którym są przetapiane na kamień (60 – 65% zawartości miedzi) i żużel. Mieszanina ta przepływa w sposób ciągły przez kanał do elektrycznego pieca trzonowego służącego jako piec sedymentacyjny do oddzielania żużla. Kamień jest odprowadzany w sposób ciągły z pieca sedymentacyjnego, przez syfon, do pieca konwertorowego.



Rysunek 2.13: Proces Mitsubishi

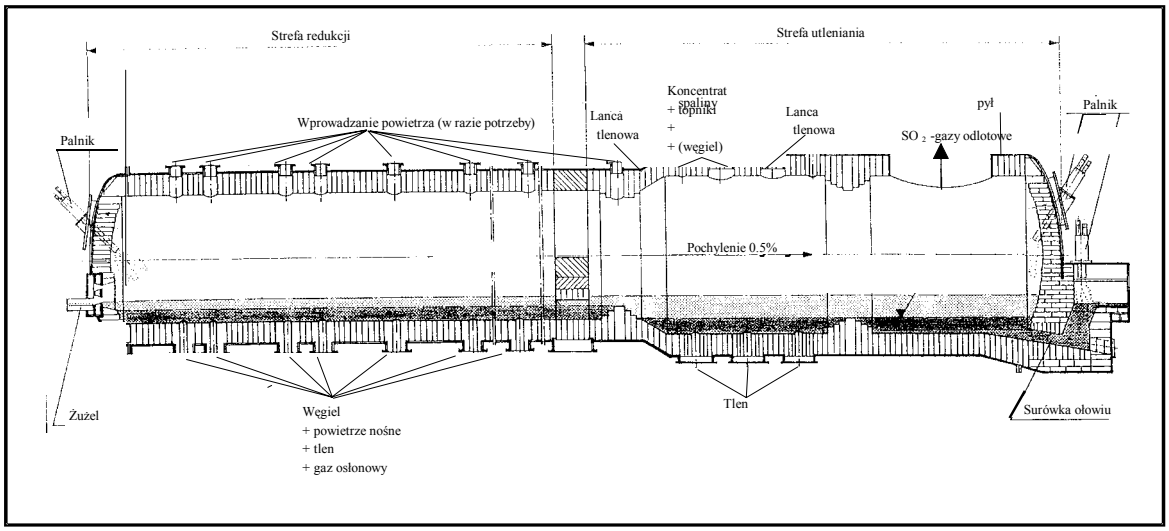
W konwertorze tlen i dodatki wdmuchiwane są na kąpiel za pomocą lanc chłodzonych wodą w celu wytworzenia miedzi konwertorowej. Żużle z konwertora zawracane są do pieca do wytapiania, który można również zasilać złomem anodowym. Etap konwertorowy można stosować również z innymi piecami do przetapiania.

W procesie tym w sposób ciągły wytwarzana jest miedź konwertorowa.

2.6.2.10 Piec QSL

Piec ten ma kształt poziomego cylindra, który podzielony jest na strefę utleniania i strefę redukcji. W celu wytrzymania temperatur rzędu 1250 °C, piec QSL wyłożony jest cegłami chromitowo-magnezytowymi. Dysze zamontowane w dennicy pieca służą do doprowadzania tlenu do strefy utleniania oraz mieszaniny powietrza i pyłów węglowych do strefy redukcji żużla. Surowiec może być wilgotny i o wielkości od dużych brył do miałkiego proszku. Surowce te, zmieszane z węglem i topnikami, wprowadzane są na górze pieca.

W strefie utleniania wytwarzana jest surówka ołowiu, dwutlenek siarki i żużel bogaty w ołów. Materiał ten przepływa do strefy redukcji w celu wytworzenia dodatkowych ilości surówki ołowiu, która przepływa w kierunku przeciwnym do otworu spustowego ołowiu. Żużel spuszczany jest w końcu redukcyjnym i następnie granulowany. Surówka ołowiu spuszczana jest w końcu utleniania, a następnie rafinowana. Gazy odlotowe z wylotów i z rynien spustowych zbierane są za pomocą okapów i kompletnych obudów. Ciepło gazów odlotowych jest odzyskiwane, po czym gazy są odpylane przed doprowadzeniem do instalacji kwasu siarkowego. Inne gazy technologiczne oczyszczane są za pomocą filtrów workowych.



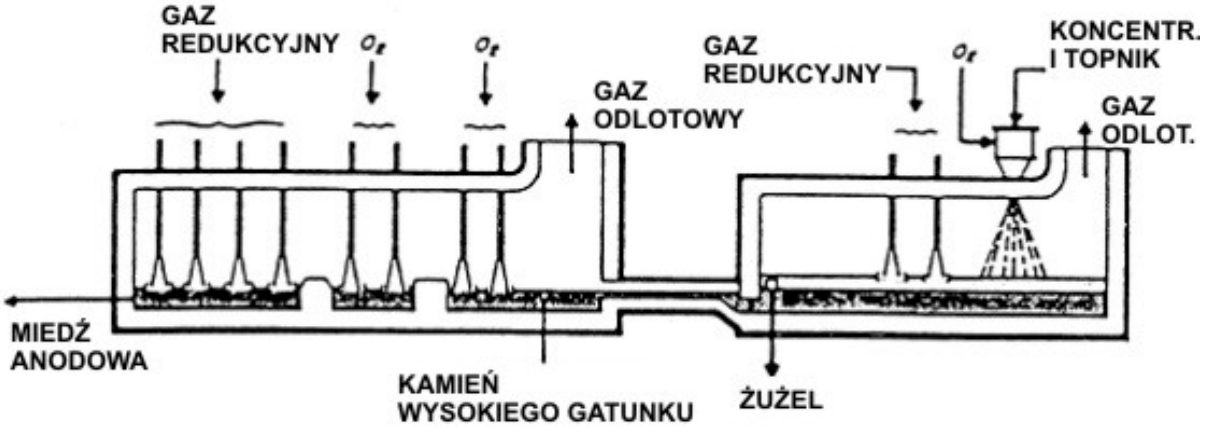
Rysunek 2.14: Proces QSL
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Proces QSL służy do produkcji ołowiu z koncentratów oraz niektórych materiałów wtórnych w pojedynczym piecu kąpielowym oraz do maksymalnego odzyskiwania energii.

2.6.2.11 Cyklonowe piece do wytapiania

Piece te obejmują płomienny reaktor cyklonowy (FCR) i reaktor Contop. Za pomocą tych wysokowydajnych procesów wytapiania zawiesinowego przetapiane są koncentraty miedzi i topniki

przy zastosowaniu tlenu w komorach spalania typu cyklonowego. W procesie Contop, cyklon ustawiony jest pionowo; po reakcji mieszanina opada do komory sedymentacyjnej, poniżej cyklonu. W procesie FCR spalanie odbywa się w pionowym szybie reakcyjnym; oddzielanie kamienia i żużla następuje w znajdującym się dalej reaktorze poziomym. Żużel i biały metal lub kamień bogaty w miedź oddzielane są w przedniej części trzonu, a następnie spuszczane. Biały metal lub kamień przetwarzane są w standardowym konwertorze.



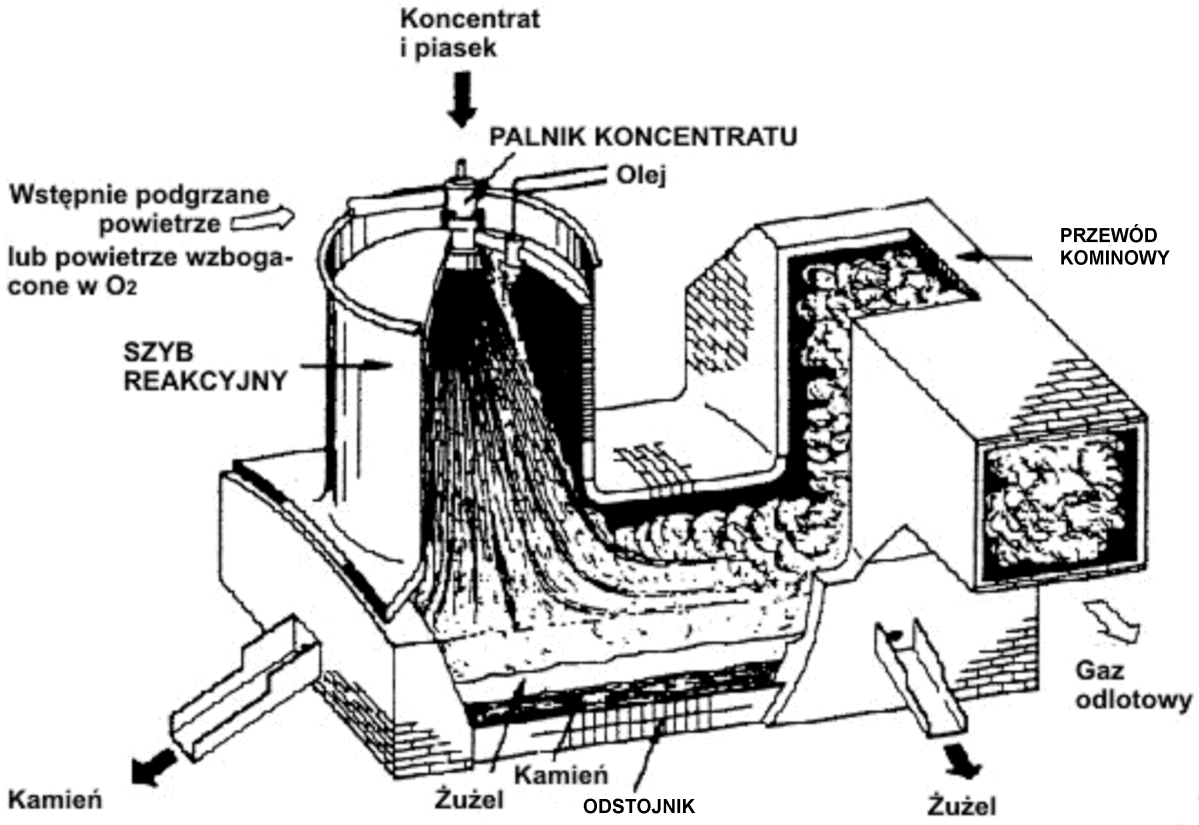
Rysunek 2.15: Proces Contop

Procesy te stosowane są przede wszystkim do przetapiania koncentratów miedzi.

2.6.2.12 Piec zawiesinowy Outokumpu

W piecu tym wykorzystywany jest proces wytapiania zawiesinowego. Osuszone koncentraty topione są przez wykorzystanie energii zawartej w koncentratach do wytwarzania ciepła potrzebnego do topienia koncentratu i topnika. Mieszanka koncentratu wsadowego doprowadzana jest w sposób ciągły z powietrzem wzbogaconym tlenem przez palnik koncentratu do pionowego szybu reakcyjnego uszczelnionego pieca, gdzie w zawiesinie w sposób szybki zachodzą reakcje między tlenem i koncentratem. Ciepło reakcji topi cząsteczki. Stopione cząsteczki tworzą kamień i żużel. Jednocześnie wytwarzany jest dwutlenek siarki. W instalacjach starszego typu, do osiągnięcia samoczynnej pracy stosowane było podgrzewanie powietrza technologicznego do temperatury ok. 200 – 800 °C; w momencie sporządzania niniejszego dokumentu, w większości instalacji topienie samoczynne osiągane było przez zastosowanie wzbogacania tlenem na poziomie ok. 30 – 90% tlenu w powietrzu technologicznym. Stopień wzbogacania tlenem wyznacza jakość koncentratu oraz wymagania w zakresie bilansu cieplnego. Gazy odlotowe odprowadzane są w sposób ciągły z pieca przez szyb dymowy w celu odzyskania ciepła i usunięcia pyłu. Gazy te zawierają dwutlenek siarki o stałym, wysokim stężeniu; siarka odzyskiwana jest z gazu głównie przez przemianę na kwas siarkowy, po odpyleniu gazu.

Cząsteczki roztopionego żużla i kamienia są usuwane z gazu w poziomej części osadnika pieca, tworząc kąpiel, której fazy są rozdzielane bez wykorzystania zewnętrznego odstojnika. W zależności od zastosowanej metody przetwarzania, kamień spuszczany jest z pieca do kadzi lub doprowadzany jest przez rynnę spustową do granulacji. Żużel z pieca spuszczany jest w sposób ciągły lub półciągły; żużel ten może być dalej przetwarzany w piecu żużlowym lub w obwodzie flotacji żużla. W niektórych instalacjach niska zawartość miedzi w żużlu pozwala na usuwanie go z pieca do wytapiania pierwotnego na hałdę lub też na bezpośrednie jego wykorzystanie.



Rysunek 2.16 Piec Outokumpu

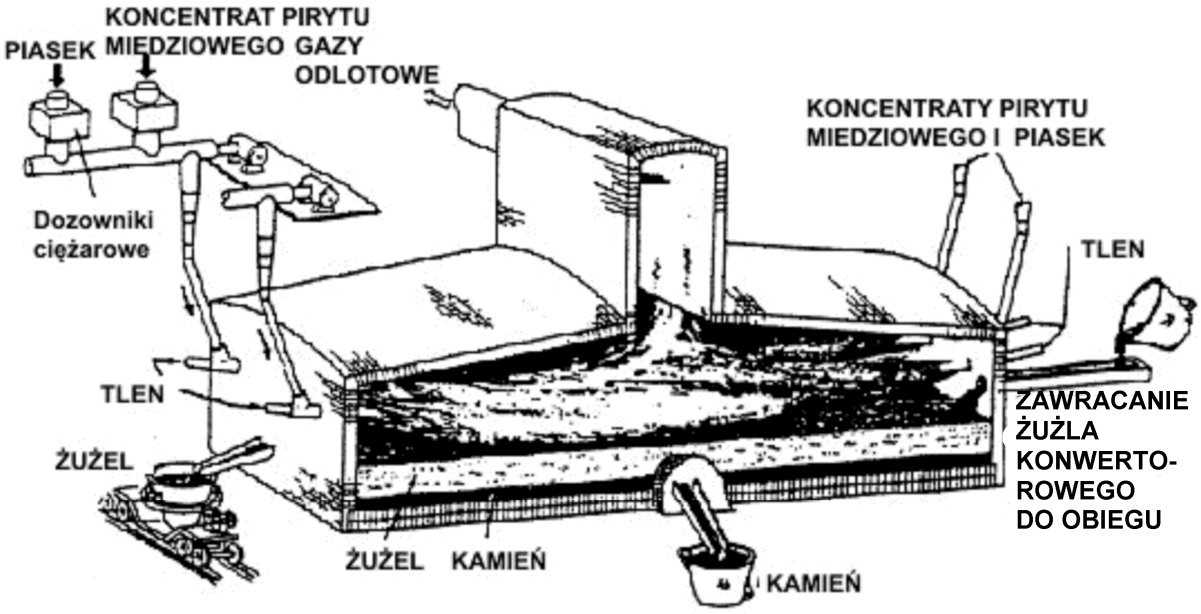
Piec zawiesinowy przeznaczony jest do wytwarzania kamienia miedziowego i niklowego oraz miedzi konwertorowej bezpośrednio z koncentratów. W piecu wytwarzany jest kamień wysokogatunkowy; główna część siarki zawartej w koncentracie emitowana jest z gazami pochodzącymi z pieca do wytapiania i umożliwia proces przemiany (np. w konwertorze nieciągłym Peirce-Smitha) w celu łatwiejszego usuwania pozostałej siarki.

Piec ten używany jest w skali eksperymentalnej do produkcji surówki ołowiu oraz do przewału odpadów jarozytowych.

Ten sam typ pieca stosowany jest również w zawiesinowym procesie konwertorowym do przetwarzania mielonego, granulowanego kamienia na miedź konwertorową. Proces ten ma podobne właściwości jak proces wytapiania zawiesinowego, tj. samotopliwość dzięki stosowaniu powietrza wzbogaconego tlenem oraz ciągły przepływ gazów odlotowych o dużej zawartości dwutlenku siarki.

2.6.2.13 Piec INCO

Jest to piec zawiesinowy podobny do pieca zawiesinowego Outokumpu; w piecu tym do samoczynnego topienia stosowany jest czysty tlen. Koncentrat rudy miedzi wymieszany ze środkami żużlotwórczymi wdmuchiwany jest poziomo do pieca z obu końców; gazy odlotowe wychwytywane są w środku pieca.



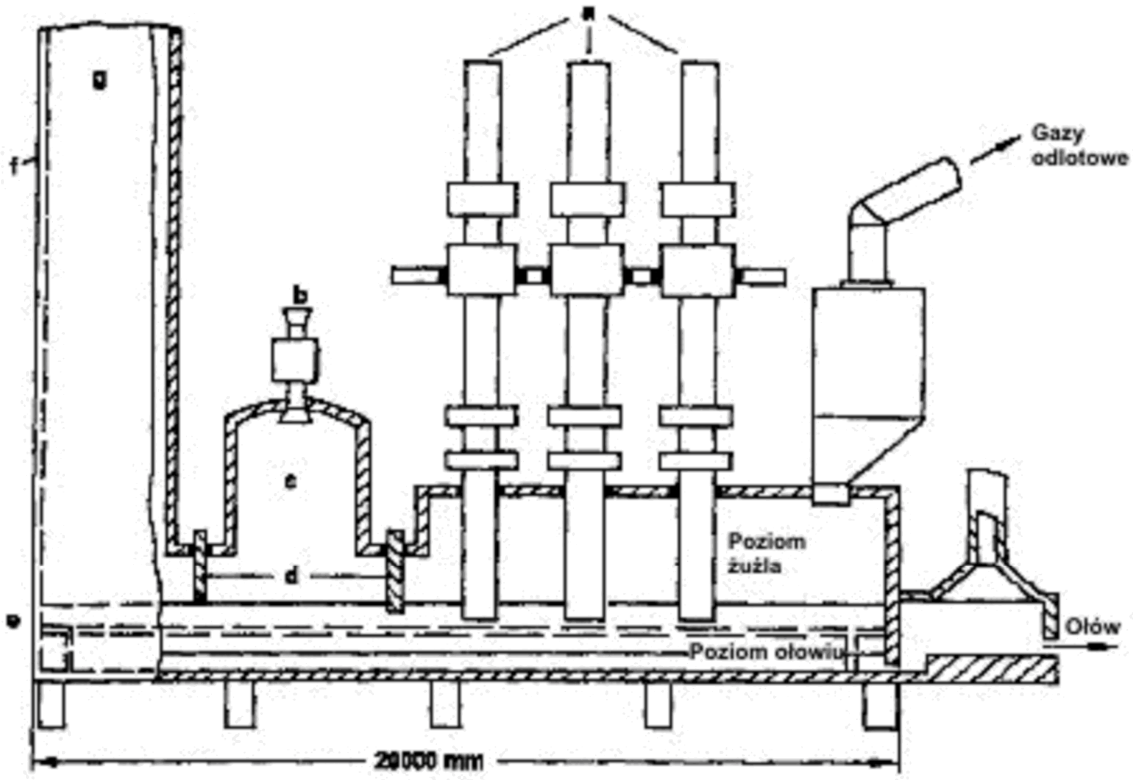
Rysunek 2.17: Piec INCO

Koncentraty są prażone i przetapiane w zawiesinie w piecu i opadają do odstojnika, w taki sam sposób jak w piecu zawiesinowym Outokumpu. Ciepło wytwarzane przez prażenie jest wystarczające do procesu wytapiania auto-termicznego. Żużel o średniej zawartości miedzi wypływa w sposób ciągły w jednym końcu pieca; kamień spuszczany jest okresowo w środku ściany bocznej. Gaz odpadowy zawiera do 75% SO_2.

2.6.2.14 Piec Kivcet (KSS)

Jest to piec zawiesinowy podobny do pieca zawiesinowego Outokumpu. Suche i wymieszane elementy wsadu oraz tlen doprowadzane są w sposób ciągły przez palniki na górze do szybu utleniania. W tym samym czasie dodawany jest miał koksowy.

Wsad jest zapalany w momencie wprowadzania do szybu reakcyjnego; osiągane są tu temperatury rzędu 1400 ºC, powodujące natychmiastowe całkowite usunięcie siarki. Miał koksowy ogrzewany jest dopiero podczas opadania w dół szybu. Koks płynie na kąpieli żużlowej i redukuje PbO. Częściowo zredukowany żużel i surówka przepływają pod zanurzoną ścianką rozdzielającą do sekcji redukcyjnej pieca, ogrzewanej elektrycznie, w której dodawany jest dodatkowy koks lub węgiel dla ostatecznej redukcji.



a) Elektrody; b) Palnik koncentratu; c) Szyb wytapiania; d) Ścianki działowe;
e) Pas elementów chłodzonych wodą; f) Wykładzina ogniotrwała chłodzona wodą;
g) Szyb usuwania gazu

Rysunek 2.18: Piec Kivcet

Surówka ołowiu wysyłana jest do rafinacji; żużel może być doprowadzany do pieca Waelza. Pył piecowy z reakcji utleniania doprowadzany jest bezpośrednio z powrotem do pieca. Pył piecowy z etapu redukcji przetwarzany jest w ISF. Proces ten jest stosowany również do produkcji miedzi.

2.6.3 Konwertory

2.6.3.1 Konwertor Peirce-Smitha

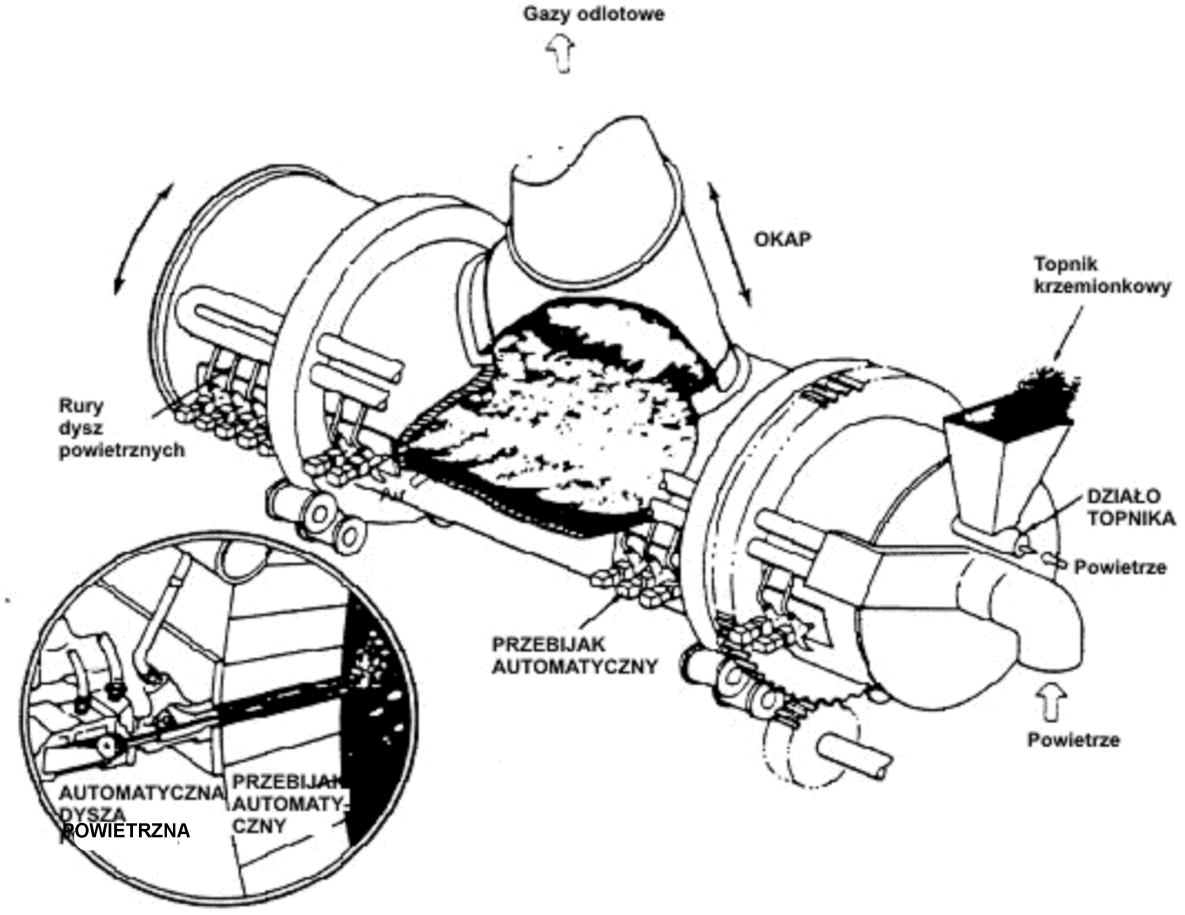
Konwertory te pracują okresowo; do wdmuchiwania powietrza lub tlenu do kamienia w celu wywołania dwustopniowej reakcji z kamieniem dla wytwarzania miedzi konwertorowej lub wysokogatunkowego kamienia niklowego i żużla, w piecach tych stosowane są dysze. Konwertory te służą również do produkcji żelazoniklu i niektórych tlenków metali.

W okresach dmuchania wytwarzane są duże ilości gorących gazów; gazy te wychwytywane są za pomocą okapów zamontowanych nad otworem konwertora. Przestrzeń między obudową konwertora i okapem służy do uzyskania dostępu dla powietrza obejściowego powodującego rozcieńczenie gazów odlotowych bogatych w SO_2. Stężenie SO_2 zmienia się w zależności od cyklu procesu. Podczas dmuchania wstępnego, stężenia SO_2 mogą być znacznie wyższe niż 10%; podczas następnego okresu dmuchania oraz gdy konwertor odwrócony jest od okapu, stężenia SO_2 są znacznie niższe, a często nawet zerowe. Zmienne stężenia SO_2 nie zapewniają odpowiedniego materiału wsadowego dla instalacji kwasu siarkowego, w której wymagany jest stosunkowo stały

przepływ. Stan taki przezwycięża się w instalacjach z wieloma konwertorami przez takie planowanie pracy konwertorów, aby uzyskać stosunkowo stały przepływ. Gazy te można również mieszać ze znacznie mocniejszymi gazami pochodzącymi z pieca do wytapiania. Zawartość SO_2 zwiększa również zastosowanie tlenu do wzbogacania powietrza dmuchania; wzbogacenie takie ograniczone jest jednak przez szybko wzrastające zużycie materiałów ogniotrwałych. W niektórych instalacjach stosowane są obecnie okapy chłodzone wodą.

Konwertor ładuje się za pomocą kadzi z ciekłym kamieniem; żużle powstające podczas przetapiania kamienia i wytwarzana miedź konwertorowa są następnie odlewane z konwertora do kadzi. Podczas tych procesów spuszczania uwalniane są emisje niezorganizowane. Do redukcji takich emisji stosuje się dodatkowe urządzenia do odciągania spalin (np. okapy wtórne i kurtyny powietrzne) oraz steruje się również ustawieniem konwertora dla zapobiegania dmuchania podczas wytoczenia konwertora. W celu uniknięcia odchylania konwertora od okapu podczas ładowania złomu metali i topników, stosowane są tu również systemy ładowania przez okap oraz dysze powietrzne.

Ogólny kształt pieca bębnowego zastosowany w tym typie konwertora stosowany jest również dla **pieców anodowych**, w których rafinowana jest miedź konwertorowa lub miedź czarna wytwarzana w konwertorze. W piecach tych zastosowano dysze dla dalszego dmuchania powietrza, po którym następuje dodanie środka redukcyjnego (zwykle gazu ziemnego lub propanu) dla usunięcia ostatnich śladów siarki i dla późniejszej przemiany tlenku miedzi na miedź.



Rysunek 2.19: Konwertor Peirce-Smitha

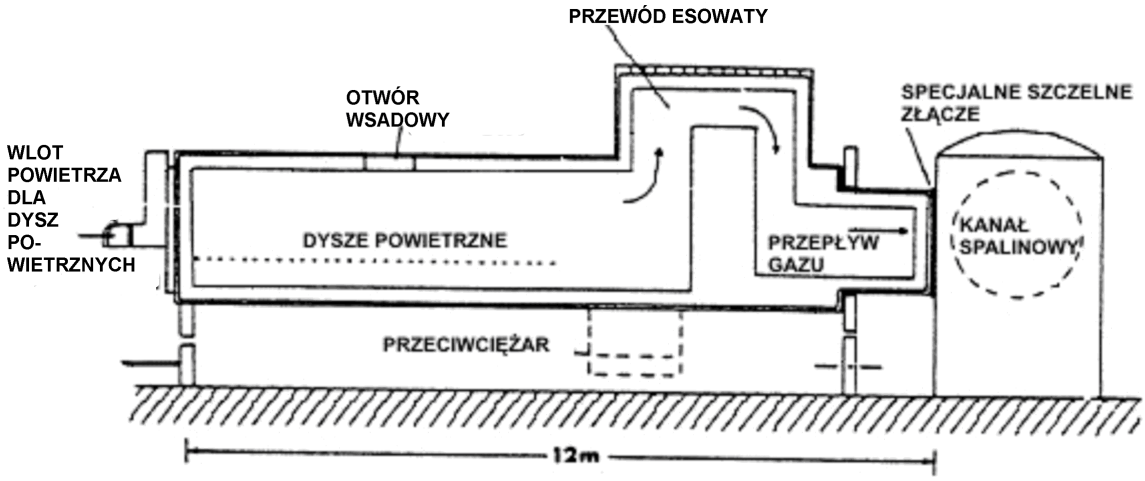
Jest to zdecydowanie najpowszechniej stosowane naczynie służące do przetwarzania kamienia; używane jest do produkcji miedzi i wysokogatunkowego kamienia niklowego oraz do rafinacji żelazoniklu.

2.6.3.2 Konwertor Hobokena

Konwertor ten pracuje na tej samej zasadzie dmuchania jak konwertor Peirce-Smitha, lecz w przypadku tego konwertora unika się dużego uwalniania gazów występującego zwykle podczas przechylania konwertora w celu jego załadowania lub spuszczenia żużlu i miedzi surowej.

Gazy odlotowe są odciągane przez kanał spalinowy na końcu konwertora. Podczas wszystkich faz obsługi uwalnianie gazów minimalizuje syfon. Konwertor ładowany jest przez mały otwór znajdujący się na górze obudowy, dzięki czemu ładowanie jest możliwe podczas dmuchania, bez przechylania konwertora z powodu krótszego czasu trwania procesu. Rozcieńczenie gazów odlotowych wskutek infiltrującego powietrza, tj. stałe średnie stężenie SO_2, jest większe niż w konwertorze Peirce-Smitha. Stężenia SO_2 zmieniają się jednak w całym cyklu.

Efekt końcowy jest taki, że z konwertora tego następuje mniejsza strata SO_2. Mniejszy otwór stosowany do ładowania może stwarzać problemy na skutek zarastania żużlem.



Rysunek 2.20: Konwertor Hobokena

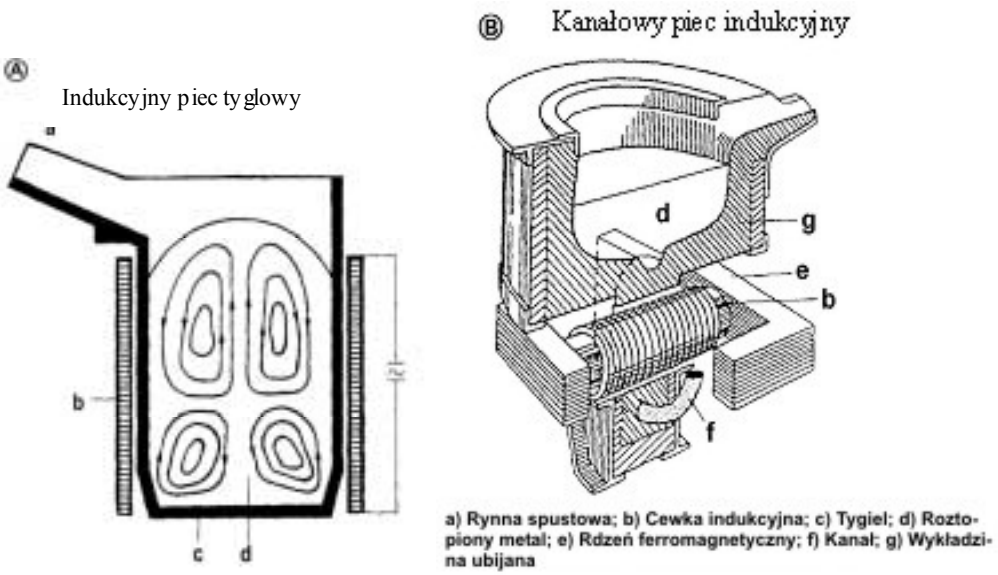
2.6.3.3 Inne konwertory

Jako konwertory stosowane są również: piec ISA Smelt/Ausmelt, TBRC, etap konwertorowy procesu Mitshubishi oraz konwertor Noranda. W piecach tych jako materiał wsadowy stosuje się roztopiony kamień. Konwertor OBM przeznaczony jest dla żelazoniklu. Używany jest również konwertor zawiesinowy (Kennecott/Outokumpu) - w tym przypadku jako materiał wsadowy stosowany jest kamień mielony. W czasie sporządzania niniejszego opracowania, konwertor Mitshubishi oraz konwertor zawiesinowy były jedynymi konwertorami o pracy ciągłej stosowanymi w metalurgii.

2.6.4 Piece do wytapiania i rafinacji

2.6.4.1 Piece indukcyjne

Są to proste tygle lub kanały podgrzewane za pomocą zewnętrznej cewki elektrycznej; kanałowe piece indukcyjne stosowane są głównie do wytapiania elementów o dużych wymiarach. W jednym przypadku, piec kanałowy używany jest do topienia puszek aluminiowych.



Rysunek 2.21: Piece indukcyjne

Praca pieców indukcyjnych polega na tym, że w załadowanym do pieca metalu indukowane są prądy wirowe, które wytwarzają ciepło. Piece te wyposażone są w okapy odciągowe spalin oraz w systemy do ograniczania emisji, które można stosować podczas operacji usuwania szumowin i odlewania. Dla uzyskania dostępu do pieca indukcyjnego do ładowania i spuszczania często stosuje się system ruchomych okapów. Okapy te posiadają mocną konstrukcję, tj. mogą wytrzymywać uderzenia mechaniczne. Alternatywnie, stosowane jest efektywne odciąganie stałe lub dziobowe.
W przypadku niektórych materiałów, wydajność tych pieców może być mała; można ją zwiększyć, w szczególności gdy stosowany jest drobny materiał wsadowy. Dla poprawienia wydajności duże elementy można pociąć; w ten sposób umożliwia się również właściwe zastosowanie okapów wychwytowych. W niektórych ciągłych procesach na dnie pieca, między ładowaniami pozostawiana jest również „część" roztopionego metalu, jeżeli pozwala na to tryb pracy.

Piece indukcyjne przeznaczone są do wytapiania małych objętości, do 30 t, zazwyczaj miedzi, mosiądzu, cynku i aluminium. Piece te mogą pracować również w podciśnieniu, np. podczas wytapiania nadstopów, stali wysokostopowej, czystych metali oraz w niektórych przypadkach, dla destylacji metalu. W przypadku wytapiania metali lotnych i utleniających się, takich jak cynk i stopy zawierające cynk, można automatycznie regulować temperaturę pieca dla obniżenia wytwarzania oparów.

Piece te przeznaczone są również do podtrzymywania temperatury roztopionego metalu przy produkcji stopu i dla odlewania. Prąd indukowany w tych piecach powoduje elektromagnetyczne mieszanie metalu, pobudzanie mieszania wsadu oraz wszystkich dodatków stopowych.

2.6.4.2 Kotły ogrzewane pośrednio

Są to proste tygle ogrzewane z zewnątrz gazami spalania pochodzącymi ze spalania gazów lub oleju, elektrycznie lub, w przypadku niskich temperatur, ciekłym nośnikiem ciepła. Dla zapobiegania powstawaniu lokalnych gorących miejsc w podstawie tygla, unika się styku z bezpośrednim płomieniem; w celu zapobiegania utlenianiu i parowaniu metalu można odpowiednio regulować temperaturę kąpieli metalowej.

Kotły te używane są głównie do wytapiania czystego ołowiu i stopów ołowiu oraz cynku i jego stopów.

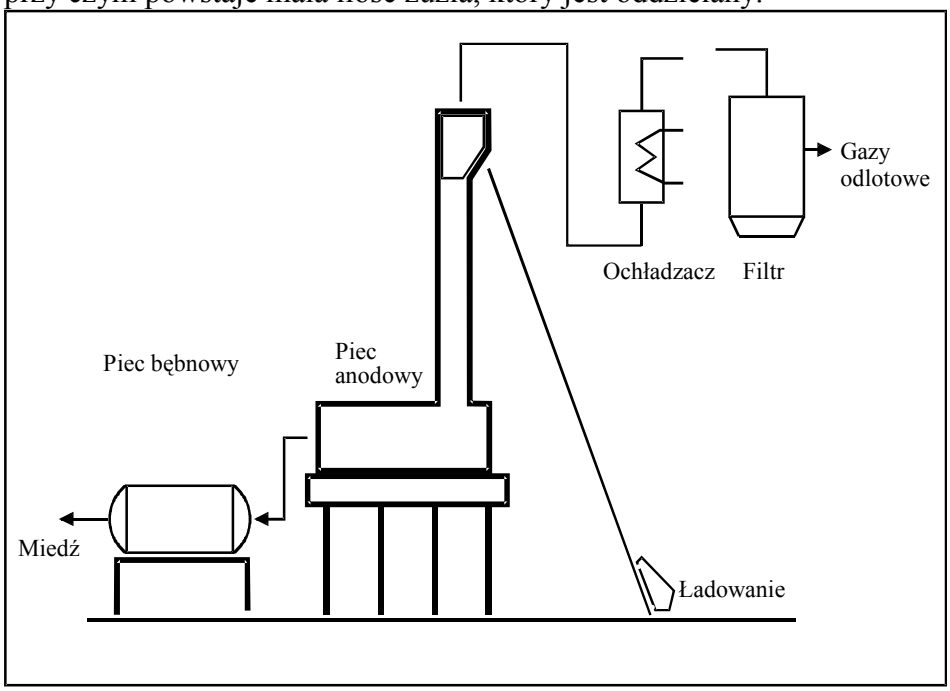
2.6.4.3 Piec szybowy do wytapiania metalu

Jest to prosty piec pionowy z garem (wewnątrz lub na zewnątrz pieca) oraz z układem palników w dolnym końcu i układem do ładowania materiałów na górze. Palniki są zwykle opalane gazem; są one przeznaczone do wytwarzania atmosfery utleniającej lub redukującej. W ten sposób umożliwia się topienie metalu z utlenianiem lub bez utleniania. Metal wprowadzany jest na górze pieca i jest topiony podczas schodzenia w dół szybu. Dla każdego palnika istnieje zwykle niezależne sterowanie stosunkiem paliwo/powietrze. Dla każdego rzędu palników wprowadzone jest również ciągłe monitorowanie CO i wodoru, jak również monitorowanie gazów spalania kolejno z każdego palnika. Gazy spalania są zwykle odciągane i oczyszczane. Do rozkładu uwalnianego tlenku węgla, oleju, VOC oraz dioksyn, czasami stosowany jest dopalacz. Dla zapewnienia dopalania na górnych poziomach pieców szybowych stosuje się dodawanie tlenu powyżej strefy topienia.

Piec ten jest używany do wytapiania czystego metalu; czasami można też wytapiać metale zanieczyszczone materiałem organicznym. W przypadku wprowadzenia do pieca zaolejonego materiału, materiał taki przeprowadzany jest przez gradient temperatury istniejący między obszarem ładowania i palnikami. W niskich temperaturach może być wytwarzana mgła z częściowo spalonych materiałów organicznych. Piec szybowy stosowany jest również do podgrzewania materiału wsadowego przed wytapianiem.

2.6.4.4 Proces Contimelt

Proces ten odbywa się w dwóch połączonych piecach, tj. w piecu trzonowym szybowym i w piecu bębnowym. Pierwszy z nich jest pionowym piecem prostokątnym z poziomą komorą zbiorczą, zasilanym miedzią konwertorową lub miedzią czarną i innymi surowcami. Ciepło doprowadzane jest za pomocą palników tlenowo-gazowych; wsad przetapiany jest na miedź rafinowaną ogniowo, przy czym powstaje mała ilość żużla, który jest oddzielany.



Rysunek 2.22: Proces Contimelt
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Roztopiona miedź przepływa przez syfon i rynnę do poziomego pieca cylindrycznego (bębnowego), w którym ulega utlenieniu przy zastosowaniu gazu ziemnego. Miedź rafinowana odlewana jest

następnie na anody. Gazy pochodzące z drugiego pieca doprowadzane są do dopalacza. Są one następnie łączone z gazami odciąganymi z pierwszego pieca i doprowadzane do kotła odzysku ciepła odpadowego, podgrzewacza powietrza palnika, etapu chłodzenia i w końcu do filtra workowego.

Dla zminimalizowania utleniania metalu można sterować warunkami pracy pieca. Układ ten umożliwia odzysk ciepła przez wytwarzanie pary lub wstępne podgrzewanie wsadu.

Jest to ciągły proces 2-etapowy służący do wytapiania miedzi oraz przetwarzania miedzi czarnej i konwertorowej, złomu miedziowego wysokiego gatunku oraz złomu anodowego dla wytwarzania anod miedzianych. Podobnym procesem w przemyśle aluminium jest proces Meltower [tm 116, ALFED 1998]. W procesie tym stosowana jest pionowa wieża do wytapiania, w której wsad podgrzewany jest za pomocą gorących gazów spalania.

2.6.4.5 Piece elektronowe

Bardzo wysokie temperatury topnienia metali wysokotopliwych takich jak wolfram, tantal oraz niob uniemożliwiają ich topienie w normalnych piecach do wytapiania. Do wytapiania metali o wysokiej temperaturze topnienia używa się pieców elektronowych, w których jako źródło energii stosowane są przyspieszone elektrony przekazujące energię do wsadu piecowego. Wytapianie za pomocą wiązki elektronów służy do wytwarzania wolnych metali o wysokiej czystości. Zdolność do wytapiania metali o wysokiej czystości opiera się na doskonale czystym źródle ciepła o wysokiej temperaturze (elektronach) oraz chłodzonym wodą topnisku miedzi. Roztopiony metal zastyga na miedzi, tj. wytop jest w kontakcie tylko z własną częścią stałą. Wytapianie elektronowe i rafinowanie jest sprawdzonym procesem produkcji ultraczystych metali wysokotopliwych, takich jak wanad, niob, tantal, molibden i wolfram.

2.6.4.6 Piec obrotowy

Jest to cylinder obrotowy z wykładziną ogniotrwałą wyposażony w palnik na jednym końcu. W jednym z końców znajdują się drzwi wsadowe, w których czasami może być zabudowany palnik. Można tu stosować palniki tlenowo-paliwowe. Piece te mogą być „długie” lub „krótkie”; istnieje kilka ich odmian.

- Krótkie piece obrotowe: przeznaczone są do wytapiania wtórnego ołowiu, metali szlachetnych, itp..
- Długie piece obrotowe: przeznaczone są do wytapiania i odzyskiwania złomu aluminium, itp..
- Piece Thomasa: przeznaczone są do wytapiania i rafinacji złomu miedzi.
- Piece obrotowe z zanurzonymi dyszami powietrza: przeznaczone są do rafinacji miedzi konwertorowej i czarnej, oczyszczania żużla, itp..

Dla uzyskania pełnej reakcji załadowanego materiału i wysokiej wydajności można zmieniać prędkość obrotową pieca. Surowce ładowane są zwykle przez drzwi wsadowe; są one zwykle osłonięte i wyposażone w wyciąg oparów dla zapobiegania emisji spalin. W piecach tych stosowany jest olej i paliwo gazowe; stosowane są tu powszechnie palniki tlenowe; ciepło z palnika ogrzewa ścianę wyłożoną materiałem ogniotrwałym, która z kolei ogrzewa wsad podczas obrotu pieca.

Żużle i metal wytwarzane podczas tego procesu można spuszczać z otworu spustowego znajdującego się w końcu z drzwiami wsadowymi lub w punkcie środkowym pieca. W celu

podtrzymania oddzielenia metalu i żużla, otwór spustowy jest ustawiany w określonym położeniu przez częściowy obrót pieca. Spust w końcu pieca z drzwiami wsadowymi umożliwia wychwyt oparów z jednego układu osłonowego i odciągowego. Stosuje się tu również przechylne piece obrotowe; piece te, w przypadku niektórych materiałów wsadowych, charakteryzują się lepszymi stopniami odzyskiwania i mogą w mniejszym stopniu bazować na topnikach.

W piecach tych można wytapiać lub topić wiele różnych metali.

2.6.4.7 Piec płomienny

Jest to prostokątny lub okrągły piec kąpielowy, wyłożony materiałem ogniotrwałym, opalany za pomocą palników zamontowanych na jego ścianie lub na sklepieniu. Dla zwiększenia szybkości wytapiania można stosować wiele paliw. Stosuje się odciąganie i oczyszczanie gazów spalania; piece te są częściowo uszczelnione. Podczas spuszczania i ładowania gazy spalania odciągane są za pomocą okapów i obudowanych rynien spustowych.

Żużel oraz kożuch żużlowy można usuwać przez zgarnianie i spuszczanie.

Wiele z tych pieców posiada duże drzwi wsadowe umożliwiające ładowanie dużych elementów. W związku z tym powstaje tu problem uszczelnienia oraz odciągania oparów podczas ładowania. Problem ten można zmniejszyć przez chłodzenie drzwi wodą, zmniejszając w ten sposób ich wypaczanie. Stosuje się tu uszczelnione wózki wsadowe; dla koncentratów można stosować rury wsadowe. W podobny sposób, przez niewłaściwe wprowadzanie materiałów do pieca można pogorszyć uszczelnienie. W niektórych przypadkach w otworze może zakrzepnąć rozlany metal lub żużel, a w innych drut lub kabel może spowodować niewłaściwe zamknięcie drzwi wsadowych.

Wskutek słabego przenoszenia ciepła z palnika, wydajność topienia w piecu płomiennym zwykle nie jest duża. W praktyce wydajność tę poprawia się przez stosowanie wzbogacania tlenem lub przez zastosowanie kombinacji paliwa gazowego i stałego dla wydłużenia długości płomienia.

Piece te przeznaczone są dla wytapiania okresowego, rafinacji oraz wytrzymywania wielu metali w stanie ciekłym.

2.6.5 Podsumowanie pieców

Piec	Metale, dla których piec jest stosowany	Materiały wsadowe	Uwagi
Suszarka z wężownicą pary Suszarka ze złożem fluidalnym Suszarka pneumatyczna	Cu i niektóre inne	Koncentraty	
Piec obrotowy	Większość metali do osuszania. Przewał ZnO. Kalcynowanie tlenku glinu, Ni i żelazostopów. Spalanie klisz dla	Rudy, koncentraty i różny złom oraz pozostałości	Suszenie, kalcynowanie i przewał. Stosowany jako

	odzysku metali szlachetnych. Odolejanie złomu Cu i Al.		piec do spopielania.
Złoże fluidalne	Miedź i cynk Al_2O_3	Koncentraty. $Al(OH)_3$	Kalcynowanie, prażenie.
Maszyna spiekalnicza ze ssaniem w górę	Cynk i ołów.	Koncentraty i surowce wtórne.	Spiekanie.
Maszyna spiekalnicza ze ssaniem w dół	Cynk i ołów.	Koncentraty i surowce wtórne.	Spiekanie.
Maszyna spiekalnicza z taśmą stalową	Żelazostopy, Mn, Nb.	Ruda.	Można używać również do innych zastosowań.
Herreshoffa	Rtęć i metale wysokotopliwe Mo (odzyskiwanie renu)	Rudy i koncentraty.	Prażenie, kalcynowanie.

Tabela 2.5: Piece do suszenia, prażenia, spiekania i kalcynowania

Piec	Metale, dla których piec jest stosowany	Materiały wsadowe	Uwagi
Tygle osłonięte z wykładziną ogniotrwałą	Metale wysokotopliwe, żelazostopy specjalne	Tlenki metali	
Piec wgłębny otwarty	Metale wysokotopliwe, żelazostopy specjalne	Tlenki metali	
Baiyin	Miedź	Koncentraty	
Piec elektryczny łukowy	Żelazostopy	Koncentraty, rudy	
Contop/Cyklon	Miedź	Koncentraty	
Piec elektryczny z łukiem zakrytym	Metale szlachetne, miedź, żelazostopy	Żużel, materiały wtórne, koncentraty.	Do produkcji żelazostopów stosowane są typy otwarte, półzamknięte i zamknięte.
Piec obrotowy	Aluminium, ołów, metale szlachetne	Złom i inne materiały wtórne	Utlenianie i reakcja z substratem.
Przechylny piec obrotowy	Aluminium	Złom i inne materiały wtórne	Minimalizuje używanie topnika solnego.
Piec płomienny	Aluminium, miedź, inne	Złom i inne materiały wtórne	Przetapianie materiału tlenkowego Cu, rafinacja.

Vanyucov	Miedź	Koncentraty	
ISA Smelt/Ausmelt	Miedź, ołów,	Półprodukty, koncentraty i materiały wtórne.	
QSL	Ołów	Koncentraty i materiały wtórne	
Kivcet	Ołów, miedź	Koncentraty i materiały wtórne	
Noranda	Miedź	Koncentraty	
El Teniente	Miedź	Koncentraty	
TBRC TROF	Miedź (TBRC), Metale szlachetne	W większości wtórne włączając w to szlam.	
Mini piec do wytapiania	Miedź/ołów/cyna	Złom	
Piec szybowy i ISF	Ołów, ołów/cynk, miedź, metale szlachetne, żelazomangan o dużej zawartości węgla	Koncentraty, w większości materiały wtórne	Do produkcji żelazomanganu, używany jest tylko wraz z odzyskiwaniem energii.
Piec zawiesinowy Inco	Miedź, nikiel	Koncentraty	
Piec zawiesinowy Outokumpu	Miedź, nikiel	Koncentraty	
Proces Mitsubishi	Miedź	Koncentraty, złom anodowy	
Peirce Smith	Miedź (konwertorowa), żelazostopy, produkcja tlenku metalu	Kamień miedziowy i złom anodowy	
Hoboken	Miedź (konwertorowa)	Kamień miedziowy i złom anodowy	
Konwertor zawiesinowy Outokumpu	Miedź (konwertorowa)	Kamień miedziowy	
Konwertor Noranda	Miedź (konwertorowa)	Kamień miedziowy	
Konwertor Mitsubishi	Miedź (konwertorowa)	Kamień miedziowy	

Tabela 2.6: Piece do wytapiania i konwertorowe

Piec	Metale, dla których piec jest stosowany	Materiały wsadowe	Uwagi
Indukcyjny	Większość metali	Czysty metal i złom.	Indukowane mieszanie wspomaga tworzenie stopu. Dla niektórych

			metali można stosować podciśnienie.
Elektronowy	Metale wysokotopliwe	Czysty metal i złom.	
Obrotowy	Aluminium, ołów	Złom różnych gatunków.	Dla złożonych osnów stosuje się topniki i sole.
Płomienny	Aluminium (pierwotne i wtórne)	Złom różnych gatunków.	Może się różnić konfiguracja kąpieli lub trzonu. Wytapianie lub wytrzymywanie.
Contimelt	Miedź	Anoda miedziowa i czysty złom.	Zintegrowany układ pieca.
Szybowy	Miedź	Katoda miedziowa i czysty złom.	Warunki redukujące.
Bębnowy (Thomas)	Miedź	Czysty złom miedzi	Topienie, rafinacja ogniowa.
Ogrzewane tygle (kocioł pośredni)	Ołów, cynk	Czysty złom.	Topienie, rafinacja, tworzenie stopu.
Tygle z ogrzewaniem bezpośrednim	Metale szlachetne	Czysty metal.	Topienie, tworzenie stopu.

Tabela 2.7: Piece do wytapiania

2.6.6 Procesy elektrochemiczne

2.6.6.1 Elektrolityczne otrzymywanie metali

W procesie tym stosowany jest elektrolizer wyposażony w obojętną anodę ołowiową lub tytanową oraz w katodę, umieszczoną w wodnym elektrolicie zawierającym roztwór metalu. Katoda wykonana jest z cienkiego półwyrobu czystego metalu (blacha uruchamiająca) lub z blachy wzornikowej, wykonanej ze stali nierdzewnej lub z aluminium (stała płyta katodowa). Jony metalu przechodzą z roztworu i osadzane są na katodzie; gazy takie jak chlor oraz tlen wydzielają się na anodzie. Chlor jest zbierany w uszczelnionej komorze anody; tlen jest zwykle uwalniany i może unosić pewną ilość elektrolitu i wytwarzać kwaśną mgłę, której wychwycenie i zawrócenie do procesu może być konieczne. Zużyty elektrolit jest zwykle zawracany do procesu.

W ten sposób wytwarza się miedź, kobalt, nikiel, cynę, cynk i metale szlachetne. W przypadku stosowania stałych płyt katodowych, osadzony metal można zdzierać lub zeskrobywać, topić i odlewać na wymagane kształty.

2.6.6.2 Rafinacja elektrolityczna

W procesie tym stosowany jest elektrolizer wyposażony w anodę odlaną z metalu, który ma być rafinowany oraz w katodę, umieszczoną w elektrolicie zawierającym roztwór metalu. Katoda wykonana jest z cienkiego półwyrobu czystego metalu (blacha uruchamiająca) lub z blachy wzornikowej wykonanej ze stali nierdzewnej (stała płyta katodowa). Z zanieczyszczonej anody rozpuszczane są jony metalu, które przechodzą do roztworu, a następnie osadzane są na katodzie.

W ten sposób rafinuje się miedź, metale szlachetne, ołów i cynę. W przypadku używania stałych płyt katodowych, osadzony czysty metal można zedrzeć lub zeskrobać, stopić i odlać na wymagane kształty.

Podczas rafinacji elektrolitycznej, inne metale zawarte w anodach są oddzielane, metale rozpuszczalne są rozpuszczane w elektrolicie, a metale nierozpuszczalne, takie jak metale szlachetne, Se i Te tworzą szlam anodowy, osiadający w elektrolizerze. Szlamy anodowe są okresowo usuwane z elektrolizerów; metale wartościowe są odzyskiwane. W niektórych przypadkach do zbierania szlamu stosowane są worki anodowe.

Część elektrolitu jest spuszczana z systemu i odzyskuje się z niej inne metale.

2.6.6.3 Elektroliza stopionej soli

W celu wytrzymania wysokich temperatur elektrolitu, elektrolizer zbudowany jest z zastosowaniem obojętnych katod i anod (stalowych lub węglowych). Roztopiony metal osadza się na katodzie; metal ten usuwany jest okresowo za pomocą podciśnienia lub przez wyparcie. Gazy takie jak chlor i tlen wydzielają się na anodzie; chlor jest wychwytywany i zawracany do obiegu lub sprzedawany. W przypadku aluminium, tlen reaguje z anodą węglową, która zużywa się w sposób ciągły.

Elektrolizę stopionej soli można stosować do produkcji aluminium, litu, sodu i magnezu.

2.6.7 Procesy hydrometalurgiczne

Kwasy, NaOH a czasami również Na_2CO_3 stosuje się do rozpuszczania metali zawartych w wielu różnych rudach i koncentratach przed procesem rafinacji i elektrolitycznym otrzymywaniem metali. Materiał przeznaczony do ługowania występuje zwykle w postaci tlenków, tj. w postaci rudy tlenkowej lub tlenku wytwarzanego w procesie prażenia [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Przy podwyższonym ciśnieniu lub pod ciśnieniem atmosferycznym wykonuje się również ługowanie bezpośrednie koncentratu cynku. Niektóre rudy w postaci siarczków miedzi można ługować za pomocą kwasu siarkowego lub innych środków, czasami przez zastosowanie bakterii naturalnych dla wspomagania utleniania i rozpuszczania, lecz stosuje się tu bardzo długie okresy przebywania. Dla wytworzenia odpowiednich warunków, do systemów ługowania można dodawać powietrze, tlen albo chlor; stosowane są tu również roztwory zawierające chlorek żelaza. Wytwarzane roztwory przetwarzane są na wiele sposobów w celu rafinacji i otrzymywania metali. Dla zmniejszenia zużycia kwasów i roztworów alkalicznych powszechnie stosowane jest zawracanie zużytych roztworów na etap ługowania.

2.6.7.1 Ługowanie zwałowe

Otwarte ługowanie zwałowe wykonywane jest zwykle przy kopalni. Materiał jest kruszony i rozdrabniany dla umożliwienia dokładnego kontaktu cząsteczka/kwas, a następnie z rozdrobnionego materiału tworzone są naturalne hałdy na nieprzepuszczalnym podłożu. Na hałdy takie natryskiwany jest kwas, który przenika przez masę hałdy [tm 130, Chadwick 1994]. Kwas ten zbiera się na podłożu i zawracany jest do obiegu dla umożliwienia kumulacji metalu. Czas ługowania jednej hałdy może wynosić od 100 dni, w przypadku rud tlenku miedzi, do 500 dni, w przypadku rud siarczkowych miedzi.

2.6.7.2 Ługowanie atmosferyczne (otwarty zbiornik)

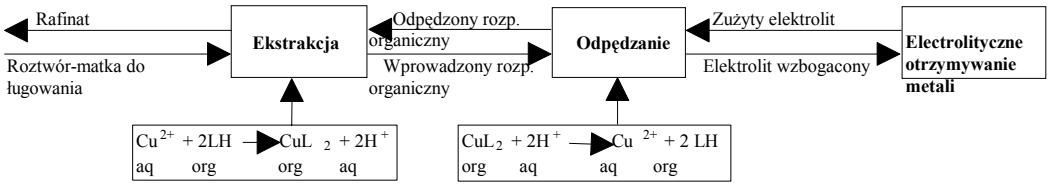
Ługowanie atmosferyczne tlenków i koncentratów odbywa się w zbiornikach otwartych lub częściowo zamkniętych przez ponowne zawracanie do obiegu mieszaniny dla utrzymania temperatury i stężenia kwasu. System taki składa się zwykle z wielu zbiorników połączonych szeregowo. Po procesie ługowania następuje etap sedymentacji w celu oddzielenia pozostałości i oczyszczenia oraz otrzymania roztworu metalu. Niektóre pozostałości po ługowaniu można dalej ługować, po zwiększeniu mocy kwasu i temperatury. Zastosowanie wielu etapów ługowania może poprawić wydajność ługowania, lecz może również spowodować rozpuszczenie większej ilości zanieczyszczeń, w szczególności żelaza, które następnie należy usunąć.

2.6.7.3 Ługowanie pod ciśnieniem (autoklaw)

Ługowanie pod ciśnieniem lub obróbkę w autoklawie można wykonywać jako kompletny proces ługowania lub jako część z serii etapów ługowania. Stosowane są tu zbiorniki ciśnieniowe odporne na kwasy lub zasady; dla umożliwienia przebiegu reakcji, płyn zawracany jest do obiegu. Dla intensyfikacji utleniania można dodawać tlen, powietrze lub chlor. Na etapach zmniejszania ciśnienia mogą być wytwarzane kwaśne mgły; etapy te zaprojektowane są w sposób umożliwiający ich zbieranie.

2.6.7.4 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Metale można ekstrahować z roztworów wodnych za pomocą niektórych rozpuszczalników organicznych, nierozpuszczalnych w wodzie. Fazy wodne i organiczne są rozproszone w sobie; przez sterowanie pH mieszaniny i zastosowanie czynnika kompleksotwórczego, metal docelowy jest selektywnie wyciągany do fazy organicznej. Po rozdzieleniu faz uzyskuje się roztwór czystego metalu przez ponowne wyciąganie metalu z fazy organicznej do wtórnej fazy wodnej (odpędzanie), z której można wydobyć metal na różne sposoby. Zasada przebiegu takiego procesu przedstawiona jest na poniższym rysunku.



org=organiczny, aq=wodny, rozp.=rozpuszczalnik

Rysunek 2.23: Etapy procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX)

2.6.8 Techniki sterowania procesem

Zasady najlepszych dostępnych technik BAT obejmują koncepcję sposobu projektowania, obsługi, sterowania, obsadzania personelem i konserwacji procesu. Czynniki te umożliwiają uzyskanie dobrych wyników w kategoriach zapobiegania i minimalizacji emisji, wydajności technologicznej oraz oszczędności kosztów. Do osiągnięcia tych celów oraz dla zachowania bezpiecznych warunków, stosuje się odpowiednie sterowanie procesem.

W sektorze tym rozwinięto ostatnio obsługę i sterowanie procesem, które stosowane są dla różnych procesów. Stosuje się tu następujące techniki: -

Dla sterowania warunkami pracy instalacji stosuje się tu powszechnie pobieranie próbek i analizę surowców. W celu uzyskania optymalnej wydajności przemiany oraz zmniejszenia emisji i braków należy wdrożyć dobre mieszanie różnych materiałów wsadowych.

Szeroko stosowane są tu systemy ważenia i dozowania materiału wsadowego. Do tego celu powszechnie stosuje się silosy odważające na zasadzie ubytku ciężaru, wagi taśmowe i wagi skalowe.

Do sterowania szybkością doprowadzania materiałów wsadowych, krytycznymi warunkami procesu i spalania oraz dodawaniem gazu stosowane są mikroprocesory. Dla umożliwienia sterowania procesem mierzy się kilka parametrów; dla krytycznych parametrów stosuje się alarmy: -

- bezpośrednie monitorowanie temperatury, ciśnienia w piecu (lub podciśnienia) oraz objętości gazów lub przepływu;
- monitorowane są składniki gazów (O_2, SO_2, CO);
- do wykrywania blokad oraz awarii urządzeń stosowane jest bezpośrednie monitorowanie drgań;
- bezpośrednie monitorowanie prądu i napięcia w procesach elektrolitycznych;
- bezpośrednie monitorowanie emisji dla sterowania krytycznymi parametrami procesu.

Dla zapobiegania wytwarzaniu oparów metali i tlenków metali przez przegrzanie stosuje się monitorowanie i sterowanie temperatury pieców do wytapiania.

Gazy technologiczne wychwytywane są za pomocą uszczelnionych lub pół-uszczelnionych systemów piecowych. Dla uzyskania optymalnego stopnia zbierania gazów i dla zminimalizowania kosztów energii stosuje się wentylatory interakcyjne o zmiennej prędkości obrotowej.

W takim zakresie, jak to jest możliwe, wychwytywane i odzyskiwane są opary rozpuszczalników. Dla zapobiegania emisjom lotnych związków organicznych VOC i zapachów stosuje się dalsze usuwanie oparów rozpuszczalników.

Stale należy szkolić operatorów, inżynierów i inny personel oraz oceniać ich pod względem przestrzegania instrukcji obsługi, stosowania przedstawionych nowoczesnych technik sterowania i ich znaczenia oraz znaczenia działań, które należy podjąć w przypadku wystąpienia alarmów.

Dla wykorzystania powyższych zaleceń i dla zachowania odpowiedzialności operatora optymalizowane są poziomy nadzoru.

Stosuje się systemy gospodarki środowiskowej i systemy jakości.

Dla wszystkich zmian technologicznych na etapach projektowania wykonywane są badania zagrożenia i zdolności do pracy.

Stosowane są sprawdzone systemy utrzymania ruchu. Stale wzrasta udział wyspecjalizowanego personelu konserwacyjnego, tworzącego część zespołów operatora, który uzupełnia wyspecjalizowane zespoły konserwacyjne.

W różnych częściach niniejszego dokumentu przedstawiono podstawowe uwagi dotyczące niektórych aspektów procesu projektowania; te aspekty projektowania stosowane są powszechnie w tym sektorze. Do pełnego procesu projektowania podchodzi się z ostrożnością, wykorzystując profesjonalnych inżynierów, posiadających doświadczenie i wiedzę z zakresu procesu oraz wpływu na środowisko i związanych z tym wymagań.

Na podstawie próbek pobieranych w określonych odstępach czasu dokonuje się analizy żużla, metalu i kamienia. Nowo powstającą techniką jest bezpośrednia analiza takich strumieni.

W przypadku niektórych procesów może być konieczne wzięcie pod uwagę szczególnych przepisów, takich jak Seveso oraz dyrektyw dotyczących spopielania odpadów.

2.7 Techniki zbierania gazów odlotowych

Na etapach technologicznych produkcji metali nieżelaznych istnieje możliwość wytwarzania pyłów, oparów oraz innych gazów pochodzących ze składowania, obsługi i przetwarzania materiałów. Techniki zapobiegania emisjom niezorganizowanym pochodzącym z etapów składowania i obsługi przedstawione zostały wcześniej w niniejszym rozdziale; w tej części przedstawiono gazy technologiczne. Hierarchia stosowanych tu technik jest następująca: zapobieganie, minimalizacja i zbieranie (wychwyt) spalin.

Uszczelnianie pieca (lub zastosowanie uszczelnionych pieców) w połączeniu ze sterowaniem procesem jest techniką, którą należy stosować wszędzie tam, gdzie jest to możliwe, dla zapobiegania lub ograniczania emisji z instalacji technologicznej. W części dotyczącej pieców przedstawiono miejsca, w których możliwe jest uszczelnienie pieca oraz możliwości zastosowania innych technik zbierania dla uzyskania całkowitego zbierania gazów.

Dostępne są również inne techniki zbierania emisji, które nie mają charakteru zapobiegawczego ani ograniczającego [tm 75, Theodore 1994; tm 76, Scapa 1998; tm 78, IEA 1997; tm 79, Soud 1995]. Gazy i opary wydobywające się z procesów uwalniane są do przestrzeni roboczej, a następnie wydostają się do otaczającego środowiska. Z tych względów wpływają one na zdrowie i bezpieczeństwo operatora oraz na oddziaływanie procesu na środowisko. Do zapobiegania i minimalizacji takich niezorganizowanych emisji stosuje się techniki zbierania gazów technologicznych.

Emisje niezorganizowane są bardzo ważne, lecz trudno jest je mierzyć i przedstawić w postaci ilościowej. Do ilościowej oceny emisji niezorganizowanych można stosować metody szacowania objętości wentylacji lub szybkości tworzenia osadu. Od wielu lat w jednym miejscu używana jest jedna niezawodna metoda [tm 163, Steudtner 1998]. Metoda stosowana do pomiarów objętości i składu niezorganizowanych emisji pyłów okazała się niezawodna [tm 161, Petersen 1999]; wyniki monitorowania przedstawione są niżej. Wyniki te wskazują, że wielkość emisji niezorganizowanych może być o wiele bardziej znacząca niż emisje wychwytywane i ograniczane. Im mniejsze emisje zbierane (zorganizowane), tym bardziej znaczące są emisje niezorganizowane. Emisje niezorganizowane mogą być pod względem ilości ponad dwa do trzech razy większe od emisji wychwytywanych.

	Emisja pyłów kg/r	
	Przed dodatkowym zbieraniem emisji niezorganizowanych (1992)	**Po dodatkowym zbieraniu emisji niezorganizowanych (1996)***
Produkcja anod t/r	220000	325000

Emisje niezorganizowane: - Ogółem piec do wytapiania	66490	32200
Poziom sklepienia pieca	56160	17020
Emisje kontrolowane (Piec do wytapiania pierwotnego): - Piec do wytapiania/instalacja kwasu	7990	7600
Komin okapów dodatkowych	2547	2116
Uwaga. * Emisje po zainwestowaniu 10 milionów euro dla uzyskania lepszego systemu wychwytu gazów niezorganizowanych i oczyszczania. Dodatkowa energia = 13,6 GWh/r		

Tabela 2.8: Porównanie obciążenia pyłem emisji zorganizowanych i emisji niezorganizowanych dla pieca do wytapiania miedzi pierwotnej [tm 161, Petersen 1999]

Do pomiarów niektórych składników gazowych emisji niezorganizowanych, takich jak SO_2 i lotnych związków organicznych (VOC) można używać techniki LIDAR [Light Detection and Ranging – pomiar nieprzezroczystości i jej zasięgu za pomocą światła].

2.7.1 Stosowane techniki

Pył, opary i gazy zbierane są przez uszczelnione systemy piecowe, przez całkowite lub częściowe obudowanie lub za pomocą okapów [tm 75, Theodore 1994]. Piece uszczelnione można ładować przez uszczelnioną lancę lub systemy palników, przez elektrody drążone, przez okapy lub dysze lub przez systemy dokowania, dosuwane do pieca podczas ładowania. Okapy umieszczane są jak najbliżej źródła emisji przy pozostawieniu wolnej przestrzeni dla operacji technologicznych. Okapy ruchome stosowane są w niektórych przypadkach; w niektórych procesach używa się okapów do zbierania oparów pierwotnych i wtórnych.

2.7.1.1 Zużycie energii

Przy zbieraniu gazów wymagane jest przemieszczenie znacznych objętości powietrza. W procesie tym mogą być zużywane ogromne ilości energii elektrycznej; nowoczesne systemy skupiają się na układach zbierania o większej skuteczności wyłapywania i minimalnej ilości przemieszczanego powietrza [tm 124, DFIU Cu 1999]. Bardzo ważna jest konstrukcja systemu zbierania lub okapów, gdyż czynnik ten może utrzymywać efektywność zbierania bez nadmiernego zużycia energii w pozostałej części systemu. Uszczelnione systemy, takie jak uszczelnione piece umożliwiają osiągnięcie bardzo wysokiej skuteczności zbierania.

Do przenoszenia wychwyconych gazów do procesów ograniczania lub oczyszczania emisji stosowane są kanały i wentylatory. Skuteczność wychwytu zależy od efektywności okapów, integralności kanałów oraz od stosowania odpowiedniego systemu regulacji ciśnienia przepływu. Dla zapewnienia efektywności odciągania odpowiedniej dla zmieniających się warunków, takich jak objętość gazu, przy minimalnym zużyciu energii, stosowane są wentylatory o zmiennych obrotach. Można również projektować systemy z uwzględnieniem charakterystyki związanej z nimi

instalacji, np. instalacji ograniczania emisji lub instalacji kwasu siarkowego. W praktyce należy stosować systemy o odpowiedniej konstrukcji i należy je właściwie konserwować.

2.7.1.2 Kryteria projektowania

Systemy zbierania i efektywności odciągania projektuje się na podstawie odpowiednich informacji dotyczących charakterystyki materiałów, które mają być wychwytywane (wielkość, stężenie, itp..), kształtu chmury pyłów w ekstremalnych warunkach pracy oraz wpływów zmian objętości, temperatury i ciśnienia na system.

Dla zapewnienia zachowania wystarczającej efektywności odciągania podczas szczytowych przepływów gazów, wykonuje się odpowiednie pomiary lub oszacowania objętości, temperatury i ciśnienia gazu. Dla uniknięcia problemów związanych ze ścieraniem, osiadaniem, korozją oraz kondensacją, dla dobrego projektu istotne są również niektóre charakterystyki gazów i pyłów. Innym istotnym czynnikiem jest zapewnienie dostępu do punktów ładowania i spuszczania pieca, przy zachowaniu odpowiednio dobrego zbierania; w tym celu na etapie projektowania wykorzystywane jest doświadczenie operatora.

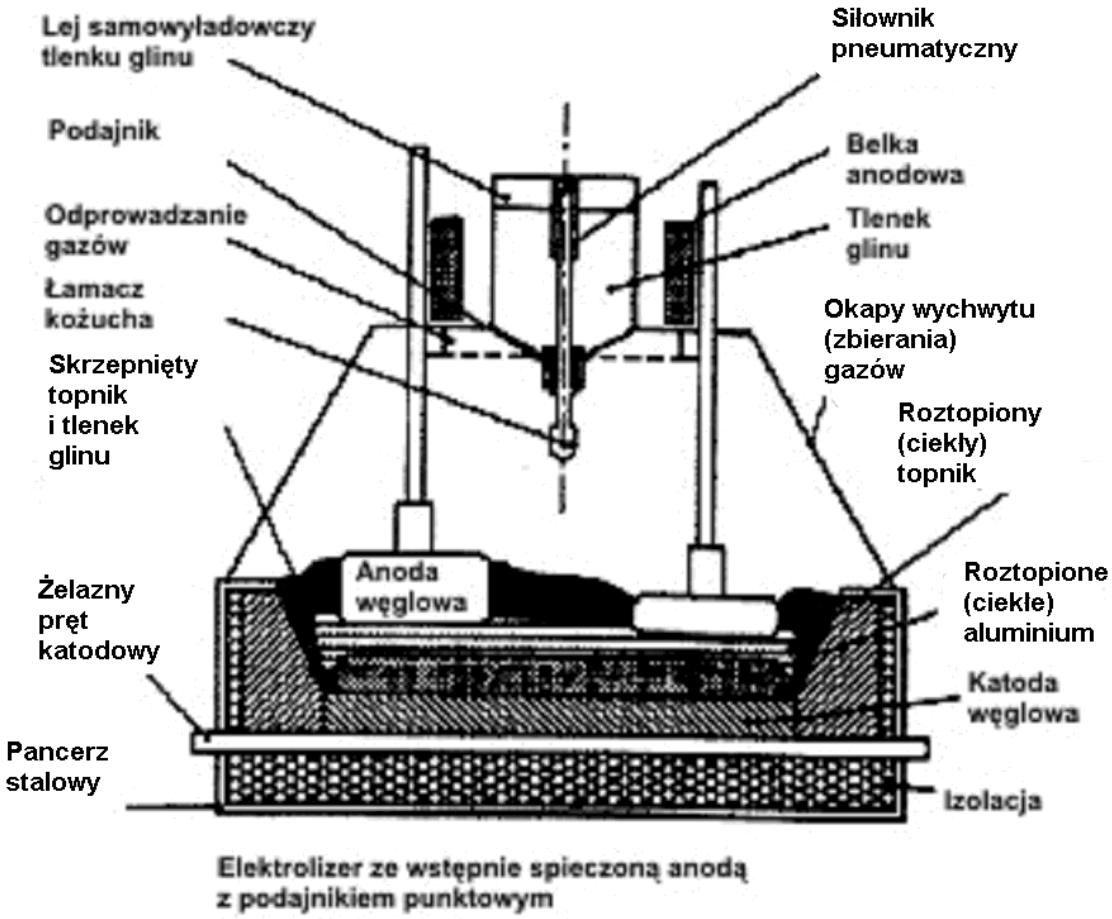
2.7.2 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

2.7.2.1 Przykłady technik, które należy wziąć pod uwagę

Techniki, które należy wziąć pod uwagę oparte są na wykorzystaniu przedstawionych wyżej zasad dobrej praktyki. Dobra praktyka polega na profesjonalnej konstrukcji i konserwacji systemów zbierania, jak również na bezpośrednim monitorowaniu emisji w kanale czystego gazu. Poniżej przedstawiono kilka przykładów dobrej praktyki; nie jest to wyczerpujący wykaz, gdyż można przedstawić również inne przykłady.

Zastosowanie uszczelnionych pieców może ograniczać uwalnianie gazów i zapobiegać emisjom niezorganizowanym. Przykładami są uszczelnione piece do wytapiania, uszczelnione elektryczne piece łukowe oraz uszczelniony elektrolizer z podajnikim punktowym dla produkcji aluminium pierwotnego. Dla zapobiegania wzrostowi ciśnienia w piecu, uszczelnienie pieca nadal opiera się na wystarczających wydajnościach odciągania gazów. Przedstawiony na poniższym rysunku elektrolizer z podajnikiem punktowym przyłączony jest zwykle do systemu odciągowego odpowiedniej wielkości, zapewniającego wystarczającą szybkość odciągania, uniemożliwiającą ulatnianie się gazów podczas otwarcia pokryw elektrolizerów w krótkich okresach czasu, np. podczas wymiany anod.

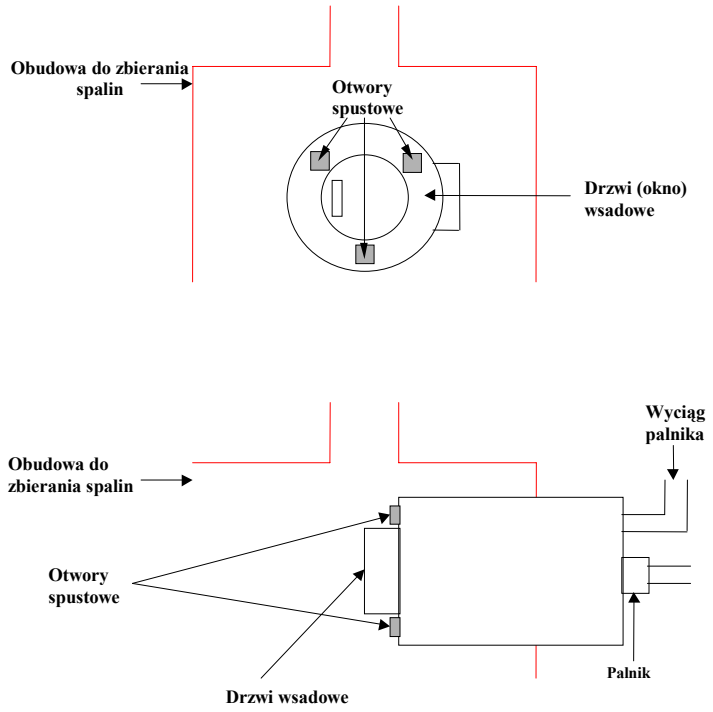
Technikę tę stosuje się tylko do nowych lub gruntownie modernizowanych procesów.



Rysunek 2.24: Elektrolizer ze wstępnie spieczoną anodą z podajnikiem punktowym

- Stosowanie uszczelnionych systemów ładowania do pieców w celu zapobiegania emisjom niezorganizowanym podczas otwierania pieca. Przykładem jest tu zastosowanie do ładowania skipów załadowczych, które dosuwają się szczelnie do drzwi wsadowych pieca oraz stosowanie systemów ładowania przez okap. Techniki te można stosować dla niektórych nowych oraz istniejących procesów, w szczególności dla procesów nieciągłych.
- Istotną ustaloną praktyką dla osiągnięcia dobrego odciągania jest stosowanie automatycznych regulatorów dla zasuw w celu dopasowania odciągania do źródła oparów bez używania zbyt dużej ilości energii. Regulatory takie umożliwiają zmianę punktu odciągowego automatycznie podczas różnych etapów procesu. Na przykład, ładowanie i spuszczanie pieców zazwyczaj nie następuje jednocześnie, co oznacza, że punkty ładowania i spuszczania można zaprojektować w pobliżu siebie, tj. wymagany będzie tylko jeden punkt odciągowy. Punkt odciągania projektowany jest również w taki sposób, aby zapewnić dobry dostęp do pieca i uzyskać dobrą skuteczność odciągania. Układ okapów powinien mieć solidną konstrukcję i nadawać się do konserwacji.

  Przykładem tego jest adaptacja krótkiego pieca obrotowego. Drzwi wsadowe i otwory spustowe znajdują się w tym samym końcu pieca, a okap zbierania oparów umożliwia pełny dostęp do kadzi żużlowej i przenośnika wsadowego; powinien on być również wystarczająco mocny dla wytrzymania niewielkich uderzeń podczas używania.



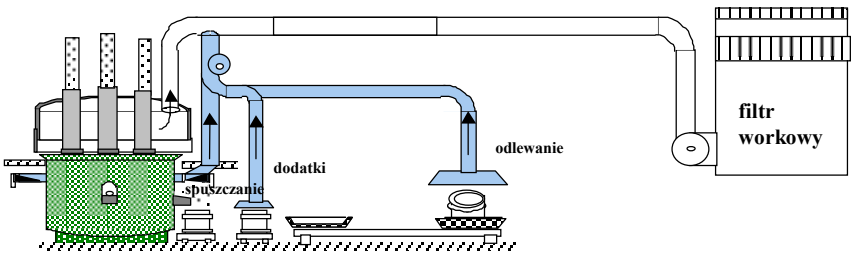
Rysunek 2.25: Zgodny system ładowania i spuszczania

Zasadę tę stosuje się łatwo do krótkich pieców obrotowych; zasadę kierowania odciągania do zmieniającego się źródła oparów realizuje się również przez automatyczne sterowanie zasuwami dla odciągania oparów głównego źródła podczas cyklu pracy, np. w czasie ładowania, spuszczania, itp..

Krótki piec obrotowy i TBRC mogą być również całkowicie obudowane.

Techniki te można stosować do wszystkich nowych i istniejących procesów, w szczególności dla procesów nieciągłych.

- W przypadku niedostępności uszczelnionych pieców, np. w przypadku modernizacji istniejącego pieca otwartego, można zastosować maksymalne uszczelnienie dla ograniczenia emisji gazów piecowych.



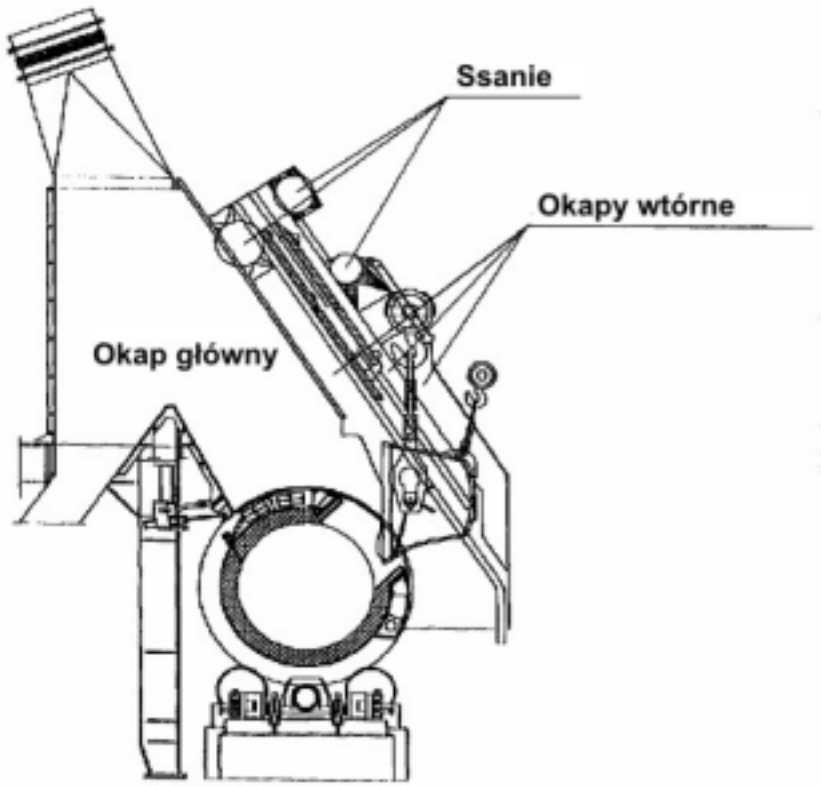
Rysunek 2.26: Wychwyt (zbieranie) oparów czwartym otworem

Przykładem jest tu zastosowanie „czwartego otworu” w sklepieniu elektrycznego pieca łukowego dla odciągania w jak najbardziej efektywny sposób gazów technologicznych – rysunek 2.26, j.w.

- Dla zapewnienia skuteczności zbierania lub odciągania na projektowym poziomie, istotna jest konserwacja okapu wychwytowego, kanałów, układu filtrów oraz wentylatora. Mogą tu

wystąpić następujące problemy: fizyczne uszkodzenie wskutek kolizji lub ścierania, osiadanie w kanałach oraz osadzanie na łopatkach wentylatora. Dla zapewnienia wydajnego zbierania i odciągania, stosuje się regularne kontrole i konserwację profilaktyczną. Technika ta jest odpowiednia dla wszystkich nowych i istniejących procesów.

- Zbieranie gazów z konwertora o pracy okresowej może być trudne, gdyż transport kadzi koliduje z okapami wychwytowymi. W niektórych instalacjach wszystkie opary wychwytywane są na poziomie sklepienia, co pociąga za sobą wysokie koszty energii. W innych instalacjach, oprócz okapu głównego stosuje się układ zawierający do 3 dodatkowych okapów. Okapy te można przyłączyć do instalacji kwasu siarkowego (okap 1) lub do wtórnego systemu oczyszczania (okapy 2 i 3). Podczas operacji napełniania i odlewania, poszczególne okapy doprowadzane są za pomocą silników w odpowiednie położenia, zapewniające optymalną efektywność wychwytu. System oczyszczania gazów przedstawiony jest w dalszej części na rysunku 2.28.



Rysunek 2.27: System okapów dodatkowych (wtórnych) dla konwertora [tm 201, Velten 1999]

2.7.2.2 Emisje niezorganizowane

Dla zapobiegania emisjom niezorganizowanym stosuje się odpowiednie systemy odciągowe, takie jak przedstawiony na powyższym rysunku, ale niektóre systemy nie są w stanie wychwytywać wszystkich gazów technologicznych, które emitowane są do miejsca pracy i które są następnie odciągane za pomocą wentylatorów dachowych. Emisje takie są powszechnie uznawane za trudne do zmierzenia, ale istnieją techniki, które można skutecznie stosować.

- Celem zmierzenia wpływu emisji niezorganizowanych można pobierać próbki ze środowiska. W takim przypadku próbki powietrza lub pyłów pobiera się w szeregu punktów wyznaczonych

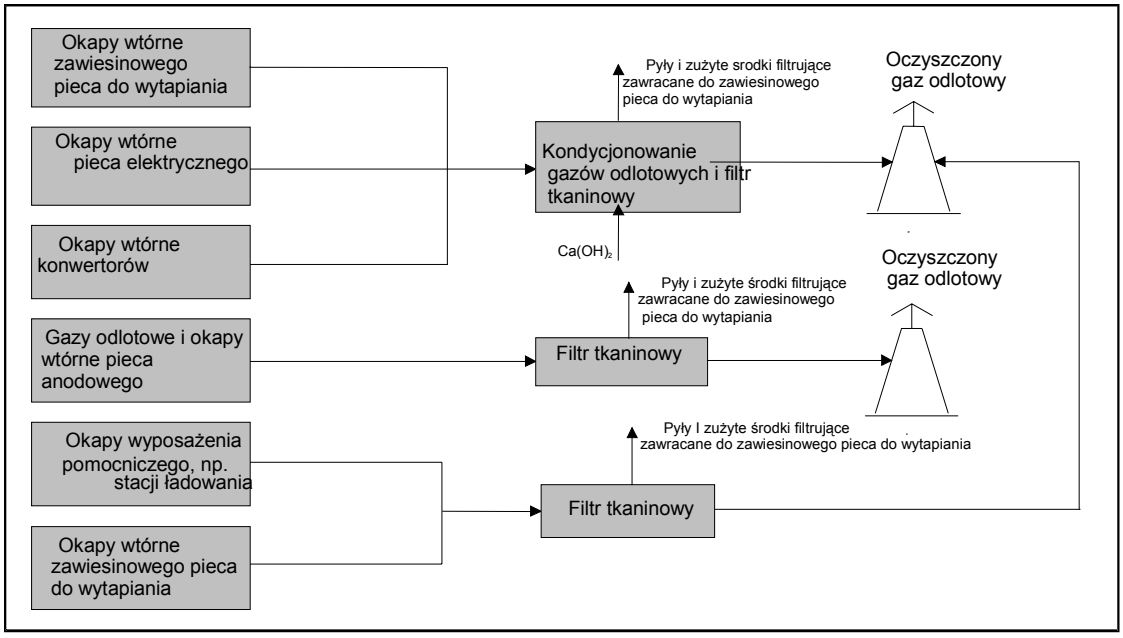
przez modelowanie atmosferyczne. Dla oszacowania emisji wymagana jest korelacja z warunkami atmosferycznymi.

- Emisje niezorganizowane z budynku, takie jak emisje z hali pieców, można zmierzyć przez pobranie próbek z wentylatorów zamontowanych na budynku. Przepływ gazów z wentylatorów można oszacować przez pomiar różnicy temperatur między przepływem z wentylatorów i powietrza otoczenia [tm 163, Steudtner 1998].

Zgodnie z tym, co stwierdzono wyżej, emisje niezorganizowane mogą być bardzo znaczne; z tego względu w przypadku, gdy nie będzie można zapobiec emisjom niezorganizowanym ani ich zminimalizować do poziomu możliwego do przyjęcia, można zastosować wtórne systemy wychwytu oparów, tak jak przedstawiono w poniższych przykładach.

a) W celu zapobiegania emisjom niezorganizowanym podczas ładowania lub spuszczania, jak opisano wyżej, niektóre piece można wyposażyć w okapy wtórne (dodatkowe). Dla zoptymalizowania redukcji emisji niezorganizowanych, bezpośrednio nad źródłem oparów można zainstalować wyciąg wentylatorowy.

Alternatywnie, powietrze można odciągać za pomocą wentylatora dachowego, ale mogłoby to wymagać przemieszczania dużej ilości powietrza, które mogłoby nie być skutecznie oczyszczane w filtrze tkaninowym. Inne wady to wysokie zużycie energii, wysokie koszty inwestycyjne i większa ilość odpadów (zużyte wkłady filtrów). Dla szczególnych przypadków przeznaczone są wtórne systemy wychwytu oparów. Zużycie energii można zminimalizować przez automatyczne sterowanie punktem odciągania przy użyciu zasuw oraz regulatorów wentylatorów, w celu zastosowania systemów w czasie i w miejscach, w których będą potrzebne, np. podczas ładowania lub „wytaczenia" konwertora.



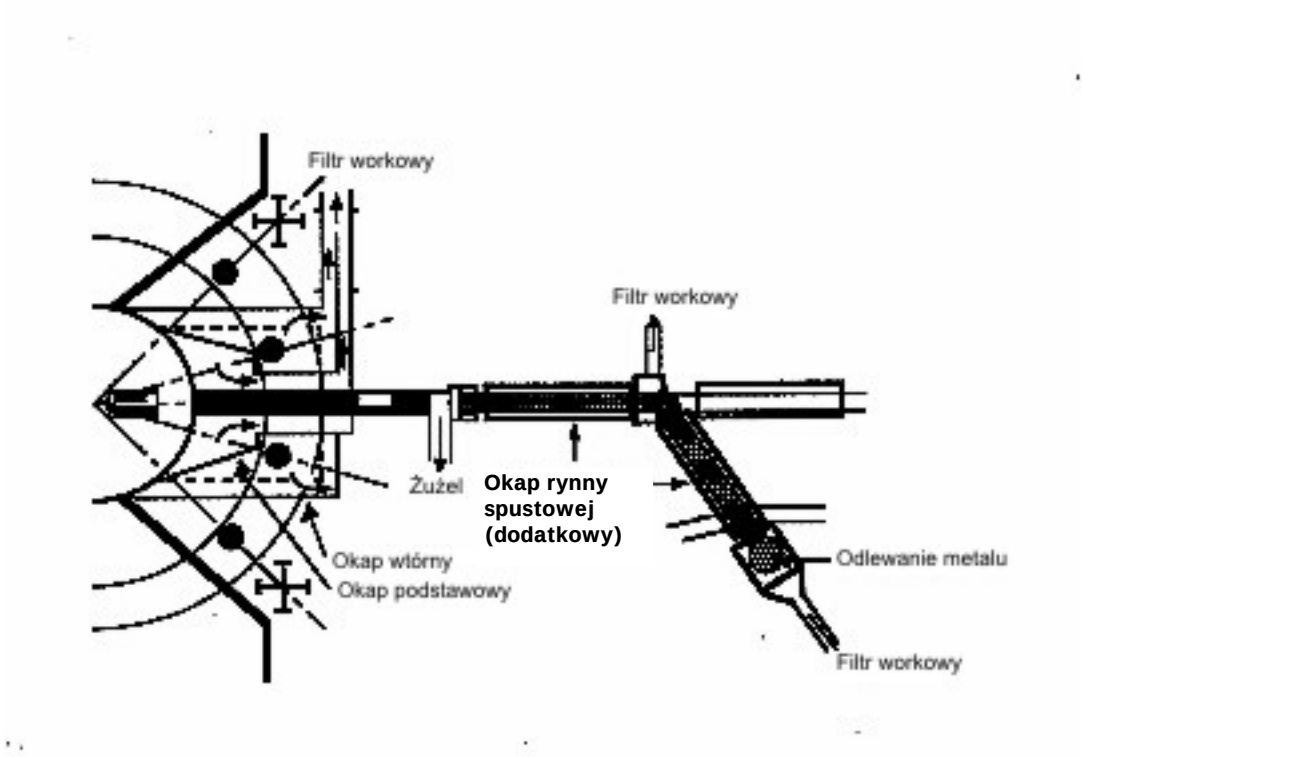
Rysunek 2.28: Schemat systemu wtórnego wychwytu oparów dla procesu miedzi pierwotnej. [tm 124, DFIU Cu 1999]

W powyższym procesie natężenie przepływu powietrza sterowane jest przez system sterowania w cyklu zamkniętym za pomocą zasuw ograniczających. Dla zminimalizowania zużycia energii stosuje się wentylatory z regulacją prędkości. Za pomocą filtrów tkaninowych wychwytywanych

jest i oczyszczanych 580000 Nm^3/h gazów wtórnych. Zużywa się tu 13,6 GWh/r energii elektrycznej; w ciągu godziny wychwytuje się 700 kg pyłów [tm 124, DFIU Cu 1999].

b) W poniższym przykładzie przedstawiono sposób, w jaki opary powstające przy spuście z wielkiego pieca mogą być zbierane przez wtórny system wychwytywania oparów.

Sprzęt odpylający składa się z różnych okapów zamontowanych powyżej otworu spustowego pieca szybowego, nad główną rynną spustową metalu i nad urządzeniami do odlewania ciekłego metalu do kadzi typu torpedo. Wychwycone opary oczyszczane są w osobnym filtrze workowym. System okapowy (patrząc z góry pieca) przedstawiony jest na poniższym rysunku.



Rysunek 2.29: Wychwyt oparów z otworu spustowego [tm 195, SFPO 1999]

2.8 Techniki ograniczania emisji i odzyskiwania

Zebrane gazy przesyłane są do instalacji ograniczania emisji, w której usuwane są zanieczyszczenia i odzyskiwane są niektóre składniki. Powszechnie usuwane są pyły i gazy kwaśne; cenne lub toksyczne składniki metalowe odzyskiwane są dla zastosowania w innych procesach. Projekt procesu ograniczania emisji ma tu decydujące znaczenie; pod uwagę brane są tu takie czynniki, jak skuteczność i przydatność metody oraz obciążenie wejściowe i wyjściowe materiałem, który ma być zbierany.

2.8.1 Stosowane procesy i techniki

Poniżej przedstawiono techniki stosowane dla ograniczania emisji w przemyśle metali nieżelaznych oraz zasady ich pracy.

2.8.1.1 Usuwanie pyłów i cząstek

Do usuwania takich cząsteczek jak pyły i opary z różnych procesów używanych w przemyśle stosowane są poniższe techniki.

2.8.1.1.1 Filtry elektrostatyczne (elektrofiltry)

W przemyśle szeroko stosowany jest elektrofiltr (EP); filtr ten może pracować w różnych warunkach temperatury, ciśnienia i obciążenia pyłem. Filtr ten nie jest szczególnie wrażliwy na wielkość ziarna pyłu i wychwytuje pyły w stanie mokrym i suchym. Jego konstrukcja odporna jest na korozję i ścieranie [tm 75, Theodore 1994; tm 78, IEA 1997; tm 79, Sound 1995: tm 222, VDI 3678 1998].

EP składa się z szeregu wysokonapięciowych elektrod wyładowczych oraz odpowiednich elektrod zbiorczych. Cząsteczki są ładowane i następnie oddzielane od strumienia gazu pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego między elektrodami. Pole elektryczne wytwarzane jest między elektrodami za pomocą słabego prądu stałego o wysokim napięciu (100 kV). W praktyce EP podzielony jest na kilka oddzielnych stref (powszechnie stosuje się do 5 stref).

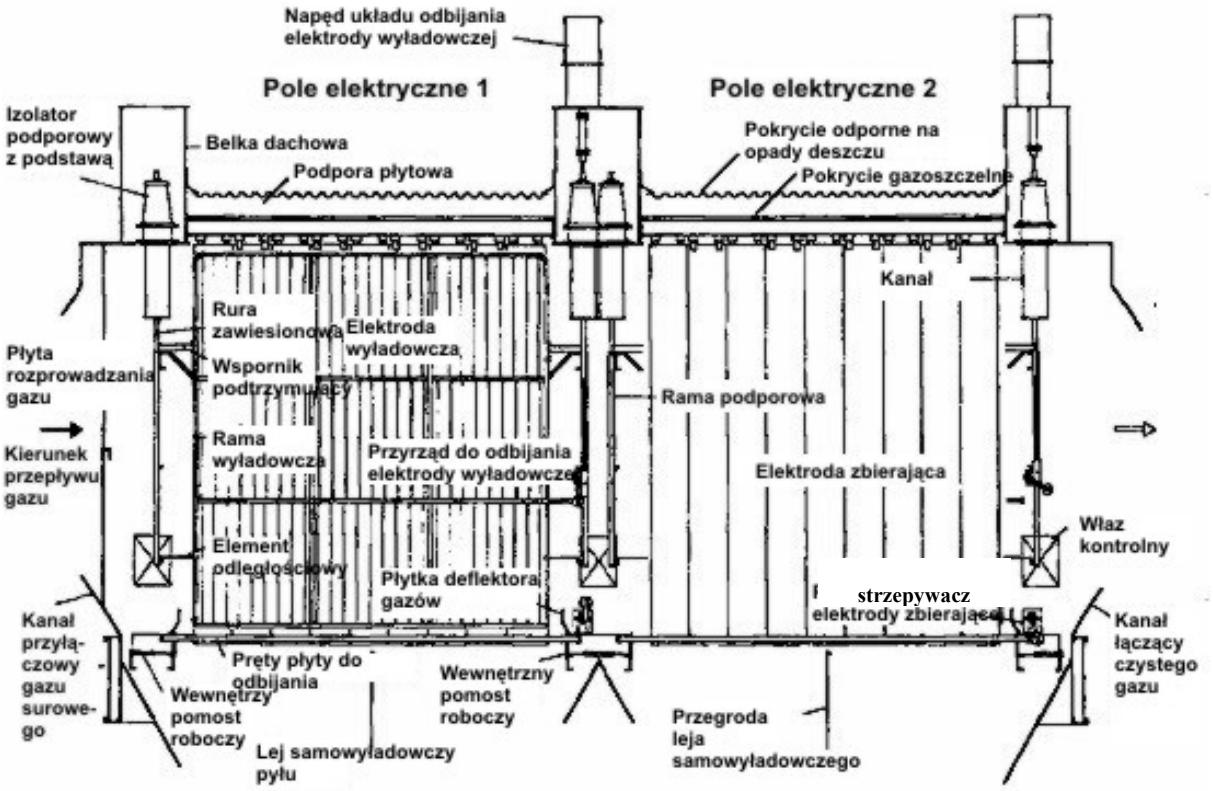
Proces usuwania pyłu ze strumienia gazu składa się z czterech etapów.

- ładowanie pyłu ładunkiem elektrycznym
- wprowadzanie naładowanego pyłu w pole elektryczne,
- zbieranie pyłu na elektrodzie zbiorczej,
- strzepywanie pyłu z powierzchni elektrody.

Dla zapobiegania narastaniu pyłu na elektrodach wyładowczych, elektrody te muszą być wstrząsane lub wprowadzane w drgania; ich wytrzymałość mechaniczna musi być odpowiednia dla stosowanych wstrząsów i drgań. Istotna jest tu niezawodność mechaniczna elektrod wyładowczych oraz ich ramy podporowej, gdyż jeden zerwany pręt może spowodować zwarcie całego pola elektrycznego elektrofiltra.

Efektywność EP wynika z tzw. formuły niemieckiej, która odnosi wydajność (skuteczność) do całkowitego pola powierzchni elektrod zbiorczych, objętościowego natężenia przepływu gazów oraz szybkości wędrówki cząsteczek. Z tego względu, dla danego pyłu, bardzo ważne jest zmaksymalizowanie pola powierzchni elektrod zbiorczych; aktualnie praktykuje się tu szeroki rozstaw elektrod. Praktyka taka opiera się z kolei na prostowniku o odpowiedniej konstrukcji i odpowiednim sterowaniu.

W przemyśle stosowany jest prostownik o odpowiedniej konstrukcji, w którym wykorzystuje się oddzielne sekcje prostownika dla każdej strefy lub części strefy EP. W ten sposób umożliwia się zmianę doprowadzanego napięcia w strefie wejściowej i wyjściowej dla uwzględnienia zmniejszonych obciążeń pyłem w kierunku wylotu oraz uzyskanie możliwości obsługi stref przy progresywnie wyższych napięciach bez wywoływania iskrzenia. Odpowiednie konstrukcje uzyskuje się również przez zastosowanie automatycznych systemów sterowania. Systemy te utrzymują optymalne wysokie napięcie (HT) doprowadzane do elektrod w poszczególnych strefach, bez iskrzenia. Do doprowadzania maksymalnego napięcia bez wywoływania iskrzenia stosowany jest automatyczny monitor, stale zmieniający HT. Nie jest prawdopodobne, aby zasilanie stałym HT zapewniło optymalną wydajność zbierania.



Rysunek 2.30: Typowy układ elektrofiltra (pokazane tylko dwie strefy). [tm 198, Lurgi 1999].

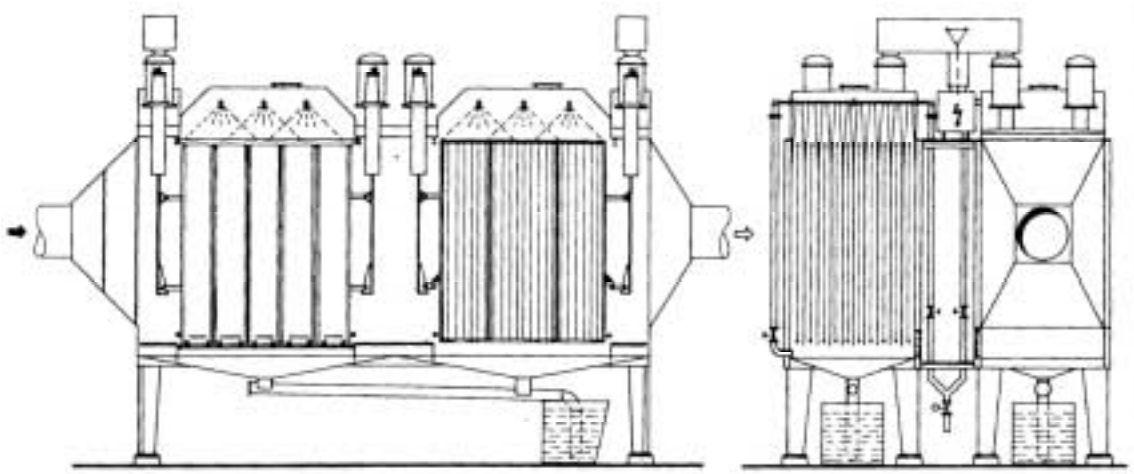
Szczególnie ważny jest opór właściwy (odwrotność przewodności właściwej) pyłu. W przypadku, gdy będzie on zbyt niski, cząsteczki docierające do elektrody zbiorczej utracą ładunek, co może spowodować ponowne porywanie pyłu. W przypadku, gdy pył będzie miał zbyt wysoki opór, na elektrodzie utworzona zostanie warstwa izolacyjna, powstrzymująca normalne wyładowanie koronowe, powodując w ten sposób zmniejszenie efektywności zbierania. Większość pyłów posiada opór właściwy we właściwym zakresie; wychwyt można poprawić przez obróbkę pyłu. Powszechnie stosuje się amoniak i trójtlenek siarki. Opór właściwy można również zmniejszyć przez obniżenie temperatury gazu lub przez dodanie wilgoci do gazu.

EP zwykle nie osiąga końcowego stężenia pyłów tak niskiego, jakie uzyskiwane jest za pomocą filtrów tkaninowych. W celu uzyskania najlepszej wydajności z elektrofiltra, optymalizuje się przepływ gazu przez urządzenia dla uzyskania równomiernego przepływu dla zapobiegania obejściu pola elektrycznego przez gaz. Dla uzyskania równomiernego przepływu na wlocie do elektrofiltra stosuje się odpowiednią konstrukcję kanałów wlotowych oraz urządzenia do rozprowadzania przepływu. W takich warunkach można uzyskiwać emisje pyłów w zakresie 5 – 15 mg/Nm^3.

2.8.1.1.2 Elektrofiltr mokry

Filtry elektrostatyczne (elektrofiltry) mokre pracują na tej samej zasadzie. W tym przypadku wychwycony pył usuwany jest z płyt kolektora przez przepłukiwanie za pomocą odpowiedniego płynu, zwykle wody, w sposób okresowy lub przez ciągłe przepłukiwanie natryskowe. Te filtry elektrostatyczne mają zalety w stosunku do niektórych pyłów, przylegających do konwencjonalnych płyt oraz gdy inne elementy w strumieniu gazu kolidują z pracą urządzeń, na

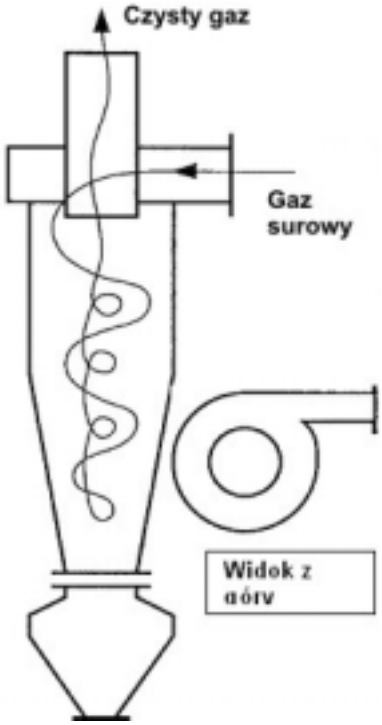
przykład w przypadku zimnego, wilgotnego gazu. Wytwarzany jest tu płynny ściek wymagający dalszego oczyszczenia.



Rysunek 2.31: Elektrofiltr mokry
[tm 198, Lurgi 1999]

2.8.1.1.3 Cyklony

W latach 80-tych XX w. w wielu procesach zainstalowano cyklony; są one nadal w szerokim użyciu. Cyklon jest urządzeniem do bezwładnościowego oczyszczania gazu. Pył oddzielny jest od strumienia gazu, gdy zmienia się kierunek przepływu gazu, a pył przepływa nadal w kierunku początkowym przez swoją bezwładność i osadzany jest na powierzchni zbierania.



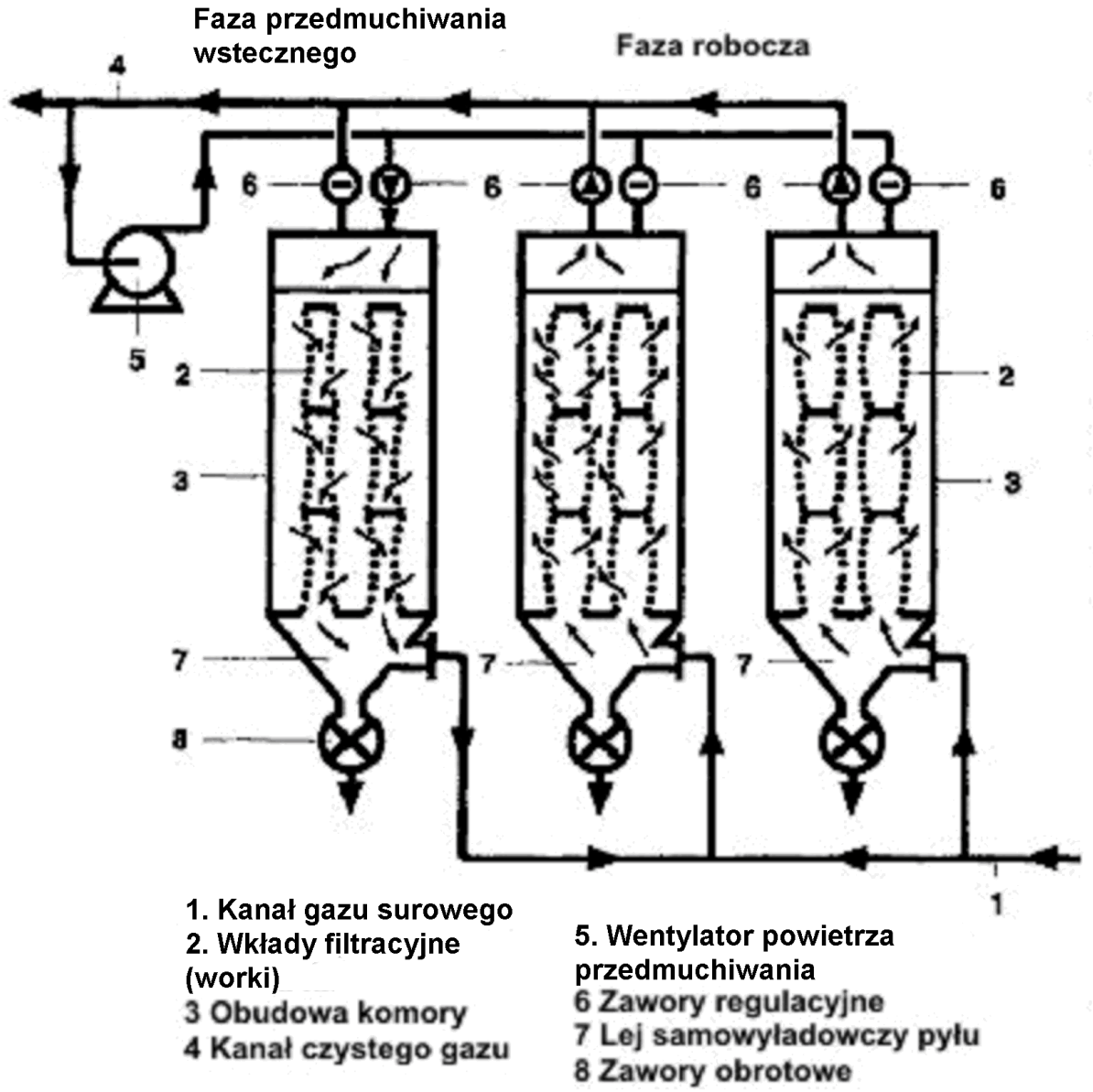
Rysunek 2.32: Układ cyklonu
[tm 198, Lurgi 1999]

Gaz wlotowy jest kierowany do przepływu spiralnego. Siły dośrodkowe działające wewnątrz spirali zapewniają zmianę kierunku; cząsteczki powyżej masy krytycznej osadzają się na ściankach cyklonu.

W tym sektorze przemysłowym cyklony nie są zasadniczo odpowiednie do sterowania emisjami bezpośrednio z procesu. Efektywność wychwytu miałkiego proszku jest zbyt niska dla efektywnego usuwania oparów pochodzących z pieca. Doświadczenie robocze wykazuje, że nie są one zdolne do spełnienia wymagań współczesnych standardów wychwytu. Cyklony są jednak używane skutecznie jako pierwotne kolektory w połączeniu z inną techniką, w szczególności w większych procesach, w którym może się zmieniać przepustowość [tm 75, Theodore 1994; tm 220, VDI 3476 1990].

2.8.1.1.4 Filtry tkaninowe lub workowe

W tym sektorze przemysłowym systemy z filtrami tkaninowymi używane są dla wielu zastosowań z powodu ich wysokiej wydajności w zakresie wychwytu drobnego pyłu występującego w operacjach wytapiania [tm 75, Theodore 1994; tm 79, Soud 1995; tm 221, VDI 3677 1997]. Jednak z powodu ich tendencji do zatykania się w niektórych warunkach i ich podatności na zapalenie, nie są one odpowiednie dla wszystkich zastosowań. Celem zmniejszenia prawdopodobieństwa pożarów, kondycjonowania pyłów oraz odzyskiwania ciepła z gazów odlotowych przed odpylaniem, stosuje się przed stacją filtrów workowych komory osadzania i chłodzenia oraz kotły odzyskiwania ciepła odpadowego (kotły odzysknicowe).

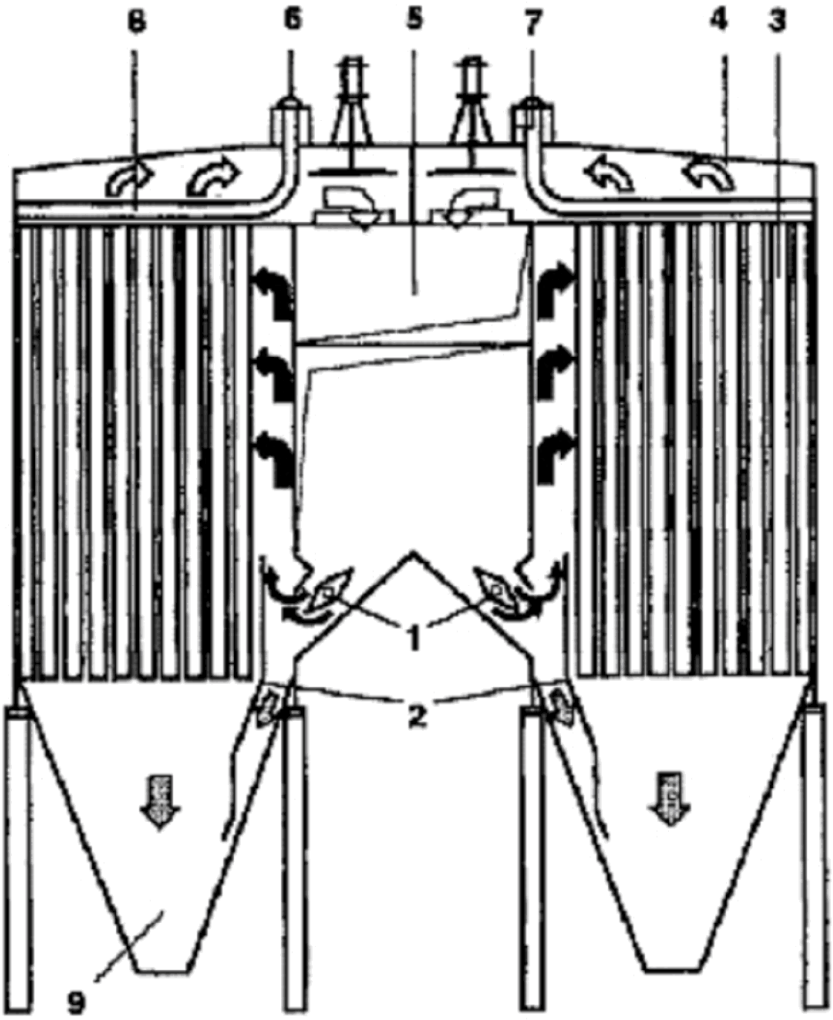


Rysunek 2.33: Podstawowy układ filtra tkaninowego (z jedną komorą w cyklu oczyszczania). [tm 198, Lurgi 1999]

Podstawową zasadą filtrowania tkaninowego jest zastosowanie membrany tkaninowej przepuszczalnej dla gazu, która zatrzymuje pył. Worki są zwykle podparte na ramie metalowej; każdy worek uszczelniony jest w konstrukcji stacji filtrów workowych. Na wstępie, pył osadzany jest na włóknach powierzchniowych oraz na głębokości tkaniny; wraz ze wzrostem grubości warstwy powierzchniowej, ona sama staje się dominującym środkiem filtrującym. Wraz z dalszym wzrostem grubości placka pyłu, wzrasta opór przepływu gazu. Z tego względu, dla regulacji spadku ciśnienia gazu w filtrze, konieczne jest okresowe czyszczenie materiałów filtracyjnych. Kierunek przepływu gazów, które mają być oczyszczane może być od wnętrza worka na zewnętrz lub z zewnątrz worka do wnętrza.

Filtry tkaninowe klasyfikuje się zwykle według metody, według której czyszczone są materiały filtracyjne. Dla zachowania skutecznej wydajności odciągania, istotne jest regularne usuwanie pyłów z tkaniny; wpływa to również na żywotność roboczą tkaniny.

Najpowszechniej stosowanymi metodami czyszczenia są tu: odwrotny przepływ powietrza, wstrząsanie mechaniczne, drgania oraz pulsowanie za pomocą sprężonego powietrza. Dla czyszczenia worków stosuje się również tuby akustyczne. Normalne mechanizmy czyszczenia nie powodują przywrócenia tkaniny do jej pierwotnego stanu; cząsteczki osadzone w głębi materiału zmniejszają wielkości porów między włóknami, umożliwiając w ten sposób osiąganie wysokiej wydajności dla oparów submikronowych.



Rysunek 2.34: Układ czyszczenia z odwróconym pulsującym ciśnieniem. [tm 198, Lurgi 1999]

Filtry tkaninowe projektowane są na podstawie przewidywanej szybkości filtrowania, wyznaczanej jako maksymalne dopuszczalna szybkość przepływu gazu przez jednostkę powierzchni tkaniny ($m^3/s \div m^2$ – wyrażone w postaci m/s). W zależności od zastosowania, typu filtra i materiału, szybkości filtrowania mieszczą się zwykle w zakresie od 0,01 do 0,04 m/s.

Przy dobieraniu tkaniny bierze się pod uwagę skład gazów, naturę i wielkość cząsteczek pyłu, metodę czyszczenia, wymaganą wydajność i ekonomiczność. Pod uwagę bierze się również

temperaturę gazów i metodę chłodzenia gazów, jeśli to konieczne, oraz wynikową parę wodną i punkt rosy kwasu.

Charakterystyki tkanin, które brane są pod uwagę to odporność chemiczna, formy włókien oraz typ przędzy, splot włókien, wykończenie tkaniny, odporność na ścieranie oraz zginanie, wytrzymałość, skuteczność zbierania, wykończenie materiału i przepuszczalność materiału.

W poniższej tabeli przedstawiono porównanie najpowszechniej stosowanych parametrów różnych układów filtrujących [tm 144, Elkem 1998].

Parametr	Filtr pulsacyjny	Filtr membranowy z włóknem szklanym	Filtr z włóknem szklanym
Stosunek powietrze do materiału	80 –90 m/h	70 – 90 m/h	30 – 35 m/h
Wartości graniczne temperatury	200 ºC	280 ºC	280 ºC
Typ worka	Poliester/Nomex®	Gore-Tex® membrana/włókno szklane	Włókno szklane
Wielkość worka	0,126 x 6,0 m.	0,292 x 10 m	0,292 x 10 m
Powierzchnia materiału worka	2,0 m^2	9,0 m^2	9,0 m^2
Klatka	Tak	Nie	Nie
Spadek ciśnienia	2,0 kPa	2,0 kPa	2,5 kPa
Żywotność worka	Do 30 miesięcy	6 –10 lat	6 – 10 lat

Tabela 2.9: Porównanie między różnymi układami filtrów workowych. [tm 144, Elkem 1998]

Zużycie worków filtrów powoduje stopniowe zmniejszenie ich wydajności, którą można zmierzyć. W przypadku wystąpienia korozji, filtrowania materiału ściernego oraz w przypadku niebezpieczeństwa pożaru zachodzi ryzyko uszkodzenia lub katastroficznego uszkodzenia kilku worków. Proste systemy monitorowania bezpośredniego, takie jak wskaźniki spadku ciśnienia oraz urządzenia ostrzegawcze pyłów, podają tylko ogólne wskazanie wydajności.

Do mierzenia trendu w pyłach emitowanych ze stacji filtrów workowych dla określenia możliwych uszkodzeń stosuje się urządzenia wytwarzające ładunki elektryczności statycznej lub urządzenia optyczne; można je stosować do wykrywania szczytowych zawartości pyłów podczas cykli czyszczenia. W przypadku zintegrowania tych pomiarów ze strefowym systemem oczyszczania, można będzie zidentyfikować strefę zawierającą uszkodzone worki i dokonać lokalnych napraw [tm 126, Robson 1998]. Stosuje się również pomiary temperatury oraz alarmy.

W praktyce istnieje wiele różnych konstrukcji filtrów workowych, w których stosowane są różne rodzaje materiałów filtrujących; z zasady za pomocą tych filtrów uzyskuje się niskie poziomy emisji, tj. poziomy emisji poniżej 5 mg/Nm^3. Wynikiem zastosowania technik filtracji membranowej (filtrowanie powierzchniowe) jest ponadto dłuższa żywotność worka, wysoka temperatura graniczna stosowania (do 260 °C) i stosunkowo niskie koszty konserwacji.

Membranowe worki filtracyjne składają się z ultra drobnej membrany ze spienionego PTFE laminowanej na materiał podłoża. Cząsteczki ze strumienia gazów odlotowych wychwytywane są na powierzchni filtra. Zamiast tworzenia placka wewnątrz lub przenikania do tkaniny worka, cząsteczki są odrzucane od membrany tworząc cieńszy placek. Technikę tę stosuje się do wszystkich nowych i istniejących instalacji; można ją również stosować dla usprawnienia istniejących filtrów tkaninowych [tm 144, Elkem, 1998].

Syntetyczne materiały filtrujące, takie jak Gore-Tex® i Tefaire® (teflon/włókno szklane) umożliwiają używanie filtrów tkaninowych w całym zakresie zastosowań, ponadto mają one dłuższą żywotność. Ostatnio znacznie poprawiła się efektywność nowoczesnych materiałów filtrujących w warunkach wysokiej temperatury oraz w warunkach ścierania; producenci materiałów mogą być pomocni w dobraniu materiału dla określonych zastosowań. Przy odpowiedniej konstrukcji i odpowiednim pyle uzyskuje się bardzo niskie emisje pyłów (< 1 mg/Nm^3) oraz dłuższą żywotność i niezawodny zwrot kosztów nowoczesnych tkanin.

W przypadku niektórych procesów z żelazostopami, w stacji filtrów workowych, po stronie zanieczyszczonych spalin/gazów stosowane są filtry ciśnieniowe z wentylatorami. Ostatnio opracowano zamknięty filtr ssący z wentylatorami instalowany po stronie gazu czystego. Technika ta stosowana jest w większości pozostałych sektorów metalowych; łączy ona w sobie zalety łagodnego czyszczenia workowego, co oznacza dłuższą żywotność worka, niskie koszty eksploatacji i konserwacji oraz określoną objętość gazów dzięki zamkniętemu filtrowi [tm 144, Elkem, 1998].

2.8.1.1.5 Filtry ceramiczne i filtry z siatką metalową

W przemyśle tym istnieje kilka przykładów, w których filtry te używane są w konkretnych zastosowaniach [tm 76, Scapa 1998] i gdzie osiągane są bardzo wysokie efektywności usuwania pyłu. Usuwane są pyły drobnoziarniste łącznie z PM_{10}.

Pod względem zasady pracy, podstawowego układu i operacji czyszczenia, filtry ceramiczne o niskiej gęstości pracują w sposób podobny do filtrów workowych. Zamiast worków tkaninowych i ich podpór metalowych, stosowane są sztywne elementy przypominające filtry świecowe. Filtry te charakteryzują się wysokim stopniem odporności cieplnej; ograniczenia w zakresie obudowy wyznaczają często górną temperaturę pracy. Istotnym czynnikiem jest tu również rozszerzalność układu podporowego wraz ze wzrostem temperatury, gdyż może mieć to wpływ na uszczelnienie elementów filtra w obudowie, czego wynikiem mogą być wycieki strumienia „brudnego" gazu do strumienia czystego gazu. W taki sam sposób jak w filtrach workowych stosowane są tu bezpośrednie systemy wykrywania uszkodzeń.

Filtry ceramiczne wykonuje się z glinokrzemianów; dla zwiększenia odporności chemicznej i kwasowej, filtry te można wstępnie pokryć różnymi materiałami. Wkłady filtrów można stosunkowo łatwo obsługiwać, gdy są nowe; wkłady te stają się kruche wskutek oddziaływania ciepła, co może powodować pęknięcia podczas konserwacji lub podczas próby czyszczenia ich na siłę.

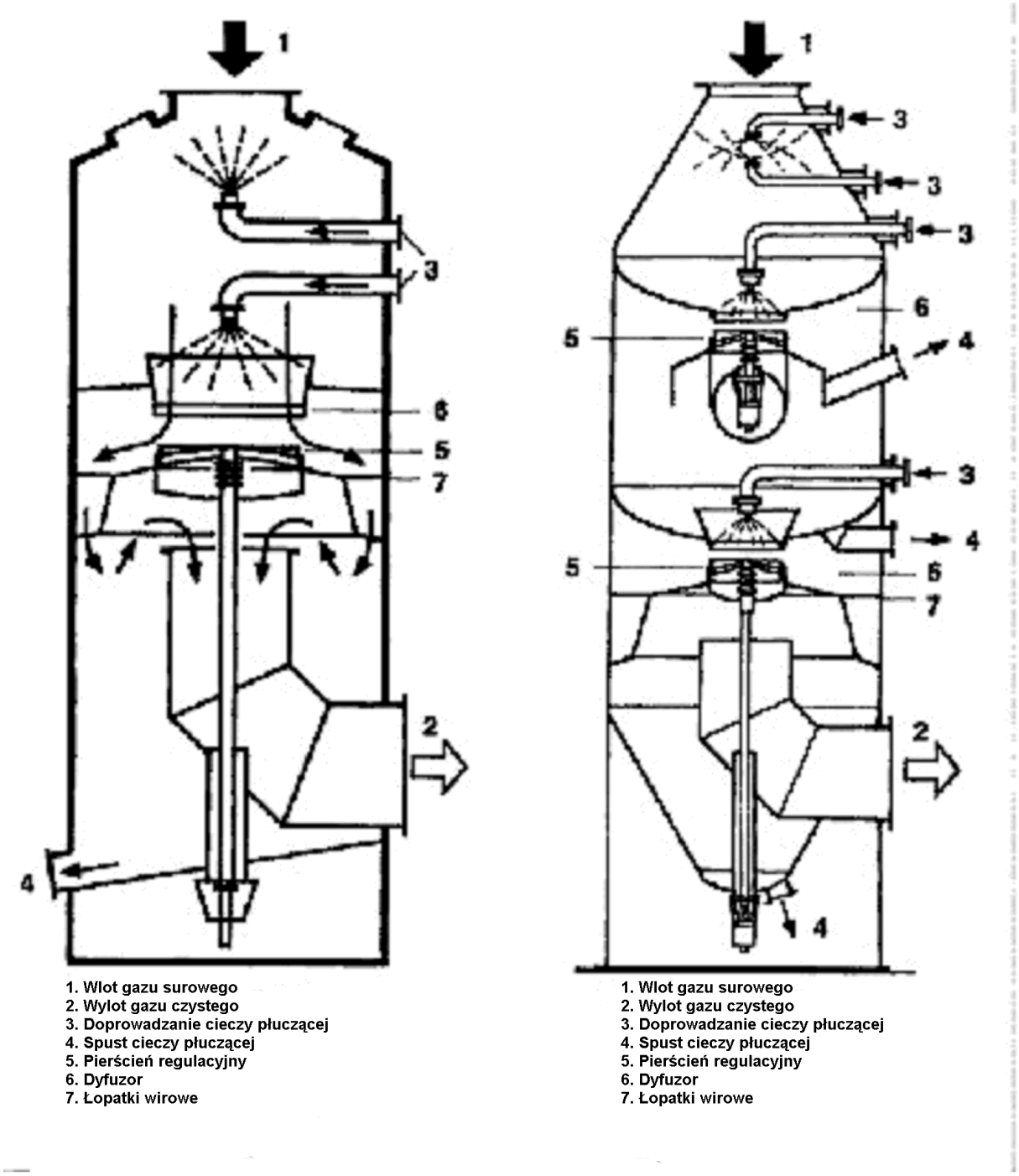
Potencjalnym problemem są tu również „lepkie" pyły, gdyż podczas normalnego cyklu czyszczenia mogą nie zostać usunięte z wkładu filtra, co może spowodować znaczny spadek ciśnienia. Z tego względu istotnym czynnikiem przy projektowaniu instalacji jest wpływ temperatury na wychwytywany materiał. Przy właściwej konstrukcji i odpowiednim pyle, emisje pyłów redukuje się do bardzo małych poziomów, rzędu do 0,1 mg/Nm^3.

Podobną efektywność w wysokich temperaturach stwierdza się również w przypadku przeprojektowanych filtrów z siatką metalową. Możliwe jest tu szybkie utworzenie warstwy placka pyłów po wyczyszczeniu, gdy strefa będzie „odłączona".

2.8.1.1.6 Płuczki mokre

Zbieranie pyłu za pomocą płukania mokrego odbywa się za sprawą trzech głównych mechanizmów: uderzeń bezwładnościowych, przechwytywania i dyfuzji. Istotnym czynnikiem jest tu wielkość wychwytywanej cząsteczki pyłu [tm 75, Theodore 1994; tm 223, VDI 3679 1998]; ważna może być również zdolność do zwilżania materiału, który ma być wychwytywany.

Doświadczenie wskazuje, że wydajność płuczek mokrych w znacznym stopniu zależy od zużywanej przez nie energii, a w szczególności od spadku ciśnienia w strefie wychwytu. Ponadto, pod warunkiem równego rozprowadzenia cieczy w płuczce mokrej, podobne spadki ciśnienia dają często podobny poziom skuteczności dla tego samego pyłu dla całkowicie różnych konstrukcji płuczek wieżowych. Z tego względu nie jest możliwe zaprojektowanie mokrej płuczki wieżowej o wysokiej wydajności bez wysokiego zużycia energii, jeżeli pył, który ma być wychwytywany nie będzie szczególnie łatwy do zwilżania. Istnieje cała gama różnych konstrukcji płuczek, o dużym zużyciu energii, opartych na zasadzie przepływu promieniowego, przepływu strumieniowego, zwężki Venturiego i układu kaskadowego; płuczki mają zastosowanie dla pyłów, które trudno usunąć innymi technikami. Zasadniczo, gazy po płuczce mokrej stosowane są w innych procesach (np. jako paliwo gazowe) i nie są emitowane. Płuczki mokre są również stosowane, wraz z mokrymi elektrofiltrami, dla chłodzenia i oczyszczania gazów przed kontaktem z instalacją kwasu siarkowego i dla absorbowania gazów kwaśnych. Procesy takie przedstawione są w pkt. 2.8.1.2.



Rysunek 2.35: Płuczki wieżowe z przepływem promieniowym [tm 198, Lurgi 1999]

Do odpylania gazów odlotowych bogatych w CO, pochodzących z uszczelnionych łukowych pieców elektrycznych, stosowane są często kaskadowe mokre płuczki wieżowe; gazy takie po odpyleniu używane są jako gazy o wysokiej wartości opałowej. Takie płuczki są również używane do oczyszczania gazów pochodzących z maszyny spiekalniczej z taśmą stalową; pył jest bardzo ścierny, lecz łatwo można go zwilżyć i osiągnąć poziom < 4 mg/Nm^3; zastosowanie płuczki wieżowej umożliwia chłodzenia gazu jednocześnie z usuwaniem pyłów. Żywotność filtra workowego może być poważnie ograniczona, a szybkie zużycie tkaniny może znaleźć odzwierciedlenie w małej skutecznosci odpylania.

2.8.1.1.7 Dopalacze i pochodnie

W przemyśle tym do utleniania CO, pyłów lub węglonośnych materiałów gazowych zawartych w strumieniu gazu stosowane są systemy spalania [tm 217, VDI 2442 1987; tm 218; VDI 2443 1995; tm 220, VDI 34 76 1990]. Stosuje się trzy typy urządzeń:

- Dopalacze wysokotemperaturowe, za pomocą których gazy są typowo ogrzewane do temperatur od 850 °C do 1000 °C i przetrzymywane przez minimum 0,5 sekundy (pod warunkiem nie występowania chlorowanych składników), a wyniki mogą potwierdzać zniszczenie istniejących lotnych związków organicznych (VOC). W dopalaczach stosowany jest układ palników (niekoniecznie pracujący w ciągły sposób); może być w nich stosowany system regeneracyjny dla wykorzystania energii cieplnej zawartej w związkach gazowych i węglowych przez wykorzystanie ogniotrwałych złóż podporowych. Do zmiany kierunku przepływu gazów dla oczyszczenia złoża konieczny jest system rozgałęźny.
- Katalityczne piece do spopielania, w których rozkład dokonywany jest na powierzchni katalizatora metalowego w niższych temperaturach, typowo w zakresie od 350 °C do 400 °C.
- Pochodnie do spalania gazów odpadowych, np. nadmiarowego CO.

Dopalacze służą do niszczenia związków organicznych, w tym dioksyn, przez utlenianie cieplne i wytwarzania pyłów, dwutlenku węgla, wody, tlenków siarki i azotu oraz innych produktów spalania. Do usunięcia tych produktów konieczne jest dalsze ograniczanie emisji.

Dopalacze są szczególnie przydatne dla operacji odolejania i usuwania powłok, podczas których mogą być wytwarzane wysokie stężenia związków organicznych. Obecność tych związków w piecu powoduje wytwarzanie dużych objętości produktów spalania i może spowodować krótki czas ich przebywania w piecu oraz emisję częściowo spalonych gazów.

2.8.1.2 Systemy płukania gazów

Gazy takie jak NH_3, SO_2, HF, HCL i NO_x wytwarzane są w kilku procesach, np. dwutlenek siarki wytwarzany jest podczas wytapiania, a fluorowodór podczas elektrolizy. Dla gazów tych dostępne są techniki zapobiegania i redukcji [tm 224, VDI 3927 1998]. Redukcję tych gazów można często uzyskać przez sterowanie procesem lub wiązanie materiału w żużlu lub w kamieniu. W celu zapobiegania wytwarzaniu powyższych gazów, można stosować palniki z niskimi NO_x oraz stopniowe powietrze spalania w piecach i w innych instalacjach spalania.

Z niektórych procesów mogą być również emitowane związki organiczne, dioksyny i niektóre związki metali; związki takie można adsorbować za pomocą podobnych technik.

Poniżej przedstawiono techniki stosowane do usuwania związków gazowych. Więcej informacji podano w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali.

2.8.1.2.1 Płukanie mokre

Systemy płukania na mokro stosowane są w przemyśle do usuwania związków gazowych przy niskich stężeniach, do usuwania pyłu oraz do sterowania temperaturą (przez chłodzenie adiabatyczne). Choć podstawowa technologia dla tych zastosowań jest podobna, to kryteria projektowe dla usuwania pyłów i związków gazowych znacznie się różnią. Systemy do płukania na mokro stosuje się często jednocześnie dla tych trzech procesów; projekt jest tu nieuchronnie kompromisem; w zależności od zastosowania, wynikiem mogą tu być istotne skutki dla środowiska

w postaci wytwarzania dodatkowych ścieków. W niektórych procesach stosowanych na świecie do usuwania SO_2 wykorzystywane są podwójne środki alkaliczne oraz wapno jako drugi środek do regeneracji alkaliów i usuwania siarczanu w postaci gipsu, który można sprzedać.

W praktyce stosuje się różne środki płuczące, od wody morskiej do roztworów alkalicznych. Zastosowanie, do którego użyta jest płuczka wieżowa wyznacza czynniki, które należy zmierzyć dla monitorowania skuteczności jej działania. Mierzone są tu następujące parametry: spadek ciśnienia i przepływ roztworu wodnego, temperatura, mętność, przewodność i pH [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Pb 1993]. Istnieją tu potencjalnie istotne skutki dla środowiska, które należy wziąć pod uwagę w skali lokalnej.

2.8.1.2.2 Suche i półsuche płuczki wieżowe

Do adsorbowania gazów kwaśnych oraz związków metali i związków organicznych stosuje się techniki adsorbcji, takie jak płukanie na sucho. Dla obu zastosowań często używane jest wapno, wodorotlenek magnezu, kamień wapienny, tlenek cynku oraz tlenek glinu; na świecie stosowane są również podwójne alkaliczne płuczki wieżowe. Do usuwania metali (rtęci) oraz substancji organicznych stosowany jest węgiel aktywny (lub koks), który dla takich substancji jest zwykle bardziej efektywny.

Adsorbcję osiąga się stosując wieże z wypełnieniem lub przez wstrzykiwanie odczynnika do strumienia gazu i zastosowanie wieży reaktorowej. Do wychwytu środka płuczącego, który wszedł częściowo w reakcję oraz dla wytworzenia dodatkowej powierzchni dla dalszej absorpcji, najczęściej stosowane są filtry workowe. Dla umożliwienia pełnego wykorzystania zdolności absorpcyjnej i adsorbcyjnej, środek do płukania można zawracać do obiegu kilka razy w układzie płuczącym. W przypadku tlenku glinu i tlenku cynku są one następnie używane w procesie głównym. Fluorki pochłonięte przez tlenek glinu odzyskiwane są w procesie elektrolizy.

Odmianą płukania na sucho jest płukanie półsuche. W tym przypadku szlam substancji reagującej (zwykle wapno) wstrzykiwany jest do reaktora wraz ze strumieniem gazu. Pod warunkiem odpowiednio wysokiej temperatury gazu, odparowywana jest woda; składniki gazowe reagują z cząsteczkami substancji reagującej. Cząsteczki odczynnika, który wszedł w reakcję są następnie usuwane ze strumienia gazu. Płukanie na sucho jest często mniej skuteczne niż płukanie na mokro czy płukanie półsuche, w szczególności w przypadku gazów mniej reakcyjnych, takich jak SO_2. Efektywność substancji reagującej związana jest często z „reaktywnością" odczynnika; dostawcy wapna wytwarzają często materiał przy reaktywności odpowiedniej dla określonych zastosowań.

W przypadku stosowania tych procesów do usuwania SO_2, znane są one jako odsiarczanie gazów spalania (FDG). Stosowane są one do redukcji zawartości SO_2 w gazach pochodzących z pieców anodowych oraz z innych źródeł o małej mocy i do wypłukiwania gazów resztkowych z gazów pochodzących z instalacji kwasu siarkowego. Wytwarzany jest tu gips, który można sprzedawać w pewnych okolicznościach.

2.8.1.3 Systemy odzyskiwania gazów

Oprócz wyżej przedstawionych systemów do płukania na mokro, sucho i półsucho służących do usuwania składników gazowych, w przemyśle tym szeroko stosuje się systemy odzyskiwania gazów ze strumieni gazów technologicznych. HCl może być absorbowany w wodzie, a NO_x można absorbować w wodzie lub w nadtlenku wodoru.

Dla zamknięcia cykli materiałowych, w przemyśle stosuje się poniższe rozwiązania:

a) Pętla kwasu chlorowodorowego: - W procesach, w których występuje rozpuszczanie, stosowany jest kwas chlorowodorowy, HCl, w połączeniu z nadmiarem chloru. Przez zastosowanie parowania i wychwytu w wodzie, otrzymuje się kwas azeotropowy (o stężeniu powyżej 20% ułamka masowego). Kwas ten wykorzystywany jest ponownie w różnych częściach procesu.

b) Pętla kwasu azotowego: - W kwasie azotowym, HNO_3, często rozpuszczane jest srebro i pallad. W specjalnych kaskadowych płuczkach wieżowych za pomocą tlenu lub nadtlenku wodoru można wychwytywać znaczne ilości gazów odlotowych zawierających tlenek azotu (NO lub NO_2). Problemami są długi czas potrzebny do utleniania małych ilości NO oraz redukcja absorpcji gazów przez reakcje egzotermiczne. Z tych względów, w celu osiągnięcia dopuszczalnych wartości emisji przy uniknięciu emisji brunatnych spalin z komina, konieczne jest zastosowanie chłodzenia oraz kilku połączonych płuczek wieżowych. Powstały kwas azotowy pochodzący z pierwszej płuczki wieżowej ma zwykle stężenie ok. 45% wagowych; kwas ten można ponownie wykorzystywać w kilku procesach.

c) Pętla chloru: - Chlor używany jest w procesach mokrych do rozpuszczania metali oraz na suchych etapach chlorowania w podwyższonych temperaturach dla ich rafinacji. W obu przypadkach stosowane są systemy zamknięte, np. przy wykorzystaniu rurek w kształcie U z wodą i uszczelnionych elektrolizerów. Można odzyskiwać chlor gazowy lub wytwarzać roztwory podchlorynu. Podchloryn stosowany jest również jako środek utleniający w roztworach w płuczkach wieżowych, dla różnych procesów rafinacji.

d) Pętla chlorku amonu: - Stosunkowo mała rozpuszczalność chlorku amonu, NH_4Cl, w roztworach odparowanych w temperaturze pokojowej umożliwia ponowne użycie osadów wytrąconych tej soli.

2.8.1.4 Wychwyt siarki

Siarkę występującą w surowcach można wprowadzić do żużli lub kamieni za pomocą odpowiednich odczynników; kamienie można wykorzystywać w procesie. Siarka nie wychwycona w kamieniu ani w żużlu z procesów wytapiania występuje zwykle w postaci SO_2; siarkę tę można odzyskiwać w postaci siarki nie związanej, ciekłego SO_2, gipsu lub kwasu siarkowego. Istnienie rynków na te produkty wpływa na wybór końcowego produktu; w przypadku braku pewnych rynków zbytu, opcją najbardziej bezpieczną dla środowiska jest wytwarzanie gipsu oraz siarki niezwiązanej.
Dwutlenek siarki wytwarzany jest przez prażenie i przetapianie koncentratów siarczków oraz w wyniku związanych z tym procesów konwertorowych. Procesy te prowadzone są w taki sposób, aby wytworzyć maksymalne stężenia dwutlenku siarki dla poprawienia efektywności odzyskiwania siarki. Odzyskiwanie siarki eliminuje skutki oddziaływania na środowisko.

Do odzyskiwania siarki stosowane są poniższe techniki [tm 24, DFIU Siarka 1996]: -

a) Gazy o zawartości dwutlenku siarki do 1%

W procesie odzyskiwania Wellman-Lorda, do wytwarzania wodorosiarczynu sodu wykorzystywana jest reakcja słabych gazów z siarczynem sodu i wodą. Z roztworu tego można odpędzać stężony dwutlenek siarki i wytwarzać ciekły dwutlenek siarki lub inne produkty, takie jak siarka.

Dwutlenek siarki można absorbować za pomocą płukania 2,3 dimetyloaniliną (DMA) (proces Asarco), który można następnie usuwać przez reakcję z wodą w celu otrzymania kwasu siarkowego lub ciekłego dwutlenku siarki.

Proces peracidox, utlenianie nadtlenkiem wodoru dla produkowania kwasu siarkowego.

Proces sulphacid, utlenianie katalizatorem z węglem aktywnym dla produkowania kwasu siarkowego.

Do wytwarzania gipsu stosowane jest odsiarczanie gazów spalania (FGD) lub pół-sucha płuczka wieżowa z zastosowaniem wapna. System ten stosowany jest szeroko w elektrowniach.

Podwójne płukanie alkaliczne z absorpcją sody kaustycznej i wytrącaniem gipsu.

Absorpcja tlenku glinu i wytrącanie gipsu (Proces Dowa).

Wytrącanie siarczanu magnezu.

b) Gazy zawierające dwutlenek siarki o wyższych stężeniach

i) Absorpcja dwutlenku siarki w zimnej wodzie (np. w zimnej wodzie morskiej), po której następuje odpędzanie podciśnieniowe i odzyskiwanie w postaci ciekłego dwutlenku siarki. Procesy te są stosowane w układzie z instalacją kwasu siarkowego dla odzyskiwania nie rozpuszczonego dwutlenku siarki. Potencjał dla wytwarzania ciekłego dwutlenku siarki zależy od istnienia rynku lokalnego na taki produkt.

ii) Produkcja kwasu siarkowego. Praktycznie dobrze sprawdzonym procesem chemicznym wytwarzania kwasu siarkowego jest spalanie siarki w celu wytworzenia dwutlenku siarki. W takim przypadku w instalacjach tych stosowane jest stałe, wysokie stężenie gazu, co stwarza mniej ograniczeń technologicznych. Takiej charakterystyki nie mają gazy pochodzące z pieca do prażenia ani z pieca do wytapiania; z tego względu gazy takie są trudniejsze w obsłudze i można tu nie osiągnąć takiego samego poziomu przemiany.

Gazy pochodzące z pieca do wytapiania są oczyszczane i chłodzone; można je osuszać. Dwutlenek siarki zawarty w gazie jest przemieniany na trójtlenek siarki w „procesie kontaktowym" podczas przeprowadzania gazów przez złoże katalizatorowe z pięciotlenkiem wanadu. Czasami katalizator domieszkowany jest tlenkiem cezu, który może poprawić efektywność, zwłaszcza w przypadku niskiego stężenia SO_2 lub jego zmienności i przy niskiej temperaturze. Dla zwiększenia efektywności przemiany, w instalacjach z jednym lub dwoma kontaktami stosowane są udoskonalone katalizatory.

W **instalacji z jednym kontaktem**, w celu uzyskania wysokiej efektywności przemiany, gazy przeprowadzane są przez szereg czterech lub więcej złóż katalizatorowych. Wytwarzanie trójtlenku siarki jest procesem egzotermicznym; w przypadku wystarczająco dużej zawartości dwutlenku siarki dla wytwarzania wystarczającej ilości ciepła, gazy ochładzane są między każdym przejściem. W przypadku gazów o niskiej zawartości dwutlenku siarki, przed przejściem może być dodane ciepło. Wytworzony trójtlenek siarki jest absorbowany w 98% kwasie siarkowym, który jest następnie rozcieńczany dla uzyskania kwasu siarkowego. Proces WSA stanowi etap rozwoju instalacji z jednym kontaktem.

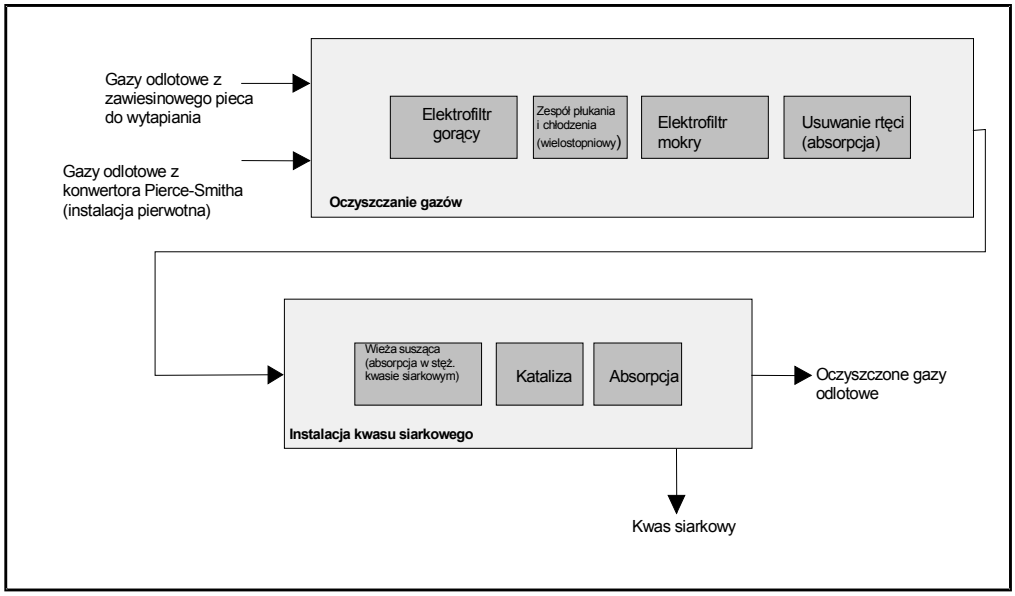
Obecność trójtlenku siarki hamuje przemianę dwutlenku siarki; z tego względu, dla uzyskania bardziej efektywnej przemiany dwutlenku siarki przy wystarczająco wysokiej zawartości dwutlenku

siarki w gazie, najpowszechniej stosowany jest **proces z podwójnym kontaktem**. W tym przypadku, trójtlenek siarki absorbowany jest po drugim lub trzecim przejściu, umożliwiając przemianę większej ilości dwutlenku siarki w kolejnych przejściach. Po tym procesie następuje kolejny etap absorpcji trójtlenku siarki. Zastosowanie instalacji z podwójnym kontaktem zwiększa efektywność usuwania dwutlenku siatki z <98% do >99,5%. Stwierdza się również, że zastosowanie katalizatora z domieszką cezu może zwiększyć tę efektywność do 99,9%; dane te dotyczą procesu, w którym występuje wysokie, równe stężenie dwutlenku siarki w gazie wejściowym [tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999].

Dla ochrony katalizatora i dla wytwarzania czystego kwasu, przed procesem kontaktowym istotne jest usunięcie pyłów. W ten sposób uzyskuje się zmniejszenie stężenia większości metali, np. cynku, do akceptowanych poziomów w wytwarzanym kwasie i zapobiega się zatruciu katalizatora. W zależności od zanieczyszczeń występujących w strumieniu gazu, wstępne przygotowanie strumienia gazu obejmuje zwykle kilka etapów. Etapy te mogą obejmować chłodzenie z odzyskiwaniem ciepła, gorący elektrofiltr, płukanie w celu usunięcia rtęci, itp.. oraz elektrofiltr mokry.

Słaby kwas wytwarzany w instalacji oczyszczania gazu zawiera typowo 1-50% H_2SO_4. Halogenki występują tu w postaci HCl (10 – 1000 ppm) i HF (10 – 1000 ppm włączając w to H_2SiF_6). Kwas ten może zawierać również metale, takie jak miedź, cynk i żelazo (każdy z osobna do 2500 ppm), rtęć (do 1900 ppm) i ołów (do 50 ppm). Arsen może występować na poziomach do 10000 ppm. W zależności od zanieczyszczeń występujących w materiale wsadowym do pieca do wytapiania, mogą tu występować również inne pierwiastki, takie jak aluminium, nikiel, chrom, kadm, bizmut, antymon, itp.. Słaby kwas będzie również nasycony SO_2 (w zależności od stężenia SO_2 w zakresie od 2000 do 5000 ppm). Kwas ten można rozłożyć, a gazy doprowadzić do instalacji kwasu, oczyścić i usunąć lub użyć, np. jeśli w pobliżu istnieje proces ługowania.

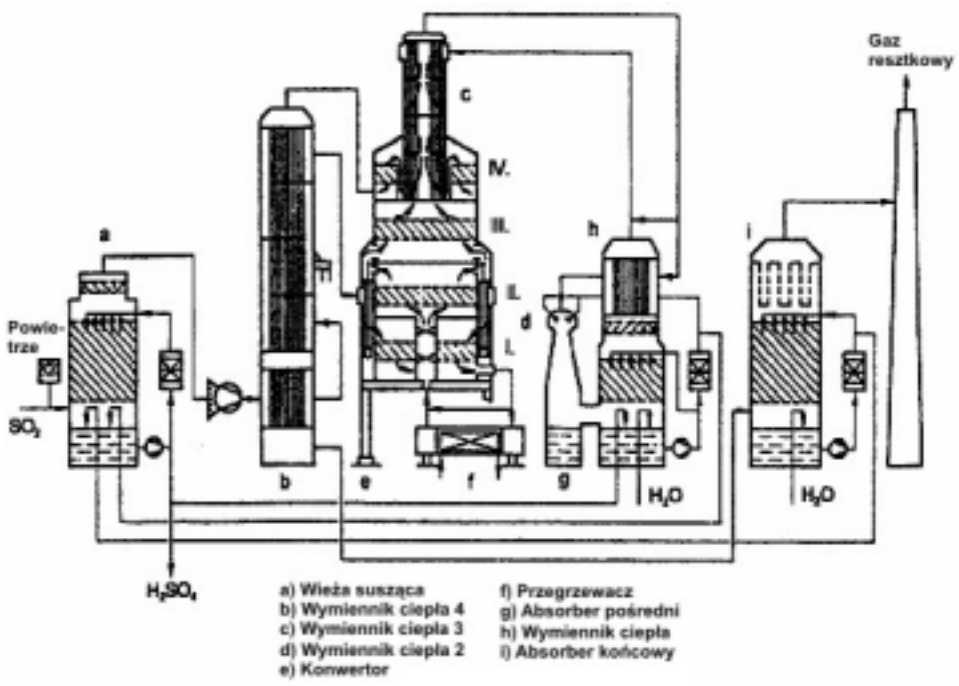
Wszystkie NO_x występujące w gazach przetwarzanych w instalacji kwasu siarkowego absorbowane są w wytwarzanym kwasie. W przypadku dużych stężeń, wytwarzany jest kwas brunatny, który może nie być przydatny dla potencjalnych odbiorców. Z tego względu problemem jest tu możliwość sprzedaży.



Rysunek 2.36: Typowy układ oczyszczania gazów w instalacji kwasu siarkowego

W procesie wytwarzania kwasu siarkowego usuwany jest cały pył resztkowy oraz metale, które wprowadzane są do wytwarzanego kwasu. Usuwanie pyłów i metali przed procesem kontaktowym oznacza, że nie są to istotne składniki w gazach emitowanych do atmosfery. Z kominów mogą być emitowane kwaśne mgły; do usuwania takich kwaśnych mgieł, gdy jest to konieczne, stosowane są filtry świecowe. Podaje się, że wysokie poziomy fluorków w gazach zwiększają prawdopodobieństwo wytwarzania kwaśnych mgieł [tm 106, Ferrell 1998].

Do usuwania dwutlenku siarki wytwarzanego podczas spiekania, prażenia i wytapiania szerokiego asortymentu rud siarczkowych i koncentratów używane są instalacje kwasu siarkowego. Wytwarzanymi metalami są miedź, nikiel, ołów, cynk i kilka strumieni z mieszanymi metalami.



Rysunek 2.37: Typowa instalacja kwasu siarkowego z podwójną absorpcją.

2.8.1.5 Węgiel całkowity i lotne związki organiczne (VOC)

Węgiel całkowity i lotne związki organiczne (VOC) wytwarzane są na skutek złego spalania i podczas różnych operacji, takich jak odtłuszczanie składników wsadowych, procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz w wyniku „oddychania" zbiorników używanych do przechowywania rozpuszczalników i paliw. Rozpuszczalniki mogą być aromatyczne, alifatyczne, chlorowane organiczne lub na bazie wody; eko-toksyczność jest różna dla różnych rozpuszczalników, co brane jest pod uwagę przy wyborze najbardziej łagodnego rozpuszczalnika i do wyznaczenia stosowanego lokalnie systemu ograniczania emisji. Dla zapobiegania emisji rozpuszczalników stosuje się w praktyce hermetyzację; można tu używać mieszalników/osadników, które minimalizują kontakt z powietrzem. Należy odciągać pary rozpuszczalników i paliw oraz usuwać je z gazów odlotowych.

Technikami stosowanymi do usuwania oraz niszczenia VOC są przedstawione szczegółowo wyżej dopalacze i płuczki wieżowe; można osiągnąć stężenia < 10 mg/Nm^3. Stosowane są również biofiltry i reaktory [tm 159, VDI 1996]. Używane są absorbery z węglem aktywnym oraz układy agregatów chłodniczych/skraplaczy dla umożliwienia odzysku materiałów w celu ponownego ich użycia. W jednym procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej chłodzone jest powietrze wentylacyjne, które usuwa rozpuszczalnik do poziomu 0,2 kg na tonę wytwarzanego kobaltu. Lotne związki

organiczne mogą być również emitowane podczas dostawy rozpuszczalników, itp.. Do zminimalizowania emisji gazów stosowane jest odpowietrzanie wsteczne usuwanych gazów.

2.8.1.6 Dioksyny

Dioksyny związane są z produkcją metali [tm 225, VDI 3460 1997], w szczególności z wytwarzaniem metali z surowców wtórnych lub w procesach, w których wymagane jest stosowanie chlorowania, takich jak elektrolityczna produkcja magnezu z wody morskiej i dolomitu. Dioksyny lub ich prekursory mogą występować w niektórych surowcach; istnieje tu możliwość syntezy de-novo w piecach lub w systemach ograniczania emisji. Dioksyny łatwo adsorbują się na ciałach stałych i mogą być zbierane przez wszystkie media środowiskowe, jako pyły, ciała stałe z płuczki wieżowej i pył pofiltracyjny.

Prezentowany przemysł opiera się na źródłach surowców wtórnych pochodzących z przemysłu złomu. Chociaż uzgodnione są gatunki złomu, to występujące zanieczyszczenia mogą również prowadzić do wytwarzania dioksyn podczas niekompletnego spalania lub w syntezie de-novo. Potencjalnymi bezpośrednimi źródłami dioksyn jest występowanie dioksyn w pyle z pieca łukowego oraz występowanie polichlorowanych dwufenyli w złomie transformatorowym.

Oleje oraz inne materiały organiczne w złomie lub inne źródła węgla (częściowo spalone paliwa i reduktory, takie jak koks) mogą wytwarzać drobne cząsteczki węgla reagujące z chlorkami nieorganicznymi lub chlorem związanym organicznie, w zakresie temperatur od 250 do 500 °C, tworząc dioksyny. Proces ten znany jest jako synteza de-novo i jest katalizowany w obecności metali, takich jak miedź czy żelazo. Z tego względu dla zapobiegania tworzeniu się dioksyn bardzo ważne jest wstępne dobranie lub przetworzenie materiału wsadowego w celu zminimalizowania ilości prekursorów lub substancji organicznej.

Chociaż dioksyny niszczone są w wysokich temperaturach (powyżej 850 °C) w obecności tlenu, to nadal możliwe jest zachodzenie procesu syntezy de-novo, gdyż gazy chłodzone są przez „okienko reformowania". Okienko takie może występować w systemach ograniczania emisji oraz w chłodniejszych częściach pieca, np. w obszarze ładowania wsadu. Dla zapobiegania syntezie de-novo, w projekcie systemu chłodzenia zwraca się uwagę na zminimalizowanie czasu przebywania w takim okienku. W gazach gorących musi występować odpowiednia ilość tlenu; dla zapewnienia pełnego spalania, można stosować wdmuchiwanie tlenu.

W przypadku pochłaniania dioksyn na powierzchni, do strumienia gazu można wstrzykiwać aktywny węgiel. Do usuwania pyłów i dioksyn stosuje się następnie wysokoefektywne filtrowanie pyłów. Dioksyny mogą być również adsorbowane na innych cząstkach stałych i mogą być usuwane przez wysokoefektywne filtrowanie pyłów. Wychwycone pyły mogą zawierać wysokie stężenia dioksyn, co może wymagać ich dokładnej likwidacji lub oczyszczenia. Do niszczenia dioksyn stosuje się również systemy utleniania katalitycznego i informuje się tu o stosowaniu filtrów tkaninowych zawierających warstwę katalityczną.

Są to techniki, które należy wziąć pod uwagę w zależności od określonego zastosowania; wszystkie te techniki można zainstalować w istniejących technologiach. Technika najbardziej efektywna i ekonomiczna zależy od określonego terenu, aspektów bezpieczeństwa oraz stabilizacji pracy; pod uwagę należy również wziąć aspekty ekonomiczne. Za pomocą jednej lub kilku tych technik stosowanych do oczyszczania gazowej części systemu mogą być osiągane poziomy emisji poniżej 0,5 ng TEQ na metr sześcienny. Za pomocą jednej z tych technik lub ich układu można uzyskiwać wartości poniżej 0,1 ng TEQ na metr sześcienny.

2.8.1.7 Usuwanie innych zanieczyszczeń

Inne metale nieżelazne występujące w rudach i koncentratach, oprócz zakłócania odzyskiwania kwasu siarkowego oraz dwutlenku siarki, mają niekorzystny wpływ na środowisko. Metale takie muszą być usunięte, jeżeli nie zostały już usunięte. Metale te mają pewną wartość i z tego względu odzyskiwane są oddzielnie od metalu będącego podstawowym przedmiotem zainteresowania. Z tego względu, do ich usuwania i odzyskiwania stosowane są dodatkowe stopnie oczyszczania; są one przedstawione w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali.

2.8.1.7.1 Metale nieżelazne

Procesy pirometalurgiczne stosowane są do usuwania zanieczyszczeń z pożądanego metalu przez odparowanie i/lub wprowadzanie innych metali do zużlu. Na przykład, w warunkach roboczych w piecu mogą być przeprowadzone w stan lotny Zn, Bi, Pb, Sn, Cd, As i Ga, które są następnie odzyskiwane z oparów. Na ten etap procesu wpływa wybrana temperatura pracy; tlenki metali można wychwycić za pomocą odpowiedniej techniki usuwania pyłów. Metale odzyskiwane są następnie z wychwyconych pyłów piecowych na wiele różnych sposobów. Do usuwania metali lotnych wychwyconych w pyłach piecowych stosowane są również piece do oczyszczania żużlu i procesy przewałowe żużlu. Z tego względu takie pyły piecowe oraz inne pozostałości tworzą surowce dla różnych metali.

Metale lotne i ich tlenki znajdują się również w pyłach i w pozostałościach pochodzących z innych procesów, na przykład w pyłach pochodzących z produkcji stali. W procesach tych do przewału metalu i wzbogacania cynku i ołowiu w tlenek mieszany, który można następnie odzyskiwać w innych procesach metalurgicznych, stosowane są piece obrotowe (piec Waelza) oraz piece ISA do wytapiania.

Dla zapewnienia bezpieczeństwa miejsca pracy, zbiorniki i inne urządzenia stosowane w instalacjach hydro-metalurgicznych odpowietrzane są przeważnie do atmosfery. Takie powietrze wentylacyjne może zawierać mgły kwaśne zawierające związki metali pochodzące z roztworu. Techniki usuwania obejmują tu płuczki mokre lub odmgławiacze (eliminatory mgły). Elementy odmgławiaczy umieszczane są w strumieniu gazu w kominie wentylacyjnym lub na górze wież chłodni kominowych; oddzielony roztwór przepływa z powrotem do zbiornika głównego.

2.8.1.7.2 Rtęć

Rtęć jest lotna w temperaturach występujących w większości procesów ograniczania zanieczyszczeń; do usuwania rtęci konieczne może być tu zastosowanie innych technik [tm 26, PARCOM 1996; tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999; tm 225, VDI 3460 1997]. W przypadku usuwania rtęci przed instalacją kwasu siarkowego, w wytwarzanym kwasie występować będzie cała rtęć resztkowa; rtęć występuje normalnie na poziomie < 0,1 ppm, co jest odpowiednikiem ~0,02 mg/Nm^3 w oczyszczonym gazie; podaje się, że poziom ten osiągany jest we wszystkich procesach.

- Proces Boliden/Norzink. Proces ten jest oparty na płuczce mokrej; wykorzystywana jest tu reakcja między chlorkiem rtęciowym i rtęcią w celu wytworzenia chlorku rtęciowego (kalomelu), który wytrącany jest z płynu. Proces ten umieszczany jest za etapem płukania i chłodzenia w instalacji kwasu; w efekcie gaz nie zawiera pyłów i SO_3, a jego temperatura jest na poziomie 30 °C. Gaz jest płukany w wieży z wypełnieniem roztworem zawierającym $HgCl_2$. Reaguje on z rtęcią metaliczną w gazie i wytrąca ją w postaci kalomelu, Hg_2Cl_2. Kalomel

usuwany jest z obiegowego roztworu płuczącego i częściowo regenerowany za pomocą chloru gazowego na $HgCl_2$, który jest następnie zawracany na etap płukania. Upuszczany produkt rtęci używany jest do produkcji rtęci lub jest przechowywany. Chlorek rtęciowy jest bardzo toksycznym związkiem rtęci; z tego względu podczas obsługi tego procesu należy zachować dużą ostrożność.

- Proces Bolchem. Ten etap procesu usytuowany jest w instalacji kwasu, tak jak w procesie Boliden-Norzink, lecz usuwanie przeprowadzane jest za pomocą 99% kwasu siarkowego. Kwas ten pochodzi z części absorpcyjnej instalacji kwasu i utlenia rtęć w temperaturze otoczenia. Powstała rtęć, zawierająca kwas, rozcieńczana jest do 80% i jest wytrącana w postaci siarczku z tiosiarczanem. Po odfiltrowaniu siarczku miedzi, kwas zawracany jest do absorpcji. Z tego względu w procesie tym nie jest zużywany żaden kwas.
- Proces Outokumpu. W procesie tym rtęć usuwana jest przed etapem wymywania w instalacji kwasu. Gaz o temperaturze ok. 350 °C przeprowadzany jest przez wieżę z wypełnieniem, gdzie jest płukany przeciwprądowo za pomocą ok. 90% kwasu siarkowego w temperaturze ok. 190 °C. Kwas wytwarzany jest na miejscu z SO_3 zawartego w gazie. Rtęć wytrącana jest w postaci związku chlorku selenu. Szlam rtęci usuwany jest z ochłodzonego kwasu, filtrowany i płukany oraz przesyłany do produkcji rtęci metalicznej. Część kwasu jest następnie zawracana na etap płukania.
- Proces tiocyjanianu sodu. Proces ten stosowany jest w piecu prażalniczym cynku. Gaz SO_2 płukany jest za pomocą roztworu tiocyjanianu sodu, a Hg usuwana jest w postaci siarczku. Tiocyjanian sodu jest regenerowany.

$$3Hg + 8SCN^- + 4H^+ + SO_2 => 2[Hg(SCN)_4]^{2-} + HgS + 2H_2O$$

- Filtr z węglem aktywnym. Do usuwania par rtęci ze strumienia gazu stosowany jest filtr absorpcyjny z węglem aktywnym.

Do redukcji zawartości rtęci w kwasie siarkowym wytwarzanym podczas produkcji metali nieżelaznych stosowane są dwa procesy.

- Proces wymiany jonowej Superlig. W procesie tym do usuwania rtęci z kwasu stosuje się wymianę jonową; osiąga się tu stężenie rtęci na poziomie < 0,5 ppm.
- Do kwasu o stężeniu przynajmniej 93% i w temperaturze ok. 0^oC dodaje się jodek potasu. Wytrąca się jodek rtęci HgI_2.

Najpowszechniej stosuje się procesy Norzink i Outokumpu; podaje się również stosowanie innych procesów [tm 26, PARCOM 1996]: -

- Płuczka wieżowa z selenem. Proces ten oparty jest również na płuczce mokrej, w której do usuwania wysokich stężeń par rtęci wykorzystywana jest reakcja między selenem bezpostaciowym w kwasie siarkowym i rtęcią: -
- Filtr selenowy. Jest to proces płukania na sucho, w którym selen bezpostaciowy reaguje z parami rtęci tworząc selenek rtęci: -
- Proces siarczku ołowiu. Jest to proces płukania na sucho, w którym jako środek do usuwania rtęci ze strumienia gazu wykorzystywane są grudki siarczku ołowiu.

2.8.1.8 Zastosowanie wzbogacania tlenem w systemach spalania

Systemy spalania/utleniania stosowane w produkcji metali nieżelaznych charakteryzują się często bezpośrednim zastosowaniem tlenu technicznego lub wzbogacania powietrza tlenem lub wprowadzeniem tlenu w korpusie pieca. Wzbogacanie takie służy do auto-termicznego utleniania

rud siarczkowych, do zwiększania wydajności lub szybkości wytapiania poszczególnych pieców oraz do stworzenia w piecu oddzielnych obszarów bogatych w tlen dla umożliwienia pełnego spalania oddzielnie od strefy redukcji.

Za pomocą tlenu można uzyskać następujące usprawnienia [tm 125, ETSU 1994]: -

- Wzrost ilości ciepła uwalnianego w korpusie pieca umożliwia wzrost wydajności oraz szybkości wytapiania. Zdolność do auto-termicznej obsługi niektórych procesów oraz do zmiany zakresu „bezpośredniego" wzbogacania tlenem dla sterowania procesem metalurgicznym i zapobiegania emisji.
- Znaczne zmniejszenie objętości gazów technologicznych będące wynikiem zmniejszonej zawartości azotu. Pozwala to na znaczne zmniejszenie wielkości kanałów znajdujących się dalej oraz systemów ograniczania i zapobiega utracie energii służącej do ogrzewania azotu.
- Wzrost stężenia dwutlenku siarki (oraz innych produktów) w gazach technologicznych umożliwia zwiększenie efektywności procesów przemiany i odzyskiwania bez stosowania specjalnych katalizatorów.
- Stosowanie czystego tlenu w palniku prowadzi do zmniejszenia ciśnienia cząstkowego w płomieniu i dzięki temu można zmniejszyć termiczne wytwarzanie NO_x. Sytuacja taka może nie zaistnieć w przypadku wzbogacania tlenem w lub w pobliżu palnika, gdyż wyższa temperatura gazu może wspomagać termiczne wytwarzanie NO_x. W tym drugim przypadku, w celu zmniejszenia takiego efektu i podtrzymania szybkości wytapiania, tlen można dodawać za palnikiem.
- Wytwarzanie tlenu technicznego na miejscu związane jest z wytwarzaniem azotu gazowego otrzymywanego z powietrza [tm 127, ETSU 1994]. Azot jest wykorzystywany czasami na miejscu, tam gdzie konieczne jest stosowanie gazu obojętnego. Gazy obojętne wykorzystywane są w systemach ograniczania emisji w przypadku obecności materiałów pirofosforycznych (np. suche koncentraty Cu), dla odgazowywania roztopionych metali, dla obszarów chłodzenia żużlu i kożucha oraz kontroli spalin podczas operacji spuszczania i odlewania.
- Wdmuchiwanie tlenu w oddzielonych punktach pieca za głównym palnikiem umożliwia sterowanie warunkami temperatury i utleniania niezależnie od głównej obsługi pieca. W ten sposób umożliwione jest zwiększenie szybkości wytapiania bez nieakceptowanego wzrostu temperatury. Przykładem jest istnienie integralnej strefy dopalania w piecu szybowym.

2.8.1.9 Techniki sterowania procesem dla urządzeń wychwytu i ograniczania emisji

W sektorze tym na szeroką skalę stosowana jest obsługa i kontrola procesu. Stosowane są tu następujące techniki:

- Szeroko stosowane są systemy dozowania odczynników.
- Stosowanie mikroprocesorowego sterowania dozowaniem odczynników i wydajnością instalacji. Bezpośrednie monitorowanie (kontrolowanie) temperatury, spadku ciśnienia, emisji pyłów i innych zanieczyszczeń, napięcia i prądu elektrofiltra (EP) oraz przepływu roztworu płuczącego płuczki wieżowej i pH. Do informowania o zakłóceniach roboczych stosowane są alarmy.
- Szkolenie operatorów i ich ocena pod względem stosowania instrukcji obsługi oraz wykorzystania opisanych nowoczesnych technik sterowania.
- Optymalizowanie poziomów nadzoru dla korzystania z powyższych możliwości z równoczesnym zachowaniem odpowiedzialności operatora.
- Stosowane są systemy gospodarki środowiskowej i jakościowej.

- Stosowanie niezawodnych systemów konserwacji. Wzrasta zastosowanie wyspecjalizowanych służb konserwacyjnych tworzących część zespołów operatorskich, uzupełniających wyspecjalizowane zespoły utrzymania ruchu/konserwacji.

2.8.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Podstawowe dane dotyczące emisji i zużycia dla HF, HCl, VOC, dioksyn, NO_x i CO przedstawione są w rozdziałach dotyczących odpowiednich metali; dla wielu przykładów ograniczania emisji i oczyszczania osiągane emisje przedstawione są w poniższej tabeli.

Technika	Wielkość cząsteczki µm.	% Efektywność wychwytu przy 1µm.	Maksymalna temperatura robocza °C	Zakres osiąganych emisji mg/Nm^3	Uwagi
Elektrofiltr gorący	< 0,1	> 99 W zależności od konstrukcji.	450	< 5 - 15 (Ograniczanie wstępne > 50)	4 lub 5 stref. Zwykłym zastosowaniem jest tu wstępne ograniczanie.
Elektrofiltr gorący	0,01	< 99	80	< 1 - 5 Optycznie czysta	Elektrofiltr z 2 strefami w szeregu. Głównie wytrącanie mgły.
Cyklon	10	40	1100	100 - 300	Duże cząsteczki. Używany do wspomagania innych metod.
Filtr tkaninowy	0,01	> 99,5	220	< 1 - 5	Dobra efektywność przy odpowiednim rodzaju pyłów.
Filtr ceramiczny	0,001	99,5	900	0,1 - 1	Bardzo dobra efektywność przy odpowiednim rodzaju pyłów.
Płuczka mokra	1 - 3	> 80 - 99	Wlot 1000 Wylot 80	< 4 - 50	Dobra efektywność przy odpowiednich pyłach. Zmniejszenie ilości gazów kwaśnych.

Tabela 2.10: Przykład aktualnych emisji pochodzących z niektórych zastosowań ograniczania emisji pyłów (pył w mg/Nm^3).

Substancja	Jednostka	Zmierzona wartość
SO_x (jako SO_2)	mg/Nm³	100 – 1100
SO_3	mg/Nm³	20 – 40
NO_x (jako NO_2)	mg/Nm³	20 – 45
Cl^- (jako HCl)	mg/Nm³	2 – 7
F^- (jako HF)	mg/Nm³	1 – 4
Cd	mg/Nm³	0,001 – 0,02
Hg	mg/Nm³	0,001 – 0,07
Tl	mg/Nm³	0,001 – 0,02
As	mg/Nm³	< 0,01 – 0,02
Se	mg/Nm³	< 0,01 – 0,02
Sb	mg/Nm³	< 0,01 - 0,5
Pb	mg/Nm³	< 0,01 – 0,5
Cu	mg/Nm³	< 0,01 – 0,5
PCDD/PCDF	**ng TEQ/m³**	**0,001 – 0,01**
Gazy pochodzące z pieca zawiesinowego i konwertora Pierce Smitha 290000Nm^3/h, wlot SO_2 6 – 8,4%, przemiana > 99,6 %, wytwarzanie kwasu 2000 t/d.		

Tabela 2.11: Przykład stężeń głównych składników zawartych w oczyszczonym gazie pochodzącym z instalacji kwasu siarkowego.

Metoda	Wejście SO_2 %	Wyjście SO_2 mg/Nm^3	Uwagi
Podwójny kontakt – 4 przejścia	> 5%	450	Przemiana > 99,5%
Jeden kontakt – domieszkowanie Cs_2O w końcowym przejściu	< 3%	750	Przemiana > 99% Niskie/zmienne wejście SO_2
Jeden kontakt – domieszkowanie Cs_2O + skraplacz WSA	< 3%	850 (300 ppm)	Przemiana > 99%
Podwójny kontakt – 5 przejść	15%	500 - 1000	Przemiana 99,8%. Bardzo wysokie wejście SO_2.
Podwójny kontakt – 5 przejść, domieszkowanie katalizatora Cs_2O, wysoka zawartość O_2 w gazie wejściowym	14%	< 285 (100 ppm)	Konwersja 99,9%. Bardzo wysoki, stały wkład SO_2.

Tabela 2.12: Przykład wydajności niektórych działających instalacji kwasu siarkowego

2.8.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszej części przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania oraz zmniejszania emisji i pozostałości, jak również techniki służące do zmniejszania całkowitego zużycia energii. Wszystkie one dostępne są w sprzedaży. Dla przedstawienia technik, za pomocą których uzyskuje się niskie poziomy emisji do środowiska przedstawiono kilka przykładów. Techniki przedstawione jako przykłady zależą od informacji dostarczanych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE oraz od ocen Europejskiego Biura IPPC w Sewilli.

2.8.3.1 Podstawowe zasady

Szczególnie ważny jest dobór i konstrukcja odpowiedniej techniki ograniczania zanieczyszczeń. Istnieje kilka technik i chociaż niektóre mogą sprawiać wrażenie, że posiadają bardzo wysoką wydajność, można tu napotkać problemy, jeżeli w pełni nie weźmie się pod uwagę takich charakterystyk jak obciążenie i natura gazów, pyłów i innych składników. Na przykład filtr tkaninowy, w którym zastosowano nowoczesne materiały uważany jest za efektywniejszy dla środowiska pod względem emitowania zanieczyszczeń niż inne techniki usuwania pyłów; filtra takiego nie można jednakże stosować uniwersalnie z powodu występowania takich problemów jak przyczepność i ścieranie przez niektóre rodzaje pyłów. Kwestie te są charakterystyczne dla poszczególnych miejsc i materiałów; operator powinien wziąć te czynniki pod uwagę przy przekazywaniu uwag do projektu.

Ważnymi parametrami są objętość, ciśnienie, temperatura i zawartość wilgoci w gazie; parametry te mają główny wpływ na stosowane techniki i systemy technik. W szczególności, wszystkie te parametry wpływają na punkt rosy; pod uwagę należy wziąć ich zmianę w całym cyklu produkcyjnym.

Dla określenia wszystkich niezwykłych właściwości (higroskopijnych, samozapalnych, lepkości, ścieralności, itp..) bardzo ważna jest charakterystyka natury pyłów lub spalin. Czynnikami służącymi do optymalizacji wyboru techniki są tu wielkość i kształt cząsteczek, zdolność do zawilgocenia i gęstość materiału. Przy opracowywaniu niezawodnego, trwałego projektu, pod uwagę należy wziąć również stężenie pyłów i ich zróżnicowanie. Kwestie te przedstawiane są razem z innymi w częściach dotyczących technik, które należy wziąć pod uwagę dla 10 grup metali, gdy istotne będą zmiany w charakterystyce pyłów.

Wielu operatorów podaje, że wydajność może ulec pogorszeniu wraz z upływem czasu podczas zużywania się wyposażenia; konieczna jest konserwacja. Do ciągłego monitorowania efektywności przez bezpośredni pomiar emitowanych gazów (na przykład pyłów, CO, SO_2), należy stosować nowoczesne systemy. Alternatywnie, monitorować (kontrolować) można parametry sterowania o decydującym znaczeniu. W systemach tych powinny być zainstalowane systemy alarmowe.

2.8.3.2 Usuwanie pyłów

2.8.3.2.1 Filtry elektrostatyczne

Technikami, które należy wziąć tu pod uwagę są filtry elektrostatyczne właściwie zaprojektowane, skonstruowane i o odpowiedniej wielkości dla określonego zastosowania [tm 75, Theodore 1994; tm 78, IEA 1997; tm 79, Sound 1995: tm 222, VDI 3678 1998]. Przed usuwaniem dwutlenku siarki stosowane są filtry elektrostatyczne gorące jako etap wstępnego oczyszczania. Dla gazów mokrych,

takich jak gazy pochodzące z systemów granulacji oraz końcowego ograniczania, stosowane są zwłaszcza filtry elektrostatyczne mokre. Z tych względów, dla tych zastosowań wymagane są różne wydajności, które wpływają na parametry projektowe, takie jak wielkość i ilość pól oraz metoda oczyszczania.

Za istotne uważa się tu następujące elementy: -

- Zastosowanie odpowiedniej ilości pól; ilość zależy od zawartości resztkowych pyłów, oporności elektrycznej pyłu i kryteriów projektowych, takich jak szybkość i rozprowadzanie gazów i konstrukcja elektrody. Za ostatni etap ograniczania emisji uznaje się zastosowanie czterech lub więcej pól.
- Zastosowanie materiałów konstrukcyjnych odpowiednich dla oczyszczanego materiału.
- Pod uwagę należy wziąć wstępne ładowanie ładunkiem elektrycznym, wzbudzanie impulsów oraz zasilanie z naprzemienną biegunowością.
- Dla trudnych do oczyszczania pyłów i wilgotnych gazów można stosować filtry elektrostatyczne mokre lub z ruchomą elektrodą.

Powyższe cechy charakterystyczne można rozpatrywać tylko w odniesieniu do nowych elektrofiltrów.

- Kondycjonowanie gazu, stosowanie dobrego rozprowadzania przepływającego gazu i pyłu, stosowanie skutecznego strzepywania, automatyczne (mikroprocesorowe) sterowanie zasilania elektrycznego dla każdego pola są również właściwościami, które mogą być wcielone.

Elementy te mogą być zastosowane w większości istniejących instalacji.

2.8.3.2.2 Filtry tkaninowe lub workowe

Technikami, które należy wziąć pod uwagę są filtry o właściwym projekcie, konstrukcji i wielkości dla danego zastosowania [tm 75, Theodore 1994; tm 79, Sound 1995; tm 221, VDI 3677 1997]. Techniki te powinny charakteryzować się:

- Zwróceniem szczególnej uwagi na wybór materiału filtra oraz niezawodność systemu montowania i uszczelniania. Należy przeprowadzać odpowiednią konserwację. Nowoczesne materiały filtrujące są zasadniczo mocniejsze i mają dłuższą żywotność. Dodatkowy koszt nowoczesnych materiałów w większości przypadków zwraca się z nadwyżką dzięki wydłużonej żywotności.
- Dodawanie wapna lub innych substancji reagujących (np. aktywnego węgla) dla wychwytu składników gazowych takich jak SO_x lub do usuwania dioksyn.
- Temperatura pracy powyżej punktu rosy gazu. W wyższych temperaturach pracy stosowane są worki i zamocowania odporne na temperaturę.
- Stałe monitorowanie pyłów za pomocą przyrządów udarowych pyłu, urządzeń optycznych lub tryboelektrycznych do wykrywania zużytych lub uszkodzonych worków. Przyrządy takie powinny reagować, jeżeli jest to możliwe, z układem oczyszczania filtra w celu zidentyfikowania poszczególnych sekcji zawierających zużyte lub uszkodzone worki.
- Stosowanie chłodzenia gazów oraz wychwytu iskier, gdzie jest to konieczne; za urządzenia odpowiednie do wychwytu iskier uznaje się cyklony. Większość nowoczesnych filtrów posiada konstrukcję wielokomorową; w razie potrzeby, uszkodzone komory można odizolować.
- Do wykrywania ognia można stosować monitorowanie temperatury i iskier; w przypadku niebezpieczeństwa zapłonu, można stosować systemy z gazem obojętnym lub dodawać do gazów odlotowych materiały obojętne (np. wapno).
- Do sterowania mechanizmem czyszczenia można monitorować spadek ciśnienia.

Wszystkie te techniki są odpowiednie dla nowych procesów. Można je stosować do istniejących filtrów tkaninowych; można je również modernizować przez wprowadzenie nowych elementów. W szczególności w czasie corocznej konserwacji można poprawić system uszczelniania worków; worki filtrów można wymienić na bardziej nowoczesne tkaniny podczas normalnego trybu wymiany, co może zmniejszyć przyszłe koszty.

2.8.3.2.3 Filtry ceramiczne

Technikami, które należy wziąć tu pod uwagę są filtry właściwie zaprojektowane, posiadające odpowiednią konstrukcję i wielkość dla danego zastosowania [tm 79, Soud 1995]. Powinny się one charakteryzować następującymi cechami:

- Zwrócenie szczególnej uwagi na dobranie i niezawodność systemów obudowy, zamocowania i uszczelnienia.
- Stosowanie zamocowań i obudowy odpornej na temperaturę.
- Stałe monitorowanie pyłów za pomocą przyrządów udarowych pyłu, urządzeń optycznych lub tryboelektrycznych do wykrywania uszkodzeń worków filtrów. Przyrządy takie powinny reagować, jeżeli jest to możliwe, z układem czyszczenia filtra w celu zidentyfikowania poszczególnych sekcji zawierających zużyte lub uszkodzone elementy.
- Kondycjonowanie gazów tam, gdzie jest to konieczne.
- Zastosowanie spadku ciśnienia do monitorowania i sterowania mechanizmem czyszczenia.

Wszystkie te techniki są odpowiednie dla nowych procesów. Można je również stosować do istniejących filtrów ceramicznych, które można modernizować przez wprowadzanie nowych elementów. W szczególności, w normalnych okresach konserwacji można często poprawiać układ uszczelniania.

2.8.3.2.4 Płuczki mokre

W przypadku, gdy natura pyłów oraz temperatura gazu wyklucza zastosowanie innych technik, technikami, które należy wziąć pod uwagę są właściwie zaprojektowane płuczki wieżowe, o odpowiedniej konstrukcji i wielkości; płuczki te należy wziąć również pod uwagę, gdy pyły będą się szczególnie nadawały do usuwania za ich pomocą [tm 79, Soud 1995]. Zastosowanie takich płuczek należy wziąć również pod uwagę w przypadku konieczności usuwania gazów jednocześnie z pyłem lub w przypadku, gdy płuczki stanowią część łańcucha technik ograniczania zanieczyszczeń, np. w operacji odpylania przed instalacją kwasu siarkowego. Dla zapewnienia zwilżania i wychwytywania cząsteczek, należy doprowadzać wystarczającą ilość energii.

Płuczki mokre powinny zawierać układ monitorowania spadku ciśnienia, przepływu roztworu wodnego i (w przypadku ograniczania emisji gazów kwaśnych) pH. Przepłukane gazy należy wyprowadzać z płuczki wieżowej do eliminatora mgły.
Takie funkcje sterujące płuczki wieżowej mogą być również zastosowane w większości istniejących instalacji.

2.8.3.2.5 Dopalacze i pochodnie

Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla usuwania lotnych związków organicznych (VOC), dioksyn lub cząsteczek węgla i gazów palnych, takich, jak CO i H_2, są instalacje właściwie zaprojektowane, skonstruowane i o odpowiedniej wielkości dla określonego zastosowania. Tam,

gdzie jest to możliwe należy stosować odzyskiwanie ciepła. Podstawowymi wymaganiami dla efektywnego spalania w dopalaczu są:

- Czas przebywania w komorze spalania lub w systemie regeneracji musi być wystarczająco długi w obecności wystarczającej ilości tlenu dla zapewnienia pełnego spalania. Efektywność niszczenia na poziomie 99% wymaga zwykle czasu przebywania 2 sekund w odpowiedniej temperaturze, w zależności od obecności związków chlorowanych. Krótsze czasy przebywania i niższe temperatury mogą również powodować całkowite zniszczenie lotnych związków organicznych (VOC) i dioksyn, ale należy to wykazać na lokalnym poziomie w realnych warunkach roboczych. Gazy należy ochładzać szybko w zakresie temperatury reformacji dioksyn. Dla zapewnienia efektywnego ciepła i transportu masy w strefie spalania oraz dla zapobiegania „zimnym miejscom" konieczna jest turbulencja. Osiąga się ją zwykle przez zastosowanie palników generujących wirujący płomień spalania oraz przez wprowadzenie przegród w komorze spalania.
- Temperatura pracy 200 °C – 400 °C powyżej temperatury samozapłonu najbardziej stabilnych substancji; minimalne temperatury pracy są powyżej 850 °C. W przypadku, gdy strumienie gazowe zawierać będą substancje chlorowane, temperatury muszą być podwyższone do 1100 °C – 1200 °C; dla zapobiegania reformacji dioksyn, wymagane jest szybkie chłodzenie gazów spalania.
- Jednostki katalityczne pracują przy niższych temperaturach, a pochodnie wymagają turbulencji, powietrza oraz źródła zapłonu. W razie potrzeby, można dodawać paliwo uzupełniające.
- Dla zoptymalizowania spalania, w palnikach stosunek powietrze/paliwo powinien być kontrolowany za pomocą mikroprocesora.
- Dla wykazania skutecznego niszczenia materiałów występujących w gazie wejściowym, należy udowodnić skuteczność kombinacji urządzeń do spalania, temperatury pracy i czasu przebywania.

Właściwości powyższe można również stosować dla większości istniejących instalacji dopalaczy. Można tu optymalizować temperatury pracy; prawdopodobne jest, że stosowanie powietrza wzbogaconego tlenem zamiast samego powietrza wydłuży czas przebywania gazu (mniejsze objętości gazu) jak również spowoduje podwyższenie temperatury pracy [tm 217, VDI 2442 1987; tm 218, VDI 2443 1995; tm 220, VDI, 3476 1990].

Urządzenie ograniczające	Potencjalne zastosowania	Potencjalne problemy	Poziom emisji mg/Nm^3	Przyczyny wyboru
Filtry tkaninowe	Większość z dobrym uszczelnieniem i nowoczesnymi tkaninami.	Zatkania, pożary, uszczelnienie.	1 - 5	Efektywność dla odpowiednich pyłów, w przypadku dobrego monitorowania. Możliwość zawracania pyłu do procesu.
Filtr elektrostatyczny mokry	Lepsza efektywność dla gazów mokrych.	Pęknięcie przewodów i zwarcie.	< 5 Optycznie czysta	Efektywność dla odpowiednich pyłów, niski spadek ciśnienia, lecz wytwarzanie ścieków.
Filtr elektrostatyczny	Większość z dobrymi systemami sterowania i rozprowadzanie m gazu.	Zmiana cząsteczek, pęknięcie drutu i zwarcie.	5 - 10 (< 50 jako wstępne ograniczanie)	Niski spadek ciśnienia, niezawodność. Niskie koszty konserwacji.

Płuczki mokre	Odpowiednie są tylko niektóre pyły. Czyszczenie gazów odlotowych oraz gazów dla instalacji kwasu.	Niższa efektywność i blokady.	< 20	Wstępne czyszczenie gazów przed innymi metodami. Usuwanie gazów kwaśnych i mgieł.
Filtry ceramiczne	Wyższa temperatura pracy.	Kruchość, zatkanie i uszczelnienie.	< 1	Musi być odpowiedni pył. Materiał obudowy ogranicza górną wartość temperatury.
Cyklony	Wstępne ograniczanie emisji.	Zła efektywność. Ograniczona efektywność dla drobnych pyłów.	< 50	Wstępne czyszczenie gazów przed innymi metodami..
Emisje podane w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy.				

Tabela 2.13: Przegląd technik ograniczania emisji

Urządzenie ograniczające	**Zastosowanie**	**Zmierzone emisje pyłów mg/Nm^3**	**Uwagi**
Filtr tkaninowy (180000 – 250000 Nm^3/h)	Wtórny ołów – akumulatory – usuwanie PE.	0,7 do 3,4 (średnia miesięczna).	Krótki piec obrotowy, Francja
Filtr tkaninowy (26000 Nm^3/h)	Kadm – zawracanie akumulatorów do obiegu.	< 1 (średnia miesięczna).	
Płuczka kaskadowa	Spiekalnia żelazochromu.	< 4	Bardzo ścierny pył – uszkodzenia za filtrem tkaninowym.
Filtr tkaninowy	Destylacja cynku New Jersey.	3 – 10	
Cyklon + EP + Mokry EP	Akumulatory ołowiowe w instalacji Ausmelt	1 – 2	
Filtr tkaninowy	Produkcja żelazostopów	1 – 5	
Dopalacz, skraplacz i filtr tkaninowy.	Przemysł miedzi (wtórnej)	1 – 5	

(PE = polietylen, EP = elektrofiltr)

Tabela 2.14: Zmierzone efektywności systemów usuwania pyłów przy zastosowaniu różnych technik ograniczania zanieczyszczeń przy odpowiednich pyłach.

Zmierzone poziomy podawane są w postaci zakresów. Poziomy te będą się zmieniać wraz z upływem czasu w zależności od stanu urządzeń, ich konserwacji i sterowania procesem instalacji ograniczania emisji. Obsługa procesu źródłowego wpływa również na efektywność usuwania pyłów, gdyż w całym procesie lub wsadzie prawdopodobne są zmiany temperatury, objętości gazu,

a nawet charakterystyk pyłów. Z tego względu osiągalne emisje są tylko podstawą, w oparciu o którą można ocenić rzeczywistą wydajność instalacji; w emisjach osiągalnych i związanych, przedstawionych w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali uwzględniana jest odpowiedniość spotykanych pyłów oraz koszty/korzyści poszczególnych zastosowań danej techniki. Na poziomie lokalnym należy wziąć pod uwagę dynamikę procesu oraz inne problemy, właściwe dla określonego miejsca.

2.8.3.3 Systemy płukania gazów

Przede wszystkim należy wziąć pod uwagę zastosowanie technik zapobiegania i redukcji. Emisje gazów można często znacznie zmniejszyć przez odpowiednie sterowanie procesem, dobranie surowców (np. w celu wyłączenia zanieczyszczeń organicznych), zastosowanie pętli odzyskiwania oraz wiązanie materiału w żużlu lub w kamieniu. Wytwarzaniu takich gazów można zapobiec przez zastosowanie palników o niskich NO_x oraz stopniowanego powietrza spalania dla pieców i innych instalacji spalania. Podaje się uzyskiwanie wartości poniżej 100 mg/Nm^3 [tm 160, Winter Cu 1999].

2.8.3.3.1 Płuczki mokre

Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla usuwania niskich stężeń dwutlenku siarki (poniżej 2%) oraz innych gazów kwaśnych, takich jak HF i HCl, które mogą być wytwarzane, są właściwie zaprojektowane płuczki wieżowe, posiadające odpowiednią konstrukcję i wielkość dla danego zastosowania [tm 79, Soud 1995].

- Płuczki mokre, jeżeli jest to możliwe, powinny być wyposażone w układ monitorowania spadku ciśnienia, przepływu roztworu i pH.
- Gazy oczyszczone powinny być wyprowadzane z płuczki mokrej do eliminatora mgły.
- Słabe roztwory kwasowe wytwarzane przez płuczki mokre powinny być, jeżeli jest to możliwe, ponownie używane.

Powyższe elementy mogą być również zastosowane do większości istniejących instalacji płuczek mokrych.

2.8.3.3.2 Płuczki suche oraz półsuche

Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla usuwania dwutlenku siarki o niskim stężeniu (poniżej 2%) oraz innych gazów kwaśnych, takich jak HF i HCl, które mogą być wytwarzane, są płuczki wieżowe, w których zastosowano właściwe odczynniki, które zostały prawidłowo zaprojektowane i skonstruowane i które mają odpowiednią wielkość dla określonego zastosowania [tm 79, Soud 1995; tm 224, VDI 3927 1998]. Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla usuwania substancji organicznych, takich jak dioksyny, lub do usuwania rtęci, są płuczki suche.

- Suche i półsuche płuczki wieżowe powinny posiadać odpowiednie komory mieszania i reakcji.
- Pyły wytwarzane w komorze reakcyjnej można usuwać za pomocą filtrów tkaninowych lub elektrofiltrów.
- Środki płuczące, które weszły częściowo w reakcję można zawracać do reaktora.
- Jeżeli jest to możliwe, zużyty środek płuczący należy stosować w procesie głównym. Na przykład, tlenek glinu i tlenek cynku można stosować w odpowiednich dla nich procesach.
- W przypadku wytwarzania mgieł, półsuche płuczki wieżowe powinny zawierać eliminator mgły.

Elementy te można również stosować w większości istniejących instalacji.

2.8.3.4 Systemy odzyskiwania gazów

Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla usuwania składników gazowych o zmiennych stężeniach są systemy, które zostały odpowiednio zaprojektowane, posiadają odpowiednią konstrukcję i wielkość dla określonego zastosowania.

2.8.3.5 Wychwyt siarki

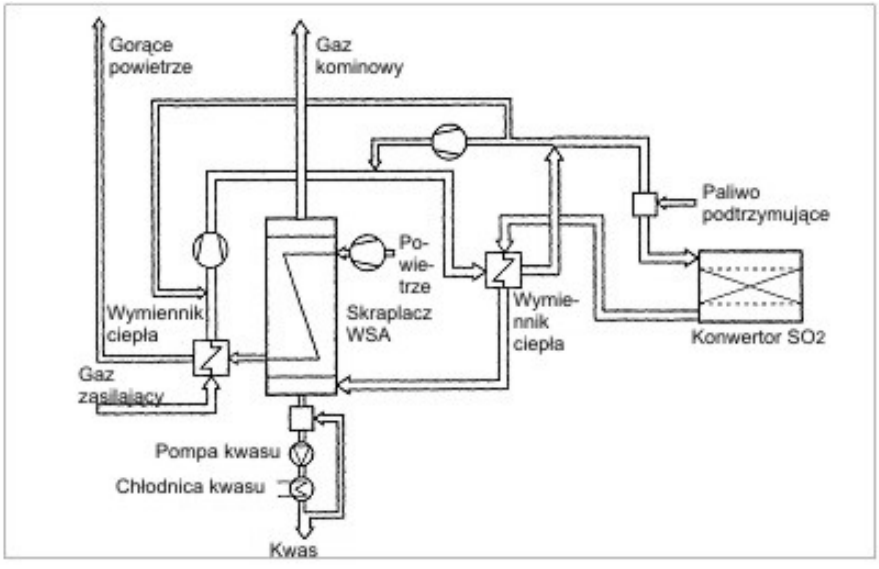
Sprawdzone aktualnie techniki to wytwarzanie kwasu siarkowego oraz absorpcja dwutlenku siarki w zimnej wodzie słodkiej lub w wodzie morskiej, po czym następuje usuwanie próżniowe i odzyskiwanie dwutlenku siarki w postaci cieczy. Odzyskiwanie w postaci dwutlenku siarki zależy od istnienia rynku lokalnego na taki produkt.

Instalacje kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem pracują z wyższą wydajnością przemiany (konwersji) niż instalacje z jednym kontaktem. Konwersja z podwójnym kontaktem jest procesem złożonym i drogim; zastosowanie instalacji z jednym kontaktem z odsiarczaniem gazu resztkowego dla wytwarzania gipsu na sprzedaż może przynieść oszczędności energetyczne oraz wytwarzanie mniejszej ilości odpadów.

Poniżej przedstawiono przykłady praktycznie sprawdzonych systemów: -

PRZYKŁAD 2.01 TECHNOLOGIA MOKREGO GAZOWEGO KWASU SIARKOWEGO (WSA) DLA PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO Z GAZÓW ODLOTOWYCH O NISKIEJ ZAWARTOŚCI SO_2.

Krótka charakterystyka: - Technologia ta jest odpowiednia szczególnie dla produkcji kwasu siarkowego z gazów odlotowych o niskiej zawartości SO_2. W technologii tej, do 99,3% SO_2 przetwarzanych jest katalitycznie na SO_3, który reaguje z wodą zawartą w gazie wytwarzając w ten sposób gazowy kwas siarkowy. Kwas ten skraplany jest w skraplaczu WSA. Zgodnie z ekonomicznym wykorzystaniem ciepła oraz małą wrażliwością na bilans wodny, nie jest wymagane żadne dodatkowe spalanie siarki przy jakichkolwiek stężeniach SO_2. Na poniższym rysunku przedstawiono typowy schemat technologiczny instalacji WSA dla prażenia molibdenitu.



Katalizatorem stosowanym w technologii WSA jest katalizator wanadowy z dodatkiem promotorów potasu i sodu w 10 i 20 mm wytłaczanych pierścieniach.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Przemiana SO_2 w kwas siarkowy powoduje zmniejszenia emisji SO_2 i w konsekwencji zmniejszenie skutków w postaci kwaśnego deszczu.

Dane eksploatacyjne: - W poniższej tabeli przedstawiono dane dotyczące typowej wydajności instalacji WSA.

	Spiekanie ołowiu
Przepływ Nm^3/h	100000
T_{wlotu} ºC	30 - 35
T_{wylotu} ºC	105
Wlot H_2O, obj.%	5,5
Wlot O_2, obj.%	14,2
Zawartość SO_2, obj.%	2,0 - 3,5
Przemiana %	> 99
SO_3 w czystym gazie mg/Nm^3	< 28
Produkt H_2SO_4, % masy	> 97,5
Temp. produktu ºC	21
Produkcja kwasu [t/d]	~290
Zużycie energii (elektryczność i paliwo) kW	850 (przy 2,7% SO_2)
Zużycie wody chłodzącej Gcal/h/tonę kwasu	0,25 (ΔT = 5 ºC)

Skutki oddziaływania na środowisko: - Sam proces WSA nie powoduje wytwarzania żadnych produktów odpadowych (z wyjątkiem zużytego katalizatora) ani wód odpadowych; w technologii tej nie są używane żadne absorbenty ani inne chemikalia. W przypadku wykorzystywania instalacji WSA do konwersji SO_2 z pieca prażalniczego molibdenitu na kwas siarkowy, najpierw należy oczyścić gazy odlotowe. Oczyszczanie takie można wykonać za pomocą mokrego elektrofiltra lub mokrej płuczki wieżowej, w których jako pozostałości technologiczne wytwarzane są odpowiednio pył i szlam.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych.

Zastosowanie: - Technologia WSA stosowana jest dla wszystkich nowych i istniejących instalacji, w szczególności dla pieców prażalniczych molibdenitu i ołowiu, gdzie zawartość SO_2 jest na poziomie poniżej 5 – 6 %.

Bibliografia: - [tm 165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 166, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 167, Bendixen, Haldor Topsøe, 1997], [tm 205, SADACI 1999].

PRZYKŁAD 2.02 INSTALACJA KWASU SIARKOWEGO PRACUJĄCA W ZMIENNYCH WARUNKACH GAZOWYCH

Krótka charakterystyka: - Jest to sekcja oczyszczania i płukania gazów. Instalacja kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem, 4 – 5 przejść, nowoczesny katalizator. Słaby kwas do

zobojętniania ~12 – 15 m^3/h przy zastosowaniu 5% H_2SO_4 oraz rozkładu termicznego upustu kwasu przy zastosowaniu kwasu o wyższym stężeniu (~50%).

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Wysoki stopień przemiany dwutlenku siarki. W najnowocześniejszych instalacjach osiąga się ponad 99,6%.

Dane eksploatacyjne: -

Składnik	Zmierzone wartości	
Objętość gazów odlotowych:	320000	Nm^3/h
SO_x	100 – 1100	mg/Nm^3
SO_3	20 – 40	mg/Nm^3
NO_x (w postaci NO_2)	20 – 45	mg/Nm^3
Cl^- (w postaci HCl)	2 – 7	mg/Nm^3
F^- (w postaci HF)	1 – 4	mg/Nm^3
Średnio – pył resztkowy:	< 2	mg/Nm^3
Zakres – pył resztkowy:	1 – 7	mg/Nm^3
Zakres – składniki:		
Cd	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Hg	< 0,01 – 0,07	mg/Nm^3
Tl	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,1	mg/Nm^3
Se	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,03	mg/Nm^3
Pb	< 0,01 – 0,15	mg/Nm^3
Cu	< 0,01 – 0,09	mg/Nm^3
PCDD/PCDF	0,001 – 0,01	ng ITE/Nm^3

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek dodatni – Zmniejszenie głównych emisji dwutlenku siarki przez przemianę na kwas siarkowy, odzyskiwanie ciepła z gazów oraz ciepła wydzielanego w czasie przemiany.

Aspekty ekonomiczne: - Patrz załącznik dotyczący kosztów.

Zastosowanie: - Gazy odlotowe z pierwotnego pieca do wytapiania (stężenie SO_x > 6%; istnieje możliwość łączenia z gazami odlotowymi z wtórnego pieca do wytapiania). Właściwości te można również stosować do większości istniejących instalacji.

Przykładowe zakłady: - W Niemczech.

Bibliografia: - [tm 124, DFIU Cu 1999]

PRZYKŁAD 2.03 NOWOCZESNA INSTALACJA KWASU SIARKOWEGO PRACUJĄCA W WARUNKACH IDEALNYCH

Krótka charakterystyka: - Instalacja kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem, z 4 przejściami z absorpcją pośrednią po 3-cim przejściu, nowoczesny katalizator zaprojektowany przez Monsanto, system odzyskiwania ciepła (para) po 1-szym przejściu, oczyszczanie gazów odlotowych z pieca zawiesinowego Outokumpu oraz pieca zawiesinowego konwertorowego przy 30 – 40% SO_2.

Główne korzyści dla środowiska: - Maksymalna przemiana dwutlenku siarki.

Dane eksploatacyjne: - Rozcieńczenie do 14% SO_2 na wlocie do wieży suszarniczej; średni przepływ roczny 171300 Nm^3/h. W najnowocześniejszej instalacji osiągana jest przemiana na poziomie do 99,9%. Średnia roczna zawartość w gazach resztkowych ~150 mg/Nm^3. Instalacja opiera się na stałej wysokiej ilości doprowadzanego dwutlenku siarki; w instalacji tej zastosowano katalizator z domieszką Cs.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny – Zmniejszenie głównych emisji dwutlenku siarki.

Aspekty ekonomiczne: - Brak oceny.

Zastosowanie: - Szczególny przypadek dla idealnych warunków zasilania gazem.

Przykładowe zakłady: - w USA.

Bibliografia: - [tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999]

Emisja dwutlenku siarki z instalacji kwasu siarkowego jest proporcjonalna do zawartości dwutlenku siarki w gazie zasilającym i do stopnia przemiany. 99,8% przemiana gazu zasilającego, który zawiera 15% SO_2 powoduje emisję SO_2 na poziomie ok. 900 mg/Nm^3. Z tego względu, dla rozproszenia gazów w procesach tych stosowane są wysokie kominy; przy projektowaniu wysokości komina, pod uwagę bierze się również prawdopodobne emisje powstające podczas uruchamiania i wyłączania instalacji w przypadku nie osiągania pełnej wydajności. W takich sytuacjach uwzględniane są również czynniki lokalne. W przypadku wytwarzania kwaśnych mgieł techniką, którą należy wziąć pod uwagę jest zastosowanie filtrów świecowych przed końcowym kominem.

W przypadku konieczności spełnienia szczególnych wymagań środowiskowych, pod uwagę należy wziąć zastosowanie mokrej lub półsuchej płuczki wieżowej do dalszego usuwania dwutlenku siarki z końcowego gazu odlotowego.

2.8.3.6 Dioksyny

Problem dioksyn przedstawiony jest pod odpowiednim nagłówkiem powyżej w rozdziale dotyczącym stosowanych technik. Techniki przedstawione w tym punkcie są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT, w zależności od źródła materiału oraz możliwości syntezy de-novo.

2.8.3.7 Usuwanie innych zanieczyszczeń

Problem ten jest przedstawiony pod odpowiednim nagłówkiem powyżej w rozdziale dotyczącym stosowanych technik. Przedstawione techniki będą miały zastosowanie w szczególnych obszarach. Dalsze omówienie przedstawione jest w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali.

2.8.3.8 Zastosowanie tlenu w systemach spalania

Jest to technika, którą należy wziąć pod uwagę; technikę tę można stosować dla większości stosowanych procesów spalania i pirometalurgicznych [tm 125, ETOSU 1994]. Zastosowanie tlenu

może przynieść korzyści finansowe i korzyści dla środowiska, pod warunkiem zdolności instalacji do przyjęcia dodatkowego uwolnionego ciepła. Istnieje możliwość wytwarzania wyższych stężeń tlenków azotu w przypadku wzbogacania tlenem, lecz związane z tym zmniejszenie objętości gazu oznacza zwykle zmniejszenie masy. Dalsze omówienie przedstawione jest w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali.

2.8.3.9 Techniki sterowania procesami dla instalacji wychwytu i ograniczania emisji

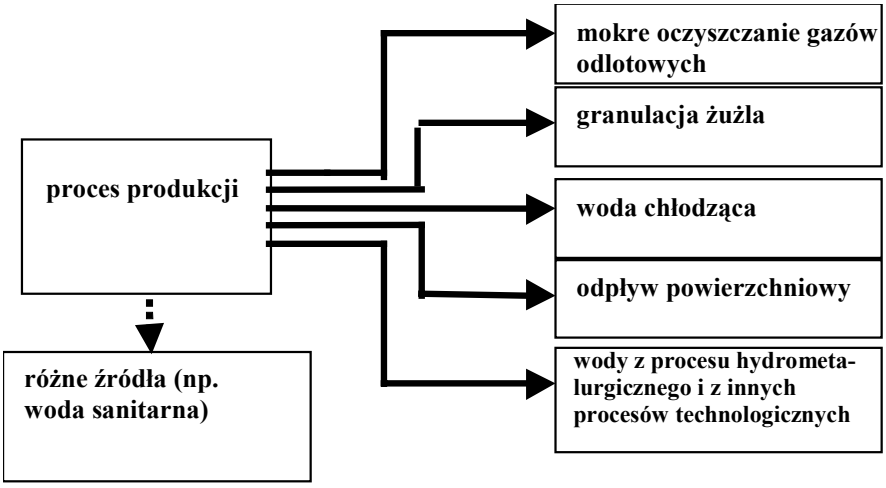
Techniki przedstawione pod powyższym tytułem można łatwo zastosować do istniejących procesów. Jest wiele przypadków (np. piece szybowe), w których konieczne jest opracowanie i zastosowanie nowoczesnego sterowania procesem. Dla określenia odpowiednich parametrów sterowania i systemów konieczne jest wykonanie dodatkowych prac.

2.9 Oczyszczanie ścieków i ponowne użycie wody

2.9.1 Główne źródła powstawania ścieków

W części niniejszej przedstawiono przegląd wytwarzania ścieków w normalnym procesie. Dla zrozumienia niektórych koncepcji, które stosują się do różnych grup metali, przedstawiono tu sposoby zmniejszania objętości wód odpadowych, praktykę w zakresie zawracania wody do obiegu oraz oczyszczanie ścieków w lokalnej lub w centralnej oczyszczalni ścieków [tm 28, WRC 1993].

Z produkcją metali nieżelaznych za pomocą metody pirometalurgicznej i hydrometalurgicznej wiąże się wytwarzanie różnych ścieków. Podstawowe źródła najważniejszych strumieni ścieków można sklasyfikować w sposób przedstawiony na poniższym rysunku.



Rysunek 2.38: Klasyfikacja ścieków

Powyższe strumienie wód odpadowych mogą być zanieczyszczone związkami metali pochodzącymi z procesów produkcji i mogą mieć duży wpływ na środowisko. Niektóre metale, takie jak rtęć oraz kadm, są bardzo toksyczne nawet przy małych stężeniach. Stan ten można zilustrować przez fakt, że rtęć i kadm znajdują się na początku wykazu podstawowych niebezpiecznych substancji, opracowanego przez Konferencję nt. Morza Północnego w roku 1984, w której wymaga się zmniejszenia emisji o 50% do Morza Północnego. Efekt toksyczności niektórych związków metali spowodowany jest również faktem, że w sprzyjających warunkach chemicznych metale te mogą łatwo wnikać do naturalnych cieków wodnych w postaci

rozpuszczalnych związków i szybko i nieodwracalnie asymilować się w łańcuchu pokarmowym [tm 169, J.H. Clark 1995].

W części niniejszej przedstawiono najpierw przegląd różnych źródeł ścieków występujących w zakładach produkcyjnych metali nieżelaznych. W drugiej części niniejszego rozdziału przedstawiono techniki używane normalnie do oczyszczania zanieczyszczonych strumieni wód odpadowych.

2.9.1.1 Ścieki pochodzące z oczyszczania gazów odlotowych

Sprzęt do mokrego ograniczania zanieczyszczenia powietrza zastępowany jest stopniowo suchymi technikami ograniczania. Suche techniki ograniczania zanieczyszczeń, takie jak filtry workowe, mają tę zaletę, że nie ma konieczności oczyszczania żadnych szlamów ani wód odpadowych, a wychwycony pył można często zawracać bezpośrednio do głównego procesu, co oznacza, że z tego względu skutki oddziaływania na środowisko są mniejsze w porównaniu do systemów mokrych.

Istnieją jednak przypadki, w których konieczne jest stosowanie mokrych technik oczyszczania powietrza, np. stosowanie mokrych płuczek wieżowych oraz mokrych elektrofiltrów. Techniki te stosowane są w szczególności, gdy inne systemy ograniczania emisji nie są odpowiednie, gdy istnieje ryzyko wybuchu i zapalenia od palnych cząsteczek oraz w przypadku konieczności usunięcia substancji gazowych (np. dwutlenku lub trójtlenku siarki) i cząsteczek ze strumienia gazów odlotowych. W przypadkach, w których istnieje konieczność oczyszczania wilgotnych, nasyconych gazów o dużej zawartości pyłów konieczne jest zastosowanie elektrofiltrów mokrych. Na przykład, podczas produkcji pierwotnej miedzi i cynku, gazy odlotowe pochodzące z tego procesu i zawierające pyły i dwutlenek siarki oczyszczane są za pomocą płuczki wieżowej i elektrofiltru mokrego. Odpylacze mokre stosowane są również do wychwytu mgieł smołowych w gazach odlotowych pochodzących z pieca z elektrodą samospiekającą. W mokrych płuczkach wieżowych, przyspieszanie i zwalnianie strumienia gazu oraz rozpylana ciecz płucząca powodują wytwarzanie dużej turbulencji między gazami, pyłem i kropelkami cieczy. Cząsteczki pyłu bardzo szybko zwilżają się, co powoduje przyspieszenie reakcji chemicznych. Pochodzące ze strumienia gazów kropelki cieczy i mokry pył usuwane są za pomocą zamontowanego kolektora. Zanieczyszczone ścieki można następnie usunąć w celu ich dalszego oczyszczenia. W przypadku braku wzbogacania rozpuszczalnych składników w roztworze płuczącym, usunięcie zawiesiny stałej za pomocą koncentratora ułatwia ponowne użycie wody płuczącej. W niektórych przypadkach, w celu ponownego użycia płynu płuczącego, konieczne jest wytrącenie rozpuszczalnych związków.

Ścieki wymagają zasadniczo dalszego oczyszczania, np. przez zobojętnienie i/lub sedymentację dla oddzielenia części stałych od ciekłych. Czasami do usuwania bardzo szkodliwych i wartościowych związków metali stosowane są specjalne techniki oczyszczania, np. przez wymianę jonową. Wymiana jonowa stosowana jest np. do odzyskiwania renu ze ścieków pochodzących z płuczek wieżowych, wytwarzanego w wyniku oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z pieca prażalniczego molibdenitu. Proces ten stosowany jest do usuwania związków metali i wód odpadowych oraz służy jako najważniejsze źródło produkcji renu metalicznego.

Oczyszczone ścieki można zwykle zawracać do systemu oczyszczania na mokro; wymagany jest tu upust w celu sprawdzenia składu roztworu. Pochodzące z tego procesu słabe kwasy można również ponownie stosować w innych procesach, w przypadku ich istnienia i dostępności.

Podaje się, że w kilku przypadkach woda technologiczna pochodząca z systemu płukania na mokro z pieca do wytapiania zawiera cyjanki powstałe wskutek reakcji węgla z azotem atmosferycznym.

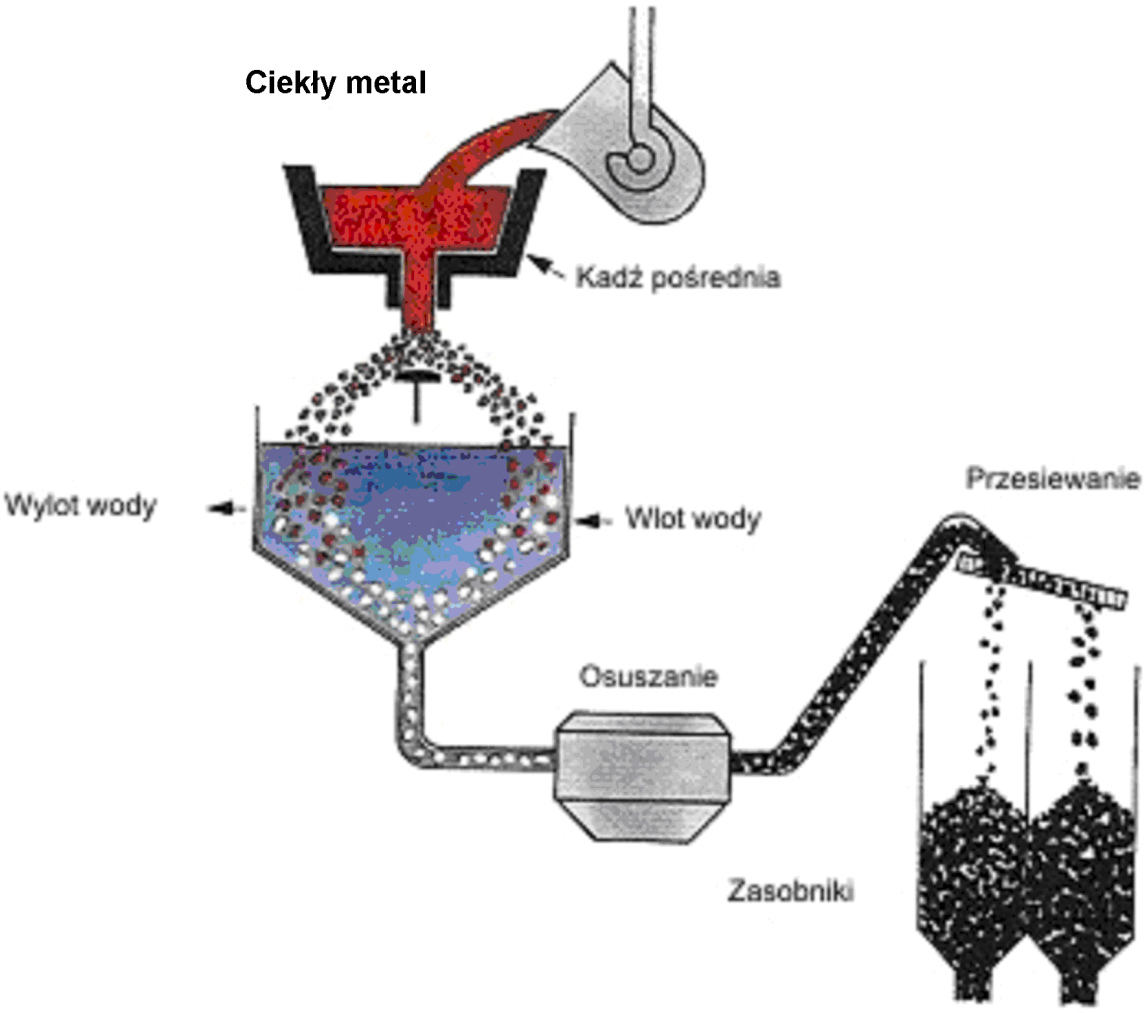
Poziom cyjanków można obniżyć przez zastosowanie wody płuczącej do granulacji żużlu, co prowadzi do odparowania i utlenienia większości cyjanków.

Inny podstawowy strumień ścieków pochodzi z usuwania rtęci z niektórych gazów odlotowych pochodzących z pieców prażalniczych. Na etapie usuwania rtęci występuje zbiornik kontaktowy gaz-ciecz z roztworem chlorku rtęci ($HgCl_2$). Ten chlorek rtęci reaguje z rtęcią metaliczną pochodzącą z gazu tworząc stały osad (kalomel). Wytrącony szlam jest usuwany i utleniany za pomocą Cl_2 w celu utworzenia roztworu płuczącego $HgCl_2$. Część szlamu jest odwadniana za pomocą prasy filtracyjnej i sprzedawana jako Hg_2Cl_2 w celu odzyskania rtęci, lub też usuwana jako odpad specjalny.

Ścieki pochodzące z procesów są wstępnie oczyszczane lokalnie w celu usunięcia rtęci przez reakcję z pyłem cynku lub przez wytrącenie w postaci HgS przed obróbką w końcowej oczyszczalni ścieków.

2.9.1.2 Ścieki pochodzące z granulacji żużla i wytwarzania śrutu metalowego i oddzielania grawitacyjnego

Podczas produkcji metali nieżelaznych, z pieców spuszcza się żużel oraz wytwarzany metal. Roztopiony metal i żużel mogą być granulowane osobno przez wlewanie do wody, przez zastosowanie strumienia wody pod wysokim ciśnieniem oraz innych systemów szybkiego chłodzenia dla utworzenia granulek równej wielkości. Granulowany metal można sprzedawać w postaci śrutu metalowego. Granulowany żużel można stosować do innych celów. Typowy stopień granulacji przedstawiony jest na poniższym rysunku.



Rysunek 2.39: Granulacja roztopionego metalu
[tm 152, Schei, Tupet, Tveit, 1998]

Ścieki powstające na etapie granulacji są zwykle zawracane do obiegu w obwodzie zamkniętym. W celu zapobiegania narastaniu zawiesiny stałej i związków metali, z obiegu należy w sposób ciągły dokonywać zrzutów. Zrzucane ścieki można przesyłać do centralnej oczyszczalni lub oczyszczać osobno.
Do oddzielania metali i związków od zanieczyszczeń lekkich, np. usuwania elementów tworzyw sztucznych po rozdrobnieniu surowców wtórnych, stosowane jest również oddzielanie grawitacyjne (tonięcie i pływanie). Powstające ścieki zawracane są zwykle do obiegu, a materiał pływający jest usuwany. W celu zapobiegania narostowi zawiesiny stałej i metali, z obiegu wody w sposób ciągły należy dokonywać zrzutów. Zrzuty lub ścieki są przesyłane zwykle do centralnej oczyszczalni ścieków.

2.9.1.3 Woda chłodząca

W przemysłach wytwarzania metali woda chłodząca używana jest na dużą skalę dla różnych wymagań z zakresu chłodzenia. Wodę tę można podzielić na wodę chłodzącą bezkontaktową i wodę chłodzącą z bezpośrednim kontaktem.

- Bezkontaktowa woda chłodząca wykorzystywana jest do chłodzenia pieców, okapów pieców, maszyn odlewniczych, itp.. W zależności od położenia instalacji, chłodzenie można wykonywać za pomocą jednego systemu przelotowego lub systemu recyrkulacyjnego z chłodniami kominowymi. Woda z systemu przelotowego odprowadzana jest normalnie z powrotem do naturalnego źródła, np. do rzeki lub basenu chłodzącego. W takim przypadku, przed odprowadzeniem wody do jej naturalnego źródła, pod uwagę należy wziąć wzrost temperatury. Wodę chłodzącą bezkontaktową można również zawracać do obiegu przez chłodnie kominowe.
- Bezpośrednie chłodzenie kontaktowe stosowane jest w czasie niektórych operacji odlewania. Woda chłodząca jest zwykle zanieczyszczona metalami i zawiesiną stałą i często wytwarzane są duże jej ilości. Z powodu szczególnego składu i w celu uniknięcia skutków rozcieńczenia, wodę chłodzącą bezpośredniego kontaktu należy zasadniczo oczyszczać oddzielnie od innych wód odpadowych.

W celu zminimalizowania wpływu chłodzenia na środowisko jako całość, należy stosować dokument referencyjny najlepszych dostępnych technik dla przemysłowych systemów chłodzenia.

2.9.1.4 Powierzchniowe wody odpływowe

Powierzchniowe wody odpływowe powstają z zanieczyszczenia wody deszczowej zbieranej z powierzchni dachów budynków oraz chodników w zakładach produkcyjnych. Zanieczyszczenie wody deszczowej występuje, gdy materiały takie jak pyły zawierające metale, pochodzące z obszarów składowania, osadów powierzchniowych, itp.. oraz oleje wypłukiwane są do systemu odwadniającego. Zanieczyszczeniu wody powierzchniowej można zapobiec lub można je zminimalizować przez zastosowanie odpowiednich technik składowania surowców oraz przez właściwą konserwację i czyszczenie całego zakładu produkcyjnego.

Powierzchniowe wody odpływowe można zbierać osobno. Po etapie sedymentacji oraz obróbce chemicznej można je wykorzystywać do innych celów w procesie produkcji, np. jako wodę chłodzącą oraz do natrysków wodnych dla zapobiegania powstawaniu pyłów.

2.9.1.5 Ścieki pochodzące z procesów hydrometalurgicznych

Podstawowe ścieki pochodzące z produkcji hydrometalurgicznej metali nieżelaznych przedstawione są w poniższej tabeli.

Proces technologiczny	Operacja/źródło	Możliwości wykorzystania
Oczyszczanie gazów pochodzących z prażenia	Czyszczenie na mokro gazów pochodzących z operacji prażenia.	Oczyszczalnia ścieków zawierająca etapy wytrącania czasami z usuwaniem metali ciężkich za pomocą wymienników jonowych.
Ługowanie	Podstawowe operacje, włączając w to oczyszczanie gazów na mokro.	Zawracanie do ługowania.
Oczyszczanie	Podstawowe operacje.	Zawracanie na etap ługowania lub na następny etap technologiczny.
Elektroliza	Czyszczenie elektrolizerów, anod i katod. Zużyty elektrolit. Upust elektrolitu.	Zawracanie do ługowania. Zawracanie do elektrolizy po oczyszczeniu.

Tabela 2.15: Potencjalne źródła ścieków pochodzących z produkcji elektrolitycznej metali nieżelaznych.

Hydrometalurgiczny proces produkcji rozpoczyna się zwykle od operacji ługowania. W operacji ługowania, odpowiedni metal i inne składniki są uwalniane z minerałów i przechodzą do roztworu.

Typowe odczynniki ługowania i reakcje przedstawione są niżej [tm 107, Ullmans 1996].

- woda dla związków rozpuszczalnych w wodzie (siarczan miedzi);
- kwas siarkowy, chlorowodorowy i azotowy lub wodorotlenek sodu dla tlenków metali;
- czynniki kompleksotwórcze, np. cyjanek (złoto, srebro) lub amoniak (minerały miedzi i niklu);
- redukcja minerałów za pomocą odpowiedniego gazu lub utleniania, np. dwutlenku manganu za pomocą dwutlenku siarki lub kamienia niklowego za pomocą chloru;
- reakcje na bazie kwasu, np. odzyskiwanie kompleksu wolframu z wolframu przy wysokim pH.

Do zwiększenia ilości pożądanego metalu w roztworze ługującym można stosować wiele technik oczyszczania hydrometalurgicznego i wzbogacania. Metal docelowy można odzyskiwać z oczyszczonego roztworu przez zastosowanie różnych technik, takich jak cementowanie, reakcje gazowe, wytrącanie selektywne, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, krystalizacja, stężanie wyparkowe oraz elektroliza. Dla zapewnienia właściwego zbilansowania w niektórych z tych procesów, normalnie konieczne jest stałe usuwanie części roztworu.

Podczas produkcji np. cynku, dla kontroli narastania magnezu, który może mieć szkodliwy wpływ na pracę elektrolizerów, można upuszczać elektrolit. Przepływy w elektrolizerach należą do tego samego obiegu (zamkniętego) wody co etapy ługowania i oczyszczania: kwas siarkowy

wytwarzany podczas elektrolizy doprowadzany jest do procesu ługowania, pozostała ciecz jest oczyszczana i doprowadzana do elektrolizy.

Ściek upuszczony (zrzucony) z obiegu elektrolitycznego-ługowania-oczyszczania jest silnie kwaśny i zawiera duże stężenia cynku i zawiesiny stałej. Ilość upustu (zrzutu) zależy w znacznym stopniu od składu koncentratów cynku, używanych w prażeniu. Przepływ upustu wyznaczają składniki mające tendencję do kumulacji w układzie (tj. te, które nie są w wystarczającym stopniu usuwane z roztworu), w szczególności magnez.

W wielu zakładach wykazano, że ścieki wytwarzane w postaci upustu elektrolitu mogą być zawracane do operacji ługowania w zależności od występujących substancji zanieczyszczających. Upust elektrolitu może być również zawracany do elektrolizy po usunięciu substancji zanieczyszczających oraz składników o mniejszej wartości.

2.9.1.6 Inne ścieki technologiczne

Podczas produkcji metali nieżelaznych występuje kilka bezpośrednich ścieków technologicznych, które nie zostały przedstawione w powyższych punktach. Najważniejsze są tu roztwory wytwarzane w procesie Bayera dla wytwarzania tlenku glinu, kwaśne wody odpadowe wytwarzane podczas przetwarzania akumulatorów ołowiowych zawierających kwas solny lub podczas przetwarzania metali szlachetnych, słaby kwas siarkowy z instalacji kwasu siarkowego i wody odpadowe pochodzące z rafinacji germanu, galu, itp.. Tego rodzaju wody odpadowe przedstawione są bardziej szczegółowo w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali; stosowane procesy mają czasami zdolność do zawracania roztworów z powrotem do swojego procesu lub wartość kwasu może być wykorzystywana w innych procesach.

Źródłem ścieków technologicznych jest również trawienie kwasem; w poniższych przykładach przedstawiono sposób stosowania trawienia bezkwasowego oraz sposób zminimalizowania wpływu trawienia kwasem.

a) Trawienie bezkwasowe

Proces ten wykonywany jest w obiegu zamkniętym. Walcówkę można wytrawiać w systemie bezpośrednim składającym się z podzielonej na komory stalowej rury poziomej. Stosowany jest roztwór 2,5% do 3,5% alkoholu izopropanolowego (IPA). W przypadku miedzi, proces przetwarzania zgorzeliny tlenku miedzi na fazę parową dla utworzenia miedzi (pozostawianej na walcówce) znany jest jako proces Burnsa [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. IPA odzyskuje się ze zużytych roztworów w celu ponownego wykorzystania; odzyskiwane są szlamy zawierające metale. Woda z etapu odzyskiwania IPA przesyłana jest zwykle do oczyszczalni ścieków.

b) Trawienie kwasem

W procesie trawienia kwasem stosowany jest poziomy system komorowy [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Na pierwszym etapie, materiał trawiony jest za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego; następnie kwas resztkowy wypłukiwany jest w kilku etapach z powierzchni metali za pomocą natrysków wody, po których następuje suszenie za pomocą sprężonego powietrza. Trawienie powierzchniowe wykonywane jest zwykle za pomocą kwasu siarkowego; w przypadku niektórych stopów i metali, takich jak tytan, w liniach ciągłych oraz w systemach automatycznych stosowany jest kwas azotowy, czasami w postaci mieszaniny z kwasem siarkowym. Do odzyskiwania i usuwania oparów kwasu azotowego stosuje się oczyszczanie gazów;

co pewien czas wymieniany jest kwas. Zużyty kwas przesyłany jest do oczyszczania i odzyskiwania metalu. Dla ochrony pracowników, systemy trawienia są wentylowane.

Produkty są płukane; woda płucząca przesyłana jest do oczyszczania; jeżeli jest to możliwe, szlam zawracany jest do obiegu. Do odtłuszczania powierzchni produktów walcowanych stosowane są detergenty zawierające wodę. Zużyta woda oczyszczana jest za pomocą ultra filtrowania. W przypadku używania rozpuszczalników organicznych do odtłuszczania powierzchni, stosowany jest parowy system odtłuszczania. W takim przypadku, w każdym wytwarzanym szlamie pochodzącym z oczyszczania wody odpadowej mogą występować węglowodory chlorowane.

Niekiedy do produkcji walcówki miedzianej stosowany jest proces alternatywny. Po częściowym ochłodzeniu w długiej, napełnionej wodą rurze, walcówka formowana jest na zwoje odpowiadające średnicy kręgu. Zwoje takie kładzione są na samotoku, gdzie ich temperatura obniżana jest do 20 °C za pomocą tryskaczy wodnych. Zwoje te przenoszone są za pomocą przenośnika ze stopu kwasoodpornego do zbiorników trawienia, w których walcówka trawiona jest za pomocą 20% roztworu kwasu siarkowego. System trawienia kwasowego zapewnia doskonałe usuwanie wszystkich tlenków z powierzchni walcówki. Pętle są następnie wymywane za pomocą wody płuczącej i na końcu zabezpieczane roztworem wosku.

Do odzyskiwania metali rozpuszczonych przez kwas trawiący można stosować technikę elektrolitycznego otrzymywania metali. Roztwór płuczący można również oczyszczać przez wymianę jonową.

2.9.1.7 Różne źródła

W zakładzie przemysłowym do wytwarzania metali nieżelaznych istnieje duża ilość innych źródeł ścieków. Przykładami mogą być tu ścieki pochodzące ze stacji oczyszczania samochodów ciężarowych dostarczających surowce; woda uszczelniająca z pomp; ścieki z podstawowych operacji, włączając w to czyszczenie urządzeń, podłóg, itp.. Takie ścieki są normalnie zbierane i oczyszczane. Woda pochodząca z systemu sanitarnego jest zwykle odprowadzana do kanalizacji publicznej (komunalnej).

2.9.2 Stosowane techniki oczyszczania

Stosowane metody oczyszczania, które będą przedstawione w niniejszej części są również technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. W przypadku środków oczyszczania wód odpadowych i oczyszczalni, w tej części dokumentu bardzo trudno jest wyznaczyć poziom BAT. Metody oczyszczania i w konsekwencji osiągalne poziomy emisji są w dużym stopniu uzależnione od poszczególnych procesów i metali [tm 211, Notes 1993]. Z tego powodu techniki w niniejszej części przedstawione zostaną tylko w sposób ogólny przez ukazanie ich zalet i wad. Bardziej szczegółowe informacje, dotyczące w szczególności osiąganych poziomów emisji, przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali nieżelaznych.

2.9.2.1 Środki związane z technologią

Dla zminimalizowania ilości ścieków płynnych, które muszą być odprowadzane w postaci wody odpadowej, w przemyśle metali nieżelaznych stosowane są już skutecznie techniki i metody ponownego wykorzystania wody. Zmniejszenie ilości wód odpadowych jest również czasami ekonomicznie istotne, gdyż zmniejszenie ilości odprowadzanych wód odpadowych powoduje

również zmniejszenie ilości świeżej wody, która musi być pobrana ze środowiska wodnego. Ma to również korzystny wpływ na skutki dla środowiska.

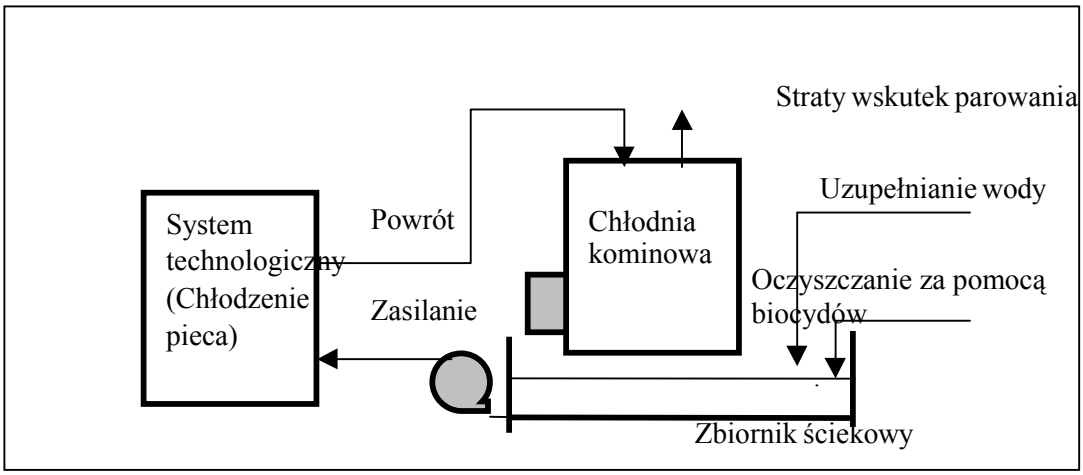
W poniższej tabeli przedstawiono przykład dla kilku metali nieżelaznych, etapy technologiczne, z których ścieki są już szeroko zawracane do obiegu i ponownie używane.

Recykling i/lub ponowne wykorzystanie ścieków w przemyśle metali nieżelaznych						
Źródło	**Proces produkcji**					
	Miedź pierwotna	**Miedź wtórna**	**Ołów pierwotny**	**Ołów wtórny**	**Cynk pierwotny**	**Żelazostopy**
Granulacja żużla	■	■	■		■	■
Mokre ograniczanie zanieczyszczania powietrza	■	■	■	■	■	■
Ścieki z płukania gazów prażalniczych	■		■		■	
Woda chłodząca	■	■	■	■	■	■
Woda do przemywania anody i katody	■	■			■	nie zawracana
Zużyty elektrolit	■	■			■	nie zawracany
Rozbijanie akumulatorów				■		
Klasyfikacja akumulatorów				■		
Odsiarczanie pasty ołowianej				■		

Tabela 2.16: Przegląd recyklingu i ponownego użycia

Recykling i techniki ponownego użycia są zintegrowane z określonym procesem. Recykling oznacza ponowne zawracanie cieczy do procesu, w którym została wytworzona. Ponowne wykorzystanie ścieków oznacza ponowne użycie jednego źródła wody do innego celu, np. odpływowa woda powierzchniowa może być ponownie użyta jako woda chłodząca.

Zwykle w systemie zawracania do obiegu wymagane jest zastosowanie podstawowej techniki oczyszczania lub zrzucania ok. 10% obiegowej cieczy w celu zapobiegania narastaniu zawiesiny stałej, metali i soli w układzie obiegowym. Na przykład woda chłodząca jest normalnie zawracana do obiegu i wprowadzana do systemu obiegowego w niżej pokazany sposób. Wsad biocydów musi być brany pod uwagę.



Rysunek 2.40: Przykład systemu recyrkulacji wody chłodzącej

W przypadku dostępności dużych ilości wody, np. na terenach nadbrzeżnych, pod warunkiem nieistotnego wpływu na środowisko, można stosować przepływowy system chłodzenia wodą. Tym niemniej, pod uwagę należy wziąć skutki dla środowiska morskiego w obszarze zasysania przepływowego systemu chłodzenia wodą. Ponieważ koszty energii systemów pompowania i chłodzenia muszą być zbilansowane, problem ten należy rozwiązać na miejscu.

Zminimalizowanie wód odpadowych można również wspomóc przez właściwą gospodarkę, którą z korzyścią można oprzeć na planie gospodarki wodnej.

2.9.2.2 Techniki oczyszczania na wyjściu

W celu zminimalizowania stężeń substancji zanieczyszczających, takich jak metale ciężkie, substancje kwaśne i części stałe w końcowych ściekach odprowadzanych do środowiska wodnego, wszystkie nie zawracane do obiegu ani ponownie nie używane ilości wody muszą być oczyszczane. W celu zmniejszenia stężeń substancji zanieczyszczających wodę, można stosować techniki oczyszczania na wyjściu, np. wytrącanie chemiczne, sedymentację oraz flotację i filtrowanie. Techniki te stosowane są normalnie razem w końcowej lub środkowej części oczyszczalni ścieków; można również próbować wytrącać metale przed zmieszaniem strumienia technologicznego z innymi ściekami.

2.9.2.2.1 Wytrącanie chemiczne

Do usuwania rozpuszczonych jonów metali ze ścieków stosuje się głównie wytrącanie chemiczne. Rozpuszczone metale można wytrącać z wód odpadowych przez ustawienie wartości pH. W celu utworzenia osadu, do ścieku dodaje się odczynnik, taki jak wapno, wodorotlenek sodu, siarczek sodu lub układ odczynników i wytwarza się nierozpuszczalny związek z metalem. Takie nierozpuszczalne związki można usuwać z wody za pomocą filtrowania i sedymentacji. Dla poprawienia wydajności systemu, stosuje się często dodatek w postaci koagulantu lub flokulanta wspomagającego wytwarzanie większych kłaczków, które można łatwiej oddzielić.

Wytrącanie stosuje się zwykle do usuwania metali ciężkich ze strumienia wód odpadowych, takich jak żelazo, ołów, cynk, chrom, mangan, molibden, itp.. Wodorotlenki metali ciężkich są zwykle nierozpuszczalne; do ich wytrącania powszechnie stosuje się wapno. Podobnie, nierozpuszczalne są

również siarczki metali; w warunkach alkalicznych stosuje się odczynniki, takie jak siarczek sodu, siarkowodór i tri-merkapto-sulfo-triazin (TMS). W celu usunięcia nadmiaru siarczku, po wytrąceniu można dodawać siarczan żelaza. W zależności od pH i temperatury, wytrącanie siarczku może spowodować znacznie niższe stężenia w oczyszczonym ścieku. W niektórych przypadkach, wytrącanie mieszaniny metali można przeprowadzać na dwóch etapach; najpierw za pomocą wodorotlenku i następnie przez wytrącenie siarczku [tm 171, Steil&Hahre 1999].

W celu maksymalizowania efektywności usuwania metali, proces musi być prowadzony przy różnych wartościach pH za pomocą różnych substancji reagujących. Dla wytrącania metali ciężkich pod uwagę należy wziąć przede wszystkim dobranie odpowiednich substancji reagujących i wartości pH. Na rozpuszczalność wpływa również temperatura, którą należy wziąć pod uwagę.

Innym istotnym czynnikiem jest stopień utlenienia metalu w roztworze wodnym. Na przykład chrom, którego postać sześciowartościowa, chromian, jest znacznie bardziej rozpuszczalna niż postać trójwartościowa. W takim przypadku, w celu usunięcia chromu w procesie wytrącania, musi być zredukowany chromian, zwykle za pomocą SO_2, przy niskim pH.

Końcowym aspektem jest możliwość tworzenia się jonów kompleksowych, które są zasadniczo bardziej rozpuszczalne. Jest to powszechne podczas oczyszczania wód odpadowych zawierających amoniak, chlorki, fluorki lub cyjanki wraz z metalami ciężkimi [tm 149, Kemmer 1987].

W wielu instalacjach, w których usuwane są metale ciężkie, jednym z zasadniczych problemów w osiągnięciu pożądanych wartości granicznych ścieków jest stan koloidalny wytrąconych materiałów. Stan taki może wynikać z niewłaściwego zobojętnienia i flokulacji. Do poprawienia stanu wytrącanego materiału można stosować różne flokulanty lub koagulanty; dostawcy tych materiałów mogą przetestować osady i podać odpowiedni koagulant.

Na skuteczność oczyszczania wód odpadowych za pomocą wytrącania chemicznego wpływają głównie poniższe czynniki: -

- dobór chemicznego środka strącającego,
- ilość dodanego środka strącającego,
- skuteczność, z jaką wytrącany metal jest usuwany z roztworu,
- utrzymanie właściwego pH w całym procesie oczyszczania,
- zastosowanie soli żelaza do usuwania określonych metali,
- zastosowanie flokulantów i koagulantów.

Składnik	Woda technologiczna z procesu miedzi pierwotnej i wtórnej po oczyszczeniu za pomocą wapna i siarczanu żelaza i sedymentacji	Woda technologiczna z procesu miedzi wtórnej oraz wody powierzchniowej po oczyszczaniu za pomocą NaHS, sedymentacji i filtrowaniu za pomocą piasku
pH	9,5	
Cu mg/l	0,2 – 0,5	0,04
Pb mg/l	0,2	0,04
Ni mg/l	0,5	0,07

Zn mg/l		0,13
As mg/l	0,1	< 0,01
Cd mg/l	0,1	0,004
Hg mg/l	0,05	
Pod uwagę bierze się zmienność składu ścieków.		

Tabela 2.17: Stężenia niektórych metali po oczyszczeniu wody odpadowej za pomocą wapna lub NaOH.

Dla zapewnienia maksymalnej efektywności usuwania metali ciężkich, najistotniejszym czynnikiem jest podtrzymanie zawartości środka strącającego; z powyższej tabeli wynika, że przy zastosowaniu odczynników na bazie siarczków można osiągnąć niższe stężenia niektórych metali. Ponieważ niektóre sole metali są nierozpuszczalne tylko w bardzo wąskim zakresie wartości pH, podstawowe znaczenie posiada również właściwe pH w całym procesie oczyszczania ścieków. Poza takimi granicami, gwałtownie spada skuteczność usuwania metali, np. przy wysokich wartościach pH cynk tworzy rozpuszczalny anion, cynkan [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993].

2.9.2.2.2 Sedymentacja

Sedymentacja jest techniką oddzielania zawiesiny stałej w cieczy, w której do oddzielania nierozpuszczalnych kompleksów metali i części stałych ze ścieków wykorzystuje się grawitację. Sedymentacja może odbywać się w różnych zbiornikach, takich jak basen sedymentacyjny, laguny osadowe lub specjalne zbiorniki osadowe (zagęszczacze, odstojniki), przy czym szlam usuwany jest za pomocą urządzenia do usuwania szlamu znajdującego się na dnie zbiornika. Powszechnie stosowane baseny sedymentacyjne mają kształt prostokątów, kwadratów i kół. Szlam usuwany na etapie sedymentacji może być odwodniony za pomocą np. próżniowej prasy filtracyjnej. W zależności od technologii oczyszczania, wytwarzany filtrat można przesłać z powrotem na początek procesu oczyszczania ścieków lub na etap technologiczny, na którym został wytworzony. Sedymentację można stosować do oddzielania części stałych od wód odpadowych, używanych do granulacji żużla lub do produkcji śrutu metalowego.

Alternatywą dla sedymentacji może być flotacja. Techniki flotacyjne stosowane są do oddzielania ze ścieków dużych kłaczków lub pływających elementów, takich jak części tworzyw sztucznych, przez wyprowadzenie ich na powierzchnię zawiesiny. Flotację można przeprowadzić za pomocą flotacji rozpuszczonego powietrza (DAF). Powietrze rozpuszczane jest w ośrodku pod ciśnieniem i opuszcza roztwór, po wyłączeniu ciśnienia, w postaci drobnych pęcherzyków powietrza przyczepionych do zwieszonych cząsteczek. W ten sposób uzyskuje się wypływanie cząsteczek na powierzchnię, umożliwiając łatwe odciągnięcie kłaczków z powierzchni cieczy.

2.9.2.2.3 Filtrowanie

Techniki filtrowania stosowane są normalnie do oddzielania części stałych/płynów i jako końcowy etap oczyszczania w procesie oczyszczania wód odpadowych. Celem usuwania części stałych przenoszonych z poprzedniego etapu oczyszczania, zespół filtracyjny ustawiony jest zwykle między etapem sedymentacji i końcowym ograniczaniem. Filtrowanie, w zależności od części stałych, które mają być usuwane, można wykonywać w różnorodnych systemach filtrujących.

Normalny zespół filtrujący składa się ze złoża materiału lub materiałów, przez które przepływa ściek. Drobne cząsteczki, które nie mogą przejść przez środek filtrujący tworzą placek filtracyjny, który należy usuwać w sposób ciągły lub co pewien czas, np. przez przepłukiwanie wsteczne w celu utrzymania niskiej straty ciśnienia. Niska strata ciśnienia umożliwia zasilanie złoża filtrującego grawitacyjnym przepływem wód odpadowych.

Do mechanicznego usuwania zawiesiny stałej lub półstałej materiałów, np. osadów lub wodorotlenków metali, służą filtry piaskowe. Oczyszczanie wód odpadowych za pomocą filtrowania piaskowego odbywa się wskutek połączonych efektów filtrowania, sorpcji chemicznej i asymilacji. Filtry piaskowe pracują czasami jako naczynia ciśnieniowe wypełnione piaskiem ułożonym w warstwach, co zwiększa stopień filtracji wraz z głębokością. Początkowo placek filtracyjny prowadzi do wzmocnienia efektywności filtrowania, szczególnie mniejszych cząsteczek. Po upływie określonego okresu czasu, złoże piasku należy ponownie przepłukać. Filtry piaskowe używane są często do oczyszczania upustów (zrzutów) z zamkniętego obiegu wody oraz dla umożliwiania wykorzystywania ścieków jako wody technologicznej.

Dla uzyskania odpowiedniego wyniku dla bardzo drobnych cząsteczek, stosuje się hiper-filtrowanie lub odwróconą osmozę. Hiper-filtrowanie umożliwia przejście cząsteczek o masie cząsteczkowej od ok. 100 do 500, a w przypadku ultrafitrowania zakres ten wynosi od 500 do 100000.

Ultrafiltrowanie jest prostą i skuteczną metodą oczyszczania wód odpadowych, lecz występuje tu duże zużycie energii. Ściek wprowadzany jest w kontakt z membraną ultrafiltrującą. Membrana ta ma małe pory umożliwiające przejście cząsteczek molekularnych takich jak woda, a zatrzymujące większe cząsteczki. Za pomocą bardzo drobnej membrany można filtrować nawet tak drobne substancje rozpuszczone jak metale. Za pomocą procesów filtracyjnych opartych na membranach uzyskuje się czysty przesącz oraz koncentrat, który może wymagać dalszego oczyszczania.

2.9.2.2.4 Elektroliza

Do usuwania takich metali jak miedź, metale szlachetne, chrom, mangan, kadm, itp.. ze strumieni wody technologicznej, stosowane są techniki elektrolityczne. Ponieważ stężenia metali są zwykle niskie, elektroliza jest najbardziej skuteczna dla strumienia ścieków przed ich rozcieńczeniem innymi ściekami. Dla poprawienia efektywności można tu stosować elektrody specjalne, takie jak elektrody fluidyzacyjne oraz elektrody trójwymiarowe [tm 148, EA Technology 1998]. Maksymalną wydajność elektrolizera uzyskuje się przy zmianie gęstości prądu wraz ze stężeniem substancji rozpuszczonej i przy przenikaniu masy przy prawie granicznej gęstości prądu. Innymi słowy, do katody muszą być zawsze doprowadzane świeże jony dla wykonania redukcji.

Alternatywnym i bardzo udanym zastosowaniem metod elektrochemicznych do oczyszczania ścieków z metali jest utlenianie metali w ściekach, w celu umożliwienia ponownego ich wprowadzenia do obiegu. Jednym z przykładów jest tu oczyszczanie ścieków zawierających chrom (III). Najszerszym zastosowaniem chromu jest użycie go jako czynnika utleniającego, gdy chrom znajduje się na (VI) stopniu utlenienia. Produktem ubocznym utlenienia jest chrom (III), który jest normalnie odprowadzany wraz ze ściekami. Do regeneracji chromu (VI), który można ponownie wykorzystywać, stosuje się utlenianie anodowe ścieków chromowych (III) [tm 169, J.H. Clark 1995].

Można tu również wykorzystywać różnicę w położeniu względnym w szeregu elektrochemicznym lub potencjał utleniająco-redukujący pierwiastków przez sterowanie prądem i napięciem elektrolizera w celu odzyskania bardziej szlachetnych metali. Właściwości te można wykorzystywać również przez zastosowanie cementacji, gdy np. miedź można będzie wytrącać przez dodanie żelaza.

Inną elektrochemiczną metodą oczyszczania jest elektro-dializa. Elektrolizer służący do elektro-dializy składa się z dwóch elektrod rozdzielonych membraną służącą do wymiany jonowej. Teoria jest tu prosta - kationy pod wpływem potencjału elektrody wędrują przez membranę wymiany

kationowej, gdzie są wymieniane na kationy o mniejszej toksyczności (na przykład, wymiana kadmu na sód). Celem tej metody jest połączenie zalet wymiany jonowej z zaletami przetwarzania elektrochemicznego [tm 169, J.H. Clark 1995].

2.9.2.2.5 Osmoza odwrócona

Osmoza odwrócona jest stosowana szeroko do usuwania rozpuszczonych metali, szczególnie w przemyśle galwanotechnicznym. Osmoza oznacza naturalną dyfuzję rozpuszczalnika, takiego jak woda, wywoływaną różnicą stężenia dwóch roztworów rozdzielonych membraną. Rozpuszczalnik przepływa w kierunku powodującym zmniejszenie stężenia mocniejszego roztworu. W odwróconej osmozie, cała siła skierowana jest na odwrócenie przepływu rozpuszczalnika. Różnica ciśnień wytwarzana między komorami rozdzielonymi membraną powoduje przepływ wody z roztworu mocniejszego do słabszego. Wymagane ciśnienie musi być wyższe od ciśnienia osmotycznego. Typowe dane dotyczące przejścia jonów przez membranę osmozy odwróconej przedstawione są w poniższej tabeli. Osmoza odwrócona wykorzystywana jest czasami do odzyskiwania metali szlachetnych w przemyśle galwanotechnicznym.

Jony	% przejścia	% odrzucenia
Amoniak	8	92
Sód	5	95
Potas	5	95
Magnez	3	97
Stront	3	97
Wapń	2	98
Azotan	15	85
Dwukrzemian	10	90
Chlorek	5	95
Fluorek	5	95
Wodorowęglan	5	95
Siarczan	3	97
Fosforan	1	99

Tabela 2.18: Typowe przejścia jonów przez membranę osmozy odwróconej [tm 149, Kemmer 1987]

2.9.2.2.6 Wymiana jonowa

Jako końcowy etap oczyszczania w usuwaniu metali ciężkich z technologicznej wody odpadowej czasami stosuje się wymianę jonową. Za pomocą wymiany jonowej, ze strumienia wód odpadowych można usunąć niepożądane jony metalowe przez przekazywanie ich do litej osnowy przy równoczesnym oddaniu odpowiedniej ilości innych jonów znajdujących się na szkielecie wymiennika jonowego. Proces wymiany jonów stosuje się zwykle, gdy stężenie metali jest poniżej 500 mg/l.

Proces wymiany jonowej zachodzi normalnie w kolumnie jonitowej wypełnionej kulkami żywicy do wymiany jonowej. Wymiana rozpoczyna się na górze kolumny i przechodzi przez kolumnę w celu podtrzymania równowagi warunków wymiany. W zależności od ilości przechowywanych jonów na szkielecie, pojemność wymiennika jonowego jest ograniczona. Z tego względu wymiennik jonów powinien być regenerowany za pomocą kwasu chlorowodorowego lub sody

kaustycznej. W niektórych przypadkach, takich jak usuwanie selenu i renu z gazów odlotowych z pieca prażalniczego molibdenitowego, wymienniki jonowe wymieniane są okresowo w celu umożliwienia odzyskiwania metalu przez nie same lub w wyspecjalizowanych instalacjach.

Za pomocą niektórych podanych kolumn jonitowych, z wód odpadowych można usuwać określone metale. Taki selektywny proces wymiany jonowej jest znacznie bardziej skuteczny w przypadku usuwania metali toksycznych ze ścieków. Ponadto kolumna posiada zdolności do oczyszczania na bardzo wysokim poziomie oraz do wydajnej pracy w ściekach o zróżnicowanej zawartości.

2.9.2.2.7 Węgiel aktywny

Węgiel aktywny jako substancja zawierająca węgiel o wysokim stopniu porowatości używany jest zwykle do usuwania materiałów organicznych z wód odpadowych; stosowany jest również do usuwania rtęci i metali szlachetnych. Filtry takie stosowane są zwykle w postaci złóż lub wkładów pracujących w układzie wielokrotnym, co oznacza, że przebicie przez jeden filtr oczyszczane jest w drugim filtrze. Zużyty filtr jest wymieniany i staje się filtrem dalszym. Operacja ta zależy od odpowiedniej metody wykrywania przebić w filtrach.

2.9.2.3 Techniki sterowania procesami oczyszczania ścieków

W sektorze tym nastąpił ostatnio rozwój obsługi i sterowania procesem. Stosuje się tu następujące techniki [tm 106, Farrell F 1998]: -

- szeroko stosowane są systemy dozowania odczynników;
- stosuje się mikroprocesorowe sterowanie dozowaniem odczynników i wydajnością instalacji. Stosuje się bezpośrednie monitorowanie temperatury, mętności, pH, przewodności, REDOX, TOC, poszczególnych metali i przepływu;
- szkolenie operatorów i ich ocena pod względem postępowania zgodnie z instrukcjami obsługi oraz stosowania przedstawionych nowoczesnych technik sterowania;
- optymalizowanie poziomów nadzoru w celu odnoszenia korzyści z powyższego z równoczesnym zachowaniem odpowiedzialności operatora;
- stosowanie systemów gospodarki środowiskowej i jakościowej;
- stosowanie niezawodnych systemów konserwacji. Coraz większe wykorzystanie wyspecjalizowanego personelu konserwacyjnego tworzącego część zespołów operatora.

2.9.3 Aktualne poziomy zużycia i emisji

Skład ścieków pochodzących z metod pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych zależy w bardzo dużym stopniu od wytwarzanego metalu, technologii produkcji oraz używanych surowców. Ścieki pochodzące z zakładów produkcji metali nieżelaznych zawierają zwykle metale ciężkie, np. miedź, ołów, cynk, cynę, nikiel, kadm, chrom, arsen, molibden i rtęć oraz zawiesinę stałą.

W poniższych tabelach przedstawiono kilka przykładów skuteczności oczyszczania dla różnych strumieni wód odpadowych i procesów produkcji. Zużycie wody, ilość i skład ścieków oraz osiągane wartości emisji przedstawione są bardziej szczegółowo w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali nieżelaznych.

Źródło	Podstawowe składniki [mg/l]					
	Cu	Pb	As	Ni	Cd	Zn

Woda ścieku technologicznego (100000 m³/r) Przed oczyszczeniem. Po oczyszczeniu.	2000 0,01-0,2	500 0,001-0,04	10000 001-0,1	1000 0,004-0,15	500 0,0001-0,1	1000 0,01-0,2
Woda wytrąceniowa Przed oczyszczeniem. Po oczyszczeniu.	15 – 30 0,01-0,4	< 5 0,005-0,2	< 2 0,003-0,007	< 2 0,002-0,4	< 0,5 0,0002-0,1	< 2 0,03-0,4
Woda do chłodzenia bezpośredniego (16000000 m³/r) Przed oczyszczeniem. Po oczyszczeniu.	< 3 0,01-0,25	< 0,5 0,001-0,1	< 0,1 0,001-0,1	< 0,1 0,002-0,6	< 0,05 0,0001-0,003	< 0,5 0,2–0,5
Ogólna wielkość substancji zanieczyszczającej (g/t wytwarzanej Cu)	2,3	0,3	0,23	0,1	0,05	0,8

Tabela 2.19: Przykład zawartości metali w wodach odpadowych przed i po oczyszczeniu w odniesieniu do zespołu pieca do wytapiania miedzi/rafinerii

Składnik	Źródła i metody oczyszczania						
	Woda technologiczna z procesu miedzi pierwotnej i wtórnej. Oczyszczanie wapna i siarczku żelaza, osadzanie	**Woda powierzchniowa i technologiczna miedzi wtórnej po oczyszczeniu NaHS, osadzeniu i filtrowaniu przez piasek**	**Bezpośrednia woda chłodząca po wyregulowaniu pH i osadzeniu**	**Odpływowa woda powierzchniowa po wyregulowaniu pH i osadzeniu**	**Woda technologiczna z walcowni miedzi po oczyszczeniu**	**Woda technologiczna z półwyrobów miedzi po oczyszczeniu**	**Woda technologiczna półwyrobów ze stopów miedzi po oczyszczeniu**
pH	9,5		8,5 – 9,5	6,5 – 8,5	6,5 – 95	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5
Cu mg/l	0,2 – 0,5	0,04	0,01 – 0,25	0,01 – 0,4	0,2 – 0,3	0,3 - 0,4	0,2 - 0,4
Pb mg/l	0,2	0,04	0,001 – 0,1	0,005 – 0,2		0,02 – 0,03	0,2 - 0,3
Ni mg/l	0,5	0,07	0,002 – 0,06	0,002 – 0,4		0,09 – 0,1	0,3 - 0,4
Zn mg/l		0,13	0,02 – 0,5	0,03 – 0,4		0,7 – 0,8	0,8 - 1,0
As mg/l	0,1	< 0,01	0,001 – 0,1	0,003 – 0,07		0,01 - 0,03	< 0,1
Cd mg/l	0,1	0,004	0,0001 – 0,003	0,0002 – 0,1		0,001	< 0,2
Hg mg/l	0,05						< 0,05
Olej lub węglowodór mg/l					< 10	< 10	< 10
Zawiesina stała mg/l					< 5	< 100	< 100
We wskaźnikach uwzględniono zmienność składu ścieków							

Tabela 2.20: Oczyszczanie niektórych strumieni wód odpadowych pochodzących z procesów technologicznych miedzi

W poniższej tabeli przedstawiono niektóre źródła wód odpadowych oraz metody ich minimalizacji i oczyszczania.

Źródło wody odpadowej	Wytwarzane związane metale	Metody minimalizacji	Metody oczyszczania
Woda technologiczna	• Produkcja tlenku glinu • Rozbijanie akumulatorów kwasowo-ołowiowych. • Trawienie.	• Zawracanie do procesu w takim zakresie jak to jest możliwe.	• Zobojętnianie i wytrącanie. • Elektroliza.
Pośrednia woda chłodząca	• Chłodzenie pieca dla większości metali. • Chłodzenie elektrolitu dla Zn	• Zastosowanie zamkniętego obiegu chłodzenia. • Monitorowanie obiegu w celu wykrywania wycieków.	• Sedymentacja.
Bezpośrednia woda chłodząca	• Odlewanie Cu & Al • Elektrody węglowe • Żelazostopy • Chrom metaliczny	• Sedymentacja lub inne oczyszczanie. • Zamknięty obieg chłodzenia.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Granulacja żużlu	• Cu, Ni, Pb, metale szlachetne, żelazostopy	• Ponowne użycie w zamkniętym obiegu.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Elektroliza	• Cu, Ni, Zn Mg	• Zamknięty system. • Elektrolityczne otrzymywanie metali z upustu elektrolitu.	• Zobojętnianie i wytrącanie.
Hydrometalurgia (zrzut)	• Zn, Cd	• Zamknięty system. • Oczyszczanie zrzutu.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
System ograniczania (zrzut)	• Płuczki mokre. • Filtry elektrostatyczne mokre i płuczki dla instalacji kwasowych.	• Oczyszczanie zrzutu. • Ponowne użycie, jeżeli będzie to możliwe, strumieni słabego kwasu.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Woda powierzchniowa	• Wszystkie	• Właściwe składowanie surowców.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.

			• Filtrowanie.

Tabela 2.21: Przegląd strumieni wód odpadowych.

2.9.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Jak już wyjaśniono, wszystkie metody oczyszczania wód odpadowych są również technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Najlepszą dostępną technikę oczyszczania oraz układ różnych metod oczyszczania można dobrać tylko lokalnie, biorąc pod uwagę czynniki właściwe dla danego miejsca. Najważniejszymi czynnikami decydującymi o najlepszym rozwiązaniu w określonym przypadku dla zminimalizowania ilości wód odpadowych i stężenia substancji zanieczyszczających są:

- proces, w którym wytwarzane są wody odpadowe,
- ilość wody,
- substancje zanieczyszczające i ich stężenia,
- wymagany poziom czystości, tj. lokalne lub regionalne normy jakości wody,
- dostępność zasobów wodnych.

W poniższej tabeli przedstawiono zalety i wady najpowszechniej stosowanych technik oczyszczania [tm 169, J.H.Clark, 1995].

Technika oczyszczania	Zalety	Wady
Wytrącanie	• Tania i prosta technika. • Skuteczne stosowanie sprawdzone w długim okresie czasu. • Nie wymaga dużych nakładów w nowej instalacji. • Zdolna do oczyszczania szerokiego zakresu zanieczyszczeń metalowych, w szczególności w przypadku stosowania strącania dwustopniowego za pomocą wodorotlenków i następnie przez zastosowanie odczynników siarczkowych. • W odpowiednich warunkach może znakomicie usuwać metale. • Dostępne w sprzedaży środki strącające. • Umożliwia wytrącanie absorpcyjne. • Osady można często zawracać do surowca wsadowego.	• Trudne do oczyszczenia mogą być kwaśne ścieki. • Nieselektywna: powstaje szlam o dużej zawartości wody zawierający mieszaninę metali toksycznych i nietoksycznych. • Konieczne może okazać się składowanie szlamu na składowisku odpadów, czasami przy dużych kosztach. • Obecność innych soli, organicznych czynników kompleksotwórczych i rozpuszczalników może w poważnym stopniu pogarszać efektywność wytrącania. • Nie zawsze może być stosowane do oczyszczania niskich stężeń metali. • Niewystarczające wytrącanie niektórych wodorotlenków.
Sedymentacja	• Tania i prosta technika. • Skuteczne stosowanie sprawdzone w długim okresie czasu.	• Można usuwać tylko cząsteczki stałe. • Dla cząsteczek o małej różnicy gęstości w stosunku do wody sedymentacja trwa długo i wymagane są duże baseny.
Filtrowanie	• Tania i prosta technika • Skuteczne stosowanie sprawdzone w długim okresie czasu • Filtrowanie, np. za pomocą filtrów piaskowych, jest najodpowiedniejsze dla znanych cząsteczek stałych.	• Może usuwać tylko cząsteczki stałe. • W przypadku bardzo małych cząsteczek, zmniejsza się skuteczność filtrowania. • Wraz ze wzrostem szybkości zmniejsza się skuteczność filtrowania.
Flotacja	• Tania i prosta technika • Skuteczne stosowanie sprawdzone w długim okresie czasu	• Może usuwać tylko kompleksy pływających cząsteczek stałych. • Najpierw konieczne jest rozpuszczenie powietrza w wodzie pod ciśnieniem w celu rozproszenia w wodzie.
Ultrafiltrowanie	• Prosta technika • Z wód odpadowych można usuwać bardzo drobne cząsteczki, nawet molekuły. • Membrany o bardzo drobnych porach filtrują również rozpuszczone substancje tak drobne jak metale. • Nie ma prawie żadnych emisji pyłów.	• Ograniczone natężenie przepływu i szybkości filtrowania. • Membrany mogą ulegać szybkiemu rozkładowi w ściekach korozyjnych. • Brak oddzielania metali • Stare membrany mogą przeciekać • Membrany mogą zostać łatwo zatkane.
Elektroliza	• Może być stosowana do odzyskiwania i recyklingu metali • Może być stosowana do oczyszczania zagęszczonych ścieków zawierających metale (ca. 2 g/l) na jednym etapie. • Najpowszechniej dostępna technologia.	• Trudno uzyskać poziom oczyszczenia lepszy od ppm. • Nieefektywne elektrolizery są drogie w utrzymaniu i obsłudze. • Wysokie napięcia stanowią zagrożenie dla bezpieczeństwa.

	• Sprawdzona i przetestowana z dobrą efektywnością w przemyśle galwanicznym. • Może być jednocześnie używana do usuwania zanieczyszczeń organicznych. • Może być stosowana w technologiach przepływów okresowych i ciągłych.	• Nieselektywna elektroliza. • Wymaga ciągłego monitorowania. • Słaba w oczyszczaniu przy zmieniającej się zawartości zanieczyszczeń ścieków o dużej objętości.
	•	•

Tabela: 2.22: a) Zalety i wady powszechnie stosowanych technik oczyszczania wód odpadowych

Technika oczyszczania	Zalety	Wady
Elektrodializa	• Może być używana do odzyskiwania i recyklingu metali • Elektrodializa może być selektywna. • Elektrodializa wykorzystywana jest już w przemyśle odsalania wody i galwanotechnicznym. • Elektrodializa jest zdolna do oczyszczania do poziomu poniżej ppm.	• Elektrodializa ma takie same wady jak metody wymiany jonowej (np. zanieczyszczenie membrany). • Wymaga stałego monitorowania. • Słaba przy oczyszczaniu ścieków o zmieniającej się zawartości i dużej objętości.
Odwrócona osmoza	• Nie ma prawie żadnych emisji pyłów. • Istnieje technologia, dla której wyposażenie znajduje się w sprzedaży. • Może być stosowana do recyklingu metali. • Może być stosowana dla ciągłego lub okresowego przepływu. • Może obsługiwać duży zakres stężenia metali. • Może być stosowana do usuwania substancji organicznych w ściekach. • Skuteczność nie jest silnie uzależniona od stężenia zanieczyszczeń niekorozyjnych w ściekach.	• Ograniczone natężenie przepływu i szybkość filtrowania. • Membrany mogą szybko ulegać rozkładowi w ściekach korozyjnych. • Brak oddzielania metali. • Stare membrany mogą przeciekać. • Membrany mogą się łatwo zatkać. • Membrany wymagają częstej kontroli i wymiany. • Urządzenia są wyspecjalizowane i drogie. • W osmozie odwróconej stosuje się wysokie ciśnienie. • Ograniczenie minimalnego natężenia przepływu na poziomie ca. 200 l/min.
Wymiana jonowa	• Stosunkowo droga. • Dostępne produkty handlowe. • Sprawdzona i przetestowana w zastosowaniach przemysłowych (np. usuwanie i odzyskiwanie renu i selenu). • Zdolna do oczyszczania do poziomu ppb (selektywna wymiana jonowa o zdolności do poziomu ppt). • Można ją łatwo stosować w połączeniu z innymi technikami (np. wytrącania) jako część zintegrowanego oczyszczania wody. • Może być selektywna dla metali ciężkich. • Może być stosowana dla wielu typów przepływów: okresowych, ciągłych, o stosunkowo dużej objętości. • Selektywna wymiana jonów wykorzystywana w izolowanych przypadkach, takich jak oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu nuklearnego.	• Nie może obsługiwać dużych stężeń metali. • Osnowa łatwo zanieczyszczająca się ciałami stałymi i niektórymi substancjami organicznymi. • Nieselektywna tradycyjna wymiana jonów. • Zużyty wymiennik (jonit) musi być zwykle zlikwidowany jako odpad toksyczny. • Wraz z upływem czasu rozkładowi mogą ulec osnowy. • Efektywność czuła na pH ścieków. • Duże objętości ścieków wymagają bardzo dużych kolumn jonitowych. • Selektywna wymiana jonowa nie ma do dziś szerokiego zastosowania w przemyśle. • Czasochłonna regeneracja selektywnych kolumn jonitowych. • Mogą być konieczne długie czasy kontaktu ze ściekami.
Aktywny węgiel	• Może być wykorzystywany w szerokim zakresie zastosowań (np. usuwanie rtęci lub dioksyn ze ścieków).	• Węgiel aktywny jest drogi. • Węgiel aktywny może stać się pożywką dla

	• Może być dodawany po koagulacji i sedymentacji jako warstwa w filtrach piaskowych. • Istnieje technologia, a w sprzedaży dostępne jest wyposażenie.	mikroorganizmów. • Wysokie poziomy emisji SO_2 wytwarzane w procesie ogrzewania przy wytwarzaniu węgla z węgla naturalnego.

Tabela 2.23: b) Zalety i wady powszechnie stosowanych technik oczyszczania wód odpadowych

2.10 Transport i minimalizacja odpadów

2.10.1 Pozostałości i odpady z produkcji metali nieżelaznych

Z produkcją metali nieżelaznych z surowców pierwotnych i wtórnych wiąże się wytwarzanie wielu produktów ubocznych, produktów pośrednich i pozostałości. Pozostałości powstają na różnych etapach procesu produkcji, takich jak operacje metalurgiczne, procesy wytapiania oraz z oczyszczania gazów odlotowych i wód odpadowych [tm 85, MURL Düsseldorf 1997]. Skład i wartość składników zawartych w pozostałościach wpływa na ich potencjalne ponowne wykorzystanie, np. szlam anodowy jest istotnym surowcem dla odzyskiwania metali szlachetnych. Bierze się to pod uwagę przy każdym oznaczaniu pozostałości jako odpadów do likwidacji. Obecnie jako produkt uboczny zaleca się również niektóre pyły pofiltracyjne, takie jak opary krzemionki pochodzące z procesu wytapiania żelazokrzemu i krzemometalu.

Zgodnie z aktualnym prawem UE, wiele z tego rodzaju pozostałości uznaje się za odpady. Jednakże w przemyśle metali nieżelaznych przez wiele dziesięcioleci wielu pozostałości używano jako surowców dla innych procesów; w okresie wielu lat utworzono rozległą sieć operatorów (zakładów) metalurgicznych dla zwiększenia odzysku metali i zmniejszenia ilości odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach. Stwierdza się, że niektóre środki prawne służące do regulacji ruchów odpadów hamują recykling pozostałości z operacji metalurgicznych [tm 99, Bontoux 1997]. Ponadto dobrze wiadomo, że w przemysłach produkcji metali uzyskuje się jeden z najwyższych stopni recyklingu ze wszystkich sektorów przemysłowych. W ten sposób wspomaga się minimalizację skutków oddziaływania na środowisko. Tym niemniej, problem pozostałości z zakładów produkcyjnych oraz przeznaczenie niektórych z tych materiałów ogrywać będzie również ważną rolę w przyszłych pozwoleniach; na tym aspekcie koncentrują się techniki.

W poniższych tabelach przedstawiono przykłady potencjalnych odpadów wg Europejskiego Katalogu Odpadów (EWC) (decyzja Rady 94/3/EWG)[12] i Wykazu Odpadów Niebezpiecznych (HWL) (decyzja Rady 94/904/EWG). Odpady w kategoriach ogólnych określa dyrektywa ramowa dotycząca odpadów (dyrektywa 75/442 EWG zmieniona dyrektywą 91/156/EWG) jako „wszystkie substancje oraz przedmioty wg kategorii ustalonych w załączniku I, które właściciel odrzuca lub zamierza odrzucić albo odrzucenie których jest od niego wymagane". Z przedstawioną wyżej definicją współistnieje druga definicja odpadów. Definicją tą jest definicja Konwencji Bazylejskiej, przyjęta przez Unię Europejską w roku 1993: „Odpady są to substancje oraz przedmioty, które są likwidowane lub są przeznaczone do likwidacji lub ich likwidacja wymagana jest przepisami prawa obowiązującego w danym kraju [tm 99, Bontoux 1997].

Odpady pochodzące z produkcji metali nieżelaznych			
Kod EWC	**Nazwa**	**Niebezpieczny odpad**	**Pochodzenie**
01 03 03	Masa Bayera z produkcji tlenku glinu		Proces przetwarzania boksytów
10 03 00	Odpady z metalurgii ogniowej aluminium		

[12] EWC jest uzgodnionym, niewyczerpującym wykazem odpadów, tj. wykazem, który jest co pewien czas przeglądany i w razie potrzeby korygowany zgodnie z procedurami komisji. Umieszczenie materiału w wykazie EWC nie oznacza, że materiał taki stanowi odpad we wszystkich okolicznościach. Umieszczenie takie jest właściwe tylko przy spełnieniu wymagań definicji odpadów [tm 99, Definition of Waste 1997].

Odpady pochodzące z produkcji metali nieżelaznych			
Kod EWC	**Nazwa**	**Niebezpieczny odpad**	**Pochodzenie**
10 03 01	Smoły i inne odpady zawierające węgiel z produkcji anod	•	Instalacja spiekania anody
10 03 02	Złom anodowy		Hala tygli
10 03 03	Kożuchy	•	Wytapianie
10 03 04	Żużle/biały kożuch z wytapiania pierwotnego	•	Wytapianie
10 03 05	Pył tlenku glinu		Wytapianie
10 03 06	Zużyte taśmy węglowe i materiały ognioodporne z produkcji anod		Instalacja spiekania anody
10 03 07	Zużyte wykładziny tygli	•	Hala tygli
10 03 08	Żużel solny z wytapiania wtórnego	•	Wytapianie
10.03 09	Czarny kożuch z wytapiania wtórnego	•	Wytapianie
10 03 10	Odpady z przetwarzania żużlu solnego oraz przetwarzania czarnego żużlu	•	Instalacja do odzyskiwania żużlu solnego
10 03 11	Pył gazów spalania		System ograniczania emisji
10 03 12	Inne cząsteczki i pył (włączając w to pył z młyna kulowego)		Rozdrabnianie, przechowywanie
10 03 13	Odpady stałe z oczyszczania gazów		System ograniczania emisji
10 03 14	Szlam z oczyszczania gazów		System ograniczania emisji
10 03 99	Odpady niewymienione w inny sposób		
10 04 00	Odpady z metalurgii ogniowej ołowiu		
10 04 01	Żużle (z pierwotnego i wtórnego wytapiania)	•	Wytapianie
10 04 02	Żużle i szumowiny (z pierwszego i wtórnego wytapiania)	•	Wytapianie
10 04 03	Arsenian wapnia	•	System ograniczania emisji
10 04 04	Pyły z gazów spalania	•	System ograniczania emisji
10 04 05	Inne cząsteczki i pyły	•	System ograniczania emisji
10 04 06	Odpady stałe z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji

Odpady pochodzące z produkcji metali nieżelaznych			
Kod EWC	**Nazwa**	**Niebezpieczny odpad**	**Pochodzenie**
10 04 07	Szlam z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji
10 04 08	Zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe		Piec
10 04 99	Odpady niewymienione w inny sposób		
10 05 00	Odpady z metalurgii ogniowej cynku		
10 05 01	Żużle (wytapianie pierwotne i wtórne)	•	Wytapianie
10 05 02	Kożuchy i szumowiny (wytapianie pierwotne i wtórne)	•	Wytapianie
10 05 03	Pył z gazów spalania	•	System ograniczania emisji
10 05 04	Inne cząsteczki i pył		Składowanie, transport, obsługa
10 05 05	Odpady stałe z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji
10 05 06	Szlam z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji
10 05 07	Zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe		Piec
10 05 99	Odpady niewymienione w inny sposób		
10 06 00	Odpady z metalurgii ogniowej miedzi		
10 06 01	Żużle (wytapianie pierwotne i wtórne)		Wytapianie
10 06 02	Kożuchy i szumowiny (z wytapiania pierwotnego i wtórnego)		Wytapianie
10 06 03	Pył z gazów spalania	•	System ograniczania emisji
10 06 04	Inne cząsteczki i pyły		Składowanie, transport, obsługa
10 06 05	Odpady z rafinacji elektrolitycznej	•	Elektrolizernia
10 06 06	Odpady stałe z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji
10 06 07	Szlam z oczyszczania gazów	•	System ograniczania emisji
10 06 08	Zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe		Piec

Odpady pochodzące z produkcji metali nieżelaznych			
Kod EWC	**Nazwa**	**Niebezpieczny odpad**	**Pochodzenie**
10 06 99	Odpady niewymienione w inny sposób		
10 07 00	Odpady z metalurgii ogniowej srebra, złota i platyny		
10 07 01	Żużle (z wytapiania pierwotnego i wtórnego)		Wytapianie
10 07 02	Kożuchy i szumowiny (z wytapiania pierwotnego i wtórnego)		Wytapianie
10 07 03	Odpady stałe z oczyszczania gazów		System ograniczania emisji
10 07 04	Inne cząsteczki i pyły		Składowanie, transport, obsługa
10 07 05	Szlam z oczyszczania gazów		System ograniczania emisji
10 07 06	Zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe		Piec
10 07 99	Odpady niewymienione w inny sposób		
10 08 00	Odpady z metalurgii ogniowej innych metali nieżelaznych		
10 08 01	Żużle (z wytapiania pierwotnego i wtórnego)		Wytapianie
10 08 02	Kożuchy i szumowiny (wytapianie pierwotne i wtórne)		Wytapianie
10 08 03	Odpady stałe z oczyszczania gazów		System ograniczania emisji
10 08 04	Inne cząsteczki i pyły		Składowanie, transport, obsługa, metalurgia proszków
10 08 05	Szlamy z przetwarzania		System ograniczania emisji
10 08 06	Zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe		Piec
10 08 99	Odpady nie wymienione w inny sposób		
11 02 00	Odpady i szlamy z technologii hydrometalurgicznych metali nieżelaznych		

Odpady pochodzące z produkcji metali nieżelaznych			
Kod EWC	**Nazwa**	**Niebezpieczny odpad**	**Pochodzenie**
06 05 01	Szlam z oczyszczania ścieków na miejscu		Oczyszczanie wód odpadowych
11 02 01	Szlam z hydrometalurgii miedzi		Proces ługowania
11 02 02	Szlam z hydrometalurgii cynku (włączając w to jarozyt, geotyt)	•	Proces ługowania
11 02 03	Odpady z produkcji anod dla wodnych procesów elektrolitycznych)		Zakład produkcji anod
11 02 04	Szlamy niewymienione w inny sposób		
13 01 00	Odpadowe leje hydrauliczne i płyny hamulcowe		
13 01 01	Odpady w postaci olejów hydraulicznych zawierające PCP lub PCT	•	Transformator
13 01 02	Inne chlorowane oleje hydrauliczne (nie emulsje)	•	Transformator
13 01 03	Nie chlorowane oleje hydrauliczne (nie emulsje)	•	Transformator
13 01 06	Oleje hydrauliczne zawierające tylko oleje mineralne	•	Transformator
13 03 00	Oleje izolacyjne i termiczne oraz inne płyny odpadowe		
13 03 01	Oleje izolacyjne i termiczne i inne ciecze	•	Transformator
13 03 02	Inne chlorowane oleje izolacyjne i inne ciecze zawierające PCB lub PCT.		Transformator
13 03 03	Nie chlorowane oleje izolacyjne i termiczne i inne ciecze.	•	Transformator
13 03 04	Oleje syntetyczne izolacyjne i termiczne oraz ciecze.	•	Transformator
13 03 05	Mineralne oleje izolacyjne i termiczne.	•	Transformator
15 02 00	Absorbenty, materiały filtrujące, oczyściwa szmaciane i ubrania ochronne		
15 02 01	Absorbenty, materiały filtrujące, oczyściwa szmaciane i ubrania ochronne		System ograniczania emisji (odpylanie suche)

Tabela 2.24: Materiały pochodzące z produkcji metali nieżelaznych.

Większość z wyżej wymienionych materiałów zawracana jest z powrotem do obiegu lub używana jest w przemyśle metali nieżelaznych oraz w innych przemysłach, np. produkcji cementu, materiałów ściernych i w przemyśle budowlanym. Zamiarem nie jest tu złomowanie ani likwidacja

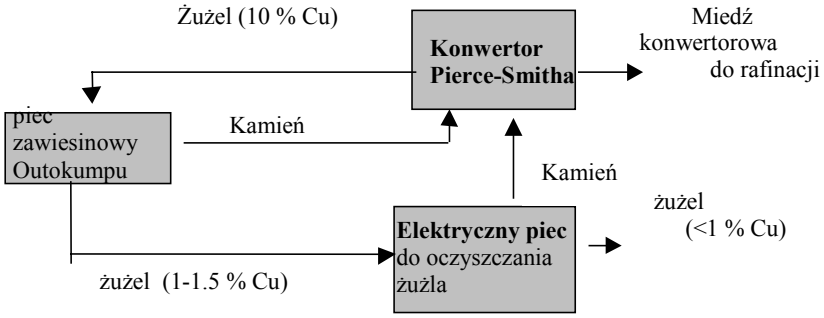
takich materiałów. Są one wynikiem oddzielania metali, które jest konieczne dla ich odzysku oraz produkcji czystych metali ze złożonych źródeł. Poniżej przedstawiono kilka przykładów.

2.10.2 Stosowane procesy i techniki

2.10.2.1 Pozostałości z procesów wytapiania

Głównymi pozostałościami pochodzącymi z wytapiania metali nieżelaznych są: żużel, kożuchy i szumowiny usuwane w procesach pirometalurgicznych. Żużel wytwarzany jest w reakcji składników towarzyszących tworzeniu się żużlu (np. Fe) z dodawanymi topnikami. W procesie wytapiania żużel ma postać ciekłą i posiada różną gęstość w stosunku do roztopionego metalu i dlatego może być spuszczany oddzielnie.

Większość żużlu wytwarzanego w operacjach piecowych lub rafinacyjnych w procesach produkcji metali nieżelaznych można zwykle zawracać do obiegu lub wykorzystywać dla dalszego odzysku metali. Na poniższym rysunku przedstawiono wewnętrzne zawracanie do obiegu żużlu wytwarzanego podczas produkcji miedzi pierwotnej. W tym przykładzie, do pieca do wytapiania zawracany jest roztopiony żużel konwertorowy o dużej zawartości miedzi. Miedź z żużla wyprowadzanego z pieca do wytapiania usuwana jest w elektrycznym piecu do oczyszczania żużla. Piec taki pracuje w sposób ciągły przy prawie ciągłym przepływie żużla. W zależności od lokalnych urządzeń powstający czysty żużel poddawany jest granulacji dla wytwarzania materiałów ściernych lub jest wolno chłodzony i łamany na duże kawałki służące do wypełniania lub jako materiał budowlany.



Rysunek 2.41: Piec do elektrycznego oczyszczania żużli miedzi

Wprowadza się tu rozróżnienie między żużlem o dużej zawartości metalu, który jest zawracany do obiegu i żużlem końcowym, o niskiej zawartości metalu. Na podstawie kilku zakładów pracujących w przemysłach metali nieżelaznych wykazano, że istnieje rynek, na którym można z zyskiem sprzedawać żużel dla dalszego wykorzystania. Wykorzystanie żużla jako materiału budowlanego możliwe jest tylko wtedy, gdy mała jest ilość związków metali zdolnych do ługowania. Dla sprawdzenia takiego stanu istnieją różne testy. Żużel, który nie może być wykorzystany ani jako materiał ścierny, ani w budownictwie lądowym czy wodnym, przesyłany jest do ostatecznej likwidacji na wysypisko odpadów.

Przy wytapianiu metali lekkich (aluminium, magnez) wytwarzany jest żużel solny. Do zapobiegania utlenianiu roztopionego metalu i do wiązania zanieczyszczeń pochodzących z procesu, stosuje się topniki solne. Istnieją tu różne dostępne sposoby minimalizowania ilości używanych topników solnych oraz różne techniki oczyszczania dla odzyskiwania soli i metalu; są one przedstawione w sposób bardziej szczegółowy w rozdziale 4 niniejszego dokumentu.

Przez utlenianie metali na powierzchni kąpieli oraz w wyniku reakcji z materiałem ogniotrwałym stosowanym na wykładziny pieca wytwarzane są kożuchy i szumowiny. Zawartość metalu w kożuchach jest stosunkowo wysoka (między 20 i 80%), co oznacza, że można je normalnie zawracać do głównego procesu lub dostarczać jako surowiec wtórny do innych zakładów produkcji metali nieżelaznych.

Innym źródłem pozostałości są zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe. Pozostałości takie powstają przy odpadaniu materiałów ogniotrwałych z wykładzin pieca oraz przy wymianie na nową całej wykładziny pieca. Trwałość wykładziny pieca, w zależności od technologii i metalu, mieści się w zakresie od kilku tygodni do kilku lat (np. dla pieców zawiesinowych Outokumpu, przy wytwarzaniu miedzi pierwotnej, żywotność wykładziny wynosi od 6 do 10 lat). Ilość materiału wykładzinowego pieca może sięgać do 5 kg/t metalu wytwarzanego z roztopionego metalu [tm 85, MURL Düsseldorf 1997]. Dla wykładzin piecowych stosuje się następujące techniki: - przetwarzanie w piecu do wytapiania w celu wytworzenia żużlu obojętnego, np. wykładziny z procesu wytapiania mosiądzu przesyłane są bezpośrednio do lokalnego pieca do wytapiania miedzi wtórnej; - użycie jako składnika masy do zatykania otworu spustowego; - składowanie na wysypisku wykładzin obojętnych. W poniższej tabeli przedstawiono ilości pozostałości zawracanych do obiegu, używanych ponownie i odprowadzanych z niektórych pieców do wytapiania metali nieżelaznych w Niemczech. W tym znaczeniu, recykling oznacza zawracanie pozostałości do procesu, w którym zostały wytworzone. Ponownie użycie oznacza, że pozostałości używane są do innych celów, np. żużel można ponownie używać jako materiał budowlany.

Pozostałość	Ilość pozostałości w tonach podana dla roku 1996		
	Zawracane do obiegu lub ponownie używane	Odprowadzane na wysypisko	Ilość całkowita
Odpady materiałów ogniotrwałych (krzemionka)	21	188	209
Odpady materiałów ogniotrwałych	1655	1145	2800
Odpady materiałów ogniotrwałych ze szkodliwymi składnikami	637	728	1365
Żużel	16869	3	16871
Kożuchy z wytapiania ołowiu	1903	0	1903
Kożuchy zawierające aluminium	45904	927	46831
Kożuchy zawierające magnez	615	81	696
Żużel solny z wytapiania aluminium	112438	0	112438
Inne pozostałości	348	0	348

Tabela 2.25: Ilość pozostałości zawracanych do obiegu, ponownie używanych i odprowadzanych, podanych dla roku 1996 w niektórych zakładach produkcji metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii -Westfalii.
[tm 83, MURL Düsseldorf 1999]

2.10.2.2 Pozostałości z systemu ograniczania emisji

Innym istotnym źródłem materiałów stałych jest system ograniczania zanieczyszczeń. Są to pyły gazów odlotowych i szlam odzyskiwane z urządzeń służących do ograniczania zanieczyszczenia powietrza oraz z innych odpadów części stałych, takich jak zużyty materiał filtrów.

Pył pochodzący ze składowania i obsługi surowców oraz z pracy urządzenia do wstępnego przetwarzania wychwytywany jest za pomocą systemu odpylania (zwykle filtra workowego) i przesyłany jest z powrotem do procesu głównego lub innego pieca do wytapiania. W niektórych przypadkach, przed zawróceniem na składowiska surowców i stację obsługi, pył należy zbrylić.

Zapylone gazy odlotowe pochodzące z urządzeń do wytapiania i rafinacji można oczyszczać (tak jak przedstawiono w punkcie 2.8) za pomocą różnych technik ograniczania emisji. Materiał zebrany jako pył w wyniku oczyszczania gazów odlotowych można aglomerować i przesłać z powrotem do pieca do wytapiania lub dostarczać w postaci surowca dla dalszego odzysku metalu w innych zakładach. Przykładem jest tu pył bogaty w cynk pochodzący z konwertora lub elektrycznego pieca do oczyszczania żużlu w procesie wytapiania miedzi pierwotnej, który można przetwarzać jako produkt uboczny i używać ponownie jako surowiec w instalacji do odzyskiwania cynku [tm 92, Copper Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Miedzi]. Innym przykładem jest tu wykorzystywanie oparów krzemionkowych (mikrokrzemionki), wychwytywanych za pomocą filtra workowego, przy wytapianiu krzemometalu lub żelazokrzemu i ich sprzedawanie przemysłowi budowlanemu jako wartościowego produktu ubocznego.

Szlam pochodzący z płuczki wieżowej i zawierający metal jest normalnie spuszczany np. w komorowej prasie filtracyjnej i odsyłany z powrotem do pieca do wytapiania w postaci placka pofiltracyjnego.

Podczas oczyszczania gazów odlotowych w suchym systemie do odpylania, co pewien czas należy wymieniać materiał filtracyjny. Filtry zawierają związki metali i cząsteczki pochodzące z procesu. Można tu przedstawić wiele przykładów wykorzystywania materiału filtra w procesie pirometalurgicznym. Jeżeli wykorzystanie takie nie jest możliwe, związki takie przesyłane są do ostatecznej likwidacji w piecu do spopielania lub na wysypisko odpadów. W poniższej tabeli przedstawiono niektóre dane dotyczące ilości pozostałości pochodzących z systemu do ograniczania emisji, które są ponownie zawracane do obiegu, wykorzystywane ponownie lub odprowadzane na wysypisko w niektórych zakładach produkcji metali nieżelaznych w Niemczech.

Pozostałość	Ilość pozostałości w tonach podana dla roku 1996		
	Zawracane do obiegu lub ponownie używane	Odprowadzane na wysypisko	Ilość ogółem
Pyły zawierające metale nieżelazne	6550	1886	8436
Pył	201	13	214
Pozostałości mineralne pochodzące z systemu do ograniczania emisji	2638	1752	4390
Szlam	508	4	511
Pył zawierający aluminium	1477	66	1543

Tabela 2.26: Ilości pozostałości zawracanych do obiegu, ponownie używanych i odprowadzanych podanych dla roku 1996 w niektórych zakładach produkcji metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii –Westfalii
[tm 84, MURL Düsseldorf 1999]

2.10.2.3 Pozostałości pochodzące z oczyszczania ścieków

W procesach pirometalurgicznych produkcji metali nieżelaznych normalnie nie są wytwarzane szkodliwe wody odpadowe. Wody te używane są do bezpośredniego lub pośredniego chłodzenia pieca, lanc tlenowych i urządzeń do odlewania, np. odlewania anod miedzianych oraz odlewania ciągłego. Woda ta nagrzewa się w wyniku chłodzenia urządzeń, lecz normalnie nie jest zanieczyszczona zanieczyszczeniami chemicznymi ani cząsteczkami metalu. Z tego względu woda chłodząca odprowadzana jest zwykle bezpośrednio po osadniku lub po kolejnym etapie oczyszczania, z powrotem do źródła odbioru. Usuwany materiał stały zawracany jest do pieca do wytapiania.

W przypadku używania wieżowej płuczki mokrej do czyszczenia gazów odlotowych, wytwarzane są wody odpadowe. Taki strumień wód odpadowych musi być oczyszczany w celu zmniejszenia ilości związków chemicznych. W wyniku oczyszczania wytwarzany jest szlam, który może być bogaty w metal i czasami może być zawracany do procesu, gdy wystarczająco duża będzie w nim zawartość metalu.

Woda technologiczna pozostająca z operacji hydrometalurgicznych stwarza duże ryzyko zanieczyszczenia środowiska wodnego. Z tego względu musi być oczyszczana w oczyszczalni ścieków. Oczyszczanie odbywa się przez zobojętnienie lub wytrącanie określonych jonów. Główną pozostałością z takich systemów oczyszczania ścieków jest gips ($CaSO_4$) oraz wodorotlenki i siarczki metalu. Szlam czasami zawracany jest z powrotem do głównego procesu produkcji, gdy zobojętnianie nie powoduje zrzutu składników ubocznych; częściej jest likwidowany.

2.10.2.4 Pozostałości pochodzące z procesów hydrometalurgicznych metali nieżelaznych

Innym istotnym źródłem pozostałości części stałych jest produkcja metali nieżelaznych w procesie hydrometalurgicznym. W procesie trawienia mogą być wytwarzane stosunkowo duże ilości szlamu (np. w zależności od jakości koncentratu, ok. 0,3 do 0,5 ton części stałych na bazie żelaza na tonę cynku). Pozostałości takie są normalnie deponowane w specjalnie uszczelnionych basenach.

Inne części stałe bogate w metal mogą być wytwarzane również w procesie ługowania i oczyszczania oraz w procesie elektrolizy. Są one zwykle bogate w określony metal i można je czasami zawracać do procesu produkcyjnego lub przesyłać do odzyskiwania metalu w innych zakładach produkcji metali nieżelaznych (np. dla produkcji metali szlachetnych, ołowiu, miedzi i kadmu). Jednym z najważniejszych surowców dla odzyskiwania metali szlachetnych jest szlam anodowy pochodzący z elektrolizerni; z tego względu, surowiec ten uważany jest za wartościowy produkt uboczny w produkcji miedzi. Sprawy te przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych grup metali.

2.10.2.5 Inne pozostałości z produkcji metali nieżelaznych

Istnieje kilka innych rodzajów pozostałości, takich jak oleje izolacyjne, hydrauliczne oraz termiczne pochodzące z regularnej konserwacji urządzeń, np. transformatora dla pieców elektrycznych. Są one zwykle dostarczane do rafinerii zużytych olejów (lub, w niektórych krajach, np. we Włoszech, do prawnie nakazanego konsorcjum lub agencji). W niektórych warunkach można je stosować na miejscu jako źródło energii.

2.10.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W części niniejszej przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania oraz zmniejszania emisji i pozostałości oraz techniki służące do zmniejszania ogólnego zużycia energii. Wszystkie one są dostępne w handlu. Celem ukazania technik zapewniających wysoki poziom ochrony środowiska przedstawiono kilka przykładów. Techniki przedstawione jako przykłady oparte są na informacjach dostarczanych przez przemysł i Europejskie Państwa Członkowskie oraz na ocenach Europejskiego Biura IPPC w Sewilli.

2.10.3.1 Minimalizacja pozostałości pochodzących z procesów metalurgicznych

Jak stwierdzono w punkcie 2.10.2.1, na ilość żużlu i kożuchów wytwarzanych przez wytapiane metale wpływają głównie zanieczyszczenia pochodzące z surowców, co oznacza, że czystsze materiały prowadzą do wytwarzania mniejszej ilości części stałych. W niektórych przypadkach można to zapewnić przez dobranie materiału, który będzie używany. Na przykład, niektóre koncentraty cynku mogą zawierać mniejsze ilości żelaza [tm 101, NL Zn 1998]; procesy opracowane do wykorzystywania tych technik mogą zminimalizować produkcję pozostałości na bazie żelaza. Ograniczona dostępność i wyższe koszty takich koncentratów oznaczają, że nie jest to rozwiązanie globalne. Dla aluminium wtórnego, wstępne przetworzenie złomu oraz zastosowanie czystszych materiałów powoduje zmniejszenie lub wyeliminowanie, w zależności od używanego pieca, stosowanego topnika solnego. Należy zbilansować ekonomiczną efektywność przetwarzania wstępnego.

Z drugiej strony, niewłaściwe składowanie i obsługa mogą prowadzić do zwilżenia materiałów. Na przykład w procesie ponownego wytapiania aluminium paruje woda, co może doprowadzić do wybuchu.

Wytwarzanie kożuchów można zminimalizować przez zoptymalizowanie pracy pieca, np. przez zmniejszenie wypalenia przez unikanie przegrzania wytopu. Dla zapewnienia optymalnych warunków pracy stosowane są nowoczesne techniki sterowania procesem.

W celu uniknięcia utleniania powierzchni kąpieli wytopu, piec może pracować w układzie zamkniętym. Na przykład, przez stopienie aluminium w atmosferze redukcyjnej (płukanie pieca gazem obojętnym), zmniejsza się ilość wytwarzanych kożuchów. Inne rozwiązania mogące zmniejszyć utlenianie to zastosowanie systemu pompowania oraz bocznej studzienki (odstojnika).

Praktycznie wykazano, że popioły ołowiu i duże ilości żużlu wytwarzane w procesie wytapiania można w szerokim zakresie zawracać do obiegu lub ponownie wykorzystywać.

Nie ma możliwości całkowitego uniknięcia zużytych wykładzin; zmniejszenie ich ilości można uzyskać w następujący sposób:

- wykonanie dokładnej wykładziny pieca z cegieł;
- ciągłe używanie pieca i w ten sposób zmniejszenie zmian temperatury;
- krótki czas oddziaływania topników;
- unikanie żrących topników;
- dokładne czyszczenie pieców i tygli;
- zmniejszenie mieszania w piecu (obrotów).

W określonych warunkach, w zależności od składu zużytych wykładzin i materiałów ogniotrwałych, możliwe jest ich ponowne użycie. Na przykład, materiały ogniotrwałe używane są

ponownie do wytapiania miedzi pierwotnej i wtórnej po rozdrobnieniu jako masa lejna lub spustowa lub też jako topnik do regulacji składu żużlu. Alternatywnie, zawartość metali można oddzielić od materiału przez zmielenie i rozdrobnienie a zużyte wykładziny i materiały ogniotrwałe można wykorzystywać do celów budowlanych. Materiały zawierające metale można z powrotem wprowadzać do pieca do wytapiania lub dostarczać do innych zakładów metali nieżelaznych.

2.10.3.2 Minimalizacja pozostałości pochodzących z systemu ograniczania emisji

Tak, jak przedstawiono wyżej, głównym źródłem pozostałości wytwarzanych w systemie ograniczania emisji jest, w zależności od techniki ograniczania emisji, pył piecowy oraz szlam. Objętość gazów technologicznych, które należy oczyszczać, w dużym stopniu zależy od typu pieca. Na przykład całkowicie uszczelniony piec wytwarza znacznie mniej pyłów piecowych niż piec pół-zamknięty lub otwarty.

Jak już wspomniano, pył zawierający metale można zwykle zawracać do pieca do wytapiania lub sprzedawać innym zakładom metali nieżelaznych dla dalszego zyskownego wykorzystania. W przypadku bezpośredniego ponownego wykorzystywania pyłów jako surowca, często wymagany jest etap aglomeracji jako proces wstępnego przetworzenia. Pył piecowy i szlam można przetwarzać w wielu procesach pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych.

Osuszenie surowca wsadowego do pieca do wytapiania może prowadzić do uwalniania SO_2, szczególnie w przypadku używania jako surowca rud siarczkowych lub koncentratów (innym źródłem jest zawartość siarki w paliwie). W zależności od zastosowanego procesu, gips ($CaSO_4$) wytwarzany w płuczce wieżowej SO_2 można czasami zawracać do suszarki jako część wsadu topnikowego dla pieca.

Ilość zużytych worków filtrów można zmniejszyć przez zastosowanie nowoczesnych, mocniejszych materiałów filtrujących. Filtry workowe zaliczane są do technik ograniczania emisji nie wymagających bardzo dużej konserwacji. W przypadku uszkodzenia worka, do momentu wykonania bezpiecznej naprawy, odpowiednią komorę filtra można odizolować za pomocą płyt pokrywowych. Wymiana filtra jest zwykle konieczna tylko wtedy, gdy z eksploatacji wyłączono od 10 do 20% komór filtra.

Wymiana worków filtra na nowoczesne, niezawodne filtry tkaninowe jest często łatwa, lecz należy tu wziąć pod uwagę wymagania techniczne i związane z tym koszty inwestycyjne w określonych przypadkach. Zużyte worki filtrów można zawracać do pieca do wytapiania. W przypadku zmiany lub odnawiania systemu filtracyjnego, większa żywotność i sprawność worków może owocować mniejszym ich zużyciem. W przypadku, gdy pociągnie to za sobą dodatkowe koszty instalacji, można je zwykle skompensować zmniejszeniem ilości uszkodzeń worków.

2.10.3.3 Zmniejszenie pozostałości wytwarzanych przez oczyszczanie ścieków

Zmniejszenie oddziaływania ciepłej wody chłodzącej na środowisko można osiągnąć przez zastosowanie różnych rodzajów systemów chłodzenia, takich jak zamknięte obiegi chłodzenia, pół zamknięte obiegi chłodzenia oraz techniki chłodzenia w cyklu otwartym (chłodnie kominowe). W przypadku używania zamkniętego obiegu chłodzenia (np. chłodnice powietrzne), można zminimalizować ilości uwalnianej wody chłodzącej; dla uniknięcia kumulacji soli może być wymagany pewien zrzut. Należy zauważyć, że dobranie najlepszego sytemu chłodzenia zależy od wielu parametrów charakterystycznych dla określonego terenu. W celu zminimalizowania wpływu chłodzenia na środowisko jako całości należy zapoznać się z dokumentem referencyjnym BAT dla systemów chłodzenia.

W przypadku zawracania wody oczyszczonej z powrotem do płuczki wieżowej, można zmniejszyć ilość wody odpadowej wytwarzanej przez płuczkę mokrą. W celu uniknięcia wzrastającej ilości soli w obiegu wody płuczącej, z systemu należy w sposób ciągły spuszczać małą ilość wody i uzupełniać ją wodą świeżą.

2.10.3.4 Zmniejszenie innych pozostałości powstających przy produkcji metali nieżelaznych

We wszystkich maszynach pracujących w instalacjach przemysłowych jako środek smarny stosowany jest olej. Olej ten musi być wymieniany z powodu przechwytywania metali oraz wchodzenia w reakcje chemiczne. Straty oleju wskutek wycieków można zminimalizować i wydłużyć przerwy między wymianami oleju przeprowadzając regularną konserwację, naprawy i konserwację profilaktyczną. Zmniejszenie ilości zużytego oleju uzyskuje się również przez zastosowanie filtrowania wydłużającego żywotność. Na przykład, dla ciągłego oczyszczania małej ilości oleju można zainstalować filtry bocznikowe. W ten sposób, w zależności od określonego systemu filtracyjnego, można wydłużyć żywotność do 10 razy. W przypadku, gdy zużyte filtry oleju zbierane są osobno, można je rozkruszyć w rozdrabniaczu. Metal można ponownie użyć w piecu do wytapiania jako surowiec wtórny, olej można odwirować i następnie przesłać do rafinerii oleju zużytego.

2.10.3.5 Zawracanie i ponowne użycie pozostałości z procesów wytapiania metali nieżelaznych

Jak już wykazano w tej części, pozostałości z produkcji metali nieżelaznych można zawracać do obiegu i ponownie wykorzystywać w szerokim zakresie. W poniższej tabeli przedstawiono różne możliwości recyklingu i ponownego użycia takich pozostałości.

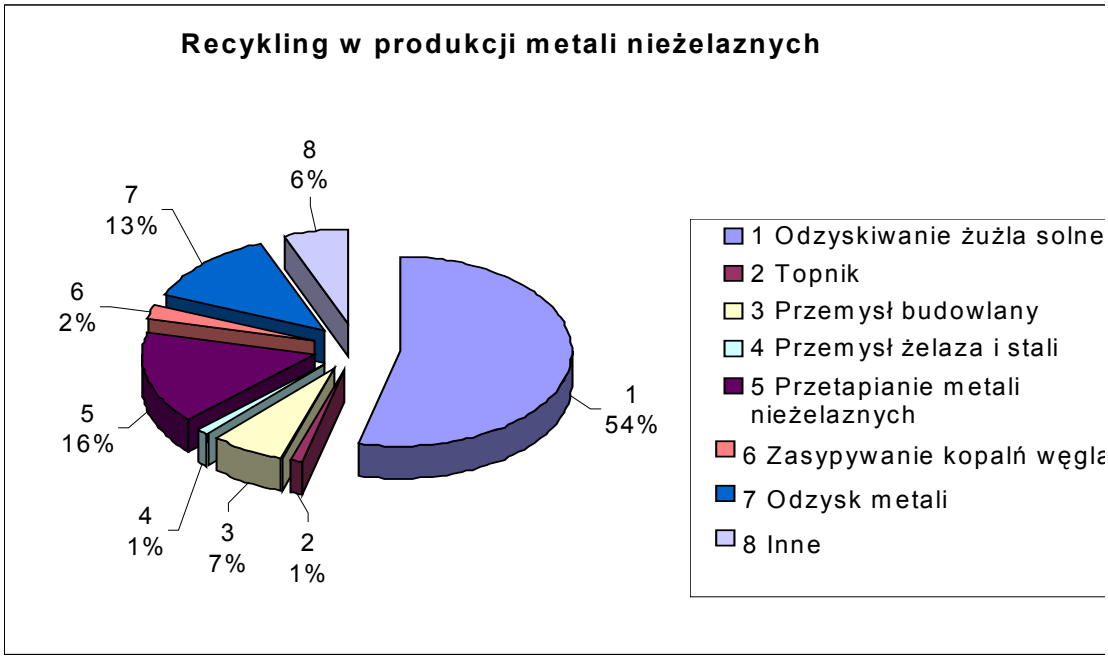
Źródło pozostałości	Metale, których to dotyczy	Produkt pośredni lub pozostałość	Opcje recyklingu i ponownego użycia
Transport surowców, itp..	Wszystkie metale	Pył, zmiotki	• Materiał wsadowy dla głównego procesu
Piec do wytapiania	Wszystkie metale	Żużel	• Zawracanie do wytapiania • Materiał budowlany po przetworzeniu żużlu • Przemysł materiałów ściernych • Części żużlu mogą być używane jako materiały ogniotrwałe, np. żużel z produkcji chromu metalicznego.
	Żelazostopy	Bogaty żużel	• Surowiec dla innych procesów żelazostopów
Konwertor	Cu	Żużel	• Zawracanie do pieca do wytapiania
Piece do rafinowania	Cu	Żużel	• Zawracanie do pieca do wytapiania
	Pb	Kożuchy	• Odzyskwianie innych cennych metali

	Metale szlachetne (PMs)	Kożuchy i żużel	• Wewnętrzne zawracanie do obiegu
Przetwarzanie żużlu	Cu i Ni	Oczyszczony żużel	• Materiał budowlany
		Kamień	• Odzyskiwanie metali
Piec do wytapiania	Wszystkie metale Wtórne Al	Kożuchy	• Zawracanie do procesu po przetworzeniu.
		Żużel	• Odzyskiwanie metali
		Żużel solny	• Odzyskiwanie metali, soli i tlenków
Rafinacja elektrolityczna	Cu	Upust elektrolitu	• Odzyskiwanie Ni.
		Resztki anod	• Zawracanie do konwertora
		Szlam anodowy	• Odzyskiwanie metali szlachetnych
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Zn, Ni, Co, PMs	Zużyty elektrolit	• Ponowne użycie w procesie ługowania
Elektroliza soli stopionych	Al Na i Li	SPL	• Substancja do nawęglania lub likwidacja
		Nadmiar kąpieli	• Sprzedaż jako elektrolitu
		Pręty anodowe	• Odzyskiwanie
		Materiał elektrolizerów	• Złom żeliwny po oczyszczeniu
Destylacja	Hg	Pozostałości	• Ponowne użycie jako materiał wsadowy procesu
	Zn, Cd	Pozostałości	• Zawracanie do ISF
Ługowanie	Zn	Pozostałości ferrytowe	• Likwidacja, ponowne użycie roztworu.
	Cu	Pozostałości	• Likwidacja
	Ni	Pozostałości Cu/Fe	• Odzyskiwanie, likwidacja.
Instalacja kwasu siarkowego		Katalizator	• Regeneracja
		Szlam kwasowy	• Likwidacja
		Słaby kwas	• Ługowanie, rozkład, zobojętnianie.
Wykładziny pieca	Wszystkie metale	Materiały ogniotrwałe	• Użycie jako środka żużlotwórczego, likwidacja.
Mielenie, rozdrabnianie	Węgiel	Pył węglowy i grafitowy	• Użycie jako surowca w innych procesach.
Trawienie	Cu ,Ti	Zużyty kwas	• Odzyskiwanie
Suche systemy ograniczania emisji	Większość – stosowanie filtrów tkaninowych lub	Pył pofiltracyjny	• Zawracanie do procesu • Odzyskiwanie innych metali

	elektrofiltrów		
Mokre systemy ograniczania emisji	Większość – płuczki wieżowe lub mokre elektrofiltry.	Szlam pofiltracyjny	• Zawracanie do procesu lub odzyskiwanie innych metali (np. Hg). Likwidacja.
Oczyszczanie wód odpadowych, szlamu	Większość	Wodorotlenek lub szlamy siarczkowe.	• Likwidacja, ponowne użycie • Ponowne użycie
Trawienie	Tlenek glinu	Masa Bayera.	• Likwidacja, ponowne użycie roztworu.

Tabela 2.27: Pozostałości i ich potencjalne zastosowanie

Zgodnie z projektem badawczym dotyczącym unikania i recyklingu odpadów z dużej ilości zakładów do wytapiania metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii-Westfalii, znaczenie różnych tras recyklingu można przedstawić w poniższym rozbiciu [tm 83, MURL Düsseldorf 1999] [tm 168, W. Neuhaus 1999].



Rysunek 2.42: Różne trasy recyklingowe według ilości pozostałości wytwarzanych przez niektóre zakłady produkcyjne metali nieżelaznych w Północnej Nadrenii-Westfalii.

Dla uzyskania efektywnego zmniejszenia ilości odpadów i recyklingu, pod uwagę można wziąć:

- programowe, okresowe kontrole minimalizacji odpadów;
- zachęcanie personelu do uczestniczenia w takich inicjatywach;
- dostępność czynnego monitorowania przerobu materiałów oraz odpowiedniego bilansowania masy. Monitorowanie powinno obejmować wodę, prąd i ciepło;
- konieczność zrozumienia kosztów związanych z produkcją odpadów w zakresie procesu. Można to osiągnąć przez odpowiednie księgowanie zapewniające przypisanie likwidacji

odpadów i innych istotnych kosztów środowiskowych do odpowiednich procesów i nie traktowanie ich jako lokalnych kosztów ogólnych.

2.11 Odzysk energii

Artykuł 3 ust. d dyrektywy IPPC wymaga efektywnego wykorzystywania energii; uwaga ta zawiera komentarz dotyczący użycia energii i jej miejsca w ocenie BAT w ramach każdego rozdziału dotyczącego produkcji metali. Zużycie energii w przemyśle metali nieżelaznych przedstawione jest w wielu sprawozdaniach przygotowanych przez Ośrodek Analiz i Rozpowszechniania Demonstracyjnych Technik Energetycznych (CADDET). Sprawozdania takie wykorzystywane są szeroko przy porównywaniu technik.

2.11.1 Stosowane techniki

W produkcji i odlewaniu metali nieżelaznych szeroko stosuje się odzyskiwanie energii i ciepła. Procesy pirometalurgiczne charakteryzują się wysoką intensywnością cieplną, a gazy technologiczne zawierają dużo energii cieplnej. W rezultacie, do odzyskiwania ciepła wykorzystuje się tu palniki rekuperacyjne, wymienniki ciepła i kotły. Można wytwarzać parę i elektryczność w celu ich wykorzystania na miejscu lub gdzie indziej albo do wstępnego podgrzania gazów technologicznych lub paliwa gazowego [tm 118, ETSU 1996]. Techniki stosowane do odzyskiwania ciepła różnią się w zależności od miejsca. Na techniki te wpływ ma wiele czynników, takich jak potencjalne możliwości wykorzystania ciepła i energii w danym miejscu lub w jego pobliżu, zakres pracy oraz potencjał gazów lub ich składników do zatykania lub pokrycia wymienników ciepła.

Poniżej przedstawiono typowe przykłady stanowiące techniki, które należy wziąć pod uwagę dla zastosowania w procesach wytwarzania metali nieżelaznych [tm 118, ETSU 1996]. Przedstawione tu techniki można wprowadzić do wielu z istniejących procesów:

- Gorące gazy wytwarzane podczas wytapiania lub prażenia rud siarczkowych przeprowadzane są prawie zawsze przez kotły wytwarzające parę. Wytwarzaną parę można wykorzystywać do produkcji elektryczności i/lub do celów ogrzewania. Przykładem może być tu wytwarzanie przez piec do wytapiania miedzi 25% zapotrzebowania energii elektrycznej (10,5 MVA) z pary wytwarzanej przez kocioł ciepła odpadowego z pieca zawiesinowego. Oprócz wytwarzania elektryczności, para wykorzystywana jest jako para technologiczna w suszarce koncentratów a resztkowe ciepło odpadowe używane jest do wstępnego podgrzewania powietrza spalania.
- Inne procesy pirometalurgiczne są również silnie egzotermiczne, w szczególności w przypadku stosowania powietrza spalania wzbogaconego tlenem. W wielu procesach, nadwyżka ciepła wytwarzana na etapach wytapiania lub procesu konwertorowego wykorzystywana jest do topienia materiałów wtórnych bez zastosowania dodatkowego paliwa. Na przykład, ciepło wydzielane w konwertorze Pierce-Smitha wykorzystywane jest to topienia złomu anodowego. W takim przypadku, materiał złomowy wykorzystywany jest do chłodzenia procesu przy dokładnym sterowaniu dodatkami; w ten sposób unika się konieczności chłodzenia konwertora za pomocą innych środków w różnym okresie cyklu. W wielu innych konwertorach, do chłodzenia można wykorzystywać dodatki złomu; konwertory niezdolne do takiego wykorzystywania są dostosowywane do takich możliwości.
- Zastosowanie powietrza wzbogaconego tlenem lub tlenu w palnikach powoduje zmniejszenie zużycia energii przez umożliwienie wytapiania samorodnego lub kompletnego spalania materiałów zawierających węgiel. Znacznie zmniejszone są objętości gazów odpadowych, umożliwiając w ten sposób stosowanie mniejszych wentylatorów.

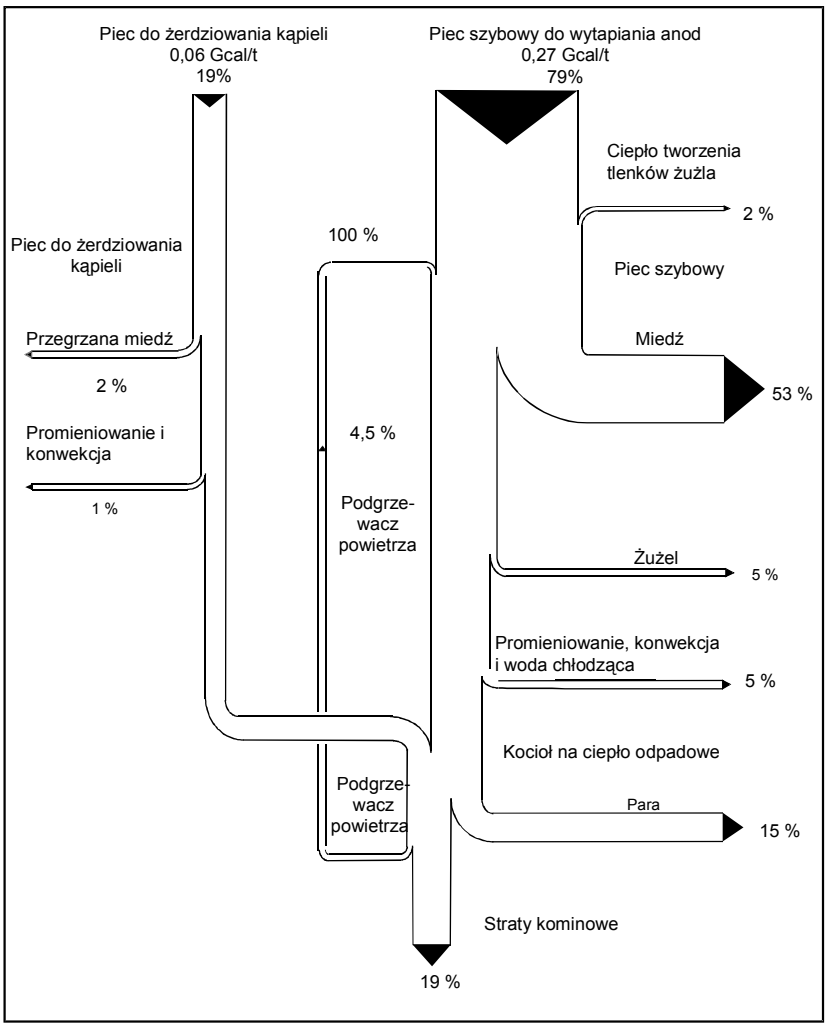
- Na bilans energii w operacji wytapiania może również wpływać materiał wykładziny pieców. W takim przypadku, stwierdza się, że materiały ogniotrwałe o małej masie mogą mieć korzystny wpływ przez zmniejszenie pojemności cieplnej i magazynowania ciepła w instalacji [tm 106, Farrell 1998]. Czynnik ten musi być zrównoważony z trwałością wykładziny pieca i przenikania metalu do wykładziny i może nie być odpowiedni we wszystkich przypadkach.
- Osobne osuszanie koncentratów w niskich temperaturach zmniejsza zapotrzebowanie energii. W przeciwnym przypadku, wymagana jest energia do przegrzania pary w piecu do wytapiania i następuje istotny wzrost ogólnej objętości gazów powodujący konieczność zastosowania większych wentylatorów.
- Produkcja kwasu siarkowego z dwutlenku siarki emitowanego na etapach prażenia i wytapiania jest procesem egzotermicznym, obejmującym wiele etapów chłodzenia gazów. Ciepło generowane w gazach podczas procesu konwertorowego i ciepło zawarte w wytwarzanym kwasie może być wykorzystywane do wytwarzania pary i/lub gorącej wody.
- Ciepło jest odzyskiwane przez wykorzystanie gorących gazów z etapów wytapiania do wstępnego podgrzania wsadu piecowego. W podobny sposób można wstępnie podgrzewać paliwo gazowe i powietrze spalania lub stosować w piecu palnik rekuperacyjny. W takich przypadkach poprawia się sprawność cieplną. Na przykład, prawie wszystkie piece szybowe do wytapiania złomu katodowego/miedzi opalane są gazem ziemnym; w zależności od średnicy i wysokości pieca, konstrukcja umożliwia uzyskanie sprawności cieplnej (wykorzystanie paliwa) na poziomie od 58% do 60%. Zużycie gazu jest na poziomie ok. 330 kWh/tonę metalu. Sprawność pieca szybowego jest wysoka, zasadniczo wskutek wstępnego podgrzewania wsadu w piecu. W gazach odlotowych może występować wystarczająca ilość ciepła resztkowego dla odzyskania i ponownego użycia do podgrzania powietrza spalania i gazu. Układ odzyskiwania ciepła wymaga zmiany kierunku piecowych gazów kominowych przez odpowiedniej wielkości wymiennik ciepła, wentylator przenoszący i układ kanałów. Odzyskiwane ciepło jest na poziomie ok. od 4% do 6% zużycia paliwa piecowego.
- Istotną techniką jest tu chłodzenie przed instalacją filtrów workowych, gdyż w ten sposób chroni się filtry przed oddziaływaniem wysokich temperatur umożliwiając w ten sposób szersze możliwości doboru tkanin. Czasami na tym etapie można odzyskiwać ciepło. Na przykład, w typowym układzie stosowanym dla pieca szybowego do wytapiania metali, gazy z górnej części pieca doprowadzane są kanałami do pierwszego z dwóch wymienników ciepła, wytwarzającego wstępnie podgrzane powietrza spalania w piecu. Temperatura gazów za takim wymiennikiem ciepła może być w zakresie od 200 do 450 ^{o}C. Drugi wymiennik ciepła obniża temperaturę gazu do 130^{o}C przed filtrem workowym. Za wymiennikami ciepła występuje zwykle cyklon służący do usuwania większych cząsteczek, który pracuje również jako chwytacz iskier.
- Tlenek węgla wytwarzany w piecu elektrycznym lub w piecu szybowym jest wychwytywany i spalany jako paliwo dla kilku różnych procesów lub dla wytwarzania pary albo innej energii. Mogą tu być wytwarzane znaczne ilości gazów; istnieją przykłady, gdzie podstawowa część energii zużywanej w instalacji wytwarzana jest z CO zbieranego z instalacji elektrycznego pieca łukowego. W innych przypadkach, CO wytworzony w piecu elektrycznym spalany jest w piecu w celu wytworzenia części ciepła wymaganego dla procesu wytapiania.
- Recyrkulacja zanieczyszczonego gazu odpadowego z powrotem przez palnik tlenowo-paliwowy powoduje znaczne oszczędności energetyczne. Palnik odzyskuje ciepło odpadowe w gazie, wykorzystuje zawartość energetyczną zanieczyszczeń i usuwa je [tm 116, Alfed 1998]. Proces taki może zmniejszyć również ilość tlenków azotu.
- Często wykorzystuje się zawartość cieplną gazów technologicznych lub pary do podwyższenia temperatury roztworów do ługowania. W niektórych przypadkach część przepływu gazów można skierować do płuczki wieżowej w celu odzyskania ciepła w wodzie, wykorzystywanej następnie do celów ługowania. Ochłodzony gaz zawracany jest następnie do głównego przepływu dla dalszego oczyszczenia.

- Podczas przetapiania złomu elektronicznego lub akumulatorów w zbiornikach metalurgicznych, zawartość cieplna tworzyw sztucznych wykorzystywana jest do topienia zawartości metali oraz innego dodatkowego złomu oraz składników żużlotwórczych.

Zalety wstępnego podgrzewania powietrza spalania używanego w palnikach są dobrze udokumentowane. W przypadku używania powietrza podgrzanego wstępnie do 400°C, następuje wzrost temperatury płomienia o około 200°C a przy wstępnym podgrzaniu do 500°C, temperatura płomienia wzrasta o 300°C. Wzrost temperatury płomienia powoduje wzrost efektywności wytapiania i zmniejszenie zużycia energii.

Alternatywą dla wstępnego podgrzewania powietrza spalania jest wstępne podgrzewanie materiału ładowanego do pieca. Teoria wskazuje, że przy każdym wstępnym podgrzaniu o 100°C uzyskuje się oszczędność energii na poziomie 8%; w praktyce stwierdza się, że wstępne podgrzanie do 400°C prowadzi do 25% oszczędności energii, a wstępne podgrzanie do 500°C do oszczędności energii na poziomie 30%. Wstępne podgrzanie wykonuje się w różnych procesach, np. wstępne podgrzanie wsadu piecowego za pomocą gorących piecowych gazów odlotowych podczas produkcji żelazochromu.

Na poniższym rysunku przedstawiono bilans energii w procesie Contimelt, w którym do wstępnego podgrzewania wsadu w piecu szybowym wykorzystuje się gorące gazy.



Rysunek 2.43: Bilans energii w procesie Contimelt
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Z tych względów odzyskiwanie ciepła i energii jest istotnym czynnikiem w tym przemyśle, odzwierciedlającym dużą część kosztów przypadających na energię. Stosunkowo łatwo jest tu zmodernizować wiele technik dla odzyskiwania energii [tm 118, ETSU 1996]; jednak czasami występują pewne problemy polegające na osadzaniu się związków metali w wymiennikach ciepła. Odpowiednia konstrukcja opiera się na gruntownym poznaniu uwalnianych związków i ich zachowaniu w różnych temperaturach. Dla utrzymania sprawności cieplnej stosuje się również mechanizmy czyszczenia wymienników ciepła.

Oszczędności te będące przykładami dla poszczególnych składników instalacji, są w sposób decydujący uzależnione od określonego terenu i szczególnych warunków procesu, włączając w to efektywność ekonomiczną.

2.12 Skutki oddziaływania na środowisko

Skutki dla środowiska wynikają z tego, że ograniczenie emisji do jednego komponentu środowiska naturalnego skutkuje wzrostem emisji do innego komponentu. Zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń wspomaga zapobieganie emisjom przez odpowiednie zaprojektowanie, obsługę i konserwację procesów. Czynnik ten minimalizuje ogólny wpływ na wszystkie komponenty środowiska naturalnego. Niewiele procesów można prowadzić przy emisji zerowej, ale niektóre „czyste techniki" proponuje się jako techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Podstawowymi przykładami są tu przedstawione wyżej zasady minimalizacji oraz ponownego wykorzystania pozostałości i wody oraz techniki odzyskiwania energii.

Dla zminimalizowania skutków oddziaływania na środowisko, istotnymi czynnikami są również: wykorzystanie tlenu, zminimalizowanie transportu roztopionego materiału w kadziach oraz wychwyt i recyrkulacja lub konwersja gazów. Powszechnymi przykładami są: wychwyt chloru z elektrolizy i jego ponowne użycie na etapie ługowania oraz odzyskiwanie dwutlenku siarki.

Istotnym czynnikiem jest również dobór procesu ograniczania emisji; podstawowym przykładem jest porównanie mokrej płuczki wieżowej z filtrem tkaninowym. Mokra płuczka wieżowa wytwarza ściek z upustu roztworu oraz mokry szlam. Mokry szlam może być trudniejszy do ponownego użycia i może stwarzać problemy w miejscu likwidacji, lecz nie wytwarza on pyłów w czasie składowania. Z tego powodu mokra płuczka wieżowa jest mniej atrakcyjna od filtra tkaninowego, a ponadto w większości instalacji ma gorszy poziom usuwania cząsteczek odpadowych. Mokre płuczki wieżowe stosuje się jednak do usuwania pyłów o dużych zdolnościach ściernych i gęstych oraz bardzo higroskopijnych. W takich przypadkach, szybkie zużycie lub zatkanie worka może bardzo utrudnić pracę filtra tkaninowego i spowodować znaczne emisje w przypadku pęknięcia. Płukanie na mokro za pomocą regulacji pH może być bardzo skuteczne dla absorpcji SO_2 z gazów o małych stężeniach SO_2. Czynniki te należy wziąć pod uwagę i zbilansować w określonym miejscu.

Innym skutkiem dla środowiska są koszty środowiskowe wytwarzania energii dla procesów i ograniczania emisji. Czynnik ten brany jest pod uwagę w przykładach przedstawionych w niniejszym dokumencie. Istnieją jednak pewne trudności dla sporządzenia bezpośrednich porównań a problemy takie jak źródło energii dla danej okolicy mogą skomplikować dokonanie oceny.

Ocena wpływu na środowisko jest istotnym czynnikiem, który został przedstawiony w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali, w których zilustrowano aspekty charakterystyczne dla określonego miejsca i techniki.

2.13 Hałas i drgania

Hałas i drgania są powszechnie występującymi problemami w tym sektorze; ich źródła spotyka się we wszystkich sektorach przemysłu. Hałas technologiczny emitowany z instalacji do otoczenia jest czynnikiem powodującym w przeszłości wiele skarg; uzyskano tu pewne informacje dotyczące przyczyn i sposobu podejścia dla zapobiegania i minimalizowania hałasu i drgań. Przedmiotem niniejszego dokumentu nie są skutki wpływu hałasu na operatorów instalacji.

Istotnymi źródłami hałasu są transport i obsługa surowców i wyrobów, procesy produkcji obejmujące pirometalugię, kruszenie i mielenie, zastosowanie pomp i wentylatorów, upuszczanie pary i istnienie nienadzorowanych systemów alarmowych. Hałas i drgania można mierzyć na wiele sposobów, lecz zasadniczo ich źródła są charakterystyczne dla danego miejsca; w pomiarach uwzględnia się częstotliwość dźwięku oraz położenie skupisk ludności.

Nowy zakład może charakteryzować się niskim poziomem hałasu i drgań. Właściwa konserwacja może zapobiec brakowi wyważenia wentylatorów i pomp. Dla zapobiegania lub zminimalizowania przenoszenia hałasu, można zaprojektować połączenia między urządzeniami. Powszechnie stosowanymi technikami ograniczania hałasu są: -

- zastosowanie wałów dla osłonięcia źródeł hałasu,
- obudowanie instalacji wytwarzającej hałas lub jej elementów za pomocą konstrukcji dźwiękochłonnej,
- zastosowanie podpór przeciwdrganiowych i połączeń urządzeń,
- odpowiednie skierowanie urządzeń emitujących hałas,
- zmiana częstotliwości dźwięku.

2.14 Zapach

W przemyśle metali nieżelaznych istnieje kilka potencjalnych źródeł zapachów. Najistotniejsze są: opary metalowe, oleje organiczne i rozpuszczalniki, siarczki z chłodzenia żużlu i oczyszczania wód odpadowych, odczynniki chemiczne używane w hydrometalurgii oraz procesy oczyszczania ścieków (np. amoniak) i kwaśne gazy. Zapachom można zapobiec przez wykonanie dokładnego projektu, doboru odczynników oraz przez właściwe posługiwanie się materiałami. Na przykład, wytwarzaniu amoniaku z kożuchów aluminium można zapobiec przez utrzymanie suchego materiału.

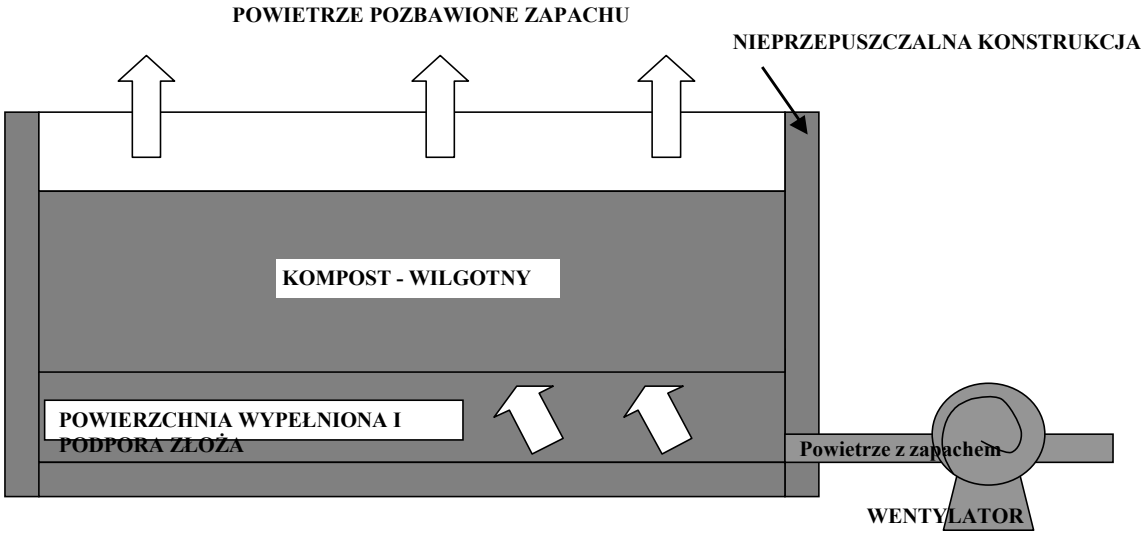
Wszystkie techniki ograniczania emisji, przedstawione wcześniej w niniejszym rozdziale, przyczyniają się do zapobiegania i eliminacji zapachów. Dla zapobiegania i ograniczania podstawowe znaczenie ma również ogólna zasada „gospodarności” i właściwej konserwacji.

Podstawowa hierarchia zasad ograniczania zapachów jest następująca: -

- zapobieganie lub minimalizowanie użycia cuchnących materiałów,
- ograniczenie i usuwanie materiałów wydzielających zapachy i gazy przed ich rozproszeniem i rozcieńczeniem,
- oczyszczanie przed dopalanie lub filtrowanie.

Zastosowanie środków biologicznych, takich jak torf lub podobnych, działających jako podłoże dla odpowiednich gatunków biologicznych przynosi efekty w usuwaniu zapachów [tm 159, VDI 1996]. W przypadku rozcieńczenia materiałów o silnym zapachu, usunięcie zapachów może być procesem

bardzo złożonym i kosztownym. Do oczyszczenia bardzo dużych objętości gazów przy małych stężeniach materiałów z zapachami wymagana jest duża instalacja technologiczna.



Rysunek 2.44: Układ prostego bio-filtra.

2.15 Aspekty bezpieczeństwa

Podstawowa polityka zapobiegania, przygotowania i reagowania na wypadki występujące w przemyśle opiera się na poniższych zasadach:

2.15.1 Zasada zapobiegania

- Budowa i obsługa instalacji w sposób zapobiegający niekontrolowanemu rozwojowi nieprawidłowej pracy.
- Budowa i obsługa instalacji w sposób zmniejszający skutki wypadków.
- Budowa i obsługa instalacji zgodnie z najlepszymi dostępnymi technikami bezpieczeństwa (najnowocześniejsze techniki bezpieczeństwa).

2.15.2 Wzięcie pod uwagę złożonych systemów w przemysłach przetwórczych

Skomplikowane, złożone systemy można odpowiednio sprawdzić tylko za pomocą systematycznych, logicznych metod. Sposób taki realizuje się przez stosowanie:

- systematycznych, analitycznych metod badań, takich jak badania z zakresu zagrożeń i zdolności do pracy (HAZOP),
- szczegółowej analizy bezpieczeństwa biorąc pod uwagę warunki indywidualnych przypadków.

2.15.3 Odpowiednie środki

Wymagania z zakresu bezpieczeństwa klasyfikowane są według „typu i zakresu przewidywanych zagrożeń”. W tym celu, w Państwach Członkowskich ustanawia się zwykle zasady:

- substancje związane z wypadkami (kryteria substancji, wykaz substancji),

- działalność przemysłowa związana z wypadkami (wykaz instalacji).

Obiektywna zależność potencjalnej katastrofy od ilości niebezpiecznych substancji brana jest pod uwagę w koncepcji wartości progowej; koncepcja ta definiuje etapowe wymagania z zakresu bezpieczeństwa jako funkcję ilości.

2.16 Eksploatacja i wycofanie instalacji z eksploatacji

W celu uniknięcia ryzyka zanieczyszczenia oraz przywrócenia miejsca pracy do właściwego stanu, zgodnie z wymaganiami artykułu 3 ust. f dyrektywy IPPC, przy definitywnym wycofywaniu instalacji z eksploatacji, należy przedsięwziąć niezbędne środki. Podstawowe znaczenie ma tu ochrona gruntu i wód oraz zapobieganie ponownemu zawieszeniu cząstek gruntu i pyłów w powietrzu. Zintegrowane podejście oznacza, że pod uwagę należy wziąć co najmniej poniższe środki:

- zminimalizowanie ilości gruntu, który należy wykopać lub wymienić z powodu budowy oraz zapewnienie dokładnego oczyszczenia wykopanego gruntu (w celu uniknięcia szkodliwych zmian właściwości gruntu);
- zminimalizowanie ilości substancji wprowadzanych do gruntu na skutek wycieków, osadzania atmosferycznego oraz niewłaściwego składowania surowców, wyrobów lub pozostałości powstających podczas eksploatacji instalacji;
- ocena zanieczyszczenia w przeszłości w celu wzięcia pod uwagę warunków przed uregulowaniem, dla zapewnienia czystego zamknięcia przy wyłączeniu urządzenia, np. oczyszczenie i rekultywacja w odniesieniu do przyszłego wykorzystania danego terenu. Jeżeli jest to wykonalne, należy chronić naturalne funkcje gruntu.

2.17 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora, w tym przypadku emisji do powietrza z pieców;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik

BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Tam, gdzie było to możliwe dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

Wskutek oddziaływania określonych grup metali, nie jest możliwe zawarcie najlepszych dostępnych technik dla wszystkich powszechnie występujących etapów procesów technologicznych. Na przykład, doboru procesu produkcji można dokonać tylko na podstawie określonych metali, po wzięciu pod uwagę różnego oddziaływania dostępnych surowców, itp..

Najlepszymi dostępnymi technikami przedstawionymi w niniejszej części dla powszechnie występujących procesów są: -

- transport i składowanie materiałów;
- sterowanie procesem;
- wychwyt spalin i gazów;
- usuwanie siarki;
- zapobieganie powstawaniu dioksyn i ich niszczenie; oraz
- usuwanie rtęci z gazów technologicznych.

2.17.1 Transport i składowanie materiałów

Stosowane techniki zależą w dużym stopniu od typu używanego materiału. Na przykład, duże, ciężkie elementy przetwarzane są za pomocą technik całkowicie innych niż techniki stosowane do miałkich, pylastych materiałów. Problemy te są charakterystyczne dla określonego miejsca i materiałów. Istnieje jednak kilka technik, które uważane są za BAT dla zapobiegania emisjom pochodzącym ze składowania i obsługi materiałów.

Techniki te wymienione zostały wcześniej w niniejszym rozdziale, w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Istnieje jednak kilka technik, które uważane są za bardziej efektywne dla zapobiegania emisjom pochodzącym z obsługi/transportu surowców. Są to:

- Zastosowanie systemów przechowywania płynów zawartych w nieprzepuszczalnych obwałowaniach posiadających pojemność do pomieszczenia przynajmniej objętości największego zbiornika magazynowego w obrębie obwałowania. W każdym Państwie Członkowskim istnieją różne wytyczne, których należy przestrzegać, jeżeli będzie to właściwe. Obszary magazynowania należy zaprojektować w taki sposób, aby wycieki z górnych części zbiorników i z układów doprowadzających były przechwytywane i zawarte w obwałowaniu. Zawartości zbiorników powinny być wyświetlane, należy używać odpowiednich alarmów. Dla zapobiegania przepełnieniu zbiorników należy stosować planowane dostawy i automatyczne układy sterowania.
- Kwas siarkowy i inne materiały aktywne należy również przechowywać w zbiornikach z podwójnymi ściankami lub w zbiornikach ustawionych w obwałowaniach odpornych chemicznie, o tej samej pojemności. Za uzasadnione uważa się stosowanie układów wykrywania wycieków i alarmów. W przypadku istnienia ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych, powierzchnia magazynowania powinna być nieprzepuszczalna i odporna na oddziaływanie przechowywanego materiału.
- W celu zbierania rozlanego materiału, punkty doprowadzania powinny znajdować się w obrębie obwałowań. W celu zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych (VOC) należy stosować wentylację wsteczną wypartych gazów do pojazdu dostawczego. W celu zapobiegania rozlewom należy wziąć pod uwagę zastosowanie automatycznego ponownego uszczelnienia złączy doprowadzających.
- Materiały niezgodne (np. materiały ulegające utlenieniu i organiczne) należy posegregować i zastosować gazy obojętne w zbiornikach lub pomieszczeniach magazynowych, jeżeli jest to konieczne.
- W razie potrzeby, do spuszczania z obszarów otwartego przechowywania należy stosować kolektory olejowe lub stałe. Materiały, które mogą uwalniać olej, należy składować na powierzchniach betonowych posiadających krawężniki lub inne wyposażenie ograniczające. Należy stosować metody oczyszczania ścieków dla przechowywanych substancji chemicznych.
- W celu szybkiego wykrycia wycieków i zapobiegania uszkodzeniu przez pojazdy i inne urządzenia, przenośniki przesypowe i rurociągi powinny znajdować się na bezpiecznych,

otwartych powierzchniach, powyżej gruntu. W przypadku istnienia rurociągów podziemnych, można udokumentować ich przebieg i oznaczyć oraz przyjąć bezpieczny system wykopów.

- W celu zapobiegania rozerwaniu i powstaniu wycieków, należy stosować właściwie zaprojektowane, mocne zbiorniki ciśnieniowe dla gazów (włączając w to LPG) wraz z monitorowaniem ciśnienia w zbiornikach i rurociągach. Przyrządy monitorujące gazy należy stosować na ograniczonych obszarach i w pobliżu zbiorników zasobnikowych.
- Tam, gdzie będzie to wymagane, dla materiałów pylistych można stosować uszczelnione systemy doprowadzania, przechowywania i odzyskiwania, a do przechowywania ilości zużywanej przez 1 dzień można stosować silosy. Materiały pyliste należy przechowywać w całkowicie zamkniętych budynkach, w których mogą nie być wymagane specjalne urządzenia filtrujące.
- Tam, gdzie będzie to właściwe i pomoże w obniżeniu skłonności materiału do tworzenia pyłów, można stosować środki uszczelniające (takie jak melasy i polialkohol winylowy).
- W celu zapobiegania emisji pyłów, w punktach dostawy, silosach, pneumatycznych systemach transportowych i w punktach przesypowych przenośników, jeżeli jest to wymagane, należy stosować obudowane przenośniki z właściwie zaprojektowanymi, wydajnymi urządzeniami wyciągowymi i filtrującymi.
- Materiały niepyliste i nierozpuszczalne można przechowywać na uszczelnionych powierzchniach ze spustem i kolektorem ścieków.
- Opiłki, wióry oraz inne materiały zawierające oleje rozpuszczalne lub emulsje olejowe należy przechowywać pod przykryciem w celu zapobiegania wymywaniu przez wodę deszczową.
- Celem zminimalizowania wytwarzania i przenoszenia pyłów na określonym terenie można stosować usprawnione układy transportowe. Przed odprowadzeniem należy zebrać i oczyścić wodę deszczową wymywającą pyły.
- Do czyszczenia pojazdów używanych do dostawy i transportu materiałów pylistych należy używać myjni przejezdnych i strumieni wody lub innych urządzeń do czyszczenia. Na dobór metody wpływać będą lokalne warunki, np. tworzenie się lodu. Można wykorzystywać planowane kampanie oczyszczania dróg.
- Dla zapobiegania rozlewom i do wykrywania wycieków można zastosować systemy inwentaryzacji i kontroli.
- Dla określania jakości surowców i planowania metod technologicznych, w systemie obsługi i przechowywania materiałów można zainstalować systemy pobierania próbek materiałów i analiz. Systemy takie należy zaprojektować i obsługiwać na takim samym poziomie jak systemy obsługi i przechowywania.
- Powierzchnie przechowywania reduktorów takich jak węgiel, koks lub zręby drewna należy nadzorować pod kątem możliwości powstania pożaru wskutek samozapłonu.
- Należy stosować właściwe zasady projektowe i konstrukcyjne oraz odpowiednią konserwację.

W poniższej tabeli zestawiono techniki na podstawie typów i charakterystyki materiałów.

Surowiec	Grupa metali	Sposób transportu	Sposób przechowywania	Uwagi
Koncentraty: - Wytwarzające pyły Nie wytwarzające pyłu	Wszystkie	Obudowane przenośniki lub pneumatyczny. Zakryte przenośniki.	Zamknięty budynek. Zakryte miejsce przechowywania.	Zapobieganie zanieczyszczaniu wody.
Materiał drobnoziarnisty jak proszek metalowy	Metale ogniotrwałe	Obudowane przenośniki lub pneumatyczny. Zakryte przenośniki.	Zamknięte beczki, zasobniki i leje samowyładowcze.	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody oraz emisjom niezorganizowanym do atmosfery.
Surowce wtórne: -	Wszystkie			Zapobieganie

Duże pozycje Małe pozycje Miały Drobne wióry		Ładowarka mechaniczna. Kubły załadowcze. Obudowany lub pneumatyczny.	Otwarte. Zakryte nawy magazynowe. Obudowane, jeżeli pylące. Zakryte.	zanieczyszczeniu wody. Reakcje z wodą. Odprowadzanie olejów.
Topniki: - Tworzące pył Nie tworzące pyłu	Wszystkie	 Obudowane przenośniki lub pneumatyczne. Zakryte przenośniki.	 Zamknięty budynek. Zakryte miejsce przechowywania.	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody.
Paliwo stałe i koks: -	Wszystkie	Zakryte przenośniki.	Zakryte miejsce przechowywania.	Jeżeli nie wytwarzają pyłów.
Paliwa ciekłe i LPG	Wszystkie	Rurociągi nadziemne.	Magazyn zalegalizowany Rejony obwałowane	Odpowietrzanie wsteczne przewodów doprowadzających.
Gazy technologiczne: Tlen Chlor, CO	 Wszystkie Al, metale szlachetne, Ni	 Rurociągi nadziemne. Rurociągi ze zmniejszonym ciśnieniem.	 Magazyn zalegalizowany	Monitorowanie spadku ciśnienia. Alarmy dla gazów toksycznych.
Rozpuszczalniki	Grupa Cu, Ni, Zn. Metale szlachetne. Węgiel.	Rurociągi nadziemne. Ręczne.	Beczki, zbiorniki.	Odpowietrzanie wsteczne przewodów doprowadzających.
Wyroby – Katody, walcówka, kęsy, wlewki, placki itp..	Wszystkie	W zależności od warunków.	Otwarte powierzchnie betonowe lub zakryte miejsce przechowywania.	Odpowiedni system odwadniania.
Pozostałości technologiczne do odzyskania.	Wszystkie	W zależności od warunków.	W zależności od tworzenia pyłów i reakcji z wodą - otwarte, zakryte lub obudowane	Odpowiedni system odwadniania.
Odpady do likwidacji. (np. wykładziny pieca)	Wszystkie	W zależności od warunków.	W zależności od materiału – otwarte, zakryte lub obudowane nawy magazynowe lub uszczelnione (beczki).	Odpowiedni system odwadniania.

Tabela 2.28: Podsumowanie technik obsługi, transportu i magazynowania

2.17.2 Sterowanie procesem

Zasady najlepszych dostępnych technik obejmują koncepcje projektowania, obsługi, sterowania, obsadzenia personelem i konserwacji. Czynniki te umożliwiają uzyskanie dobrych efektów w zakresie zapobiegania i minimalizacji emisji, wydajności technologicznej i oszczędności. Dla uzyskania powyższych celów i dla zachowania bezpiecznych warunków stosuje się odpowiednie sterowanie procesem.

W sektorze tym opracowano ostatnio sterowanie i obsługę procesów, które są stosowane dla wielu technologii. Stosuje się tu następujące techniki: -

Pobieranie próbek i analizę surowców dla sterowania warunkami instalacji. Dla uzyskania optymalnego stopnia przemiany i w celu zmniejszenia emisji oraz odrzutów, należy dobrze wymieszać różne materiały wsadowe.

Stosuje się systemy odważania i dozowania materiałów wsadowych.

Do sterowania szybkością zasilania materiałami wsadowymi, krytycznymi warunkami procesu, spalania i dodawaniem gazów stosowane są mikroprocesory. Dla sterowania procesem można mierzyć kilka parametrów; dla parametrów krytycznych stosowane są alarmy:-

- Stosuje się bezpośrednie monitorowanie (kontrolowanie) temperatury, ciśnienia (podciśnienia) w piecu oraz objętości gazów lub przepływu.
- Monitoruje się składniki gazów (O_2, SO_2, CO).
- Stosuje się bezpośrednie monitorowanie drgań w celu wykrycia blokad oraz możliwych uszkodzeń urządzeń.
- Bezpośrednie monitorowanie prądu i napięcia w procesie elektrolitycznym.
- Bezpośrednie monitorowanie emisji dla sterowania krytycznymi parametrami procesu.

Dla zapobiegania wytwarzaniu oparów metali i tlenków metali wskutek przegrzania stosuje się monitorowanie i sterowanie temperaturą pieców do wytapiania.

Operatorzy, inżynierowie i pozostały personel powinien być stale szkolony i oceniany pod względem stosowania instrukcji obsługi, przedstawionych tu nowoczesnych technik sterowania oraz znaczenia alarmów i czynności, które należy wykonać przy powstaniu alarmu.

Optymalizacja poziomów nadzoru dla wykorzystania powyższego i dla zachowania odpowiedzialności operatora.

2.17.3 Wychwyt spalin i gazów

Emisje do atmosfery pochodzą z etapów przechowywania, obsługi i transportu oraz wstępnego przetwarzania z procesów pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych. Szczególnie ważny jest transport materiałów. Dostarczone dane potwierdzają, że znaczenie emisji niezorganizowanych w wielu procesach jest bardzo duże i że emisje niezorganizowane mogą być znacznie większe od emisji wychwytywanych i ograniczanych. W takich przypadkach można zmniejszyć wpływ na środowisko przez przestrzeganie hierarchii technik wychwytu gazów z przechowywania i transportu materiałów, z reaktorów lub pieców oraz z punktów przesypu materiałów. Potencjalne emisje niezorganizowane należy brać pod uwagę na wszystkich etapach projektowania i opracowywania procesu. Hierarchia wychwytu gazów ze wszystkich etapów procesów jest następująca: -

- Optymalizacja procesu i minimalizacja emisji, taka jak wstępne przetwarzanie cieplne lub mechaniczne materiałów wtórnych dla zminimalizowania zanieczyszczeń ograniczonych w materiałach wsadowych.
- Zastosowanie uszczelnionych pieców lub innych urządzeń technologicznych dla zapobiegania emisjom niezorganizowanym, umożliwienia odzysku ciepła i wychwytu gazów technologicznych dla innego wykorzystania (np. CO jako paliwa i SO_2 do produkcji kwasu siarkowego).
- Zastosowanie pieców półuszczelnionych w przypadku niedysponowania piecami uszczelnionymi.
- Zminimalizowanie transportu materiałów między procesami.

- W przypadku niemożliwości uniknięcia takiego transportu, zastosowanie rynien spustowych zamiast kadzi dla stopionych materiałów.
- W niektórych przypadkach ograniczenie stosowanych technik jedynie do takich, dzięki którym unika się transportu roztopionego materiału uniemożliwiłoby odzyskiwanie niektórych materiałów wtórnych, które w innym przypadku mogłyby być wprowadzone do strumienia odpadów. W takiej sytuacji odpowiednie jest zastosowanie wtórnego lub trzeciorzędnego wychwytu spalin.
- Zaprojektowanie okapów i kanałów dla wychwytu spalin pochodzących z transportu i spuszczania gorącego metalu, kamienia i żużlu.
- Do zapobiegania uwalnianiu spalin do atmosfery bez oczyszczania, wymagane może być obudowanie pieca lub reaktora.
- W przypadku, gdy odciąg podstawowy i obudowa mogą być nieefektywne, piec może być całkowicie zamknięty, a powietrze wentylacyjne może być odciągane za pomocą wentylatorów wyciągowych do odpowiedniego układu oczyszczania i odprowadzania.
- Wychwyt spalin na sklepieniu pieca jest bardzo energochłonny i z tego względu powinien być stosowany w ostateczności.

2.17.4 Usuwanie dwutlenku siarki

Najlepsze dostępne techniki BAT dla usuwania dwutlenku siarki zależą od stopnia związania siarki w kamieniu lub w żużlu, dla zapobiegania tworzeniu się dwutlenku siarki oraz od stężenia SO_2 w wytwarzanym gazie. Dla każdego gazu o niskiej zawartości SO_2, za BAT należy uważać mokrą lub półsuchą płuczkę wytwarzającą gips, który ewentualnie można sprzedawać.

W przypadku gazów o większej zawartości SO_2, gdy istnieją lokalne rynki na wytwarzany materiał, za BAT uważa się odzyskiwanie dwutlenku siarki za pomocą absorpcji przez zimną wodę, po której następuje instalacja kwasu siarkowego dla pozostałego gazu oraz usuwanie i wytwarzanie ciekłego dwutlenku siarki z zaabsorbowanego roztworu. Za BAT uznaje się zastosowanie instalacji kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem, z minimum czterema przejściami. W celu umożliwienia maksymalnej wydajności procesu usuwania, za BAT uznaje się również zasadę maksymalizowania stężenia gazu wlotowego. Dla instalacji kwasu siarkowego, w której stosowane są gazy odlotowe pochodzące z pieca do wytapiania, za BAT uznaje się poniższe czynniki.

- W nowej instalacji można zastosować instalację z podwójnym kontaktem i z podwójną absorpcją z minimum 4 przejściami. Dla poprawienia przemiany można stosować katalizator z domieszką cezu. Możliwe może się okazać usprawnienie istniejącego katalizatora podczas okresów konserwacji przez wprowadzenie katalizatora z domieszką cezu w czasie dodawania dodatków katalizatorowych. Operacja ta może być szczególnie efektywna w przypadku jej zastosowania w końcowych przejściach, gdy niższa jest zawartość dwutlenku siarki; lecz w celu uzyskania pełnej efektywności muszą jej towarzyszyć usprawnienia w innych obszarach.
- Celem zoptymalizowania zawartości tlenu i uzyskania zawartości dwutlenku siarki na poziomie ~14% lub nieco powyżej dla dostosowania do cieplnych wartości granicznych materiału nośnego katalizatora, przed etapami kontaktowymi, gazy są rozcieńczane. Dla tak wysokich stężeń wlotowych jakie umożliwia niższa temperatura wlotowa pierwszego przejścia, wymagane jest domieszkowanie tlenkiem cezu.
- Dla niskich, zmieniających się stężeń dwutlenku siarki (od 1,5 do 4%), dla istniejących instalacji można stosować pojedynczą instalację absorpcyjną, taką jak proces WSA. Dla uzyskania optymalnej efektywności, w końcowym przejściu można zastosować katalizator z domieszką tlenku cezu; można go wprowadzić podczas okresowych wymian katalizatora lub podczas konserwacji. Dla uzyskania pełnej efektywności, operacji tej powinny towarzyszyć usprawnienia w innych obszarach, takich jak oczyszczanie gazu w celu zapobiegania zatruwaniu katalizatora. Zmiana na podwójny kontakt jest złożona i droga, natomiast

zastosowanie instalacji z jednym kontaktem, w razie potrzeby z odsiarczaniem gazu resztkowego, w celu wytwarzania gipsu na sprzedaż, może przynieść oszczędności energii i wytwarzanie mniejszej ilości odpadów.

- Dla zapobiegania uszkodzeniu konstrukcji instalacji w dalszej jej części, należy usuwać fluorki i chlorki.
- Pył należy usuwać ze strumienia gazu przed etapami katalizatorowymi dającymi końcową jakość gazu na poziomie < 1 mg pyłu/Nm^3 (optycznie czysty). Na etapie tym należy usuwać również rtęć, jeśli gwarantować to będzie zawartość rtęci w materiale wejściowym. W istniejących instalacjach bez usuwania rtęci można byłoby stosować proces wymiany jonowej lub wytrącania, np. jako tiosiarczan miedzi do usuwania rtęci z kwasu, w przypadku zaistnienia takiej konieczności.
- Trójtlenek siarki powinien być ograniczany tak, aby jego stężenie w gazie wlotowym było na poziomie poniżej ~ 15-25 mg/Nm^3. Słaby wytwarzany kwas można rozkładać i wykorzystywać do produkcji kwasu.
- W przypadkach, w których gaz będzie bardzo słaby a ciepło reakcji będzie niewystarczające do podtrzymania temperatury złoża katalizatora, należy stosować systemy ogrzewania gazów z automatycznym sterowaniem.
- Gazy chłodzone są do temperatury odpowiedniej dla bilansu wodnego instalacji kwasu. Temperatura zależy tu od stężenia SO_2 w gazie i stężenia wytwarzanego kwasu. Gaz o zawartości 4-6% SO_2 wymaga chłodzenia do temperatury poniżej 30 ºC, a gaz o zawartości SO_2 znacznie powyżej 10% może tolerować temperatury na poziomie ok. 35-40 ºC przy wytwarzaniu kwasu 98,5%.
- W przypadkach wytwarzania mgieł kwaśnych, jako najlepszą dostępną technikę BAT należy wziąć pod uwagę zastosowanie filtrów świecowych do usuwania mgieł przed kominem końcowym.

2.17.5 Zapobieganie powstawaniu dioksyn i ich niszczenie

Dla wielu procesów pirometalurgicznych stosowanych do wytwarzania metali nieżelaznych, należy wziąć pod uwagę występowanie dioksyn lub ich powstawanie podczas procesu. Szczególne przypadki przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali; w takich przypadkach, poniższe czynniki uznaje się za najlepsze dostępne techniki BAT służące do zapobiegania powstawaniu dioksyn oraz do niszczenia wszystkich istniejących dioksyn. Techniki te można stosować razem lub w układach. Podaje się, że niektóre metale nieżelazne katalizują syntezę de-novo; czasami konieczne jest uzyskanie czystego gazu przed dalszym ograniczaniem emisji.

- Kontrola jakości wsadów złomowych w zależności od stosowanego procesu. Zastosowanie odpowiedniego materiału wsadowego dla określonego pieca lub procesu. Selekcja i posortowanie w celu zapobiegania dodawaniu materiału zanieczyszczonego substancjami organicznymi lub prekursorami może zmniejszyć potencjał dla tworzenia się dioksyn.
- Zastosowanie właściwie zaprojektowanych i obsługiwanych dopalaczy i szybkiego chłodzenia gorących gazów < 250 ºC.
- Zastosowanie optymalnych warunków spalania. Zastosowanie wdmuchiwania tlenu w górnej części pieca dla zapewnienia pełnego spalania gazów piecowych, w razie konieczności.
- Absorpcja za pomocą węgla aktywnego w reaktorze ze złożem nieruchomym lub ruchomym lub przez wstrzykiwanie do strumienia gazu i usuwanie jako pył pofiltracyjny.
- Bardzo wysoka skuteczność usuwania pyłów, np. za pomocą filtrów ceramicznych; wydajnych filtrów tkaninowych lub łańcucha instalacji do oczyszczania gazów przed instalacją kwasu siarkowego.
- Zastosowanie etapu utleniania katalitycznego lub filtrów tkaninowych zawierających powłokę katalityczną.

- Oczyszczanie wychwyconych pyłów w piecach o wysokich temperaturach dla zniszczenia dioksyn i dla odzyskania metali.

W zależności od materiału wsadowego, procesów wytapiania lub topienia oraz technik lub układu technik stosowanych do usuwania dioksyn, stężenia emisji związane z powyższymi procesami są na poziomie od < 0,1 do 0,5 ng/Nm^3.

2.17.6 Usuwanie rtęci

Usuwanie rtęci jest konieczne w przypadku stosowania niektórych surowców zawierających ten metal. Szczególne przypadki przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali; w takich przypadkach za najlepsze dostępne techniki BAT uznawane są poniższe techniki.

- Proces Boliden/Norzink z odzyskiwaniem roztworu płuczącego i wytwarzaniem rtęci metalicznej.
- Proces Bolchem z odfiltrowywaniem siarczku rtęci dla umożliwienia zawrócenia kwasu na etap absorpcji.
- Proces Outokumpu.
- Proces tiocyjanianu sodu.
- Filtr z węglem aktywnym. Do usuwania par rtęci ze strumienia gazu oraz dioksyn, stosowany jest filtr adsorpcyjny z zastosowaniem węgla aktywnego.

W przypadku procesów, w których nie jest praktykowane usuwanie rtęci z gazów, za BAT uznaje się dwa poniższe procesy służące do zmniejszenia zawartości rtęci w kwasie siarkowym wytwarzanym podczas produkcji metali nieżelaznych.

- Proces wymiany jonowej Superlig.
- Proces z jodkiem potasu.

Emisje związane z powyższymi procesami dotyczą każdej rtęci resztkowej występującej w wytwarzanym kwasie; normalnie jest to < 0,1 ppm (mg/l), co jest odpowiednikiem ~0,02 mg/Nm^3 w oczyszczonym gazie.

2.17.7 Oczyszczanie ścieków i ponowne wykorzystanie wody

Najlepsze dostępne techniki są kombinacją różnych metod oczyszczania i można je dobrać tylko na podstawie warunków istniejących w danym miejscu, biorąc pod uwagę czynniki charakterystyczne dla danego miejsca. Najważniejszymi czynnikami, co do których należy podjąć decyzję, które w określonym przypadku mogłyby być najlepszym rozwiązaniem dla zminimalizowania ilości wód odpadowych oraz stężenia substancji zanieczyszczających są:

- proces, w którym wytwarzana jest woda odpadowa;
- ilość wody;
- substancje zanieczyszczające i ich stężenia.

Najpowszechniejszymi substancjami zanieczyszczającymi są metale i ich związki; wstępne oczyszczanie polega tu na wytrącaniu metali w postaci wodorotlenków lub siarczków na jednym lub więcej etapach, po których następuje usuwanie osadu przez sedymentację lub filtrowanie. Technika różnić się będzie w zależności od kombinacji substancji zanieczyszczających; scharakteryzowane wcześniej metody przedstawione są w poniższej tabeli.

Źródło wód odpadowych	Związane wytwarzane metale	Metody minimalizacji	Metody oczyszczania
Woda technologiczna	• Produkcja tlenku glinu, • Rozbijanie akumulatorów ołowiowych. • Trawienie.	• Zawracanie do procesu w takim zakresie jak to będzie możliwe.	• Zobojętnianie, strącanie i sedymentacja. • Elektroliza.
Pośrednia woda chłodząca	• Chłodzenie pieca dla większości metali. • Chłodzenie elektrolitu dla Zn	• Zastosowanie uszczelnionego systemu chłodzenia. • Monitorowanie systemu w celu wykrycia wycieków.	• Sedymentacja.
Bezpośrednia woda chłodząca	• Odlewy Cu. • Elektrody węglowe.	• Sedymentacja lub inne oczyszczanie. • Zamknięty obieg chłodzenia.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Granulacja żużlu	• Cu, Ni, Pb, metale szlachetne, żelazostopy.	•	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Elektroliza	• Cu, Ni, Zn	• Uszczelniony system. • Elektrolityczne otrzymywanie metali z upustu elektrolitu.	• Zobojętnianie i wytrącanie.
Hydrometalurgia (zrzut)	• Zn, Cd	• Uszczelniony system. • Zrzut.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
System ograniczania emisji (zrzut)	• Płuczki mokre. • Mokre elektrofiltry i płuczki dla instalacji kwasu.	• Zrzut, ponowne wykorzystanie strumieni słabych kwasów, jeżeli będzie to możliwe.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby.
Woda powierzchniowa	• Wszystkie	• Odpowiednie składowanie surowców.	• Sedymentacja. • Wytrącanie w razie potrzeby. • Filtrowanie.

Tabela 2.29: Przegląd strumieni wód odpadowych

2.17.8 Inne powszechnie stosowane procesy

Najlepsze dostępne techniki dla wszystkich innych procesów przedstawionych w niniejszym rozdziale są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT w różnych podsektorach. Z tego względu należy nawiązywać do takich technik, które należy wziąć pod uwagę. Dodatkowe szczegółowe informacje przedstawione są w rozdziałach dotyczących poszczególnych metali, w których przedstawiono, jeżeli było to właściwe, poszczególne czynniki mogące wpływać na dobór technik.

2.18 Nowo powstające techniki

Nowo powstające techniki przedstawione są tu tylko dla powszechnie stosowanych procesów przedstawionych wyżej, w punkcie „najlepsze dostępne techniki”. Nowo powstające techniki dla innych procesów przedstawione są w kolejnych rozdziałach.

Nie podaje się żadnych dodatkowych technik dla transportu i składowania materiałów, usuwania rtęci oraz zapobiegania powstawaniu i niszczenia dioksyn.

2.18.1 Usuwanie siarki

Podane zostały poniższe nowo powstające techniki [tm 209, JOM 1999].

- Podaje się, że układ instalacji kwasu siarkowego z jednym kontaktem oraz zmienionej instalacji kwasu siarkowego glowerowego osiąga wydajność o dwa rzędy wielkości większą niż w procesie konwencjonalnym. Podaje się stężenie gazu resztkowego SO_2 na poziomie < 3 ppm.
- Proces odsiarczania biologicznego gazów spalania przemieniający SO_2 z emisji do powietrza lub wody na siarkę elementarną przy efektywności usuwania powyżej 95%.

3 Technologie produkcji miedzi i jej stopów (włączając w to Sn i Be) z surowców pierwotnych i wtórnych

3.1 Stosowane technologie i techniki

3.1.1 Miedź pierwotna

Miedź hutniczą można wytwarzać z pierwotnych koncentratów i innych materiałów w procesach pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych [tm 22, EC 1991; tm 27, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Cu 1993; tm 26, PARCOM 1996]. Koncentraty zawierają różne ilości innych metali oprócz miedzi; w celu wydzielenia i odzyskania takich metali w maksymalnie możliwym stopniu, stosowane są różne stopnie przetwarzania [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Podstawowe technologie przedstawione są niżej.

3.1.1.1 Proces pirometalurgiczny

W zależności od stosowanych koncentratów, proces ten składa się z wielu etapów. Większość koncentratów jest typu siarczkowego; etapami technologicznymi są tu: prażenie, wytapianie, proces konwertorowy, rafinacja i rafinacja elektrolityczna. Przegląd wszystkich pieców wymienionych w niniejszej części przedstawiony jest w rozdziale 2; więcej szczegółowych informacji przedstawiono w niniejszym rozdziale w punkcie dotyczącym technik [tm, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

3.1.1.1.1 Wytapianie kamienia miedziowego z koncentratu

Częściowe prażenie powoduje przemianę złożonych siarczków żelaza i miedzi zawartych w koncentracie na siarczki proste, przez podgrzanie rudy lub koncentratu w warunkach utleniających. Wytwarzane w tym procesie gazy na bazie siarki kierowane są do lokalnych instalacji kwasowych w celu ich wykorzystania jako surowca do produkcji kwasu siarkowego lub do produkcji ciekłego SO_2. Następnie, siarczki miedzi oddzielane są od innych ciał stałych występujących w rudach, przez tworzenie krzemianów, a w szczególności krzemianów żelaza na etapie wytapiania. Reakcja ta zależy od wysokiego powinowactwa chemicznego miedzi w stosunku do siarki, w porównaniu z powinowactwem do innych zanieczyszczeń metalicznych. Zwykle nie jest stosowane częściowe prażenie.

Prażenie i wytapianie wykonywane jest zwykle jednocześnie w jednym piecu, w wysokich temperaturach, w celu uzyskania kąpieli, którą można rozdzielić na kamień (siarczek miedzi i pewną ilość siarczku żelaza) i żużel, bogaty w żelazo i w krzemionkę. W celu wsparcia tworzenia się żużla, do kąpieli dodaje się zwykle topnik zawierający krzemionkę i, w razie potrzeby, wapno (CaO).

Praktycznie stosowane są dwa podstawowe procesy wytapiania, tj. wytapianie kąpielowe i wytapianie zawiesinowe. W procesie wytapiania zawiesinowego do uzyskania operacji egzotermicznej (bez doprowadzania ciepła z zewnątrz) lub prawie egzotermicznej stosuje się wzbogacanie tlenem. W procesach wytopu kąpielowego stosuje się generalnie niższy stopień wzbogacania tlenem. Zastosowanie tlenu zwiększa również stężenie dwutlenku siarki, co umożliwia efektywniejszy wychwyt gazów za pomocą jednego z systemów do odzyskiwania siarki (zwykle dla produkcji kwasu siarkowego lub produkcji ciekłego dwutlenku siarki).

Wytapianie kąpielowe wykonywane jest w wielu piecach firmowych, takich jak piec płomienny, elektryczny, ISA Smelt, Noranda, Mitshubishi, Teniente, Vanyucov [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Wszystkie te technologie opierają się na procesach prażenia i wytapiania zachodzących w kąpieli z oddzielaniem żużlu i kamienia; spust odbywa się na różne sposoby. Niektóre piece mogą pracować bez wstępnego osuszania koncentratu, natomiast przegrzana para wodna zwiększa objętość gazów.

Technologia wytapiania	Stan rozwoju		Aspekty ekonomiczne		Uwagi
	Stan zastosowania w skali przemysłowej	Skutki dla środowiska: potencjalne lub ograniczenia	Wykonalność ekonomiczna	Poziom produkcji: potencjalny i/lub ograniczenia	
Wytapianie w piecu płomiennym	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Ograniczone w pewnym zakresie	Akcepto-wana	Ograniczenia w zakresie szybkości wytapiania jednego urządzenia.	
Częściowe prażenie i wytapianie w piecu elektrycznym	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Dobre	Dobra	Ograniczania w zakresie szybkości wytapiania.	Możliwy czynnik ograniczający w postaci wielkości pieca prażalniczego.
Wytapianie zawiesinowe Outokumpu i proces konwertorowy Peirce-Smitha	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Dobre	Dobra	W zależności od konstrukcji pieca i rodzaju koncentratów, w 1 urządzeniu możliwa jest bardzo wysoka szybkość wytapiania.	Ogólnoświatowa „standardowa" koncepcja wytapiania miedzi pierwotnej z potencjałem dla udoskonalenia.
Wytapianie zawiesinowe Inco	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Dobre	Dobra	Ograniczenia w zakresie wykazanej szybkości wytapiania na jednostkę.	Wielkość zainstalowanych pieców. Nadal rezerwa potencjału.
Proces Contop	Zastosowana w 1 zakładzie	Prawdopodob nie dobre	Prawdopodobnie akceptowana	Ograniczenia wprowadzone przez wielkość osadzania. Można zainstalować piec i wiele palników.	Tylko palnik cyklonowy. Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.
Konwertor Teniente, technologia Noranda	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Dobre	Dobra	Ograniczenia w zakresie szybkości wytapiania przez wielkość reaktora oraz wartości graniczne wzbogacania O_2.	W stosunku do innych procesów stosunkowo większa ilość powietrza wlotowego wymagająca większego wysiłku dla wychwytu gazów technologicznych.
ISA Smelt	Pracuje w 3 zakładach	Dobre	Dobra	Nie testowana górna szybkość produkcji na urządzenie.	Potencjał dla dalszego udoskonalenia.
Proces Vanyucova	6 pieców w skali przemysłowej w Rosji i w Kazachstanie.	Potencjalnie dobre.	Prawdopodobnie dobra	Brak dostępnej skończonej analizy.	Niedostępne informacje dla konkretnej oceny; zasadniczo, technologia ta może mieć znaczny potencjał.
Proces Bayina	Nieznana dokładna ilość. Pracują przynajmniej 2 urządzenia przemysłowe.	Potencjalnie dobre.	Nieznana	Brak dostępnej skończonej analizy; wg dostępnych informacji, osiągane są wielkości produkcji do 75000 t/r Cu.	Niedostępne konkretne informacje. Może mieć znaczny potencjał.
Wytapianie zawiesinowe bezpośrednie miedzi konwertorowej Outokumpu	Technologia wprowadzona w skali przemysłowej.	Dobre	Dobra		Stosowane do koncentratów z niskim odpadem żelaza/żużlu.
Proces Mitsubishi ciągłego	Technologia wprowadzona w	Dobre	Dobra	Dotąd osiągnięty poziom produkcji	Potencjał dla dalszego rozwoju.

wytapiania miedzi	skali przemysłowej.			> 200000 t/r	
Konwertor ciągłego procesu zawiesinowego Kennecott/ Outokumpu	Pracuje w jednym zakładzie. Druga instalacja zamówiona	Dobre	Dobra	Stosowana wyższa skala produkcji dla uzasadnienia inwestycji.	Potencjał dla istotnego dalszego rozwoju.
Ciągły proces konwertorowy Noranda	Ostatnio przekazany do eksploatacji w Horne na skalę przemysłową.	Dobre	Brak dostępnych danych dla końcowej analizy.	Brak dostępnych danych dla końcowej analizy.	Efektywnie dostępny potencjał oczekuje na ocenę, gdy dostępne będą dane eksploatacyjne.

Tabela: 3.1: Technologie wytapiania miedzi hutniczej.
[tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

Różnice między tymi procesami mogą być ogromne, np. w położeniach punktów dodawania powietrza/tlenu lub paliwa; niektóre procesy pracują na zasadzie okresowej. Kąpielowe piece do wytapiania pracują zasadniczo z piecem podgrzewającym lub z osobnym odstojnikiem. Ogólne opisy przedstawione są w rozdziale 2 oraz w innych miejscach [tm 137, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Wytapianie zawiesinowe wykonywane jest w piecach do wytapiania zawiesinowego Outokumpu lub w piecach do wytapiania zawiesinowego INCO [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996] lub w piecu cyklonowym (Contop). W technologii Outokumpu i cyklonowej wykorzystywane jest wzbogacanie tlenem, a w technologii INCO stosowany jest tlen techniczny. Wytapianie zawiesinowe polega na prażeniu i przetapianiu suchego koncentratu w postaci cząsteczek stałych unoszących się w powietrzu. Cząsteczki, które weszły w reakcję opadają do odstojnika, w którym następuje oddzielenie kamienia i żużlu; w osadniku używane jest czasami dodatkowe paliwo dla podtrzymania temperatury.

Następnie spuszczany jest kamień i żużel, które są dalej przetwarzane, a gazy wyprowadzane są z pieca przez pionową komorę do wymiennika ciepła.

Oprócz przedstawionych wyżej technik, na świecie stosowane są inne techniki, niż procesy wytapiania kąpielowego lub wytapiania zawiesinowego [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

W przeszłości do wytapiania miedzi hutniczej używane były również konwertory obrotowe z górnym dmuchem (TBRC). Nie są one już używane głównie z powodu wysokich kosztów eksploatacji.

Do wytapiania kamienia miedziowego używane są również piece płomienne, lecz nie na terenie UE. W piecach tych nie jest wykorzystywana zawartość energetyczna siarki i żelaza w koncentracie; do wytopu koncentratów stosowane jest tu paliwo kopalne, którego gorące gazy spalania omiatają trzon. Z tego względu technologia ta nie jest tak efektywna jak inne przedstawione technologie. Gazy spalania dodawane są do ogólnej objętości gazów, czego wynikiem jest bardzo niska zawartości dwutlenku siarki, który jest bardzo trudno skutecznie usunąć. Stosowanie pieców płomiennych spadło znacznie od lat 70-tych XX w. Zawartość SO_2 w gazach odlotowych jest zwykle bardzo niska, co oznacza, że nie można ich przetwarzać w instalacji do wytwarzania kwasu.

Technologia	Ilość zakładów wykorzystujących tę technologię	Ilość pieców	Produkcja miedzi konwertorowej 1998 '000 t/r
Wytapianie zawiesinowe Outokumpu	26	26	3801
Wytapianie zawiesinowe Outokumpu, bezpośrednia miedź konwertorowa	2	2	238
Piec płomienny	27	37	1604
Reaktor El Teniente	7	12	1344
Piec elektryczny	6	8	560
Piec szybowy	14	29	548
Technologia Mitsubishi	4	4	497
Wytapianie zawiesinowe Inco	3	3	448
Technologia Vanuykov	3	5	448
ISA Smelt	3	3	269
Reaktor Noranda	2	2	197
Contop	1	1	116
Technologia Bayina	1	1	57
Kivcet	1	1	15

Tabela 3.2: Stosowane na świecie technologie wytapiania

3.1.1.1.2 Proces konwertorowy

Stosowane są dwa typy procesu konwertorowego: - konwencjonalny proces okresowy, stosowany najpowszechniej oraz ciągły proces konwertorowy [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

a) Okresowy proces konwertorowy

Okresowy proces konwertorowy składa się z dwóch etapów. Proces ten polega na przedmuchaniu kamienia miedziowego, uzyskanego w operacji wytapiania, mieszaniną powietrza/tlenu. Najpowszechniej używany jest cylindryczny piec kąpielowy [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996], dodawane są topniki. Na pierwszym etapie utleniane jest żelazo oraz część siarki i wytwarzany jest żużel oraz dwutlenek siarki; żużel jest okresowo odgarniany i jest następnie przetwarzany w celu odzyskania miedzi. Normalnie dmuchanie na pierwszym etapie jest wykonywane w kilku stopniach, z przyrostowymi dodatkami kamienia. Na drugim etapie przedmuchiwania miedzi, siarczek miedzi jest utleniony na miedź konwertorową (98,5% Cu) i wytwarza się więcej dwutlenku siarki. Miedź konwertorowa jest spuszczona na końcu świeżenia miedzi. Proces ten jest prowadzony w sposób regulujący zawartość końcową siarki i tlenu w miedzi konwertorowej. Wytworzony dwutlenek siarki jest dalej przetwarzany w celu odzyskania siarki, zwykle w instalacji kwasu siarkowego.

Reakcja jest silnie egzotermiczna i ulatniają się podczas niej zanieczyszczenia metaliczne w postaci ołowiu i cynku, które są następnie wychwytywane w instalacji ograniczającej emisję i odzyskiwane. Ciepło technologiczne można również wykorzystywać do wytapiania złomu anodowego i innego złomu miedziowego, bez dodawania ciepła pierwotnego. Na różnych etapach procesu

konwertorowego, w zależności od użytego typu pieca, mogą występować zróżnicowania w stężeniu dwutlenku siarki.

Konwertory Peirce-Smitha (P.S.) i Hobokena są eksploatowane okresowo (w rozdziale niniejszym konwertory te określa się jako konwertory Peirce-Smitha lub podobne). Są to cylindryczne piece kąpielowe z bocznymi dyszami powietrznymi do wdmuchiwania powietrza/tlenu. [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996]. Do okresowej przemiany kamienia na miedź konwertorową używany jest również piec ISA Smelt.

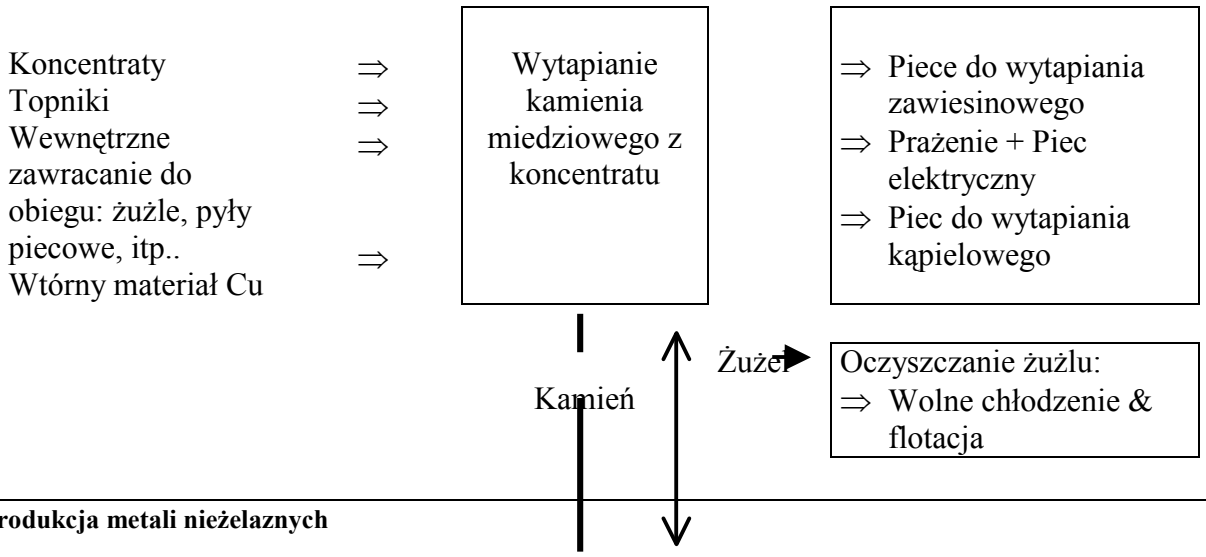
W przeszłości, dla okresowej przemiany miedzi hutniczej na miedź konwertorową stosowane były konwertory obrotowe z dmuchem górnym (TBRC), które nie są już używane.

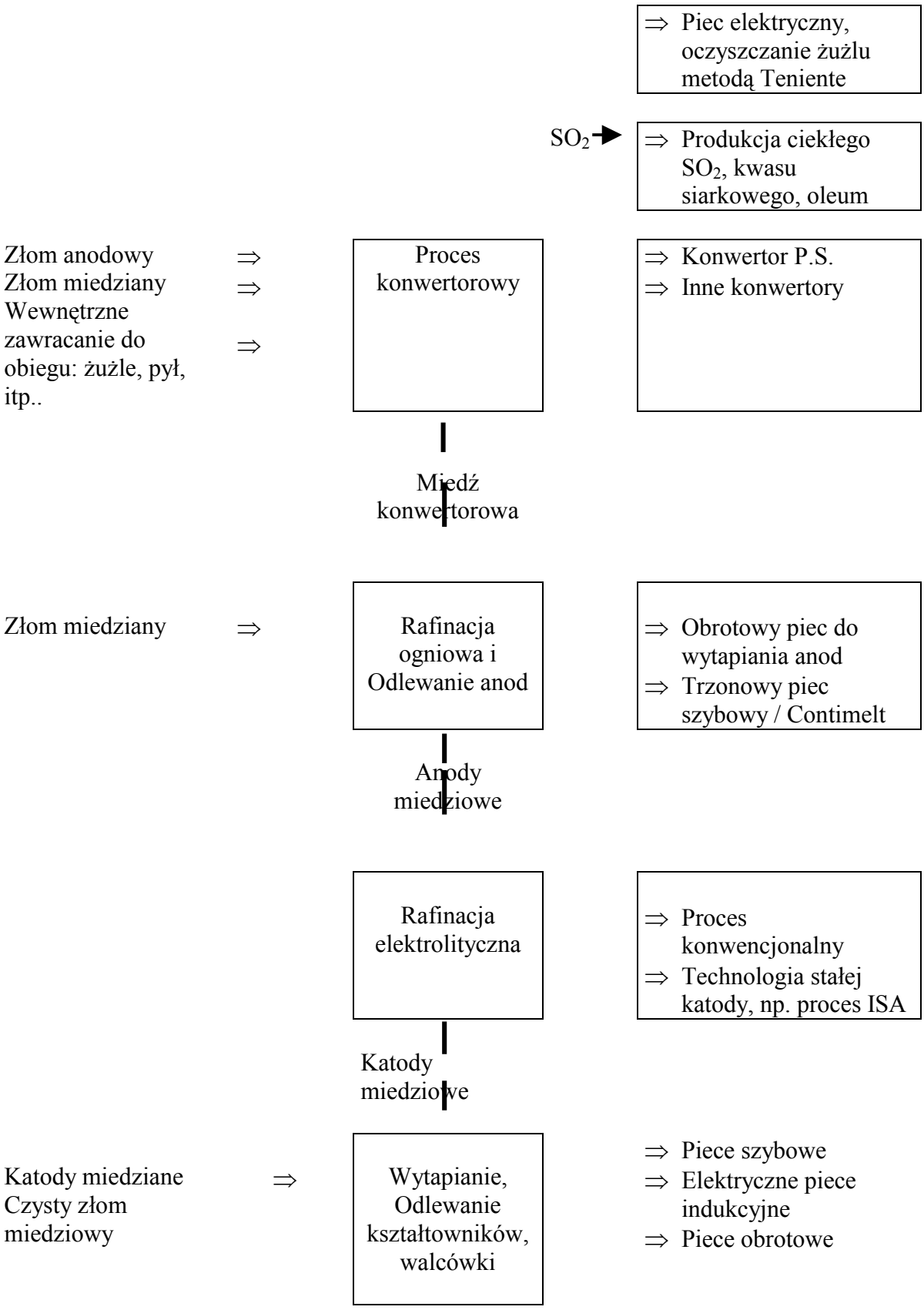
b) Ciągły proces konwertorowy

Piecami do ciągłych procesów konwertorowych stosowanymi w przemyśle są: piece do zawiesinowego procesu konwertorowego Kennecott/Outokumpu [tm 53 & tm 67 Kennecott 1997; tm 63 Outkumpu 1995], piec Mitsubishi (stanowiący część zintegrowanego procesu Mitsubishi) i – od niedawna – konwertor Noranda [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

Do konwerterów Mitsubishi i Noranda doprowadzany jest roztopiony materiał do przetworzenia. Dla kontrastu, proces Konnecott/Outokumpu charakteryzuje się następującymi właściwościami: - kamień z pieca do wytapiania jest najpierw granulowany w wodzie, a następnie kruszony i osuszany. Materiał taki mieszany jest następnie ze środkami żużlotwórczymi i doprowadzany jest do palnika koncentratów określonego pieca do wytapiania zawiesinowego stosującego atmosferę bogatą w tlen; przemiana zachodzi w unoszących się w powietrzu cząsteczkach stałych. W procesie tym wytwarzany jest dwutlenek siarki o wysokim i stałym stężeniu, który jest odzyskiwany. Żużel i miedź konwertorowa spuszczane są dla dalszego przetworzenia. Stosowanie kamienia rozdrobnionego (kruszonego) umożliwia dostosowywanie jakości kamienia do szybkości doprowadzania oraz stopnia wzbogacenia tlenem dla uzyskania optymalnej efektywności przemiany, a ponadto umożliwia rozłączenie etapów produkcji i przetwarzania kamienia.

Między konwertorami o pracy okresowej i ciągłej istnieją znaczne różnice w koncepcji ich działania oraz zróżnicowania w wytwarzaniu dwutlenku siarki w całym cyklu konwertorowym. Występują również różnice w łatwości zbierania oparów podczas ładowania oraz w zdolności do topienia anod złomowych. W niektórych piecach do transportu kamienia, żużlu i miedzi konwertorowej stosowane są kadzie; mogą tu wystąpić emisje niezorganizowane. W jednym przypadku gazy wentylacyjne z konwertora są wychwytywane i oczyszczane, a w innym przypadku stosowany jest inteligentny system wtórnego wychwytu oparów [tm 201, Velten 1999].





Rysunek 3.1: Cykl produkcyjny miedzi hutniczej

3.1.1.1.3 Rafinacja ogniowa

Jest to następny etap oczyszczania stosowany dla metalu surowego (miedź konwertorowa) wytwarzanego na etapie konwersji. Etap rafinacji obejmuje dodanie powietrza, a następnie reduktora (np. węglowodorów, itp..) w celu zredukowania wszystkich istniejących tlenków [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996; tm 92 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Rafinację ogniową wykonuje się najpierw przez dmuchanie powietrza przez stopiony metal w celu utlenienia zanieczyszczeń i usunięcia końcowych śladów siarki, wytwarzając małą ilość żużlu. Następnie w celu zmniejszenia ilości wytwarzanego tlenku miedzi, dodawane jest źródło środka redukcyjnego w postaci gazu ziemnego lub propanu.

Jako reduktor może być również używany amoniak, lecz stwierdzone zostało, że zwiększa on poziomy NO_x [tm 215, Mining Engineering July 1999]. Dawniej jako źródło reduktora używane były drewniane żerdzie i kłody (które są nadal używane w nielicznych przypadkach) i z tego względu proces ten określany jest jako „żerdziowanie". W niektórych instalacjach do obróbki gazów na etapie żerdziowania stosowany jest dopalacz. W pierwotnych i wtórnych piecach do wytapiania do rafinacji ogniowej stosowane są cylindryczne piece obrotowe (piece anodowe). Piece te podobne są do konwertora Peirce-Smitha; do dodawania gazu stosuje się w nich dysze powietrzne. Piece te ładowane są roztopioną miedzią. W niektórych procesach wtórnych stosuje się piece płomienne z lancami do dodawania powietrza; wsadem dla nich jest miedź konwertorowa i złom miedzi. Niektóre piece płomienne są przechylne i są wyposażone w dysze powietrzne.

Do rafinacji ogniowej, w przypadku wsadu w postaci materiału stałego, który należy najpierw stopić, używany jest również system Contimelt. Podczas produkcji półwyrobów wykonywana jest czasem rafinacja ogniowa. Stosowane są także układy pieców trzonowych szybowych (dla wytapiania okresowego) i pieców obrotowych (dla redukcji okresowej). Układy te można stosować dla materiałów podstawowych (miedź konwertorowa) i wtórnych (złom).

Metal z pieca anodowego odlewany jest na anody. Najpowszechniej stosowaną techniką jest karuzelowa maszyna rozlewnicza zawierająca szereg wlewnic w kształcie anody na obwodzie stołu obrotowego. W celu uzyskania zgodnej grubości anody, roztopiony metal dozowany jest do wlewnic; koło takie obraca się przeprowadzając anody przez szereg strumieni wody w celu ich ochłodzenia.

Alternatywnie do procesu zatrzymania-w-celu-odlania w układzie karuzelowym, anody miedziane wytwarzane są również w sposób ciągły za pomocą urządzenia do odlewania z podwójnym pasem typu Hazelett. Wytwarzana jest tu taśma miedziana o grubości odpowiadającej pożądanej grubości anody. Z taśmy takiej wytwarza się anody przez cięcie na tradycyjne kształty anod, lub wg systemu „Contilanod", przez odlewanie łap anodowych w specjalnych bocznych blokach grzebieniowych, rozstawionych w określonych odstępach w urządzeniu do odlewania. Wstępnie uformowane płyty anod są odcinane za pomocą palnika plazmowego lub specjalnych nożyc. Zaletą tej metody jest jednorodność wytwarzanych anod; jednakże system ten należy starannie utrzymywać, a koszty eksploatacyjne są stosunkowo wyższe.

3.1.1.1.4 Rafinacja elektrolityczna

Stosowany jest tu elektrolizer składający się z odlewanej anody miedzianej i katody, zamontowanych w elektrolicie zawierającym siarczan miedzi i kwas siarkowy. Katoda wykonana jest w postaci cienkiego półwyrobu z czystej miedzi (blacha rozruchowa) lub blachy wstępnej ze stali nierdzewnej – płyta stałej katody (Proces Mount ISA i system Noranda/Kidd Greek) [tm 22,

EC 199; tm 26, PARCOM 1996; tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Przy dużym natężeniu prądu i niskim napięciu, jony miedzi są odrywane od zanieczyszczonej anody i przechodzą do roztworu, z którego są osadzane na katodzie. Miedź usuwana jest z anody do takiego stopnia, aby resztkowa anoda była nadal na tyle mocna mechanicznie, aby nie ulegała opadnięciu. Resztkowa anoda zawracana jest następnie do procesu produkcyjnego, zwykle konwertorowego, do schłodzenia kąpieli i odzyskania miedzi. W przypadku używania trwałych płyt katodowych, można usunąć osady czystej miedzi i następnie, jak w przypadku stałych miedzianych płyt katodowych, stopić je i odlać na odpowiednie kształty.

Podczas rafinacji elektrolitycznej oddzielane są inne metale zawarte w anodach; metale rozpuszczalne takie jak Ni są rozpuszczane w elektrolicie, a metale nierozpuszczalne, takie jak metale szlachetne Se i Te, tworzą szlam anodowy osiadający w elektrolizerze. Szlam anodowy jest okresowo usuwany z elektrolizera, a wartościowe metale są odzyskiwane (patrz rozdział 6 „metale szlachetne").

Część elektrolitu spuszczana jest z systemu. Miedź odzyskiwana jest za pomocą elektrolitycznego otrzymywania; w niektórych instalacjach, część odzyskiwana jest w postaci siarczanu miedzi. Parowanie, krystalizacja i dalsza rafinacja umożliwiają odzysk niklu w postaci siarczanu niklu. Do przetwarzania i usuwania arsenu stosowane są następujące techniki: - ekstrakcja rozpuszczalnikowa; wytrącanie podczas końcowego elektrolitycznego otrzymywania miedzi; wytrącanie z „czarnego kwasu". W niektórych przypadkach wytwarzany jest arsenian miedzi, który przekształcany jest na arsenian chromowy miedzi stosowany jako środek do konserwacji drewna.

Zanieczyszczenia usuwane podczas rafinacji elektrolitycznej wykorzystywane są do wytwarzania miedzi katodowej o jakości przynajmniej równej lub wyższej od standardu jakości „klasy A" Londyńskiej Giełdy Metali. W poniższej tabeli przedstawiono skład anody i osiągniętą jakość katody. Należy wziąć pod uwagę, że poziom zanieczyszczeń w anodzie wpływa na jakość katody; poziom zanieczyszczeń w anodach zależy również od źródła koncentratu oraz materiału wtórnego.

Pierwiastek	Zawartość w anodzie* g/t	Zawartość w katodzie g/t
Srebro	600 - 720	9 - 10
Selen	50 - 510	< 0,5
Tellur	20 – 130	< 0,5
Arsen	700 - 760	< 1
Antymon	330 - 700	< 1
Bizmut	60	< 0,5
Ołów	990 - 500	< 1
Nikiel	1000 - 5000	< 3
Uwaga. *Jakość miedzi anodowej zależy od zawartości w surowcu.		

Tabela 3.3: Przykład usuwania zanieczyszczeń podczas rafinacji elektrolitycznej [tm 124, DFIU Cu 1999]

Aktualny trend to większe elektrolizery z większą ilością elektrod, które mają być stosowane w elektrolizerni oraz stosowanie wstępnych blach katodowych ze stali nierdzewnej [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Połączenie powyższych czynników z dobrą kontrolą jakości anod umożliwi wzrost wydajności. Kontrola jakości potrzebna jest dla zapewnienia prostych i płaskich anod o dobrym styku elektrycznym i dla właściwej rafinacji ogniowej. Uzyskuje się również poprawę jakości katodowej przy użyciu blach katodowych ze stali nierdzewnej, ponieważ mniej zanieczyszczeń jest przenoszonych mechanicznie i w rezultacie mniej zanieczyszczeń jest zawartych w katodzie. Takie blachy katodowe powodują wzrost wydajności

prądowej do 97% i wyżej. W nowoczesnych elektrolizerniach stosowana jest automatyzacja na wysokim poziomie w zakresie zmian katod i anod oraz usuwania osadów katodowych z trwałych płyt katodowych [tm 22, EC 1991; tm 26, PARCOM 1996]. Zamiast blach ze stali nierdzewnej można również stosować przygotowane mechanicznie miedziane blachy rozruchowe.

3.1.1.1.5 Przetwarzanie żużlu

Żużle wytwarzane przy wytapianiu pierwotnym kamienia wysokogatunkowego oraz na etapach procesu konwertorowego są bogate w miedź i podlegają wielu procesom przetwarzania żużlu [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Jedną z technologii jest zastosowanie pieca elektrycznego do reakcji żużlu z węglem w postaci miału koksowego lub z samymi elektrodami oraz do osadzania kamienia miedziowego wytwarzanego do produkcji żużlu obojętnego. Piece elektryczne można obsługiwać w sposób ciągły lub okresowy. Żużel konwertorowy można również bezpośrednio zawracać do elektrycznego pieca do oczyszczania żużlu lub do pieca do wytapiania. Alternatywnie, po wolnym ochłodzeniu, rozdrobnieniu i zmieleniu żużlu stosowane są również procesy flotacyjne; uzyskany koncentrat flotacyjny jest porcją bogatą w miedź i zawracany jest do pieca do wytapiania. Metoda ta używana jest tylko w przypadku dostępności wystarczającej przestrzeni i gdy odpady mogą być odpowiednio oczyszczane i usuwane.

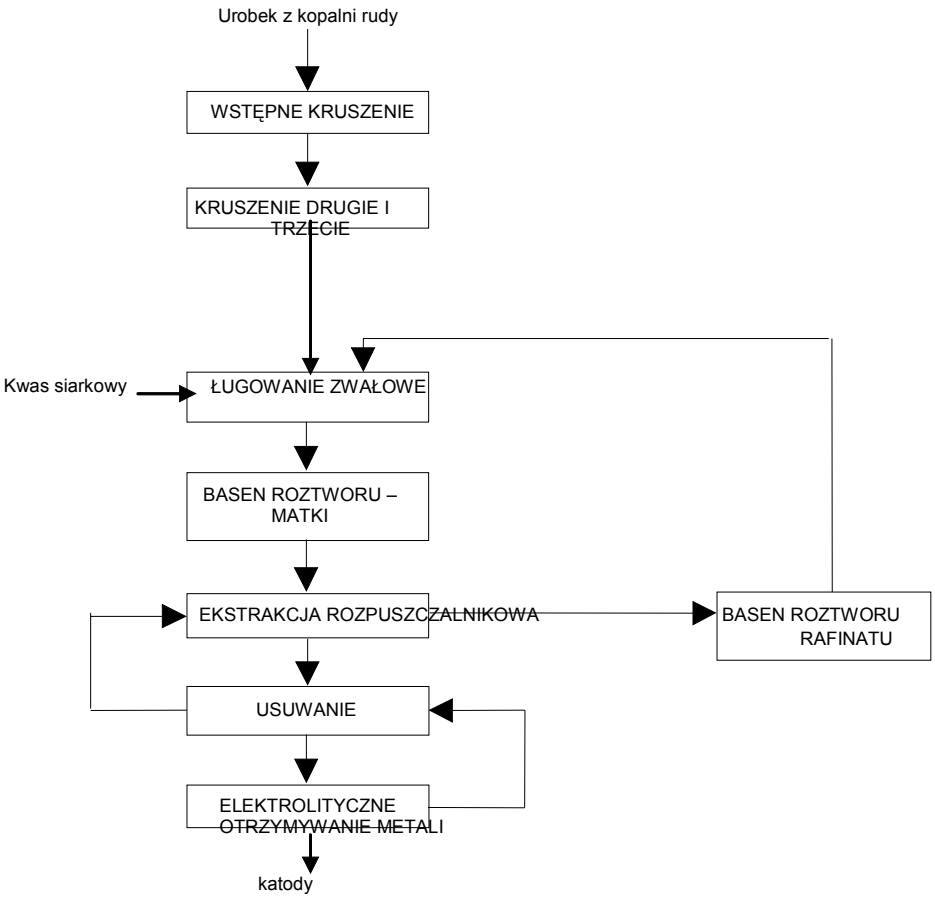
Stosuje się również przetwarzanie w piecu elektrycznym żużlu pochodzącego z pieca do wytapiania, oraz osobną obsługę żużlu konwertorowego przez wolne chłodzenie i flotację. Żużle z procesów przetwarzania żużlu używane są w projektach z zakresu inżynierii lądowej i wodnej, budowy dróg, wałów rzecznych i w podobnych zastosowaniach, a w przypadku śrutowania właściwości ich są często lepsze od alternatywnych materiałów.

Inne żużle bogate w miedź, takie jak żużel porafinacyjny, są zwykle ponownie zawracane na poprzedni etap procesu, przeważnie procesu konwertorowego, a w piecach do wytapiania wtórnego na etap wytapiania.

3.1.1.2 Cykl hydrometalurgiczny

Technologię tę stosuje się zwykle dla rud tlenkowych oraz dla rud mieszanych tlenkowo/siarczkowych na terenie kopalni, gdzie jest wystarczająca przestrzeń dla tworzenia powierzchni ługowania i obróbki. Technologia ta przydatna jest szczególnie dla rud trudnych do wzbogacenia za pomocą środków konwencjonalnych i takich, które nie zawierają metali szlachetnych [tm 55 i tm 56 Outokumpu 1997; tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Niektóre technologie firmowe są na etapie rozwoju; są one przedstawione w punkcie dotyczącym pojawiających się technologii.

W cyklu hydrometalurgicznym stosuje się kruszenie rud, po którym następuje ługowanie kwasem siarkowym, czasami w obecności gatunków biologicznych, przez zastosowanie procesów zwałowych, kadziowych i mieszania [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Roztwór wytwarzany podczas ługowania jest następnie klarowany i oczyszczany oraz stężany przez ekstrakcję rozpuszczalnikową.



Rysunek 3.2: Schemat blokowy procesu ługowania z hałdy
[tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999]

Miedź jest następnie usuwana w procesie elektrolitycznego otrzymywania metali. Proces elektrolitycznego otrzymywania metali różni się od procesu rafinacji elektrolitycznej formą anody. W procesie elektrolitycznego otrzymywania metali stosuje się anodę obojętną, np. ołowiową lub tytanową; jony metali usuwane są z roztworu i osadzane na katodzie w taki sam sposób, jak w rafinacji elektrolitycznej. Miedź z katod jest usuwana w taki sam sposób, jeśli stosowane są trwałe katody-matki. Elektrolit przeprowadzany jest przez szereg elektrolizerów i w końcu pozbawiany jest miedzi. Następnie elektrolit zawracany jest do układu ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Pewna część elektrolitu jest zwykle upuszczana w celu regulacji zanieczyszczeń, które mogą być przenoszone podczas ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

3.1.2 Produkcja wtórna

Miedź wtórna wytwarzana jest w procesach pirometalurgicznych. Stosowane etapy technologiczne zależą od zawartości miedzi w surowcu wtórnym, rozkładu jego wielkości i innych składników [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998; tm 124, DFIU Cu 1999]. Tak jak w przypadku miedzi pierwotnej, składniki takie usuwane są na różnych etapach, w celu odzyskania metali z wytwarzanych pozostałości w maksymalnie możliwym stopniu.

Wtórny materiał wsadowy może zawierać materiały organiczne takie jak powłoki oraz może być ze swojej natury oleisty; stan taki uwzględniany jest w instalacjach przez zastosowanie metod odolejania i usuwania powłok lub przez odpowiedni projekt pieca i systemu ograniczania emisji. Celem jest tu dostosowanie wzrostu objętości gazów spalania, zniszczenie lotnych związków organicznych (VOC) oraz zminimalizowanie wytwarzania dioksyn lub ich zniszczenie. Rodzaj

zastosowanej obróbki wstępnej lub pieca zależy od obecności materiałów organicznych, rodzaju wsadu, tj. zawartości miedzi oraz od innych zawartych metali i od tego, czy występują w formie tlenkowej, czy metalicznej.

Jeśli taki piec jak konwektor stosowany jest do topienia zanieczyszczonego złomu mosiężnego celem oddzielenia zawartych w nim metali, to pierwiastki stopowe są uwalniane od miedzi, tworząc czarną miedź i pył pofiltracyjny bogaty w cynk.

Stosuje się szeroki zakres surowców wtórnych; niektóre z nich są opisane w poniższej tabeli

Rodzaj materiału	Zawartość Cu [% wagowe]	Źródła
Zmieszane szlamy miedzi	2 – 25	Pokrywanie powłoką galwaniczną
Złom komputerowy	15 – 20	Przemysł elektroniczny
Mono-szlamy miedziowe	2 – 40	Pokrywanie powłoką galwaniczną
Materiał miedziany-żelazny (w bryłach lub rozdrobniony) z tworników, stojanów, wirników, itp..	10 – 20	Przemysł elektryczny
Popioły mosiężne, popioły i żużle zawierające miedź	10 – 40	Odlewnie, zakłady półwyrobów
Popioły tombakowe, popioły i żużle zawierające miedź	10 – 40	Odlewnie, zakłady półwyrobów
Materiał z maszyny do rozdrabniania złomu	30 – 80	Zakłady rozdrabniania złomu
Chłodnice miedziowo-mosiężne	60 – 65	Samochody
Mieszany złom tombakowy	70 – 85	Wodomierze, koła zębate, zawory, kurki, elementy maszyn, śmigła, armatura
Lekki złom miedziowy	88 – 92	Blachy miedziane, okapy, rynny, kotły wodne, grzejniki
Ciężki złom miedziowy	90 – 98	Blachy, wykrojki miedziane, szyny prowadnic, druty, rury
Mieszany złom miedziowy	90 – 95	Lekki i ciężki złom miedzi
Granulki miedziane	90 – 98	Z rozdrobnienia kabli
Złom czysty Nr 1	99	Półwyroby, druty, skrawki, taśma

Tabela 3.4: Surowce wtórne do produkcji miedzi [tm 124, DFIU Cu 1999]

Etapy stosowane we wtórnej produkcji miedzi są zasadniczo podobne do produkcji pierwotnej; surowcami są tu zwykle tlenki lub metale, wskutek czego różne są warunki technologiczne. Z tego względu w topieniu surowców wtórnych stosowane są warunki redukujące.

3.1.2.1 Etap wytapiania wtórnego

Dla materiałów niskiego i średniego gatunku stosowanych jest wiele pieców, takich jak piec szybowy, mini piec do wytapiania, piece obrotowe z górnym dmuchaniem (TBRC), uszczelnione piece elektryczne z łukiem zakrytym [tm 27, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Cu 1993; tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998; tm 124, DFIU Cu 1999]. Zastosowany rodzaj pieca i etapy technologiczne zależą od zawartości miedzi w surowcach wtórnych, ich wielkości i innych składników. Z tego względu wytop i rafinacja miedzi wtórnej są złożone, a rodzaj materiału wtórnego, który można przetwarzać zależy od dostępnych urządzeń i pieców [tm 92 Copper Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Miedzi]. Szczegółowe informacje dotyczące pieców przedstawione są w rozdziale 2.

W razie potrzeby, dla redukcji tlenków metali, dodawane jest żelazo (w postaci miedzi żelazistej, zwykłego złomu żelaznego, itp..), węgiel (w postaci koksu lub gazu ziemnego) oraz topniki; procesy te są realizowane odpowiednio do materiału wsadowego. Opary pochodzące z pieca zawierają lotne metale i tlenki metali takie jak tlenki cynku, ołowiu i cyny, które można odzyskać w postaci metalu rafinowanego, stopu lub tlenku; ponadto, w zależności od surowca, zawierają one pył, dwutlenek siarki, dioksyny oraz lotne składniki organiczne.

Do produkcji miedzi wtórnej stosowany jest również mini piec do wytapiania, w którym używany jest złom zawierający żelazo i cynę. W zastosowaniu takim żelazo jest reduktorem na pierwszym stopniu dla wytworzenia miedzi metalicznej; następnie do kąpieli metalowej wdmuchiwany jest tlen w celu utlenienia żelaza oraz innych występujących metali (Pb, Sn), odzyskiwanych w żużlu. Utlenianie zawartości żelaza wytwarza ciepło służące do utrzymywania procesu.

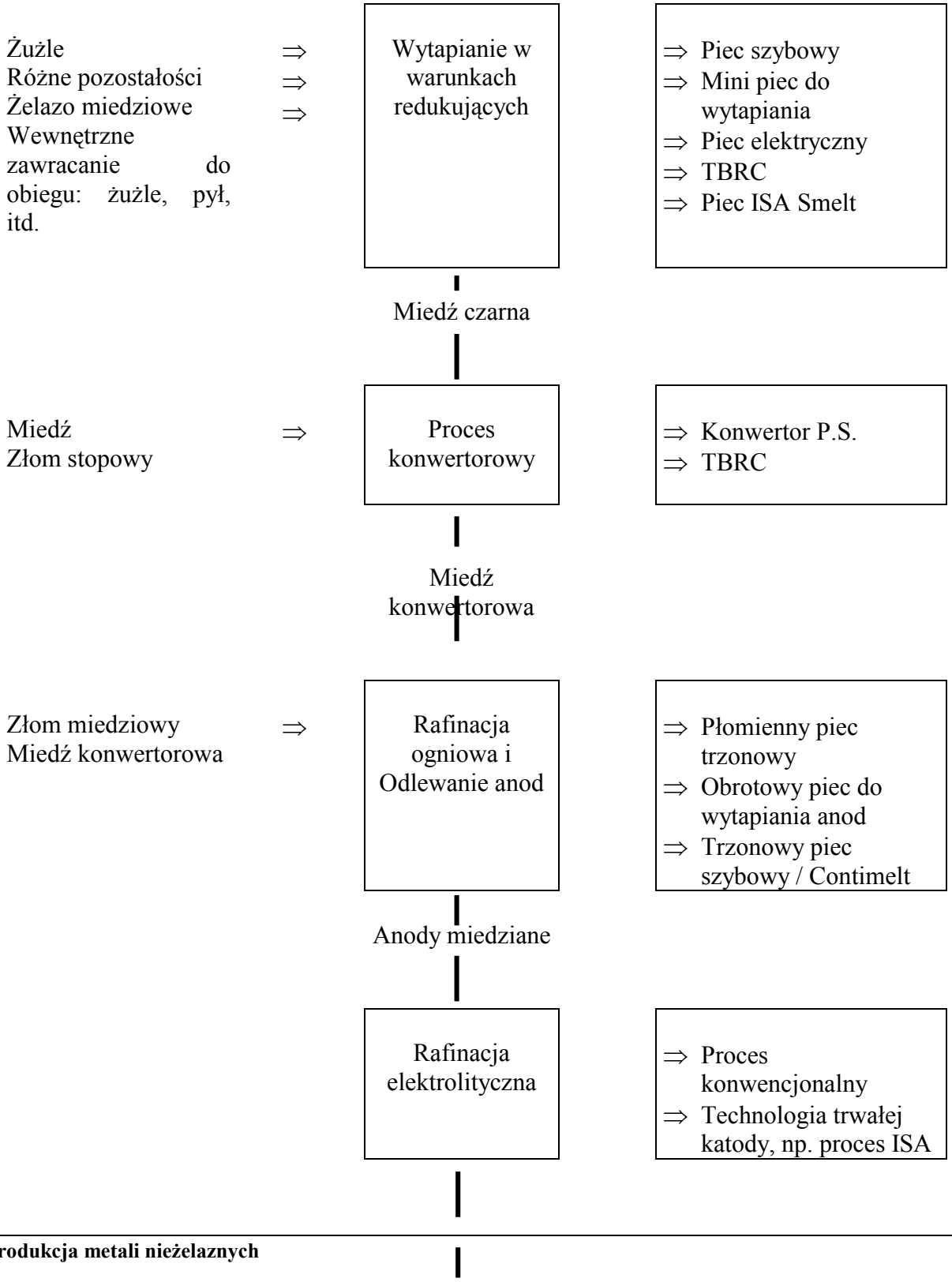
3.1.2.2 Proces konwertorowy, rafinacja ogniowa, przetwarzanie żużlu i rafinacja elektrolityczna, przetwarzanie złomu czystego stopu

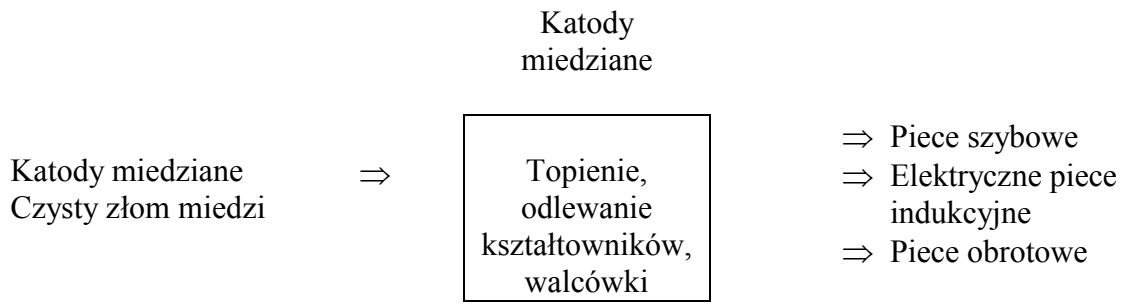
Piece konwertorowe i piece do rafinacji są bardzo podobne do pieców stosowanych do produkcji pierwotnej; systemy przetwarzania żużlu i procesy rafinacji elektrolitycznej są takie same. Podstawowa różnica polega na tym, że w konwertorach stosowanych do produkcji wtórnej przetwarzany jest metal, a nie kamień. W piecach tych, do wytapiania oraz do uzupełnienia deficytu ciepła technologicznego jako paliwo stosowany jest koks, podczas gdy w konwertorach pierwotnych niezbędne ciepło technologiczne pochodzi z kamienia [tm 92, Copper Expert Group, 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi, 1998]. W konwertorach wtórnych odbywa się również utlenianie i żużlowanie pierwiastków śladowych takich jak żelazo oraz oddzielanie innych metali takich jak cynk lub cyna w procesie parowania. W konwertorach tych wytwarzana jest miedź konwertorowa o jakości odpowiedniej dla rafinacji ogniowej. Ciepło reakcji przy wdmuchiwaniu powietrza do konwertora służy do odparowywania składników metalowych; do usuwania żelaza i pewnej ilości ołowiu używane są środki żużlotwórcze. Piece do rafinacji ogniowej używane są również do topienia złomu wyższego gatunku. Uwagi dotyczące potencjalnych emisji niezorganizowanych dotyczą również procesów wtórnych.

Źródłami metali szlachetnych i innych metali, takich jak nikiel, są również szlamy pochodzące z rafinacji elektrolitycznej oraz przepracowanych roztworów. Metale te są odzyskiwane w taki sam sposób jak w produkcji pierwotnej.

W wielu technologiach, jako surowce wtórne stosowane są również stopy miedzi, takie jak brązy i mosiądze. W przypadku zanieczyszczenia lub zmieszania z różnymi innymi stopami są one przetwarzane w układach wtórnego wytapiania i rafinacji, tak jak przedstawiono wyżej.

Czysty stop używany jest bezpośrednio do wytwarzania półwyrobów. Do wytapiania czystego materiału stosowane są piece indukcyjne, po których następuje odlewanie na kształty odpowiednie dla dalszego etapu produkcji. Do wytwarzania odpowiednich stopów bez dużych dodatków metalu pierwotnego stosuje się analizę wsadu i kontrolę. Tlenek cynku może być zbierany z pyłu pofiltracyjnego.





Rysunek 3.3 Ogólny schemat technologiczny produkcji miedzi wtórnej

Czysty stop używany jest bezpośrednio do wytwarzania półwyrobów. Do wytapiania czystego materiału stosowane są piece indukcyjne, po których następuje odlewanie na kształty odpowiednie dla dalszego etapu produkcji. Do wytwarzania odpowiednich stopów bez dużych dodatków metalu pierwotnego stosuje się analizę wsadu i kontrolę. Z pyłu pofiltracyjnego można zbierać tlenek cynku.

W zależności od rodzaju materiałów wsadowych, w niektórych instalacjach na pierwszym stopniu wytwarzany jest pył piecowy, bogaty w cynk i ołów, np. podczas wytapiania w piecu szybowym materiałów niższego gatunku. Pyły takie zawierają do 65% związanego cynku i ołowiu, stanowiąc materiał wsadowy, bardzo dobrze dostosowany do przetwarzania w Imperial Smelting Furnace [ISA - angielski piec do wytapiania] dla produkcji ołowiu i cynku.

3.1.3 Cyna

Cynę odzyskuje się z resztek pozostających podczas niektórych procesów rafinacji miedzi wtórnej, podczas odcynowywania powlekanych puszek stalowych oraz z rud. Podczas sporządzania niniejszego dokumentu, w UE nie było żadnej produkcji miedzi bezpośrednio z rud.

W jednym z pieców do wytapiania miedzi wtórnej stosowany jest drugi stopień redukujący [tm 92, Cu Expert Group, 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu, 1998]. W TBRC ołów i cyna redukowane są za pomocą stali złomowej lub puszek cynowanych. Dodaje się złom ołowiu/cyny, żużel oraz pozostałości i wytwarzany jest stop cyny/ołowiu. Stop taki doprowadzany jest do kadzi potrząsanej w celu usunięcia resztkowej miedzi, niklu i krzemu; następnie stop pozbawiony miedzi obrabiany jest w trójstopniowym systemie destylacji próżniowej w celu oddzielenia cyny i ołowiu. Przed drugim stopniem destylacji próżniowej cyna rafinowana jest w procesie krystalizacji.

W innej metodzie, wykorzystywanej w innych piecach do wytopu miedzi, jako materiał wsadowy stosowany jest pył piecowy z konwertora miedzi wtórnej (czasami również z pieca szybowego). W warunkach redukujących, cynk przeprowadzany jest w stan lotny i odzyskiwany w postaci tlenku, podczas gdy ołów i cyna wytwarzane są w postaci stopu.

Złom stalowy odcynowywany jest w procesie elektrolitycznym lub przez ługowanie chemiczne z zastosowaniem sody kaustycznej i azotanu sodu [tm 9, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM)-Sn 1993]. W tym drugim przypadku uwalniany jest amoniak (0,048 kg na kg cyny). Cyna jest rozpuszczana i następnie odzyskiwana w procesie elektrolizy; cynę usuwa się z katod przez zanurzenie w kąpieli roztopionej cyny. Wytwarzane są wlewki lub proszek cynowy, służące do produkcji całego asortymentu stopów i materiałów na powłoki.

Cynę topi się w kotłach podobnych do kotłów używanych do produkcji ołowiu i stopów. W procesach wytapiania odzyskuje się również cynę złomową. Najpowszechniej znanym

asortymentem stopów są stopy lutownicze, w których materiałem stopowym jest ołów. Używane są również inne piece do wytapiania, lecz regulacja temperatury nie jest w nich tak łatwa.

Cyna rafinowana jest w wielu procesach. Wykorzystuje się tu rafinację elektrolityczną z katodami stalowymi; można również stosować proces rafinacji pirometalurgicznej, w sposób podobny do rafinacji ołowiu. W przypadku rafinacji cyny, żelazo usuwa się przez likwację, miedź usuwa się przez dodanie siarki, a arsen i antymon usuwa się przez dodanie aluminium lub sodu.

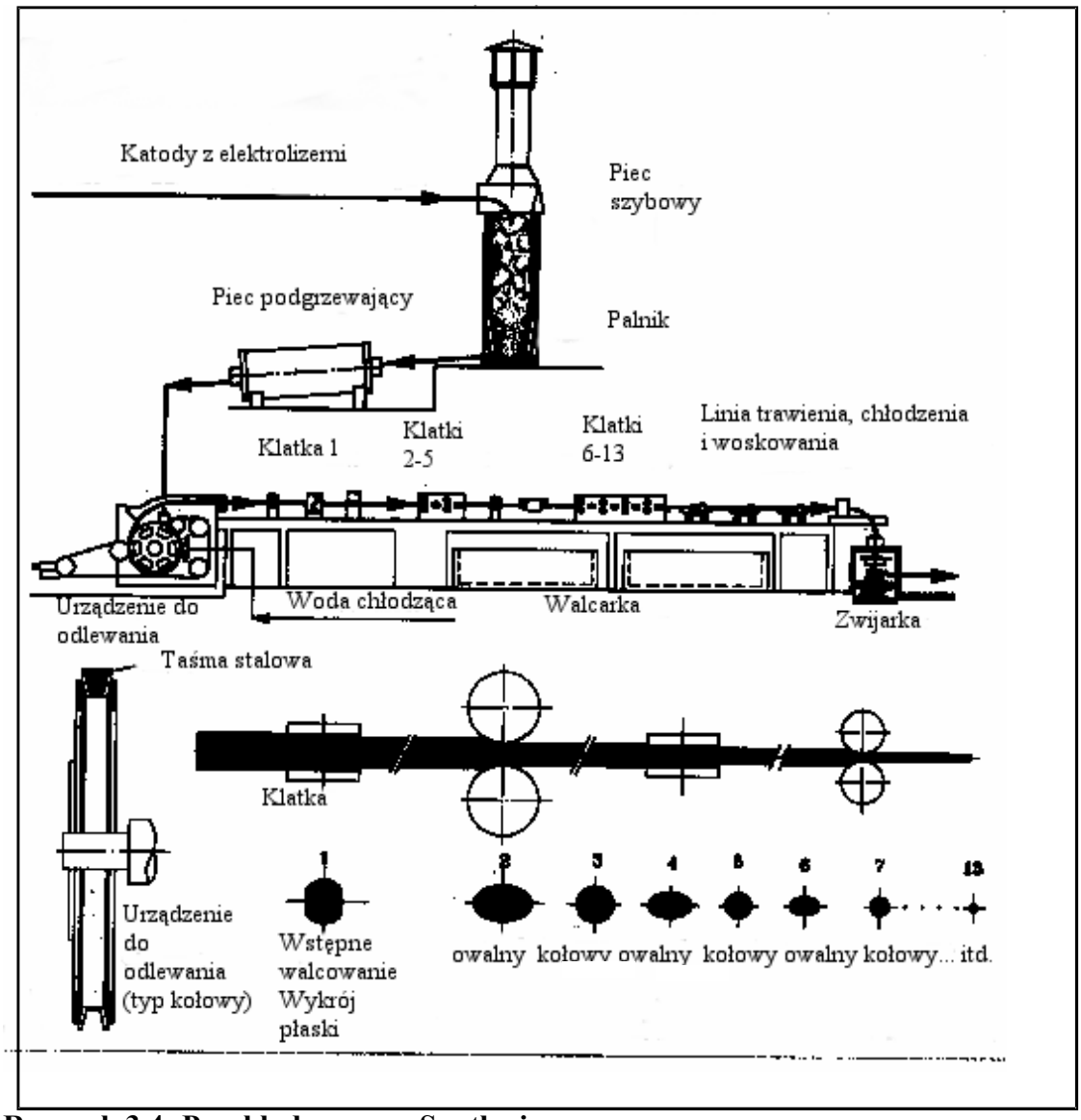
3.1.4 Produkcja walcówki

Walcówkę wytwarza się z katod miedzi rafinowanej elektrolitycznie, o wysokiej czystości, zapewniając w ten sposób zminimalizowanie zanieczyszczeń śladowych, które mogą oddziaływać na przewodność, wyżarzanie i kruchość na gorąco. Należy zwrócić uwagę na sterowanie warunkami pieca w celu zminimalizowania absorpcji tlenu przez metal. Stosowane są tu następujące procesy [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]:

3.1.4.1 Proces Southwire

Do topienia katod miedziowych i innego złomu czystej miedzi stosuje się piece szybowe. Stosuje się tu szybkości wytapiania na poziomie do 60 t/godz.

Materiały wsadowe topione są za pomocą palników opalanych gazem ziemnym, propanem lub podobnym gazem, rozmieszczonych w rzędach wokół pancerza pieca. Dla podtrzymania nieznacznie redukującej atmosfery (poniżej 0,5 do 1,5% CO lub H_2) w miejscach, w których gazy znajdują się w kontakcie z miedzią w celu zminimalizowania zawartości tlenu w miedzi, paliwo spalane jest w ściśle kontrolowanych warunkach spalania. Stan taki uzyskuje się za pomocą niezależnej kontroli stosunku paliwo/powietrze dla każdego palnika przez monitorowanie zawartości CO lub H_2 w gazach spalania, kolejno w każdym palniku.



Rysunek 3.4: Przykład procesu Southwire
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Gazy pochodzące z pieca są chłodzone; pył usuwany jest za pomocą filtrów tkaninowych. Do niszczenia CO, w przypadku wysokiego stężenia, można stosować również dopalanie.

Roztopiona miedź spuszczana z podstawy pieca szybowego przepływa do walcowego pieca podgrzewającego w celu ustawienia temperatury i bilansowania metalu dla obróbki metalurgicznej.

Do podtrzymania temperatury roztopionej miedzi oraz atmosfery redukującej w rynnie spustowej stosowane są palniki opalane gazem ziemnym. Piec podgrzewający, opalany również gazem ziemnym lub podobnym paliwem, służy jako zbiornik zapewniający stały przepływ metalu do procesu odlewania i, w razie potrzeby, może być wykorzystany do przegrzania metalu.

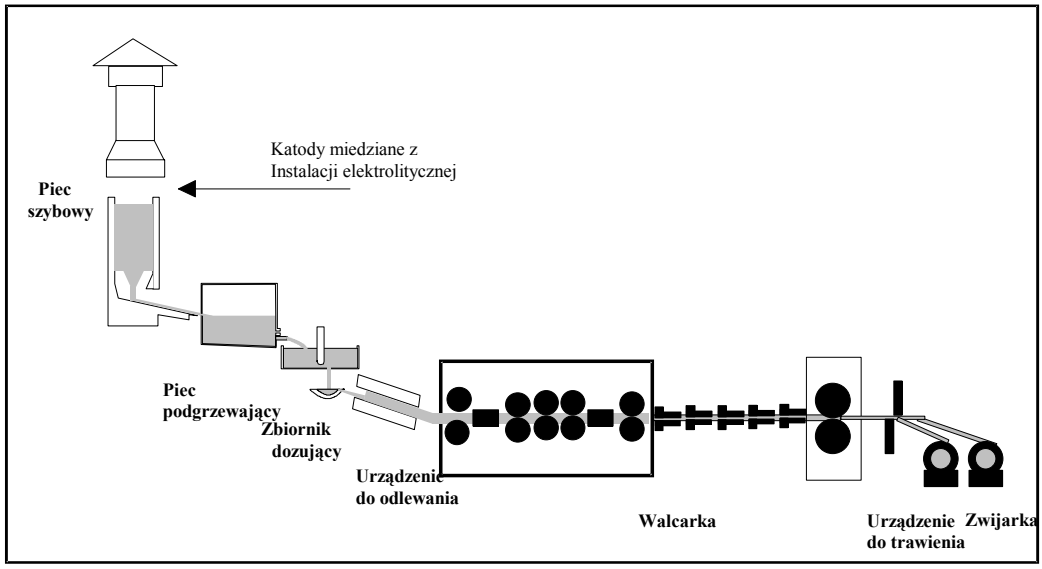
Roztopiona miedź przepływa z pieca podgrzewającego przez kadź pośrednią wyposażoną w regulację przepływu, do koła gwiazdowego (karuzelowego) maszyny rozlewniczej. Na połowie obwodu tego koła zamocowana jest chłodzona wodą taśma stalowa, tworząca wnękę odlewniczą, w której krzepnie roztopiona miedź w celu uformowania odlewu w kształcie pręta o przekroju trapezowym od 5000 do 8300 mm^2. Do wytwarzania sadzy zasypkowej dla koła gwiazdowego maszyny odlewniczej i taśmy stalowej stosowany jest acetylen spalany z powietrzem. Po wypoziomowaniu i wygładzeniu, odlany pręt doprowadzany jest za pomocą walców ciągnących do

walcarki składającej się z walcarki wstępnej i wykańczającej, redukującej pręt do jego końcowej średnicy. Jako płyn do walcowania stosowana jest emulsja oleju mineralnego lub wodny roztwór syntetyczny.

3.1.4.2 Proces Contirod

Do wytapiania miedzi w tym procesie używany jest przedstawiony wyżej piec szybowy. Roztopiona miedź z pieca przepływa przez rynnę spustową wyposażoną w syfony, do obrotowego, podgrzewanego gazem pieca podgrzewającego. Miedź przepływa następnie do leja odlewniczego, który automatycznie reguluje przepływ ciekłej miedzi do urządzenia do odlewania [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Stosowane jest tu urządzenie do odlewania typu Hazelett z podwójnym pasem [tm 124, DFIU Cu 1999]. Dwa takie pasy są chłodzone za pomocą ciągłej cienkiej warstwy wody, przemieszczającej się z dużą szybkością wzdłuż ich powierzchni. Bloki boczne chłodzone są automatycznie na specjalnie zaprojektowanej powierzchni chłodzącej znajdującej się na pasie powrotnym pętli. W zależności od wielkości instalacji, powierzchnia prętów odlewanych mieści się w zakresie od 5000 mm^2 do 9100 mm^2 przy wydajności produkcyjnej od 25 do 50 ton na godzinę. Pręt prostokątny jest chłodzony, cztery rogi są walcowane w celu usunięcia zalewek i następnie materiał wprowadzany jest do walcarki składającej się na przemian z wykrojów poziomych i pionowych w celu odwalcowania wyrobu końcowego. Jako płyn do walcowania stosowana jest emulsja oleju mineralnego lub wodny roztwór syntetyczny.



Rysunek 3.5: Przykład procesu Contirod.
[tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.4.3 Procesy Properzi i Secor

Ciągłe procesy Properzi i Secor podobne są do koncepcji Southwire; różnią się geometrią odlewania [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Dla tych dwóch systemów wytwarzania walcówki miedzi ważne są również właściwości przedstawione dla procesu Southwire.

3.1.4.4 Proces Upcast (pionowy)

Miedź jest wytapiana w indukcyjnym piecu kanałowym. Wytop doprowadzany jest okresowo do indukcyjnego pieca podgrzewającego. Dla małych wydajności produkcyjnych, wystarczający może być pojedynczy, kombinowany piec do wytapiania-podgrzewania [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Maszyna ciągnąca Upcast usytuowana jest powyżej pieca podgrzewającego. W wytopie na określonej głębokości zanurzone są matryce grafitowe chłodzone wodą; roztopiona miedź wpływa w sposób ciągły do matryc, w których krzepnie i następnie jest ciągniona do rolek dociskowych. Zastygła walcówka ciągniona jest w górę przez rolki dociskowe.

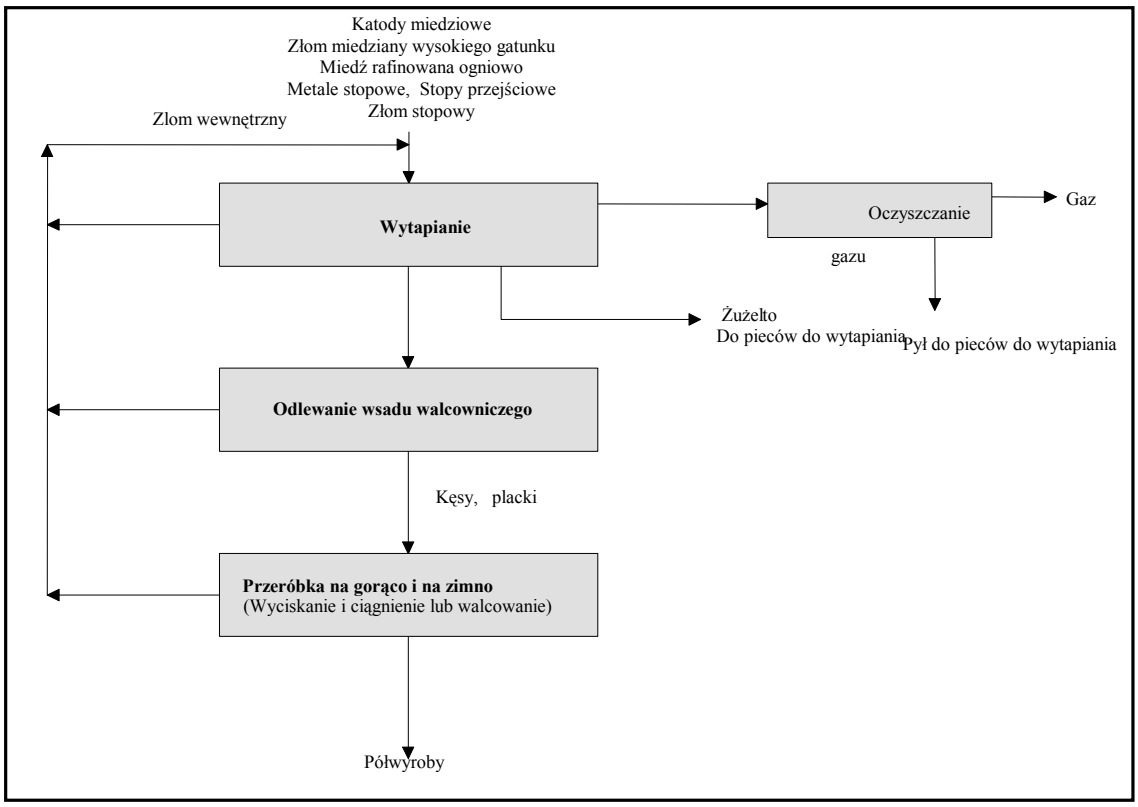
3.1.4.5 Formowanie zanurzeniowe

Wstępnie podgrzany materiał wsadowy doprowadzany jest do kanałowego pieca indukcyjnego-do-wytapiania. Miedź doprowadzana jest do pieca podgrzewającego i tygla przyłączonego do pieca do podgrzewania. Pręt główny o średnicy 12,5 mm przeciągany jest przez matrycę wejściową w podstawie tygla. Przeciąganie drutu rdzeniowego przez zbiornik metalu i regulacja średnicy końcowej przez górną matrycę zwiększa średnicę. Odlany pręt przeprowadzany jest przez wałki do trójklatkowej walcarki wytwarzającej pręty o średnicy 8,0 mm i 12,5 mm [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

3.1.5 Wytwarzanie półwyrobów z miedzi i ze stopów miedzi

Miedź i stopy miedzi wytapiane są w sposób ciągły lub okresowy i odlewane są na kształty odpowiednie dla następnego etapu produkcji. Odlewane wyroby są półwyrobami dla wielu materiałów, takich jak blachy, taśmy, kształtowniki, pręty, walcówka i rury. Zasadniczo wykonywane są poniższe cykle [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

1. Z miedzi i ze stopów miedzi wytwarzane są głownie kęsy przeznaczone do produkcji rur lub kształtowników i prętów.
2. Z miedzi i ze stopów miedzi dla produkcji blach i taśm odlewane są kęsiska płaskie i placki.
3. Dla określonych wyrobów z miedzi i ze stopów miedzi stosowane są specjalne technologie: technologia Upcast dla drutów i rur, poziome ciągłe odlewanie taśm i kształtowników, pionowe odlewanie taśm i proces walcowania dla produkcji rur miedzianych.



Rysunek 3.6 Ogólny schemat technologiczny wytwarzania półwyrobów [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.5.1 Procesy wytapiania

Miedź i stopy miedzi można wytapiać okresowo w piecach elektrycznych lub indukcyjnych. W przypadku wymagania wysokich szybkości wytapiania, miedź wytapia się również w sposób ciągły w piecu szybowym. Do wytapiania i do ogniowej rafinacji miedzi stosowane są również tygle i piece płomienne. Systemy wychwytu oparów i ograniczania emisji dobierane są według surowca oraz stopnia istniejącego zanieczyszczenia. Gaz wychwycony z pieców elektrycznych jest zwykle oczyszczany w cyklonach, a następnie filtrach tkaninowych. Dla pieców szybowych opalanych gazem, sterowanie palnikami jest krytycznym czynnikiem dla zminimalizowania zawartości CO w emitowanych gazach. W przypadku wystarczająco wysokiej zawartości CO (np. > 5% CO), stosuje się dopalacz, za którym instalowane są systemy odzyskiwania ciepła; do odpylania pieców szybowych używane są również filtry tkaninowe.

Jako surowce stosowane są katoda miedziowa oraz złom miedzi i stopów miedzi, składowane normalnie na otwartych powierzchniach składowania w celu umożliwienia mieszania różnych stopów dla wytworzenia stopu końcowego. Takie wstępne wymieszanie jest istotnym czynnikiem dla skrócenia czasu przygotowania wytopu, który minimalizuje zużycie energii i zmniejsza bazowanie na drogich stopach przejściowych. Dla pieców indukcyjnych złom cięty jest na małe części w celu poprawienia wydajności wytapiania oraz celem umożliwienia łatwego zastosowania kołpaków, itp..

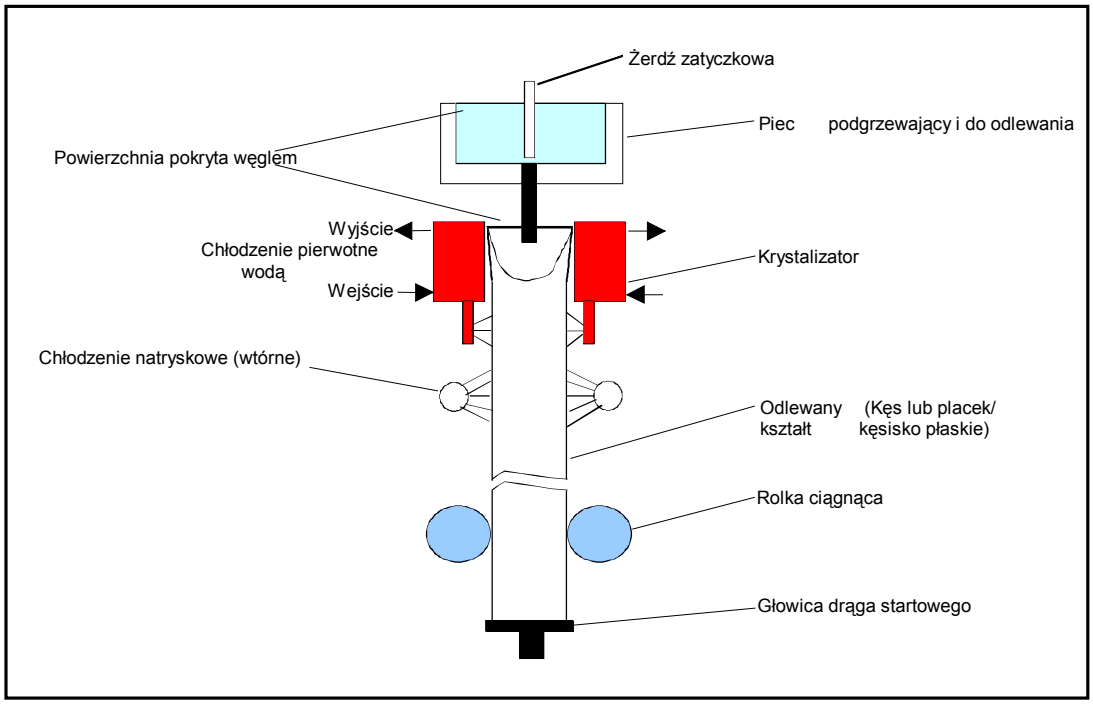
Surowcami są tu również wióry mosiężne i miedziowe pochodzące z operacji toczenia i wiercenia, które w takim przypadku pokryte są środkami smarnymi. Należy zachować odpowiednią dbałość, aby nie dopuścić do wycieku oleju z powierzchni składowania i zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych. Podobnie, do usuwania środków smarowych oraz innych zanieczyszczeń

organicznych używane są suszarki drobnych wiórów i inne piece oraz rozpuszczalnikowe i wodne metody odolejania.

Przy wytapianiu mosiądzów i brązów, z pieca odparowywuje cynk; ulatnianie cynku można zminimalizować za pomocą dobrej regulacji temperatury. Opary wychwytywane są w układzie usuwania gazów i usuwane są za pomocą filtra tkaninowego. Normalnie odzyskiwany jest tlenek cynku. Wykonywana jest również w pewnym stopniu rafinacja ogniowa; powstałe opary uwzględniane są w projektowaniu systemów wychwytu oparów i ograniczania emisji.

3.1.5.2 Odlewanie

Roztopiony metal z pieca lub z sekcji podgrzewania można zazwyczaj odlewać w sposób ciągły lub okresowo [tm 117, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. W odlewaniu ciągłym stosowany jest tryb pionowy lub poziomy, a w odlewaniu nieciągłym stosowany jest normalnie tryb pionowy. Stosowane są również techniki Upcast. Wytwarzane są tu kęsy i placki/kęsiska płaskie, które są dalej przetwarzane.



Rysunek 3.7: Zasada odlewania ciągłego lub półciągłego [tm 124, DFIU Cu 1999]

W przypadku wytwarzania kęsów, kęsisk płaskich oraz placków, metal jest topiony i przeprowadzany przez piec podgrzewający do urządzenia do pionowego lub poziomego odlewania kęsów. Do dalszej produkcji kęsy są cięte na odcinki.

Dla szczególnych wyrobów z miedzi i stopów miedzi stosowane są specjalne procesy: technologia Upcast dla drutu i rur, ciągłe odlewanie poziome dla taśm i kształtowników, pionowe odlewanie taśm oraz technologia walcowania dla wytwarzania rur miedzianych.

3.1.5.3 Wytwarzanie rur, kształtowników i walcówki

Kęsy miedzi oraz stopów miedzi są wstępnie podgrzewane i wyciskane oraz ciągnione na rury o różnych średnicach i grubościach ścianek, w wielu „przepustach". W ciągarkach rur jako środki smarne stosowane są różne oleje i mydła, które zanieczyszczają rury i obcinki z przecinania. Wyroby takie są zwykle wyżarzane i odtłuszczane przed transportem, a obcinki są odolejane w piecu lub w innym procesie odtłuszczania przed zawróceniem do pieca w celu przetopienia.

Rury miedziane mogą być również wytwarzane za pomocą prasy do wyciskania przebijakiem, w której bloczki kęsów wyciskane są na tuleje rurowe; tuleje rurowe są następnie walcowane w walcarce wstępnej (walcarka pielgrzymowa) i w końcu przeciągane na odpowiednią wielkość w ciągarkach. Olej używany (w małych ilościach) do operacji ciągnienia neutralizowany jest w układach odtłuszczania/wytrawiania, przyłączonych często do sekcji wyżarzania.

Wyroby wyżarzane są w rozmaitych piecach w warunkach redukujących, przy zastosowaniu „exogaz" lub mieszaniny wodoru/azotu jako gazu ochronnego.

3.1.5.4 Wytwarzanie blach i taśm

Kęsiska płaskie/placki miedzi oraz stopów miedzi są materiałem wyjściowym do produkcji blach i taśm. Materiał ten jest wstępnie podgrzewany w piecach opalanych gazem lub olejem, walcowany na gorąco i na zimno i następnie doprowadzany do operacji wykańczających, obejmujących ponowne walcowanie, cięcie na odpowiednią długość i szerokość. Jako etapy pośrednie do wytwarzania wysokiej jakości taśm i blach potrzebne jest frezowanie powierzchni, wyżarzanie, wytrawianie, płukanie i suszenie [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Walcowanie na gorąco wykonywane jest zwykle za pomocą walcarki z podwójnym walcowaniem w linii o długości do 200 m i z końcowym urządzeniem zwijającym. Woda chłodząca dla walców zawiera małe ilości środków smarnych dodawanych dla poprawienia przylegania do walców stalowych. Wytwarzane opary są odsysane, a gaz odlotowy jest pozbawiany mgły przed zrzuceniem go do atmosfery.

Następnie wykonywane są dalsze operacje walcowania na zimno. Wynikiem walcowania na zimno jest utwardzony metal. W większości przypadków, kręgi są wyżarzane przed walcowaniem na zimno. Wyżarzanie odbywa się w warunkach redukujących w celu uniknięcia utleniania. Jako gaz ochronny stosowany jest tu „exogaz" lub mieszaniny azotu/wodoru. Exogaz wytwarzany jest na miejscu z gazu ziemnego w specjalnym reaktorze, opalanym pośrednio. N_2 i H_2 są kupowane i magazynowane na miejscu w specjalnych zbiornikach. Mieszaniny gazu ochronnego N_2/H_2 wytwarzane są ze zbiorników magazynowych przez zmieszanie składników w wymaganym stosunku. Do wyżarzania przed walcowaniem na zimno stosowane są piece dzwonowe (kołpakowe) z ogrzewaniem elektrycznym lub opalane pośrednio gazem ziemnym lub olejem opałowym. Do pośredniego wyżarzania wstępnie walcowanych kręgów stosowane są piece wieżowe.

Grubość blachy cienkiej zmniejszana jest dalej stopniowo w operacjach walcowania na zimno w różnych walcarkach nawrotnych. Do walcowania na zimno stosowane są różne typy walcarek typu Duo, Quarto, Sexto, Sędzimir (12 walców). Stosowane są również konstrukcje walcarek typu jednoklatkowego, połączone w linię tworzącą walcarkę wieloklatkową. Układ różnych typów, które mają być stosowane zależy od grubości blachy w kręgach oraz od stanu wykończenia, jaki krąg już uzyskał.

Podczas walcowania na zimno, do ochrony walców stosowana jest emulsja lub olej. Z tego względu klatki walcownicze są odpowietrzane a odsysane gazy są oczyszczane za pomocą filtrów mechanicznych, elektrofiltru mokrego lub przez płukanie. Emulsja i olej są usuwane z metalu, a cząsteczki rozkładowego oleju usuwane są za pomocą papierowych lub tkaninowych filtrów taśmowych.

Walcowanie na gorąco	
Typ walcarki	Głównie Duo
Wymiary początkowe	Grubość 250 – 130 mm Szerokość 450 – 1000 mm
Wymiary końcowe	Grubość 15 – 12 mm Szerokość 450 – 1000 mm
Temperatura	750 – 800 °C
Nacisk walców	~ 10 - 12 kN/mm szerokości blachy
Frezowanie powierzchniowe	Skrawanie obu powierzchni 0,3 – 0,7 mm
1-sze walcowanie na zimno	
Typ walcarki	Głównie kwarto
Nacisk walców	~ 15 – 20 kN/mm szerokość blachy
Redukcja wymiarów i prędkość walcowania	Redukcja grubości z 15 mm na 4 mm w wielu przepustach, prędkość 100 - 200 m/min
Gniot	70 – 80 %
Wyżarzanie*) (rekrystalizacja)	
Temperatura	550 – 600 °C
2-gie i końcowe walcowanie	
Rodzaj walcarki	Głównie kwarto, alternatywnie, w zależności od grubości blachy, stosowane jest seksto lub klatki z 20 walcami
Nacisk walców	W zależności od zastosowanego typu walcarki ~ 2 – 10 kN/mm szerokości blachy
Prędkość walcowania	Redukcja z 4 do 1 mm: 300 – 500 m/min, w wielu przepustach Redukcja z 1 do 0,1 mm: 500 - 1000 m/min, w wielu przepustach
Cięcie blach na taśmy	
Typ urządzeń	Maszyna do cięcia taśm wzdłużnych
Uwaga. *Wyżarzanie wymagane jest po każdym gniocie ponad 70 - 80%. Wybierane temperatury wyżarzania zależą od właściwości materiału, jakie mają być osiągnięte.	

Tabela 3.5: Typowe dane dla technologii wytwarzania taśmy mosiężnej [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.1.6 Wlewki miedziowe i ze stopów miedzi

Wlewki miedziowe lub ze stopów miedzi wytwarzane są dla przemysłu odlewniczego z zastosowaniem procesu odlewania ze stałą wlewnicą. Przy zastosowaniu metali takich jak Ni, Sn, Zn, Al., itp. można wytwarzać wiele różnych stopów.

W produkcji wlewków wymagane jest wytwarzanie stopów o dokładnych składach. Uzyskuje się to przy odbiorze surowców i na etapie składowania przez segregację i sortowanie. Złom stary

składowany jest normalnie w otwartych nawach składowania w celu umożliwienia mieszania różnych stopów dla uzyskania stopu finalnego. Dla skrócenia czasu przygotowania wytopu, co minimalizuje zużycie energii i redukuje bazowanie na drogich stopach przejściowych, istotnym czynnikiem jest wstępne mieszanie. Miedź i stopy miedzi można wytapiać okresowo w piecach obrotowych lub indukcyjnych. Piece obrotowe stosowane są zwykle dla złomu bardziej zanieczyszczonego; często używane są palniki tlenowo-paliwowe. Dla oddzielania niepożądanych składników, w szczególności żelaza, można dodawać topniki; żużel spuszczany jest oddzielnie od metalu. Uzysk metalu mieści się w zakresie od 70 do 97% i zależy od użytych surowców [tm 106, Farrell 1998].

Systemy wychwytu oparów i ograniczania emisji dobierane są według surowców i stopnia istniejącego zanieczyszczenia. Dostęp do pieca indukcyjnego dla jego ładowania i spuszczania oznacza zastosowanie ruchomego systemu kołpakowego. Kołpaki mają mocną konstrukcję, tak że mogą wytrzymywać uderzenia mechaniczne. Gaz wychwycony z pieców indukcyjnych oczyszczany jest zwykle w cyklonach, następnie w filtrach tkaninowych. W przypadku występowania zanieczyszczeń organicznych można stosować dopalacz, za którym umieszczony jest system odzyskiwania ciepła; alternatywnie, system kontroli spalania w piecach powinien być zdolny do przystosowania do spalania zanieczyszczeń.

W przypadku wytapiania mosiądzów i brązów z pieca ulatnia się cynk; ulatnianie takie można zminimalizować przez odpowiednie regulowanie temperatury pieca. Opary wychwytywane są w systemie odciągania oparów, a pyły w nich zawarte usuwane są zwykle za pomocą filtra tkaninowego. Zazwyczaj odzyskiwany jest tlenek cynku. Dla dostosowania składu stopu, na pewnym stopniu stosowana jest rafinacja ogniowa; powstałe opary uwzględniane są w projekcie systemów wychwytu oparów i ograniczania emisji.

Pobierane i analizowane są próbki wytopu piecowego, na podstawie których dokonuje się ostatecznych korekt stopu. Następnie metal jest spuszczany do zakrytych rynien spustowych, doprowadzających ciekły metal do wlewnic. Dla zapobieżenia przywieraniu metalu do wlewnic ich ścianki smaruje się olejem mineralnym, który generuje opary oleju. Można je zbierać i spalać.

Ochłodzone wlewki są ustawiane w stosy, wiązane i przechowywane na paletach.

3.1.6.1 Stopy przejściowe

Wsad pieca jest zwykle wstępnie dobierany dla zadanego stopu, ale roztopiony metal można doprowadzać do kadzi lub pieca podgrzewającego w celu ostatecznego nastawienia składu stopu przed odlaniem. Do tego celu można używać stopów przejściowych, takich jak CuP, CuNi, CuZnPb, CuBe, itp. Takie stopy przejściowe wytwarzane są w piecach podobnych do przestawionych wyżej; rodzaj oparów i pyłów z produkcji stopów przejściowych wpływa na sterowanie procesem, stosowane systemy wychwytu i ograniczania emisji. W przypadku używania do wytwarzania stopów szczególnie niebezpiecznych materiałów, takich jak beryl oraz w przypadku dodawania materiałów reakcyjnych, takich jak fosfor, należy stosować bardziej surowe systemy obsługi i ograniczania emisji. Na przykład stop przejściowy miedzi fosforowej wykonuje się w następujący sposób: -

Szeregowo pracują dwa piece (powszechnie stosowane są piece indukcyjne). Miedź wytapiana jest w pierwszym piecu i doprowadzana do drugiego, w którym roztopiony fosfor wstrzykiwany jest za pomocą lancy dla utworzenia stopu. Dla zminimalizowania oparów pięciotlenku fosforu, szczególnie podczas końcowych etapów, gdy metal zbliża się do nasycenia (< 14% P), kontrolowana jest szybkość wstrzykiwania. Miedź fosforowa spuszczona jest następnie do wlewnic.

W przypadku zbyt wysokiej zawartości fosforu podczas ochładzania się stopu nadal emitowane będą opary pięciotlenku fosforu.

Pięciotlenek fosforu jest bardzo higroskopijny i w konsekwencji oparów nie można filtrować za pomocą konwencjonalnego filtra tkaninowego, ponieważ opary absorbować będą wilgoć i pokrywać worki kwasem fosforowym. Ponieważ drobne opary tworzą drobną mgłę i nie wchodzą w kontakt z środkiem płuczącym, konwencjonalne płukanie na mokro ma ograniczony skutek. Efektywne obniżenie stężenia związków fosforu w strumieniu gazu można osiągnąć przez zastosowanie płuczki gazowej zwężkowej o wysokiej energii lub włóknistych filtrów matowych. Teoretycznie można wytwarzać słaby kwas dla dalszego przetwarzania, lecz jest to trudne w praktyce.

3.1.7 Operacje wytrawiania

W celu uzyskania jasnego wykończenia, druty, rury, taśmy i niektóre inne materiały są trawione przed opakowaniem; w przypadku drutu miedziowego, trawienie stosowane jest w celu usunięcia tlenku z powierzchni przed ciągnieniem drutu. Stosowane są tu roztwory kwasu siarkowego, a czasami mieszanina rozcieńczonego kwasu siarkowego i azotowego. W tym drugim przypadku, w przypadku używania kwasów o większej mocy, mogą być wyzwalane opary azotu.

3.1.7.1 Nie-kwasowe trawienie walcówki miedzi

Proces ten przebiega w układzie hermetycznym. Walcówka może być trawiona w układzie liniowym składającym się z podzielonych na komory poziomych rur stalowych. Stosowany jest tu roztwór od 2,5% do 3,5% alkoholu izopropanolowego (IPA) w wodzie. Proces przemiany zgorzeliny tlenku miedzi za pomocą alkoholu dla utworzenia miedzi (pozostałej częściowo na walcówce) znany jest jako proces Burnsa [tm 117, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. W przypadku produkcji walcówki miedziowej, normalną praktyką jest zawracanie do obiegu roztworu do trawienia, po usunięciu szlamu miedziowego przez sedymentację lub filtrowanie; stężenia IPA dostosowywane są do wymagań.

Po wytrawieniu, walcówka jest osuszana za pomocą sprężonego powietrza. Następnie nakładana jest na nią, przez drobny natrysk 4% emulsji wosku, powłoka wosku zapobiegająca utlenianiu powierzchni walcówki. Walcówka jest zwijana na drewnianych paletach, wiązana taśmami i opakowywana arkuszami z tworzywa sztucznego.

3.1.7.2 Trawienie kwasem walcówki miedzi oraz półwyrobów z miedzi i stopów miedzi

a) Walcówka miedzi

W trawieniu kwasem walcówki miedzi stosowana jest podzielona na komory pozioma rura ze stali nierdzewnej [tm 117, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. Na pierwszym etapie walcówka trawiona jest za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego; następnie kwas resztkowy wymywany jest z powierzchni walcówki w kilku etapach począwszy od natrysków wodą, po których następuje osuszanie za pomocą sprężonego powietrza i powlekanie woskiem.

Alternatywnie, po częściowym schłodzeniu w długiej, wypełnionej wodą rurze, walcówka formowana jest w spirale odpowiadające średnicy kręgu. Spirale takie są rozkładane na samotoku, gdzie za pomocą skrapiacza temperatura obniżana jest do 20 ^{o}C. Spirale takie przenoszone są, za pomocą przenośnika ze stopu odpornego na kwasy, do zbiorników do wytrawiania, gdzie walcówka

trawiona jest w 20% roztworze kwasu siarkowego. System wytrawiania kwasem zapewnia doskonałe usuwanie wszystkich tlenków z powierzchni walcówki. Pętle są następnie płukane przez natrysk wodą i zabezpieczane w końcu roztworem wosku.

Do odzyskiwania miedzi rozpuszczonej przez kwas trawiący stosowane jest elektrolityczne otrzymywanie metali; lun roztwór płuczkowy może być przekazywany do elektrolizerni jako uzupełnienie w tym samym miejscu, albo też może być oczyszczany przez wymianę jonową.

b) Półwyroby z miedzi i ze stopów miedzi

Wytrawianie powierzchniowe blach i taśm wykonywane jest zwykle za pomocą kwasu siarkowego (8 – 10%); w przypadku niektórych stopów specjalnych, w liniach ciągłych oraz w systemach automatycznych stosowane są mieszaniny kwasu siarkowego i azotowego. Do usuwania oparów kwasu azotowego wykorzystywane jest oczyszczenia gazów. Co pewien czas następuje wymiana kwasu celem zapewnienia, że kwas nie pogarsza jakości powierzchni.

Kwas zużyty doprowadzany jest do oczyszczania i odzyskiwania metalu w wewnętrznych lub zewnętrznych instalacjach przetwarzania. Układy trawienia są odpowietrzane ze względu na ochronę pracowników. Wyroby są płukane, a woda płucząca doprowadzana jest do oczyszczania; szlam zawracany jest do obiegu, jeżeli jest to możliwe. Do odtłuszczania powierzchni wyrobów walcowanych stosowane są detergenty zawierające wodę. Zużyta woda oczyszczana jest przez ultra-filtrowanie.

3.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Podstawowym problemem dotyczącym środowiska w przemyśle miedzi rafinowanej jest skażenie powietrza i wody [tm 28, WRC 1993; tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999]. Zakłady mają zasadniczo własne oczyszczalnie wód odpadowych; z reguły praktykuje się ponowne zawracanie do obiegu wód odpadowych. Większość potencjalnych wód odpadowych jest ponownie używana.

Przemysłu tego dotyczą niektóre aspekty lokalne, takie jak hałas.

Wskutek niebezpiecznej natury niektórych stałych i płynnych strumieni odpadów, istnieje również znaczne ryzyko zanieczyszczenia gleby, w przypadku, gdy nie będą one właściwie przechowywane i obsługiwane.

Ogromne znaczenie mogą mieć emisje niezorganizowane. Pomiary wykonane zostały dla jednego z głównych pieców do wytapiania miedzi, wytwarzającego miedź pierwotną i wtórną. Wyniki wykazały wyraźnie, że emisje niezorganizowane dominują nawet po dokonaniu usprawnień w systemach wtórnego wychwytu oparów [RM 161, Petersen 1999]. W tym przykładzie zmierzone obciążenia pyłem przedstawiały się następująco:

	Emisja pyłów kg/r	
	Przed dodatkowym wtórnym wychwytem gazów (1992)	**Po dodatkowym wtórnym wychwycie gazów (1996)***
Produkcja anod t/r	220000	325000

Emisje niezorganizowane Ogółem piec do wytapiania Poziom sklepienia pieca	 66490 56160	 32200 17020
Emisje z komina z podstawowego pieca do wytapiania Piec do wytapiania/instalacja kwasu Komin-wtórne kołpaki	 7990 2547	 7600 2116
Uwaga. * Poziom emisji po zainwestowaniu 10 milionów euro dla uzyskania lepszego wychwytu gazów niezorganizowanych i systemu oczyszczania. Dodatkowa energia = 13,6 GWh/r		

Tabela 3.6: Porównanie ograniczanych i niezorganizowanych obciążeń pyłem z pieca do wytapiania miedzi pierwotnej.
[tm 161, Petersen 1999]

3.2.1 Zużycie energii w produkcji miedzi

W produkcji miedzi energia zużywana jest na większości etapów; najbardziej istotne jest zużycie energii w procesie elektrolitycznym [tm 26, PARCOM 1996]. Zapotrzebowanie na energię (netto) w produkcji w wielu procesach, w których używany jest koncentrat miedzi mieści się w przedziale 14 – 20 GJ/t katod miedzianych [tm 210, Cu Expert Group 1999 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. Dokładne wielkości zależą głównie od koncentratu (% S i Fe) oraz od zastosowanego urządzenia do wytapiania, stopnia wzbogacania tlenem oraz zbierania i użycia ciepła technologicznego. Z tych względów, dane porównywalne oparte wyłącznie na typie pieca do wytapiania mogą być niedokładne. Ważniejsze jest wykorzystanie zawartości energii koncentratu; piece do wytapiania, w których zachodzą reakcje egzotermiczne mają niższe zużycie energii (samowystarczalność cieplną).

W produkcji miedzi podaje się zużycie energii na etapie rafinacji elektrolitycznej na poziomie 300-400 kWh na tonę miedzi [tm 137, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. Na sprawność elektrolizerni główny wpływ ma rodzaj zastosowanego półwyrobu katody (stal nierdzewna lub miedź) [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998], co może mieścić się w zakresie od 92 do 97% jeśli chodzi o aktualną wydajność.

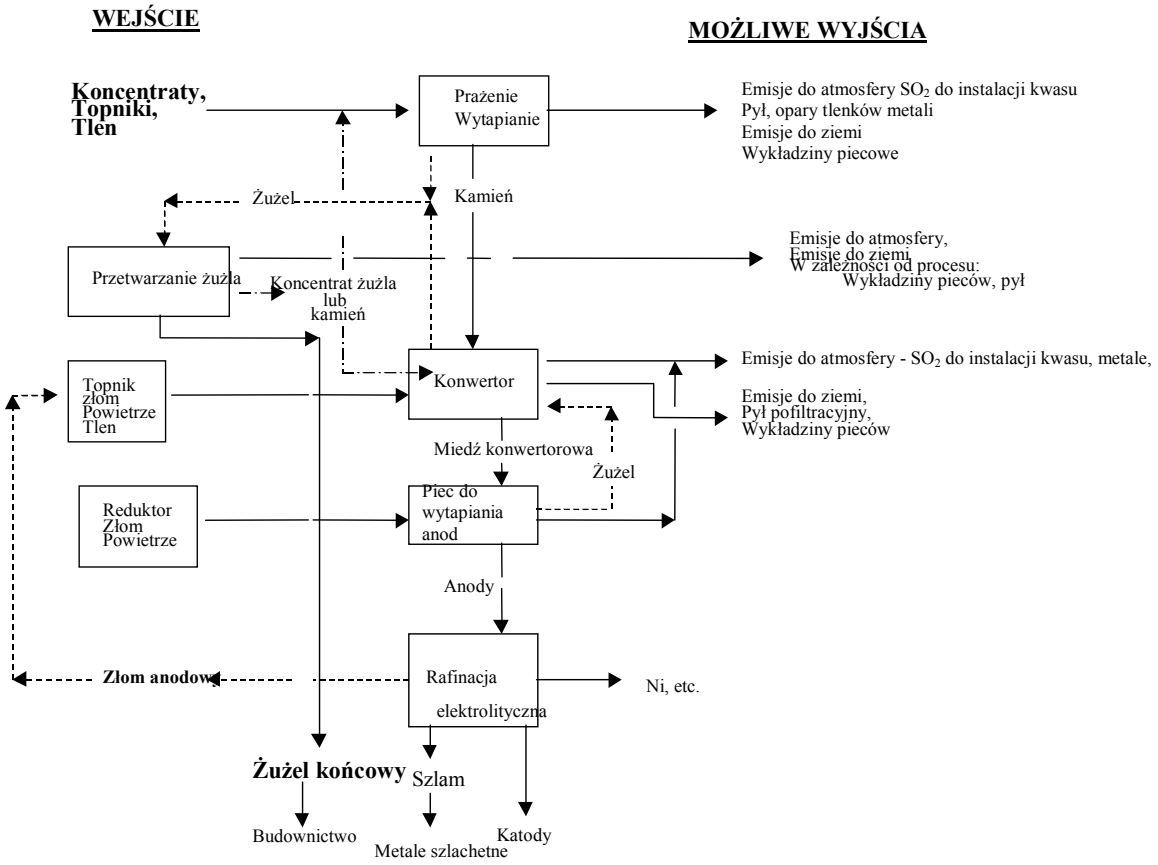
3.2.2 Dane dotyczące emisji i zużycia

Główne źródła emisji i zużycia przy produkcji miedzi są jak następuje: -

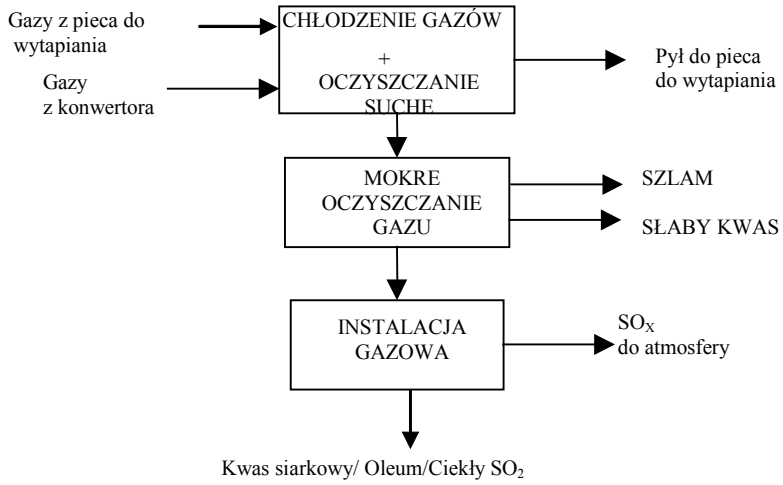
3.2.2.1 Wejście i wyjście miedzi pierwotnej

Dane wejściowe i wyjściowe dla pieca do wytapiania pierwotnego zależą od zawartości miedzi w koncentracie, stężenia innych metali (As, Se, Hg, Ag, Au, itp.) oraz użycia złomu miedziowego lub innego materiału zawierającego miedź w różnych częściach procesu.

Wejście i możliwe wyjścia z typowych technologii wytwarzania miedzi pierwotnej przedstawiono na poniższym schemacie.



Rysunek 3.8: Ogólny schemat wejścia i wyjścia dla miedzi pierwotnej



Rysunek 3.9: Oczyszczanie gazów z pieca do wytapiania i z konwertora

Niektóre piece do wytapiania miedzi pierwotnej są zintegrowane z wtórnymi urządzeniami do wytapiania lub z produkcją pyłów tlenków ołowiu i cynku ze zmieszanych koncentratów, itp. Z tego względu bardzo trudno jest porównać dane wejściowe i wyjściowe. Wartości dotyczące procesów złożonych podane są niżej. Należy pamiętać, że główny wpływ na dane wejściowe i wyjściowe ma zawartość miedzi w koncentracie lub w innym surowcu; z tych względów mogą

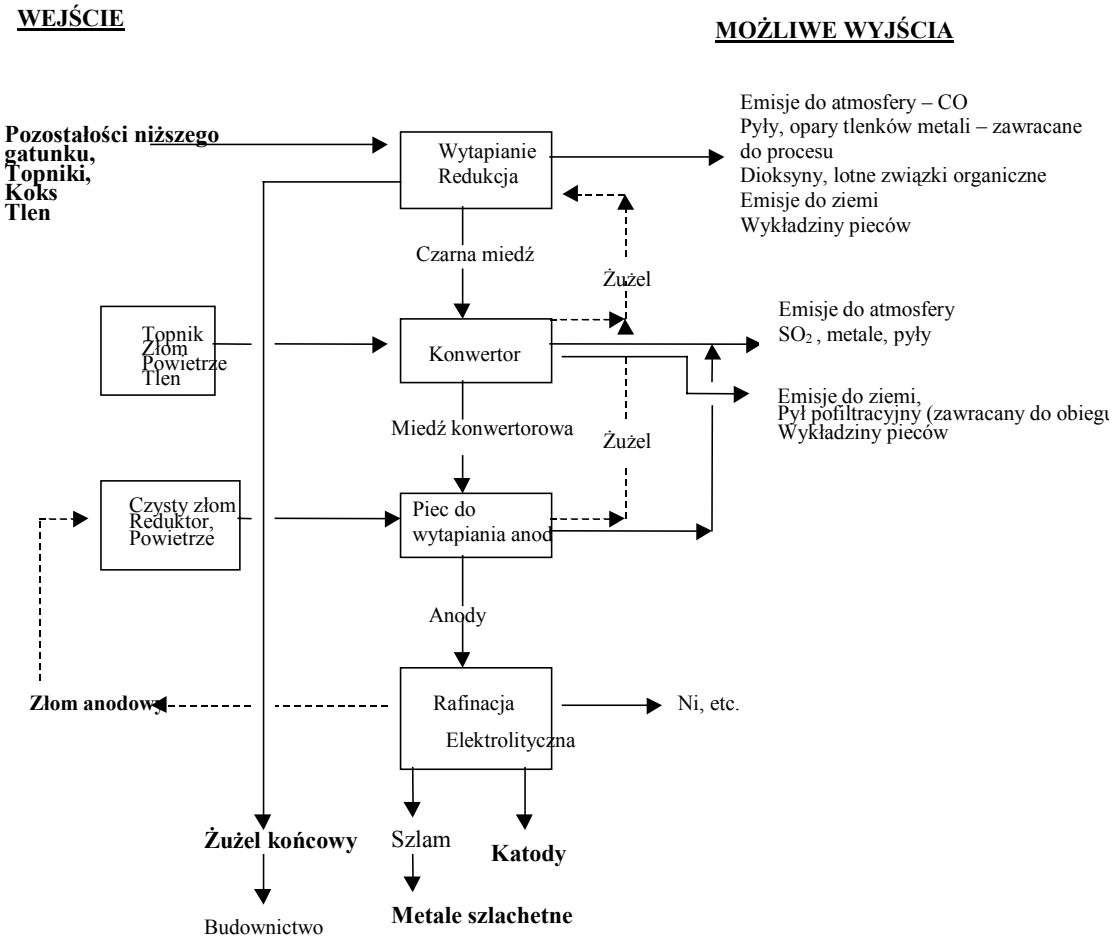
istnieć różnice danych i porównania mogą nie być miarodajne. Odzyskiwanie miedzi podczas wytapiania i rafinacji jest bardziej znaczące i przekracza 96%.

Materiały wsadowe	Ilość [t/r]	Produkty	Ilość [t/r]
Koncentraty miedzi	690000	Katoda miedziowa	370000
Złom miedzi	95000	Sole miedzi	6500
Materiał rozdrobniony ze złomu elektronicznego	1200	Siarczan niklu	1800
Zewnętrzne produkty pośrednie	86000	Metale szlachetne	150
		Ołów rafinowany	9000
		Kwas siarkowy	660000
		Żużle	410000

Tabela 3.7: Przykład danych wejściowych i wyjściowych dla pieca do wytapiania miedzi pierwotnej/rafinerii
[tm 124, DFIU Cu 1999]

3.2.2.2 Wejście i wyjście dla miedzi wtórnej

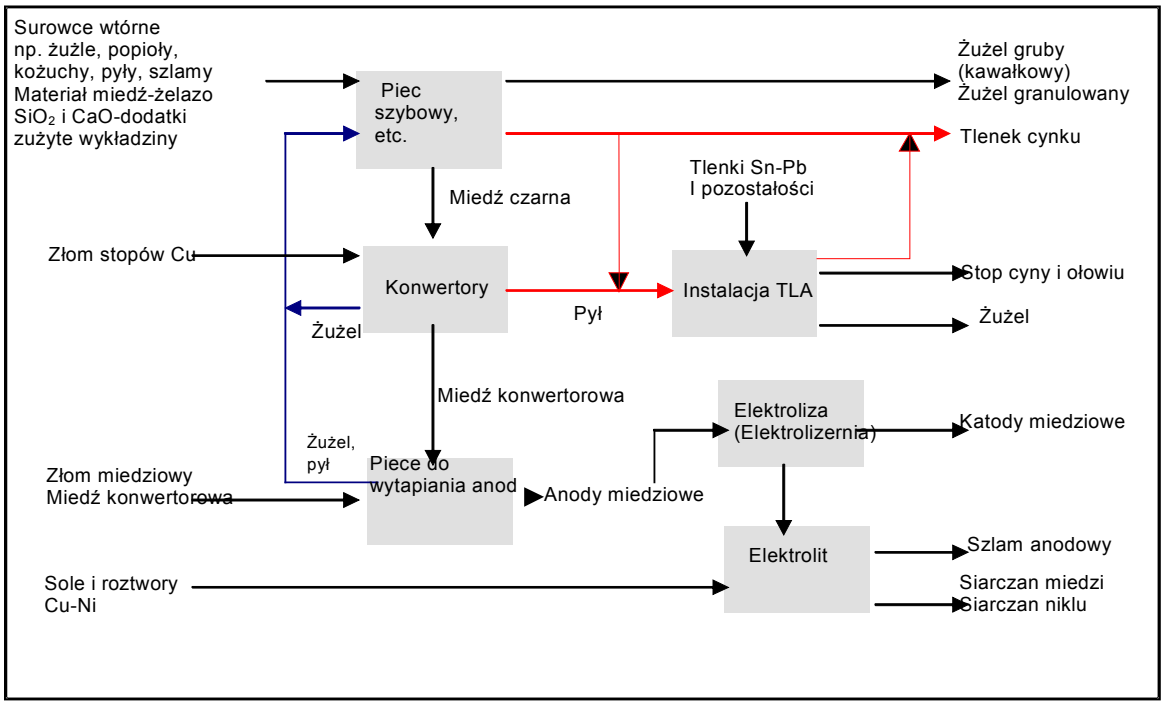
Zgodnie z tym, co przedstawiono wyżej, surowce wtórne można wprowadzać w różnych częściach procesu wtórnego, w zależności od czystości, zawartości innych metali oraz stopnia zanieczyszczenia powierzchni. Stopień zanieczyszczenia organicznego wpływa na potencjalne emisje; na niektórych etapach procesu, do niszczenia składników organicznych takich jak dioksyny, w zależności od stopnia występowania zanieczyszczeń organicznych, stosowane są dopalacze. Na poniższym schemacie przedstawiono wejście i wyjście dla miedzi wtórnej.



Rysunek 3.10: Ogólny schemat wejścia i wyjścia dla wytapiania miedzi wtórnej

Wiele pozostałości zawracanych jest do obiegu w tym samym procesie lub w innych, związanych procesach. Producenci metali nieżelaznych, np. ołowiu, cynku i cyny wykorzystują wiele pozostałości jako surowce w swoich technologiach produkcji. W kilku miejscach do odzyskiwania metali z takich pozostałości włączone zostały procesy lokalne.

Przykład złożonego i zintegrowanego procesu produkcji miedzi i innych metali z surowców wtórnych przedstawiono na schemacie znajdującym się na następnej stronie. W załączonej tabeli przedstawiono ilości wejściowe i wyjściowe, związane z takim szczególnym przykładem.



Rysunek 3.11: Przykład schematu wejścia-wyjścia z produkcji miedzi wtórnej z procesem odzyskiwania cyny/ołowiu.
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Wsad	Ilość [t/r]	Efekty	Ilość [t/r]
Złom miedzi*)	130000	Katody miedziowe	176000
Miedź konwertorowa	20000	Siarczan miedzi	2200
Złom stopu miedzi	35000	Siarczan niklu	2400
Zewnętrzne materiały pośrednie (np. żużle, pyły, popioły, szlamy, zmiotki, itp.)	40000	Tlenki cynku	9000
Materiał miedź-żelazo*)	25000	Stopy ołów-cyna	3700
Wapień	13000	Szlam anodowy	1000
Krzemionka	11000	Żużel	80000
Koks	25000		
Węgiel	15000		
Paliwo (olej)	11000		

Uwaga. *) wraz ze złomem elektronicznym

Tabela 3.8: Dane wejścia-wyjścia dla powyższego schematu przetwarzania miedzi wtórnej. [tm 124, DFIU Cu 1999].

3.2.2.3 Emisje do atmosfery

Do atmosfery mogą być emitowane pyły, związki metali, węgiel organiczny (który może powodować tworzenie się dioksyn) i dwutlenek siarki [tm 124, DFIU Cu 1999]. Możliwe źródła i związki z potencjalną emisją do atmosfery przedstawione są w poniższej tabeli i omówione dalej, w niniejszej części:-

Źródła emisji	Pył i związki metali	Dioksyny	Węgiel organiczny	Związki siarki
Transport materiałów	••			
Składowanie	•			
Suszenie	•••		•	•
Przetwarzanie złomu	••	••• (wtórne)	••• (wtórne)	
Wytapianie	•••	••• (wtórne)	• (wtórne)	••• (Przetwarzane w instalacji do odzyskiwania)
Proces konwertorowy	••	• (wtórne)	• (wtórne)	••• (Przetwarzane w instalacji do odzyskiwania)
Rafinacja	••	• (wtórne)	• (wtórne)	•
Wytapianie /Odlewanie	• (•• dla stopów)		• (wtórne) + CO	
Transport kadzi/przelewanie	•••			•
Elektroliza				
Przetwarzanie żużlu	••		•CO	
Uwaga. ••• bardziej istotne …….• mniej istotne				

Tabela 3.9: Znaczenie potencjalnych emisji do atmosfery z procesów produkcji miedzi

Tlenki azotu są stosunkowo nieistotne [tm 24, DFIU 1996], lecz mogą być absorbowane w kwasie siarkowym wytwarzanym w procesie pierwotnym; zastosowanie wzbogacania tlenem może czasami ograniczyć tworzenie się tlenków azotu w cyklu cieplnym. Takie ograniczenie zależy od punktu, w którym dodawany jest tlen; czasami wyższe stężenie tlenków azotu wytwarzane jest wskutek wzrostu temperatury, jednak objętość gazu i ilość całkowita są mniejsze. Można stosować palniki z niskimi NO_x. W strefie spalania i w części chłodzącej systemu oczyszczania gazów wylotowych (synteza de-novo) mogą tworzyć się dioksyny. W zależności od zastosowanych systemów ograniczenia emisji oraz od jakości stanu utrzymywania instalacji, emisje z tego procesu mogą wydobywać się w postaci emisji kominowych lub w postaci emisji niezorganizowanych. Emisje kominowe są zwykle monitorowane (kontrolowane) w sposób ciągły lub okresowy; przedstawiane są one właściwym władzom przez personel terenowy lub konsultantów zewnętrznych.

3.2.2.3.1 Tlenek węgla

Oprócz przedstawionych wyżej emisji, w procesie wytapiania, w którym stosowane są piece wymagające utrzymywania atmosfery redukcyjnej, mogą być wytwarzane znaczne stężenia tlenku węgla. Ma to w szczególności miejsce w przypadku wytapiania wysokogatunkowej miedzi w piecach szybowych w układzie z odlewaniem kształtowym lub w produkcji walcówki, gdyż wyroby takie wymagają kontrolowanego poziomu tlenu dla uzyskania wysokiej przewodności. Z tego względu, że proces ten przebiega w warunkach redukcyjnych, w gazach może zostać podwyższony poziom tlenku węgla; typowym poziomem jest tu ~5000 mg/Nm^3. Zminimalizować CO i

podtrzymać jakość wyrobu mogą stosowane systemy sterowania palnikiem. W procesie tym można wprowadzić również alarmy CO. W piecu szybowym używanym dla produkcji walcówki oraz półwyrobów wytwarzanych jest typowo od 2000 do 11000 g CO na tonę miedzi [tm 117, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998]. W niektórych instalacjach do usuwania węglowodorów z gazów, w przypadku przetwarzania złomu pokrytego substancją organiczną, stosowane jest dopalanie. Jednocześnie niszczy się CO, a emisje ocenia się na poziomie ~ 45 gramów na tonę miedzi [tm 124, DFIU Cu 1999].

Stężenia CO można przewidywać na poziomie podstawowym i może to być wykorzystywane do wyznaczania wpływu CO na jakość lokalnego powietrza (dla CO istnieje propozycja AQS UE) celem dokonania lokalnej oceny dalszych potrzeb z zakresu ograniczania emisji. Usuwanie CO przez spalanie gazów pochodzących z pieca szybowego przy takich poziomach CO może wymagać dodatkowego paliwa, co mogłoby spowodować wykładniczy wzrost CO_2.

Tlenek węgla wytwarzany jest również podczas pracy pieca do oczyszczania żużlu i pieca szybowego i w pewnych okolicznościach może być emitowany w gazach wylotowych. Do usuwania CO można stosować dopalanie, uzyskując dzięki temu typowe stężenia w zakresie od 10 do 200 mg/Nm^3. Istnieje przynajmniej jeden przykład, w którym tlen doprowadzany jest za pomocą lancy do gardzieli pieca szybowego, ponad strefę reakcji, dla wprowadzenia strefy dopalania w korpusie pieca. Sposób ten powoduje również zniszczenie związków organicznych, takich jak dioksyny. Piece elektryczne stosowane do oczyszczania żużlu i do procesów redukcji pracują zwykle z dopalaniem wewnątrz pieca lub w specjalnej komorze reakcyjnej.

3.2.2.3.2 Pyły i związki metali

Pyły i związki metali mogą być emitowane na większości etapów technologicznych. Techniki służące do obsługi emisji z etapów transportu, przechowywania (składowania), osuszania i oczyszczania przedstawione są w rozdziale 2; techniki te należy stosować do zapobiegania i minimalizowania takich emisji.

Bezpośrednie i niezorganizowane emisje z etapów wytapiania, procesu konwertorowego i rafinacji są potencjalnie wysokie. Znaczenie takich emisji jest również duże, ponieważ te etapy technologiczne stosowane są do usuwania metali lotnych, takich jak Zn, Pb oraz pewnej ilości As i Cd z miedzi, a metale te występują w gazie i częściowo w pyle.

Piece do wytapiania pierwotnego bardzo dobrze powstrzymują pył i są skuteczne uszczelnione dla zminimalizowania emisji niezorganizowanych; stosowane są tu palniki skoncentrowane oraz lance i z tego względu są łatwiejsze do uszczelnienia. Dla zminimalizowania emisji niezorganizowanych praktykowane jest dobre utrzymanie pieców i kanałów; wychwycone gazy, przed procesami odzyskiwania siarki, są oczyszczane w systemach usuwania pyłów.

Piece do wtórnego wytapiania są bardziej podatne na emisje niezorganizowane podczas ładowania i spuszczania. Piece te mają duże drzwi załadowcze (okna wsadowe); wypaczenie i niewłaściwe uszczelnienie tych drzwi (okien) jest tu istotnym czynnikiem. Wychwytywane gazy są zwykle chłodzone; pył usuwany jest ze strumieni gazów za pomocą elektrofiltrów lub filtrów workowych. Zwykle uzyskuje się wysoką skuteczność filtrowania; stężenia pyłów po ograniczeniu emisji są w zakresie < 1 – 10 mg/Nm^3 [tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999; tm 160, Winter Cu 1999].

Wskutek okresowej pracy, etapy konwertorowe i rafinacji mogą zwykle nie być tak dobrze uszczelnione jak etap wytapiania. Istotnym potencjalnym źródłem emisji niezorganizowanych jest tu ładowanie i transport kamienia, żużlu i metalu. Istotniejsze jest tu to, że zastosowanie systemu

transportu kadziowego lub łódkowego może ograniczać skuteczność kołpaków odciągowych spalin, w szczególności w przypadku konwertorów Peirce-Smith'a lub podobnych. Do zminimalizowania takich niezorganizowanych emisji i uzyskania efektywnej pracy, stosowane są różne wtórne systemy wychwytu spalin. Czas odsuwania kołpaka można zminimalizować przez dodawanie topnika i innych materiałów „przez kołpak". Produkcja kamienia wyższej klasy zmniejsza ilość transportów kadzi i wskutek tego zmniejsza ilość oparów. Z tego względu bardzo ważne są emisje niezorganizowane (i niewychwycone). Rozwiązanie tych problemów zależy od efektywnego i wydajnego wychwytu pierwotnych, a w niektórych przypadkach wtórnych oparów.

Potencjalnymi źródłami pyłów i metali są również etapy wytapiania i odlewania podczas produkcji walcówki, półwyrobów, itp. W produkcji stopów miedzi takich jak mosiądze wytwarzane są znaczne ilości oparów (ZnO) na etapie odlewania, co wymaga wydajnego wychwytu. Obciążenie pyłem jest zasadniczo niskie, natomiast można stosować odzysk ciepła/energii, jeżeli będzie to właściwe. Zwykle stosowany jest efektywny wychwyt oparów oraz filtry tkaninowe [tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Emisje metali zależą w znacznym stopniu od składu pyłów wytwarzanych w procesach. Skład ten zmienia się w szerokim zakresie i wpływają na niego: a) proces będący źródłem pyłów i b) przetwarzane surowce. Na przykład pył wytwarzany w konwertorze złomu różni się całkowicie od pyłów pochodzących z konwertora kamienia. W poniższej tabeli przedstawiono zmierzone zakresy metali w pyłach pochodzących z wielu procesów przetwarzania miedzi.

Składnik	Pył z EP pieca wytapiania kamienia z koncentratu	Pył z pieca szybowego	Pył z konwertora złomu	Pył z EP konwertora kamienia	Pył z elektrycznego pieca do oczyszczania żużlu	Pył z pieca do wytapiania anod
Pb%	0,1 – 5	5 – 40	5 – 30	2 – 25	2 - 15	2 – 20
Zn%	0,1 – 10	20 – 60	25 – 70	5 – 70	25 - 60	5 – 40
Sn%	0,1 – 1	0,2 – 5	1 – 20	0,1 – 4		
Cu%	5 – 30	2 – 12	2 - 15	10 – 25	0,5 – 2,5	15 – 25
As%	0,1 – 4					0,5 – 10
Ni%	0,1 – 1	0,1 - 1		0,1 - 1		

(EP = filtr elektrostatyczny)

Tabela 3.10: Główne składniki pyłów pochodzących z przetwarzania miedzi

3.2.2.3.3 Organiczne związki węgla

Związki te mogą być emitowane podczas produkcji pierwotnej z etapu suszenia, w zależności od materiałów użytych do przetwarzania rudy oraz paliwa użytego do suszenia. W przypadku produkcji wtórnej, najistotniejsze źródła znajdują się na etapach przetwarzania złomu, wytapiania i rafinacji. W przypadku dodawania do konwertora złomu zanieczyszczonego materiałem organicznym i nie osiągania pełnego spalania, potencjalnym źródłem jest również etap przetapiania miedzi wtórnej; ma to szczególnie miejsce w przypadku emisji niezorganizowanych. W przypadku używania jako materiału wsadowego materiału oleistego, w produkcji walcówki miedzi i półwyrobów mogą być emitowane lotne związki organiczne (VOC) w ilości 5 – 100 g na tonę miedzi. VOC mogą być również emitowane w procesach odłuszczania rozpuszczalnikiem i ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

3.2.2.3.4 Dioksyny

Organiczne związki węgla, które mogą być emitowane zawierają dioksyny pochodzące ze złego spalania olejów i tworzyw sztucznych znajdujących się w materiale wsadowym oraz z syntezy de-novo, w przypadku, gdy gazy nie będą wystarczająco szybko chłodzone. Praktykowane jest przetwarzanie (kondycjonowanie) złomu w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych, lecz częściej do oczyszczania gazów wytworzonych przez szybkie chłodzenie stosuje się dopalacze. W przypadkach, w których nie jest możliwe oczyszczanie w dopalaczu gazów pochodzących z pieców, można je utleniać przez dodawanie tlenu powyżej strefy wytapiania. Można również identyfikować zanieczyszczenia organiczne w surowcach wtórnych i dobierać najodpowiedniejszą kombinację układu pieca i ograniczania emisji, dla zapobieżenia emisji dymów i oparów oraz związanych z tym dioksyn.

Jak podała Techniczna Grupa Robocza TWG, w przypadku wytapiania pierwotnego i procesu konwertorowego, wysokie temperatury pracy niszczą związki organiczne, a obecność dwutlenku siarki hamuje syntezę de-novo dioksyn. Potencjalnym źródłem dioksyn w przemyśle półwyrobów jest również roztopiony złom zanieczyszczony materiałem organicznym.

Niektóre czynniki wpływające na emisję dioksyn przedstawione są w rozdziale 2. Technikami używanymi w tym sektorze do ograniczania dioksyn są: dopalanie, kontrolowany transport i chłodzenie gazów oraz efektywne usuwanie pyłów; stosowana jest również absorpcja za pomocą węgla aktywnego.

3.2.2.3.5 Dwutlenek siarki

Najistotniejszymi źródłami dwutlenku siarki są etapy prażenia i wytapiania oraz procesu konwertorowego w produkcji miedzi pierwotnej przy użyciu koncentratów siarczkowych [tm 24, DFIU 1991]. Spodziewane są tu emisji niezorganizowane, lecz można je wychwycić w różny sposób [tm 124, DFIU Cu 1999]. Dwutlenek siarki może być również emitowany na etapie osuszania koncentratu (głównie z paliwa używanego w palniku) i na pierwotnych etapach rafinacji, gdzie miedź konwertorowa zawiera od 0,03% do 0,1% rozpuszczonej siarki. Stężenie w gazie odlotowym jest zwykle bardzo niskie i, w razie potrzeby, stosowane jest zasadniczo proste płukanie gazów.

W przypadku nie stosowania częściowego prażenia i wytapiania rudy prażonej na kamień w osobnych urządzeniach z powodu specjalnego materiału wsadowego, jednocześnie z prażeniem odbywa się wytapianie koncentratów miedzi. Zastosowanie do wytapiania pieców uszczelnionych umożliwia efektywny wychwyt dwutlenku siarki. We wszystkich piecach do wytapiania pracujących w UE stosowane jest wzbogacanie tlenem, wytwarzające wysokie stężenie dwutlenku siarki. W ten sposób umożliwia się zminimalizowanie objętości gazów odlotowych oraz zmniejszenie wielkości systemu do oczyszczania gazu i instalacji kwasu siarkowego. Bardzo wysokie poziomy wzbogacania tlenem mogą zwiększyć stężenie trójtlenku siarki w gazach doprowadzanych do instalacji kwasu. Ta zwiększona ilość trójtlenku siarki w gazie pochodzącym z pieca absorbowana jest w płuczkach wieżowych i zwiększa ilość słabego kwasu do przetwarzania, innego wykorzystania lub likwidacji. Do przemiany gazów na kwas stosowane są kontaktowe instalacje kwasu siarkowego z 4 lub 5 przejściami. W przypadku niskiej zawartości dwutlenku siarki (< 6%), w niektórych przypadkach używane są instalacje z pojedynczym kontaktem; w przeciwnym przypadku stosowane są instalacje z podwójnym kontaktem [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. W razie potrzeby, ciekły dwutlenek siarki można wytwarzać z części dwutlenku siarki zawartego w gazie.

Znaczne stężenia dwutlenku siarki wytwarzane są również na etapie procesu konwertorowego kamienia. W przypadku używania konwertorów pracujących okresowo typu Peirce-Smitha lub podobnych, istnieją dwa potencjalne problemy. Po pierwsze, wychwyt gazu nie jest całkowicie skuteczny, co oznacza, że zastosowanie tu mają te same uwagi jak do pyłów. Po drugie, stężenie dwutlenku siarki w gazach zmienia się znacznie w zależności od etapu procesu konwertorowego i może wywołać problemy w systemach usuwania dwutlenku siarki, jeżeli nie zostaną one zaprojektowane w specjalny sposób dla uwzględnienia takiego zróżnicowania. Gazy te mieszane są ze stałymi gazami o wyższym stężeniu, wytwarzanymi przez piec do wytapiania pierwotnego, dla podtrzymania samowystarczalności cieplnej instalacji kwasu siarkowego. Wytwarzanie znacznych ilości dwutlenku siarki można również ograniczyć przez zastosowanie kilku konwertorów w sekwencyjnej pracy fazowej łączącej gazy odlotowe.

W procesach ciągłych takich jak proces Mitsubishi i proces Kennecott – Outokumpu Flash Smelt/zawiesinowy proces konwertorowy, podtrzymywane jest wysokie i stałe stężenie dwutlenku siarki i nie jest w nich wymagane przewożenie kadzi [tm 67, Kennecott 1997; tm 73, Mitshubishi 1992]. W rezultacie wytwarzane objętości gazów są niższe. Oznacza to, że stężenie dwutlenku siarki jest wyższe w gazie odlotowym, lecz masa jest znacznie mniejsza, przynajmniej podczas transportu, czyszczenia i chłodzenia gazu. W instalacji kontaktowej musi być dostosowany stosunek SO_2/O_2, a stężenie SO_2 rozcieńczone do maksymalnego tolerowanego stężenia.

Po odzyskaniu ciepła i oczyszczaniu w filtrze elektrostatycznym, dwutlenek siarki zawarty w gazie pochodzącym z etapów wytapiania przemieniany jest na trójtlenek siarki (SO_3). W zakładach kwasu siarkowego pracujących w Europejskim Przemyśle Miedziowym podaje się efektywność przemiany na poziomie od 99,5 do 99,8% (z wyłączeniem uruchomienia) [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Bardzo mała ilość SO_3 nie jest absorbowana i jest emitowana z resztkowym SO_2 [tm 124, DFIU Cu 1999]. Podczas uruchamiania i wyłączania mogą występować emisje słabych gazów. Zdarzenia takie należy zidentyfikować dla poszczególnych instalacji; wiele firm dokonało znacznych usprawnień sterowania procesem dla zmniejszenia takich emisji. Czynniki powyższe bierze się zwykle pod uwagę przy projektowaniu wysokości komina przeznaczonego dla gazów pochodzących z instalacji gazowych, w celu zmniejszenia lokalnego niekorzystnego wpływu na środowisko.

Dwutlenek siarki może występować również w gazach wytwarzanych na etapach wtórnego wytapiania, z powodu zawartości siarki w paliwie i w surowcach. W niektórych przypadkach, do usuwania SO_2 używane są płuczki wieżowe a w jednym przypadku gazy z pieca elektrycznego (i z konwertora Cu/Pb), w przypadku występowania określonych surowców, kierowane są do instalacji kwasu siarkowego pracującej dla pieca do wytapiania miedzi pierwotnej.

3.2.2.3.6 Tlenki azotu

Na poszczególnych etapach produkcji miedzi stosuje się zwykle wysokie temperatury oraz tlen. W ten sposób obniża się ciśnienie cząstkowe azotu w płomieniu oraz ilość tworzonego tlenku azotu, pod warunkiem nie występowania azotu w dużych ilościach w bardzo gorących obszarach. Dla miedzi wtórnej, w zależności od pieca i typu pracy, typowe podawane poziomy emisji tlenków azotu znajdują się w zakresie od 50 do 500 mg/Nm^3. W przypadku NO_x, przy stosowaniu technologii o wysokiej wydajności (np. Contimelt) wymagane jest lokalne zrównoważenie między zużyciem energii i osiąganą wartością.

Tlenki azotu z procesu pierwotnego są absorbowane głównie w wytwarzanym kwasie siarkowym. Z tego względu tlenki azotu nie stanowią podstawowego problemu dla środowiska przy instalacji.

3.2.2.3.7 Podsumowanie emisji do atmosfery

Typ procesu	Pył g/t produktu metaliczne-go	Dwutlenek siarki g/t produktu metaliczne-go	Cu g/t produktu metaliczne-go	Pb g/t produktu metaliczne-go	As g/t produktu metaliczne-go
Pierwotna Cu	160 – 1000	6600 – 16000	30 – 250	7 - 35	3 - 20
Wtórna Cu	100 – 1000	500 – 3000	8 – 100	10 - 60	0,5 - 5
Wytapialnia Produkcja półwyrobów			1 – 3.5	0,1 - 1	0,01 – 0,2
Produkcja walcówki	20 – 500	10 – 50	12 – 260		

Tabela 3.11: Jednostkowe emisje do atmosfery z procesów pierwotnych i wtórnych [tm 124, DFIU Cu 1999; UK Chemical Release Inventory 1998; tm 160 Winter Cu 1999]

Urządzenie technologiczne		Pył mg/Nm^3	CO mg/Nm^3	TOC mg/Nm^3
Wytapialnia	Piec elektryczny	< 10		< 20
	Piec obrotowy	< 10		< 50
	Piec szybowy (ASARCO)	< 10	< 100*	< 20
Walcownia				< 50
Mielenie		< 10		
Uwaga. *Z dopalaczem (dopalanie w zależności od rodzaju surowca wsadowego (zawartości oleju/substancji organicznych). Tylko wychwycone emisje.				

Tabela 3.12: Osiągane emisje z technologii produkcji półwyrobów [tm 124, DFIU Cu 1999]

Urządzenie technologiczne		Pył g/t	CO g/t	TOC g/t	PCDD/F µg/t (I-TEQ)
Wytapialnia	Piec elektryczny	< 70	-	< 80	< 5
	Piec obrotowy	< 50	-	< 11	< 10
	Piec szybowy (ASARCO)	< 12			< 10
	bez dopalacza		< 10000		
	z dopalaczem		< 45	< 9	
Walcownia		-		< 100	
Mielenie		< 20			
Uwaga. *) Dopalanie w zależności od rodzaju surowca wsadowego (zawartości oleju/substancji organicznych). Tylko wychwycone emisje.					

Tabela 3.13: Emisje jednostkowe (wskaźniki emisji) dla technologii wytwarzania półwyrobów [tm 124, DFIU Cu 1999]

3.2.2.4 Emisje do wody

W procesach pirometalurgicznych używane są znaczne ilości wody chłodzącej (systemy chłodzące przedstawione są w rozdziale 2 i w osobnym dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym systemów chłodzenia). Inne źródła wody technologicznej przedstawione są w poniższej tabeli. Ze źródeł tych do wody może być emitowana zawiesina stała, związki metali i oleje. W celu usunięcia rozpuszczonych metali i ciał stałych, oczyszczane są wszystkie wody odpadowe. W wielu instalacjach, woda chłodząca i oczyszczone wody odpadowe, włączając w to wodę deszczową, używane są ponownie lub zawracane do obiegu w obrębie procesu [tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999]. Potencjalne źródła oraz zależność potencjalnych emisji do wody przedstawione są w niżej przedstawionej tabeli i są przedstawione dalej, w niniejszej części.

Źródła emisji	Zawiesina stała	Związki metali	Olej
Odprowadzanie ścieków z powierzchni	•••	••	•••
Woda chłodząca do bezpośredniego chłodzenia	•••	•••	•
Woda chłodząca do pośredniego chłodzenia	•	•	
Woda granulująca	•••	••	
Ługowanie (jeżeli nie jest to układ zamknięty)	•••	•••	•
Trawienie	••	•••	•••
Elektrolizernia (jeżeli nie jest to układ zamknięty)		•••	
Systemy płukania	•••	•••	
Uwaga. ••• bardziej istotne ……..• mniej istotne W UE nie są stosowane otwarte obiegi ługowania ani obiegi otwarte w elektrolizerniach.			

Tabela 3.14: Znaczenie potencjalnych emisji do wody z procesów produkcji miedzi

3.2.2.4.1 Zawiesina stała i związki metali

Zawiesina i związki metali mogą być emitowane na kilku etapach procesu; najbardziej istotne mogą być tu wody odpadowe i wody płukania z operacji trawienia. Techniki dotyczące obsługi emisji pochodzących z transportu surowców i miejsc składowania przedstawione są w rozdziale 2; techniki te stosowane są do zapobiegania i minimalizowania takich emisji. Woda powierzchniowa może pochodzić z opadów deszczowych lub ze zwilżania składowanego materiału w celu zapobieżenia tworzeniu się pyłów.

Potencjalnymi źródłami zawiesiny stałej i związków metali są systemy chłodzenia, granulacji i ługowania. Zasadniczo systemy te są uszczelnione, a woda zawracana jest z powrotem do obiegu lub też są to systemy bezkontaktowe.

W elektrolizerniach, liniach do wytrawiania i w płuczkach wieżowych wytwarzane są wody płuczkowe, zużyty elektrolit i ścieki technologiczne. Ścieki takie zawierają znaczne ilości związków metali w roztworze i przed zrzucaniem do wody są oczyszczane razem z płynami spuszczanymi z uszczelnionych systemów chłodzenia i granulacji [tm 28, WRC 1993]. Ze względu na możliwość wycieków z systemu, konieczne są układy monitoringowe dla rurociągów i zbiorników magazynowych, w szczególności dla rurociągów znajdujących się poza zakładem i w przypadkach, w których znajdują się na obszarach bez systemów wychwytu. Procesy oczyszczania wód odpadowych przedstawione są w rozdziale 2; stosowane metody zależą od istniejących zanieczyszczeń, przeznaczenia oczyszczanej wody oraz jakości lokalnego środowiska.

	Przepływ [m³/r]	**Główne składniki [mg/l]**					
		Cu	**Pb**	**As**	**Ni**	**Cd**	**Zn**
Woda technologiczna	72000	0,01-0,2	0,001-0,04	0,01-0,1	0,004-0,15	0,0001-0,1	0,01-0,2
Odpływ powierzchniowy	322000	0,01-0,4	0,005-0,2	0,003-0,07	0,002-0,4	0,0002-0,1	0,03-0,4
Bezpośrednia woda chłodząca	11300000	0,01-0,25	0,001-0,1	0,001-0,1	0,002-0,06	0,0001-0,003	0,02-0,5
Woda chłodząca (ogółem)	82000000						

Uwaga. Tabela dotyczy połączonego kompleksu rafinerii/pieca do wytapiania miedzi pierwotnej/wtórnej położonego nad rzeką w pobliżu morza, wytwarzającego 370000 ton katodowej Cu rocznie.

Tabela 3.15: Przykład zawartości metali w różnych wodach odpadowych po oczyszczeniu [tm 124, DFIU Cu 1999]

Składnik	**Wielkość kg/r**
Cu	11
Ni	3
Zn	25
Pb	1
Cr	1
As	0,01
Cd	0,01
Hg	0,01
Sn	1
Uwaga. Odprowadzanie ścieków 35000 m³/r.	

Tabela 3.16: Roczne obciążenia odprowadzane do wody z zakładów produkcyjnych półwyrobów z miedzi [tm 124, DFIU Cu 1999]

Szlamy wytwarzane we wszystkich tych procesach są zwykle przesyłane do kontrolowanej likwidacji; w niektórych przypadkach są one zawracane do pieca do wytapiania w celu odzyskania frakcji metali.

3.2.2.4.2 Olej

Olej może występować w surowcach wtórnych i może być wymywany z miejsc składowania. Techniki stosowane do składowania przedstawione są w rozdziale 2. Woski i oleje stosowane są w procesach powlekania i ciągnienia związanych z wytwarzaniem prętów i innych profili; ich występowanie brane jest pod uwagę w celu zapobieżenia zanieczyszczaniu wody.

3.2.2.5 Produkty uboczne, pozostałości technologiczne i odpady

Niektóre produkty pośrednie wytwarzane podczas produkcji miedzi mogą znajdować się w Wykazie Odpadów Niebezpiecznych (decyzja Rady 94/904/EWG) przedstawionym w punkcie 2.10.1. Większość z tych materiałów zawiera dające się odzyskać ilości miedzi i innych metali nieżelaznych i z tego względu używane są jako surowce jako takie, np. żużel z produkcji cyny z kasyterytu jest głównym źródłem tantalu i niobu. W procesie wytapiania można używać również pyłów piecowych pochodzących ze wszystkich źródeł; w celu zapobieżenia pyleniu podczas transportu, są one transportowane ostrożnie, zwykle w specjalnie zaprojektowanych systemach lub są już wstępnie przetworzone dla dalszych wymagań technologicznych. Niektóre wykładziny piecowe można również stosować ponownie jako masę do zatykania otworu spustowego lub w procesie; wykładziny takie mogą być zawarte w żużlu; w innych przypadkach, wykładziny są likwidowane.

Źródło w procesie technologicznym	**Produkty pośrednie, produkty uboczne, pozostałości**	**Wykorzystanie końcowe**
Systemy ograniczania	Pyły pofiltracyjne Związki rtęci Zużyte katalizatory i kwas Szlamy kwasu siarkowego Słaby kwas	Surowiec dla Cu (zawracany do pieca do wytapiania), Pb, Zn i innych metali. Surowiec dla Hg. Przemysł chemiczny. Neutralizacja. Inne wykorzystanie, np. ługowanie, rozkład dla SO_2.
Piec do wytapiania	Żużel Wykładziny piecowe	Do pieca żużlowego lub innego oddzielania – zawracanie do obiegu wewnętrznego. Odzyskany lub likwidowany.
Konwertor	Żużel	Do pieca do wytapiania –zawracanie do obiegu wewnętrznego.
Piec do oczyszczania żużla	Żużel	Materiał ścierny, budowlany.
Piec do rafinacji (produkcja anod)	Żużel	Do pieca do wytapiania – zawracanie do obiegu wewnętrznego.
Elektrolizernia	Upust elektrolitu Resztki anody Szlam anodowy	Sole Ni, odzyskiwanie Cu, odzyskiwanie kwasu oraz inny użytek. Zawracanie do obiegu wewnętrznego: konwertor (chłodzenie) lub piec anodowy. Odzyskiwanie metali szlachetnych.
Topienie/wytapianie	Zanieczyszczenia i żużel	Surowiec do odzysku metali.
Ogólne	Oleje	Odzyskiwanie oleju.
Hydrometalurgia	Elektrolit zubożony	Ługowanie.
Produkcja półwyrobów	Kwasowe roztwory do	Likwidacja odpadów, w przypadku niskiej

	trawienia i płukania.	zawartości metali nieżelaznych lub sprzedaż dla odzysku metali.
Produkcja walcówki	Kwasowe roztwory do trawienia (jeżeli są stosowane)	Odzyskiwanie w osobnym elektrolizerze.

Tabela 3.17: Produkty pośrednie, produkty uboczne i pozostałości z produkcji miedzi

Odpady przeznaczone do likwidacji utrzymywane są na minimalnym poziomie; odpady takie składają się głównie ze szlamów kwasowych pochodzących z instalacji kwasu siarkowego, które są przetwarzane i przesyłane do likwidacji oraz z wykładzin pieców, z których części nie można odzyskać w procesie. W niektórych przypadkach wytwarzane są odpady pochodzące z przetwarzania żużlu z pieca do wytapiania lub konwertora; odpady takie są likwidowane na miejscu lub na terenie kopalni, jeżeli jest w pobliżu. Inne odpady są odpadami gospodarczymi lub odpadami wyburzeniowymi.

Potencjalne wykorzystanie pozostałości technologicznych przedstawione jest w powyższej tabeli. Wiele z tych odpadów używanych jest jako surowce do produkcji innych metali lub jako materiały zawracane do obiegu w cyklu produkcyjnym miedzi [tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999].

Urządzenie	**Produkty uboczne, pozostałości**	**Ilość [t/r]**	**Opcja zużycia/przetworzenia**
Instalacja pierwotna: Roczna produkcja anodowa: - miedź pierwotna 220000 t/r			
Piec do wytapiania zawiesinowego	Pył	100000	Zużycie wewnętrzne w piecu do wytapiania zawiesinowego
	Żużel	400000	Dalsze przetwarzanie w piecu elektrycznym
Piec elektryczny	Pył	400	Zużycie zewnętrzne dla wytwarzania Zn/Pb
	Żużel	400000	Zużycie zewnętrzne jako materiał budowlany
Konwertor miedzi	Pył	4000	Wewnętrzne zawracanie do pieca do wytapiania zawiesinowego lub do pieca elektrycznego (instalacja wtór.)
	Żużel	150000	Zużycie wewnętrzne w piecu do wytapiania zawiesinowego
Piec do wytapiania anod	Pył	200	Zużycie wewnętrzne w piecu do wytapiania zawiesinowego
	Żużel	20000	Zużycie wewnętrzne w konwertorze miedzi
Instalacja kwasu siarkowego	Kwas siarkowy	656000	Produkt uboczny na sprzedaż
Instalacja wtórna: roczna produkcja katodowa: miedź wtórna 150000 t/r.			
Piec elektryczny	Pył	10000	Produkt uboczny na sprzedaż w celu odzyskania Zn
	Żużel	40000	Zużycie zewnętrzne jako materiał budowlany
Konwertor	Pył	400	Użycie wewnętrzne w piecu

			elektrycznym
	Żużel	10000	Użycie wewnętrzne w piecu elektrycznym
Proces Contimelt	Pył	1000	Użycie wewnętrzne w piecu do wytapiania zawiesinowego/piecu elektrycznym
	Żużel	2000	Użycie wewnętrzne w konwertorze miedzi
Konwertor złomu/instalacja TLA	Pył	1000	Dalsze przetwarzanie w instalacji TLA
	Żużel	2000	Użycie wewnętrzne w piecu elektrycznym
Inne:			
Elektroliza	Szlam anodowy (ciężar w stanie mokrym)	3000	Użycie wewnętrzne w zakładzie chemicznym dla odzyskania metali szlachetnych Se, Te, Pb
	Roztwór końcowy	35000 m^3	Użycie wewnętrzne w zakładzie chemicznym do produkcji siarczanu niklu, As_2O_3,H_2SO_4
Instalacja do oczyszczania technologicznej wody odpadowej	Szlam (ciężar w stanie mokrym)	1500	Likwidacja jako niebezpiecznego odpadu
Ogólne	Odpady gospodarcze	400	

Tabela 3.18: Przykład ilości pozostałości wytwarzanych przez złożoną instalację pierwotną i wtórną.
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Urządzenie	Produkt uboczny, pozostałości	Ilość[t/r]	Opcja zużycia/przetworzenia
Piec szybowy	Żużel	30000 – 35000	Sprzedawany jako materiał budowlany
	Tlenek z komory dopalania, kotła i chłodnicy	700 – 800	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Tlenek z filtra	1000 – 1300	Zużycie zewnętrzne w celu odzyskania Zn, Pb itp.
Konwertory	Żużel	17000 – 19000	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Tlenek z komory dopalania	250 – 300	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Tlenek z chłodnicy	100	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Pozostałości	300	Wewnętrzne zużycie w piecu

			szybowym
	Tlenek z filtra	3500 – 3700	Zużycie zewnętrzne w celu odzyskania Zn, Pb itp.
Piec do wytapiania anod	Pozostałości miedzi anodowej	7000 – 8000	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Tlenek z filtra	150	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
	Pozostałości z pieca	200	Wewnętrzne zużycie w piecu szybowym
Elektroliza	Szlam anodowy	360	Zużycie zewnętrzne
	Siarczan niklu	700	Zużycie zewnętrzne
Ogólne	Odpady gospodarcze	brak danych	
Uwaga. Roczna produkcja 60000 t/r katod.			

Tabela 3.19: Przykład ilości pozostałości wytwarzanych w instalacji wtórnej.
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Żużle zawierają zmienne ilości miedzi i wiele z nich jest ponownie używanych lub przetwarzanych w celu odzyskania zawartego w nich metalu. Żużel często przetwarzany jest w procesach termicznych w celu wytworzenia żużlu obojętnego.

Składnik	Piec do wytapiania zawiesinowego	Konwertor Peirce-Smitha	Związany żużel po oczyszczeniu żużlu w elektrycznym piecu
	[% wagowe]		
Miedź	1 – 2,5	3 – 5	0,3 – 0,8
Żelazo (ogółem)	38 - 45	40 - 45	40 - 43
Krzemionka	30 - 33	25	28 – 32
Magnetyt	4 - 18	25	< 2

Tabela 3.20: Skład niektórych żużli pochodzących z wytapiania miedzi przed procesem oczyszczania żużlu.
[tm 124, DFIU Cu 1999]

Wiele żużli wytwarzanych w procesach przeróbki żużlu zawiera bardzo niskie poziomy metali ługowalnych i są stabilne. Są one często sprzedawane jako wyroby dla przemysłu materiałów ściernych i budowlanego, gdyż mają znakomite właściwości mechaniczne, które są czasami lepsze od konkurencyjnych minerałów naturalnych. W procesie takim można odzyskiwać oleje z różnych źródeł.

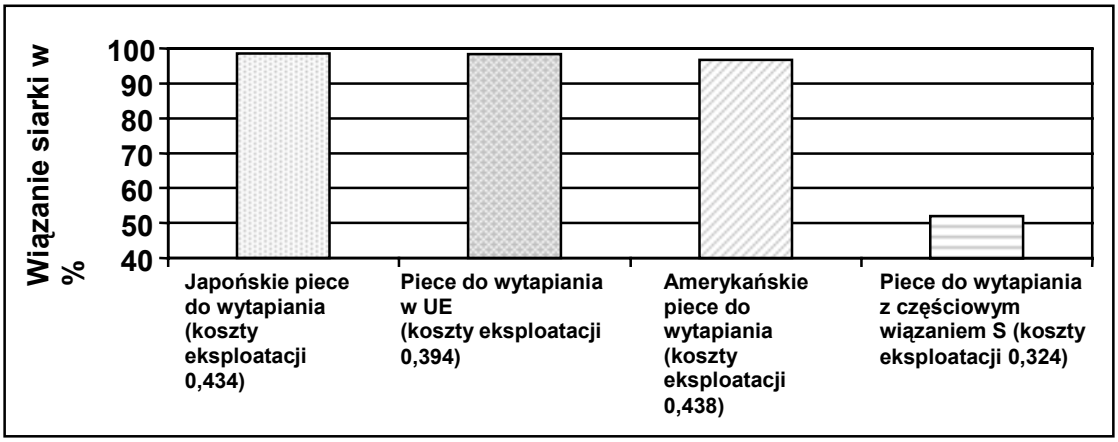
3.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W części niniejszej przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania oraz ograniczania emisji i pozostałości, jak również techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie te techniki są dostępne w sprzedaży. Celem ukazania technik prezentujących wysoką

efektywność w zakresie ochrony środowiska, przedstawione zostały odpowiednie przykłady. Techniki przedstawione jako przykłady, zależą od informacji dostarczanych przez przemysł, europejskie Państwa Członkowskie oraz oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. Techniki podstawowe przedstawione w rozdziale 2, „powszechnie stosowane technologie" mają zastosowanie w największym zakresie do procesów przedstawionych w niniejszej części oraz wpływają na sposób kontroli i obsługi procesów głównych i związanych.

Istotne znaczenie ma również sterowanie parametrami pracy pieca i zapobieganie niezorganizowanym emisjom z pieców oraz procesów spuszczania i odlewania. Stosowane są również techniki używane w innych sektorach, w szczególności dotyczące zastosowania systemów do odzyskiwania siarki.

Na odpowiednie techniki w skali lokalnej silnie wpływają surowce, które mają być przetwarzane, a w szczególności rodzaj i zmienność koncentratu oraz surowców wtórnych mogą być decydujące dla wyboru procesu. W skali światowej, niektóre operacje mają wydzielone jedno źródło surowca; większość zakładów w Europie kupuje koncentraty na wolnym rynku i musi zachować elastyczność w przetwarzaniu całego asortymentu surowców. W podobny sposób standard stosowanych na świecie w przemyśle systemów wychwytu i ograniczania emisji odzwierciedla lokalne, regionalne lub szerokozakresowe standardy (normy) z zakresu ochrony środowiska i z tego względu trudno jest bezpośrednio porównać skutki dla środowiska wynikające z połączenia różnych procesów. Można jednak ocenić, jak określony proces może pracować z odpowiednimi, nowoczesnymi urządzeniami służącymi do ograniczania emisji [tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999].



Uwaga: Wiązanie siarki: - w Japonii 98,6%; w Europie 98,3%; w Ameryce 96,8%; w innych krajach (Koszty oparte na 1 € = 1,06 $ (16-6-99)).

Tabela 3.21: Średnie wiązanie siarki w stosunku do kosztów eksploatacji w €/kg uzyskiwane w piecach do wytapiania na całym świecie. Źródło - Brook Hunt CRU Badania Miedzi 1997.

Stosując stopień wiązania siarki jako przykład, powyżej przedstawiono skutki dla środowiska i osiągnięcia instalacji europejskich. W tabeli przedstawiono, że dobre wiązanie siarki w UE można osiągnąć w granicach opłacalności ekonomicznej. Jest to przedstawione tutaj w kategoriach bezpośrednich kosztów eksploatacji dla instalacji z porównywalną, nowoczesną technologią przetwarzania, lecz przy zróżnicowaniu w ograniczaniu emisji.

3.3.1 Składowanie materiałów, transport i procesy wstępnego przetwarzania

3.3.1.1 Surowce pierwotne

Surowcami są tu koncentraty, topniki i paliwo. Istotne aspekty to: zapobieganie ucieczkom pyłów oraz materiału mokrego, wychwyt i oczyszczanie pyłów i płynów oraz sterowanie parametrami wejściowymi i roboczymi procesów obsługi i zasilania.

Problemy charakterystyczne dla tej grupy są następujące:

- Potencjalnie pylista natura niektórych koncentratów i topników (np. wapna) oznacza, że technikami, które należy rozważyć w tym przypadku są: składowanie w miejscach zamkniętych, systemy transportu i przetwarzania. Pył wytwarzany w niektórych operacjach kruszenia żużlu oznacza, że dla tej technologii można stosować wychwyt i ograniczanie emisji. Podobnie, woda do granulacji żużlu może wymagać sedymentacji lub innej obróbki przed odprowadzeniem.
- Koncentraty mieszane są z topnikami w celu wytworzenia wsadu o prawie stałym składzie; z tego względu technikami, które należy wziąć pod uwagę są: generalne praktykowanie pobierania próbek i analizy dla scharakteryzowania koncentratów oraz osobne składowanie poszczególnych koncentratów, w celu przygotowania optymalnej mieszanki do przetapiania.
- Technikami, które należy tu wziąć pod uwagę są mieszanki wsadowe pochodzące z maszyn uśredniających materiał zwałki oraz z systemów zasobników dozujących przy wykorzystaniu systemów wagowych takich jak wagi taśmowe lub systemów wagowych pracujących na zasadzie ubytku ciężaru. Tworzą one mieszaninę warstwową na taśmie transportowej. Końcowe mieszanie i ujednorodnienie odbywa się w systemach przenoszenia i suszenia. Stosowane są tu przenośniki zamknięte lub pneumatyczne układy transportowe. Można stosować suszarki obrotowe z gorącym gazem, złoże fluidalne, suszarki wężownicowe parowe lub pneumatyczne, itp.; w parowych suszarkach wężownicowych wykorzystywane jest ciepło odpadowe z innych części procesu, pod warunkiem, że pozwala na to bilans cieplny. Z tego względu suszarka i odpowiedni etap ograniczania emisji pyłów zależą od warunków właściwych dla danego terenu, takich jak niezawodność doprowadzania pary. Lepszą wydajność filtrowania od elektrofiltra w zakresie usuwania pyłów uzyskuje się za pomocą filtrów tkaninowych lub ceramicznych.
- W niektórych przypadkach stwierdza się, że temperatura zapłonu suchego materiału mieści się w zakresie od 300 do 400 ^{o}C; problem ten można rozwiązać na wiele sposobów. Na przykład zawartość tlenu w gazach w suszarce z gorącym powietrzem jest niska, a temperatura pracy regulowana jest na maksymalnym tolerowanym poziomie, głównie przez mieszanie z zimnym powietrzem – można tu również stosować azot; w takich przypadkach samozapłon nie stanowi problemu. Podobnie, parowe suszarki wężownicowe mogą utrzymywać niską temperaturę koncentratu i małą szybkość przepływu powietrza, co może przynieść ten sam efekt. Określone techniki stosuje się również dla zapobiegania samozapłonowi. Przez wykrywanie ciepła i iskier można wyznaczyć gorące miejsca; przyrządy służące do tego celu można wykorzystywać do uruchamiania instalacji oziębiania azotem. Wszystkie te techniki należy wziąć pod uwagę w zależności od danego miejsca.
- Należy tu wziąć pod uwagę techniki przechowywania kwasu, wytwarzanego w procesie technologicznym, w zbiornikach z podwójnymi ściankami lub w zbiornikach ustawionych w chemicznie odpornych obwałowaniach. Przetwarzanie szlamu kwasowego pochodzącego z instalacji kwasu siarkowego i słabego kwasu z systemów płukania zależy od lokalnych wymagań z zakresu przetwarzania i likwidacji, jeżeli nie ma możliwości lokalnego zużycia takich materiałów. Szlam anodowy oraz inne pozostałości zawierające metal, przeznaczone do odzysku poza terenem należy przechowywać w beczkach lub w inny odpowiedni sposób, w zależności od danego materiału.

PRZYKŁAD 3.01 SYSTEM POBIERANIA PRÓBEK I ODBIORU SUROWCÓW

Krótka charakterystyka: System odbioru i pobierania próbek. Obudowana powierzchnia rozładunku zsypowego pojazdów, uszczelniony układ transportowy i skomputeryzowane pobieranie próbek. Osłonięta powierzchnia składowania i mieszania, obudowane przenośniki.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Zapobieganie niezorganizowanym emisjom pyłów. Wsad o określonym składzie dla procesu.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych; oceny wizualne świadczą o bardzo wysokiej skuteczności.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Efekt pozytywny – mniejsze zużycie energii, zmniejszenie podstawowych emisji.

Aspekty ekonomiczne: - Brak dostępnych danych; na podstawie powszechnego praktycznego stosowania można stwierdzić, że techniki te są ekonomiczne. Większa wydajność produkcyjna.

Możliwość zastosowania: - Większość procesów podstawowych.

Przykładowe zakłady: - Aktualnie stosowane w instalacjach w Hiszpanii, Belgii i Niemczech.

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998].

3.3.1.2 Surowce wtórne

Do produkcji wtórnej używanych jest wiele surowców wtórnych; mieszczą się one w zakresie od miałkiego proszku do dużych pojedynczych pozycji. Zawartość miedzi oraz innych metali i zanieczyszczeń zmienia się w zależności od rodzaju materiału. Do klasyfikowania materiałów można stosować wielkość i zawartość miedzi (niska, średnia i wysoka). Techniki stosowane do składowania, obsługi i wstępnego przetwarzania różnią się w zależności od wielkości materiału oraz zakresu zanieczyszczeń. Czynniki te zmieniają się w zależności od terenu; techniki, które należy wziąć pod uwagę przedstawione są w rozdziale 2. Problemy właściwe dla danego miejsca dotyczące niniejszej grupy są następujące:

- Składowanie miałkiego proszku w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach.
- Składowanie pod przykryciem surowców wtórnych zawierających składniki rozpuszczalne w wodzie.
- Składowanie niepylącego i nierozpuszczalnego materiału w nieosłoniętych stosach, a dużych pozycji osobno na otwartej przestrzeni.
- Duże pozycje, takie jak bryły żużlu, metalu (konwertorowy, itp.) mogą uszkodzić betonowe powierzchnie powodując ukryte pęknięcia; zastosowana technika zależy od konkretnego, określonego przypadku.

Do usuwania składników organicznych, takich jak izolacja kabla czy pozostałości z płytek z obwodami drukowanymi oraz do oddzielania innych metali, np. cyny czy ołowiu, stosowane są często etapy wstępnego przetwarzania.

- Pod uwagę należy tu wziąć techniki mielenia i rozcierania z dobrym usuwaniem pyłów i ograniczaniem emisji. Wytwarzany materiał proszkowy można przetwarzać w celu odzyskania metali szlachetnych; stosowane są tu techniki pneumatyczne lub inne techniki rozdzielania na zasadzie różnicy gęstości.

- Pod uwagę należy wziąć również techniki kriogeniczne dla kruszenia powłok kablowych i ich łatwiejszego oddzielania.
- Pod uwagę należy wziąć też cieplne techniki usuwania powłok i odolejania; charakteryzują się one etapem dopalania w celu zniszczenia całego materiału organicznego w gazach odlotowych.
- Miałkie proszki należy przechowywać i transportować w sposób zapobiegający emisji pyłów. Proszki takie są często mieszane i zbrylane dla zapewnienia odpowiedniego wsadu dla pieca.

Surowiec	Składowanie	Transport	Wstępne przygotowanie	Uwagi
Węgiel i koks.	Zakryte miejsca składowania, silosy.	Obudowane przenośniki, jeżeli niepylące. Pneumatyczny.		
Paliwo i inne oleje	W zbiornikach lub w beczkach na obwałowanych powierzchniach.	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny.		
Topniki, jeżeli wytwarzają pyły.	Na betonowych powierzchniach otwartych lub podobnych, podłogach. Zamknięte (silosy), jeżeli będzie to wymagane.	Obudowane przenośniki z wychwytem pyłów. Pneumatyczny.	Mieszanie z koncentratami oraz innymi materiałami.	
Koncentraty.	Obudowane, jeżeli nie wytwarzają pyłów.	Obudowany z wychwytem pyłów. Pneumatyczny.	Mieszanie przy użyciu przenośników. Suszenie.	
Wyroby miedziane – katody, walcówka, kęsy miedzi i placki.	Na otwartych powierzchniach betonowych lub pod osłoną.			
Miałki proszek.	W pomieszczeniach zamkniętych.	Obudowany z wychwytem pyłów. Pneumatyczny.	Mieszanie, Aglomeracja.	
Gruby proszek (surowiec lub granulowany żużel)	Zakryte miejsca składowania.	Ładowarka mechaniczna.	Odolejanie, w razie potrzeby	Zbieranie oleju, w razie potrzeby
Bryły (surowiec oraz żużel)	Otwarte powierzchnie	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju, w razie potrzeby
Całe pozycje	Otwarte lub zakryte miejsca składowania	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju, w razie potrzeby
Drobne wióry	Zakryte miejsca składowania	Skipy załadowcze (kubły wsadowe)	Suszenie oraz odolejanie wiórów	Zbieranie oleju, w razie potrzeby
Kabel	Otwarte miejsca składowania	Ładowarka mechaniczna.	Zdejmowanie powłok	
Płytki z obwodami drukowanymi	Zakryte miejsca składowania	Ładowarka mechaniczna.	Kruszenie + oddzielanie na bazie różnic gęstości	Zawartość tworzyw sztucznych może wprowadzać ciepło
Pozostałości technologiczne do odzyskania.	Otwarte, zakryte lub obudowane miejsca składowania, w zależności od wytwarzania pyłów.	Zależnie od warunków		Odpowiedni system odprowadzania ścieków.
Odpady do	W zależności od	Zależnie od		Odpowiedni

likwidacji (np. Wykładziny pieców)	materiału, otwarte, zakryte lub obudowane miejsca składowania; lub uszczelnione (beczki).	warunków		system odprowadzania ścieków.

Tabela 3.22:Techniki składowania, transportu i wstępnego przygotowania, które należy rozważyć dla miedzi

3.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego

Procesami wytapiania miedzi stosowanymi w UE są [tm 92, Copper Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Miedzi]: -

- Proces wytapiania zawiesinowego Outokumpu z zastosowaniem dużego wzbogacania tlenem dla normalnego wytapiania kamienia z koncentratu miedzi. Miedź konwertorowa wytwarzana jest przez przetapianie kamienia miedziowego w konwertorach Peirce-Smitha. Żużel oczyszczany jest w piecu elektrycznym lub w procesie flotacji.
- Częściowe prażenie koncentratów w piecu prażalniczym ze złożem fluidalnym; wytapianie kamienia w piecu elektrycznym. Przetapianie kamienia na miedź konwertorową w konwertorach Peirce-Smitha. Przewałowe czyszczenie żużlu. Przetwarzane surowce zawierają cynk oraz pewne ilości ołowiu i miedzi.
- Wytapianie i przemiana na miedź konwertorową pierwotnego i wtórnego ołowiu/miedzi oraz surowców zawierających pewne ilości cynku w piecach do wytapiania ISA. Ołów wytwarzany jest przez oczyszczanie żużlu w piecu szybowym.

Wszystkie te techniki należy wziąć pod uwagę.

W piecu do wytapiania zawiesinowego Outokumpu wytwarzany jest wysokogatunkowy kamień, wspomagający i upraszczający proces konwertorowy.

W niektórych przypadkach w piecu tym można wytwarzać miedź konwertorową, bezpośrednio, bez etapu procesu konwertorowego (bez konwertorowania). Zastosowanie w taki sposób pieca do wytapiania zawiesinowego Outokumpu charakteryzuje się wytwarzaniem miedzi konwertorowej w jednym etapie wytapiania przy zastosowaniu szczególnych koncentratów o niskiej zawartości żelaza lub koncentratów bardzo wysokich gatunków (mała ilość żużlu) [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Na przykład proces ten stosowany jest w Polsce do bezpośredniej produkcji miedzi konwertorowej z koncentratu o niskiej zawartości żelaza.

Proces wytapiania zawiesinowego Outokumpu charakteryzuje się odzyskiwaniem ciepła w postaci pary oraz elektryczności, a ponadto wychwytem i odzyskiwaniem dwutlenku siarki w postaci kwasu siarkowego. Żywotność wykładziny pieca wynosi od ok. 5 do 10 lat (w zależności od różnych czynników, takich jak wielkość pieca, szybkość produkcji oraz stosowanych parametrów roboczych, itp.).

Oprócz powyższego pieca, na etapie wytapiania stosowanych jest na świece kilka innych pieców [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]; można również wziąć pod uwagę niektóre z nich. Zastosowanie pieca płomiennego dla koncentratów miedzi pierwotnej nie jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę.

Istnieje różnica między tymi procesami, ponieważ w dwóch z tych procesów, w procesie Mitsubishi i Konnecott/Outokumpu, etapy wytapiania i procesu konwertorowego są połączone. W procesach Mitsubishi stosowane są trzy wzajemnie połączone piece z przepływem grawitacyjnym roztopionego materiału między piecami. W procesie Konnecott/Outokumpu, między piecami do wytapiania i szybkiej konwersji, stosowany jest proces granulacji i mielenia kamienia, tj. praca urządzeń jest rozłączona.
Wszystkie wymienione tu piece zostały zaprezentowane wcześniej; są one przedstawione w tabeli podanej poniżej, w której streszczono zalety i wady różnych procesów.

Piec	Stosowana wydajność x1000 t/r	Wychwyt gazów	Zalety	Wady	Uwagi
Proces wytapiania					
Wytapianie zawiesinowe Outokumpu	~ 150 do 370 (w większości od 200 do 300)	Uszczelniony piec	Duża szybkość wytapiania. Wysokiej jakości kamień. Długa żywotność wykładziny pieca.	Stosunkowo wyższe koszty inwestycji, lecz niższe koszty eksploatacji.	Dostępna szeroka wiedza
Elektryczny (z częściowym prażeniem)	~ 40 do 220	Uszczelniony piec	Wytapianie pierwotne i wtórne. Zwarty.	Dwustopniowa technologia	
Piec do wytapiania ISA	~ 170 do 230	Z okapami odciągowymi	Wytapianie pierwotne i wtórne. Duża szybkość wytapiania. Różne paliwa.	Wymaga osadnika do oddzielenia kamienia i żużlu.	Wilgotny surowiec wsadowy może zwiększyć objętości gazów.
Noranda i El Teniente (dla jednej jednostki)	~ 120 do 150 / i 70 do 190	Z okapami odciągowymi	Zwarty. Niższe koszty.	Żywotność wykładzin pieca ~ 2 lata	Szybki rozwój procesów; stan ich będzie poprawiał się z czasem.
Zawiesinowy Inco	~ 120 do 200	Uszczelniony piec	Duża szybkość wytapiania. Wysokiej jakości kamień.	Powstający samoczynnie 100% O_2 powoduje węższe okienko robocze.	
Contop	~ 120	Uszczelniony piec	Wysoki stopień usuwania Bi i Zn.	Niska przepustowość	Tylko jedna instalacja.
Proces Vanyucov	~ 100 lub więcej	Z okapami odciągowymi	Podobny do Noranda		Zbyt mało danych dla dokonania oceny.
Proces Baiyin	~ 70	Z okapami odciągowymi	Podobny do Noranda. Piec podzielony dla uzyskania integralnego odstojnika.		Zbyt mało danych dla dokonania oceny.

Piec	Stosowana wydajność x1000 t/r	Wychwyt gazów	Zalety	Wady	Uwagi
Ciągły, sprzężony proces					
Mitsubishi	~ 120 do 240	Uszczelniony piec	Można wytapiać również złom skupiony i anodowy. Duża szybkość wytapiania. Bez	Pewne ograniczenia w zakresie surowców wsadowych. Sprzężona praca urządzenia z wpływem na	W budowie 3-ci zakład.

			transportu kadzi.	wydajność pełnej linii. Zawartość siarki w miedzi konwertorowej.	
Ciągły, nie sprzężony proces					
Kennecott/wytapianie zawiesinowe Outokumpu i proces konwertorowy	~ 300	Uszczelniony piec	Wyrównawcze składowanie kamienia kruszonego. Bez transportu kadzi.	Stosunkowo wyższy koszt inwestycji, lecz niższe bezpośrednie koszty eksploatacji.	Zamówiona 2-ga instalacja. Jedyna koncepcja technologiczna z rozłączną pracą urządzeń. Możliwa praca w różnych miejscach.

Tabela 3.23: Przegląd pieców do wytapiania miedzi pierwotnej

3.3.3 Usuwanie dwutlenku siarki

Dwutlenek siarki wytwarzany podczas etapów wytapiania i procesu konwertorowego może mieć poważny negatywny wpływ na środowisko; z tego względu dwutlenek siarki usuwany jest z gazów w instalacji kwasu siarkowego lub przez odzyskiwanie w postaci dwutlenku siarki. Technologie używane do usuwania dwutlenku siarki przedstawione są w Rozdziale 2 niniejszego dokumentu. Stosowane technologie zależą od lokalnego zapotrzebowania rynkowego na ciekły dwutlenek siarki; zasadniczo stosuje się konwersję na kwas siarkowy [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Jest kilka czynników charakterystycznych dla przemysłu miedzi. Są to wszystko techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Wynikiem zastosowania wzbogacania tlenem w piecach do wytapiania miedzi jest wysoka zawartość dwutlenku siarki w gazach pochodzących z pieca do wytapiania. Chociaż jest on następnie rozcieńczany do 14% SO_2 dla konwersji, zmniejszenie objętości gazu umożliwia uzyskanie znacznych oszczędności w wielkości kanałów, dmuchaw (ssaw) i instalacji ograniczania zanieczyszczeń [tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999; tm 107, Ullmanns 1996]. Innym czynnikiem występującym w przypadku mocnego gazu jest możliwość wykorzystania obecności nadmiaru ciepła w gazie, w szczególności po procesach katalizy, które są silnie egzotermiczne; jednak może to zmniejszyć elastyczność reagowania na zmiany w przepływie i składzie gazu. Wymienione wyżej rozcieńczenie gazu musi również zapewnić wystarczający tlen dla procesu katalitycznego.

Innym czynnikiem wpływającym na zawartość dwutlenku siarki jest zmienna zawartość gazów pochodzących z przedstawionego wyżej z konwertora miedzi. Zmiany zawartości SO_2 oznaczają, że aspekt ten musi być uwzględniony w konstrukcji instalacji kwasu w płuczce wieżowej i na etapach wymiany ciepła i w doborze katalizatora. Zgodnie z tym, co stwierdzono wcześniej, obecnie istnieje większy wybór katalizatorów; wydajność może poprawić zastosowanie katalizatora z domieszką tlenku cezu.
Wydajność metalurgicznej instalacji kwasu zależy od efektywności sekcji oczyszczania gazów. W przypadku, gdy system oczyszczania nie będzie skutecznie usuwał zanieczyszczeń z doprowadzanego gazu, pogorszy się wydajność sekcji kontaktowej. Chociaż konstrukcje systemów oczyszczania gazów mokrych mogą się znacznie różnić, muszą one wspólnie spełniać poniższe wymagania:

- Muszą być usuwane zanieczyszczenia w postaci pyłów w celu uzyskania końcowej jakości gazu na poziomie < 1 mg pyłu/Nm^3 (czystość optyczna).

- Zawartość trójtlenku siarki w gazie musi być zredukowana do poziomu 15 – 25 mg/Nm^3.
- W celu zapobieżenia uszkodzeniu obmurowania wieży i katalizatora konwertora, muszą być usuwane fluorki i chlorki.
- Gaz musi być chłodzony do temperatury zapewniającej równowagę wodną w instalacji kwasu. Temperatura ta zależy od stężenia SO_2 w gazie i stężenia wytwarzanego kwasu. Gaz zawierający 4 – 6 % SO_2 wymaga schłodzenia do temperatury poniżej 30 ^oC; gaz zawierający SO_2 na poziomie znacznie powyżej 10% może tolerować temperatury gazu rzędu 35 – 40 ^oC, przy wytwarzaniu kwasu 98,5%.

Stopień konwersji (przemiany) dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, podawany dla takich procesów, może być w zakresie od 99,5% do 99,9% dla gazów wytwarzanych przy procesie wytapiania i konwertorowania miedzi pierwotnej. Na stopień konwersji wpływa kilka czynników, które należy wziąć pod uwagę na poziomie lokalnym. Są to: -

- Czystość doprowadzanego gazu dla ograniczania zatruwania katalizatora, np. usuwanie rtęci w zależności od jej zawartości we wsadzie.
- Moc i konsystencja gazu. Gazy o wyższej mocy i bardziej zgodnych stężeniach SO_2 umożliwiają uzyskiwanie wyższej efektywności przemiany. W części jest to spowodowane odpowiednim chłodzeniem pośrednim gazu, które można osiągnąć w przypadku niewielu zmian w stężeniu.
- Dobór katalizatora. Katalizatory z domieszką tlenku cezu przyczyniają się do zwiększania stopnia konwersji, pod warunkiem, że regulowane będą inne czynniki zapobiegające zatruciu. Okresowe wymiany katalizatora mogą przyczynić się do usprawnień katalizatora podczas konserwacji, lecz w celu uzyskania pełnej efektywności, muszą im towarzyszyć również i inne udoskonalenia.
- Właściwa temperatura doprowadzanego gazu, zawartość tlenu i równowaga wodna (patrz wyżej).
- Efektywne ustawienie warunków gazu, w szczególności temperatury, między przejściami katalizatora.

Z tych względów, stopnie konwersji zmieniają się w czasie i wartości stanów ustalonych mogą być błędne. W poniższych przykładach przedstawiono wydajność, jaką można osiągnąć dzięki właściwym konstrukcjom instalacji pracujących przy różnych charakterystykach doprowadzanego gazu.

PRZYKŁAD 3.02 OBSŁUGA INSTALACJI KWASU SIARKOWEGO W ZMIENNYCH WARUNKACH GAZOWYCH

Krótka charakterystyka: - Sekcja oczyszczania i płukania gazu. 3 linie instalacji kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem Lurgi, 4 i 5 przejściowy, nowoczesny katalizator. Słaby kwas do neutralizacji ~12 – 15 m^3/h z 5% H_2SO_4 oraz rozkład cieplny upustu kwasu za pomocą kwasu o wyższym stężeniu (~50%).

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Wysoki stopień konwersji dla dwutlenku siarki. W najnowszej instalacji osiągnięto powyżej 99,6%.

Dane eksploatacyjne:

Składnik	Zmierzone wartości	
Objętość gazów odlotowych:	320000	Nm^3/h
SO_x	100 – 1100	mg/Nm^3
SO_3	20 – 40	mg/Nm^3
NO_x (jako NO_2)	20 – 45	mg/Nm^3
Cl^- (jako HCl)	2 – 7	mg/Nm^3
F^- (jako HF)	1 – 4	mg/Nm^3
Średnio – pył resztkowy:	< 2	mg/Nm^3
Zakres – pył resztkowy:	1 – 7	mg/Nm^3
Zakres – składniki:		
Cd	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Hg	< 0,01 – 0,07	mg/Nm^3
Tl	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,1	mg/Nm^3
Se	< 0,01 – 0,02	mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,03	mg/Nm^3
Pb	< 0,01 – 0,15	mg/Nm^3
Cu	< 0,01 – 0,09	mg/Nm^3
PCDD/PCDF	0,001 – 0,01	ng ITE/Nm^3

Tabela 3.24: Dane dotyczące wydajności instalacji kwasu siarkowego pracującej w zmiennych warunkach gazowych.

Skutki oddziaływania na środowisko – Skutek pozytywny – Zmniejszenie głównych emisji dwutlenku siarki przez konwersję na kwas siarkowy, odzysk ciepła z gazów i ciepła uwalnianego podczas konwersji.

Aspekty ekonomiczne: - 55 milionów € na jedną linię instalacji kwasu. Patrz również załącznik dotyczący kosztów.

Możliwość zastosowania: - Gazy wylotowe z pieca do wytapiania pierwotnego (Stężenie SO_x > 6%; możliwość połączenia z gazami odlotowymi z pieca do wytapiania wtórnego). Możliwości te można stosować do większości istniejących instalacji.

Przykładowe zakłady: - Aktualne zastosowanie w zakładzie w Niemczech.

Bibliografia: - [tm 124, DFIU Cu 1999; tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999].

PRZYKŁAD 3.03 INSTALACJA KWASU SIARKOWEGO PRACUJĄCA W IDEALNYCH WARUNKACH

Krótka charakterystyka: - Instalacja kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem, 4 przejściowy nowoczesny katalizator cezowy. Proces Monsanto Enviro Chem 3:1 IPA.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Maksymalny odzysk dwutlenku siarki.

Dane eksploatacyjne: - Oczyszczanie połączonych gazów z pieców zawiesinowych FSF i FCF z 30 – 40% SO_2, rozcieńczony do 14% na wlocie instalacji kontaktowej przy średnim rocznym przepływie 171300 Nm^3. Osiągana konwersja do 99,9%. Instalacja opiera się na wysokim, stałym

zasilaniu dwutlenkiem siarki, inteligentnym oczyszczaniu gazu i chłodzeniu pośrednim oraz na katalizatorze z dodatkiem Cs. Emisja dwutlenku siarki w gazie resztkowym (średniorocznie) na poziomie ok. 150 mg/Nm^3.

Skutki oddziaływania na środowisko: – Skutek pozytywny – Zmniejszenie głównych emisji dwutlenku siarki, odzyskiwanie energii.

Aspekty ekonomiczne: - Nie były ocenione, lecz technologia ta została ostatnio wdrożona i pracuje ekonomicznie.

Możliwość zastosowania: - Szczególny przypadek dla idealnych warunków gazu zasilającego.

Przykładowe zakłady: - Pracuje w zakładzie w USA.

Bibliografia: - [tm 140, Finland Cu 1998 – Finlandia Cu 1998]

Innym czynnikiem, istotnym w przypadku używania gazów wysokiej mocy w instalacji kwasu siarkowego, jest resztkowa zawartość SO_2 w gazach odlotowych. W większości instalacji europejskich osiąga się wydajność konwersji w zakresie od 99,5 do 99,8% przy stężeniu wejściowym 8,4, 10, 11 lub 13% SO_2 w instalacji kontaktowej. % konwersji nie uwzględnia okresów podczas uruchamiania i wyłączania oraz przypadków awaryjnych.

3.3.4 Procesy wytapiania wtórnego

Asortyment materiałów wtórnych oraz zmienność zawartości miedzi i stopnia zanieczyszczenia doprowadziły do rozwoju całego asortymentu pieców do wytapiania materiałów wtórnych [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. W Europie dla szerokiego asortymentu materiałów stosowane są mini piece do wytapiania, piece szybowe, piece ISA Smelt, TBRC oraz uszczelnione piece elektryczne z łukiem zakrytym. Są to wszystko techniki, które należy wziąć pod uwagę, w zależności od typu surowca.

Mini piec do wytapiania stosowany jest dla materiałów wtórnych i żużlu przy użyciu żelaza i złomu o dużej zawartości żelaza jako reduktora. Konwertor używany jest do przetapiania żelaza zawierającego czarną miedź z pieców do wytapiania i dla przetapiania złomu stopowego. Do rafinacji miedzi konwertorowej o wyższej zawartości miedzi używany jest trzonowy piec płomienny.

Zalety i wady pieców do wytapiania wtórnego dla niższych gatunków materiałów wsadowych przedstawione są w tabeli 3.24.

Kilka technik przedstawionych w rozdziale 2 ma zastosowanie do wyciągania oparów oraz ograniczania emisji i do systemów kontroli procesu stosowanych w tych piecach. Techniki te nie były zwykle stosowane we wszystkich instalacjach w czasie sporządzania niniejszego dokumentu. System sterowania procesem pieca szybowego uznaje się za odpowiedni dla rozwoju, a włączenie jego potencjału podlega czynnikowi rozwoju.

Gazy pochodzące z pieców do wytapiania wtórnego, pod warunkiem unikania materiałów siarczkowych, zawierają zwykle mało lub w ogóle nie zawierają dwutlenku siarki, lecz mogą zawierać znaczne ilości bardziej lotnych metali, takich jak ołów i cynk, itp. Gazy te mogą zawierać również lotne związki organiczne (VOC), dioksyny, CO i pyły, co oznacza, ze stopnie ograniczania emisji dla wytapiania wtórnego obejmują chłodzenie gazu (z odzyskiwaniem ciepła/energii) i

dopalanie w celu zniszczenia węgla organicznego i dioksyn, oddzielanie grubych cząstek w razie potrzeby i filtrowanie w filtrach tkaninowych. Wychwycone pyły zawracane są do obiegu w celu odzyskania tych metali.

PRZYKŁAD 3.04 NISZCZENIE DIOKSYN

Krótka charakterystyka: - Wprowadzanie tlenu w górnej strefie pieca szybowego. W procesie tym nie ma miejsca na zamontowanie dopalacza. Istnieją pewne ograniczenia w zakresie osiąganego mieszania gazów, lecz akceptowana jest skuteczność całkowita. Można opracować układy sterowania dla tego systemu.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Niszczenie dioksyn. Niszczenie CO i innego węgla.

Dane eksploatacyjne: - Osiągany poziom dioksyn <0,5 ng TEQ /Nm^3

Skutki oddziaływania na środowisko: – Ogólny skutek dodatni – Zmniejszenie głównych emisji. Koszt energii wytwarzania tlenu.

Aspekty ekonomiczne: - Niedostępne dane, lecz technika ta jest modyfikacją o niskim koszcie i pracuje ekonomicznie.

Możliwość zastosowania: - W większości pieców szybowych z gorącą gardzielą i być może w innych procesach.

Przykładowe zakłady: - Aktualne zastosowanie w zakładach w Niemczech.

Bibliografia: - [tm 124, DFIU Cu 1999]

Piec	Wydajność	Wymagania w zakresie wychwytu gazów i ograniczania emisji	Zalety	Wady	Uwagi
Piec szybowy	~150 do 200 ton na dzień na piec	Półszczelny. Chłodzenie gazu*, dopalanie i oczyszczanie (filtr tkaninowy)	Materiał niskiego gatunku	Brak rozwoju sterowania procesem.	Należy usprawnić sterowanie. Szybkość produkcji zależy od rodzaju surowca wsadowego i zawartości miedzi.
Piec elektryczny z łukiem zakrytym	Dla pieca 8 MVA: szybkość wytapiania 8 - 25 ton na godzinę	Uszczelniony. Dopalanie, chłodzenie gazu i oczyszczanie **	Przygotowany dla złomu komputeroweg o. Niska objętość gazów.	Pewne ograniczenia zakresie surowców wsadowych.	Powstający CO spalany w piecu dla uzyskania ciepła. Tempo produkcji zależy od rodzaju zawartości miedzi w surowcu i wartości znamionowej pieca.
Mini piec do wytapiania		Obudowany. Chłodzenie i oczyszczanie gazów (filtr tkaninowy)	Duża szybkość wytapiania. Zwarty.	Pewne ograniczenia zakresie surowców wsadowych	
TBRC	Do ~ 40 to 70 ton na wsad	Obudowane. Chłodzenie* i oczyszczanie gazów (filtr tkaninowy)	Cały asortyment materiałów. Duża szybkość wytapiania. Zwarty. Obrót.	Drogi.	
ISA Smelt	~ 30000 do 40000 ton na rok	Okapy odciągowe. Chłodzenie* i oczyszczanie** gazów.	Cały asortyment materiałów. Duża szybkość wytapiania.	W fazie opracowywania	Niesprawdzony dla materiałów niższego gatunku w warunkach redukcji. Na etapie przekazywania do eksploatacji dla pracy okresowej, do

					przetwarzania surowca zawierającego siarkę, wytwarzania kamienia i konwertorowania kamienia.
Konwertor	~15 to 35 ton na wsad na konwertor	Z okapami odciągowymi. Chłodzenie i oczyszczanie** gazów (filtr tkaninowy)			Dla przetwarzania czarnej miedzi z pieców do wytapiania oraz wytapiania stopów miedzi.
Piec szybowy trzonowy	~ 250 t/d	Uszczelniony i z okapami odciągowymi, dopalanie, chłodzenie i oczyszczanie (filtr tkaninowy)	Przeznaczony do wytapiania i rafinacji metalu; dobra sprawność energetyczna	Pewne ograniczenia zakresie surowców zasilających.	Rafinacja ogniowa złomu wyższego gatunku, miedzi anodowej i konwertorowej.
Proces Contimelt	50 – 100 t/h	Dopalanie (piec redukcyjny), WHB, oczyszczanie (filtr tkaninowy)	Duża szybkość produkcji, duże zużycie energii	Pewne ograniczenia zakresie surowców wsadowych	Rafinacja ogniowa złomu wyższego gatunku, miedzi anodowej i konwertorowej.
Płomienny piec trzonowy	~ 250 to 400 ton na dzień	Pół-uszczelniony i z okapami odciągowymi. Chłodzenie* gazu, dopalanie i oczyszczanie (filtr tkaninowy).	Przeznaczony do konwersji i rafinacji.	Uszczelnienie Pewne ograniczenia zakresie surowca wsadowego.	Można stosować dysze powietrzne wraz z systemem przechylania. Rafinacja ogniowa złomu wyższego gatunku i miedzi konwertorowej.
Uwaga. *)W przypadku wystarczająco wysokiego poziomu temperatury, można rozważyć odzyskiwanie ciepła odpadowego; dla oczyszczania w filtrach tkaninowych wymagane jest dalsze chłodzenie. **) W instalacjach UE gazy wylotowe mogą zawierać dwutlenek siarki podczas określonych kampanii; z tego względu gaz oczyszczany jest w płuczce wieżowej lub przesyłany do instalacji kwasowej w tym czasie. [zwarty = o budowie kompaktowej, przyp. tłum.]					

Tabela 3.25: Przegląd pieców do wytapiania wtórnego

3.3.5 Proces konwertorowy

3.3.5.1 Konwertory miedzi pierwotnej

Konwertorem stosowanym w Europie jest konwertor Peirce-Smitha (lub podobny). Konwertor ten stosowany jest również powszechnie na całym świecie [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]. Ten typ konwertora ma bardzo stabilny i wydajny poziom pracy. Konwertory tego typu zdolne są do uzyskiwania wysokiego poziomu przetwarzania metalurgicznego; można je stosować do odparowywania zawartych we wsadzie metali, takich jak ołów i cynk, które można następnie odzyskiwać. Ciepło wytwarzane podczas procesu konwertorowego można wykorzystać do topienia złomu miedzi (np. złomu anodowego); jest to istotna zaleta. Niekorzystne jest tu poleganie na wsadzie i transportowaniu materiału za pomocą kadzi, skipu załadowczego lub wlewnicy.

Jest to potencjalne źródło niezorganizowanych oparów zawierających pyły, metale i dwutlenek siarki. Kadź lub skip załadowczy używane do ładowania wsadu mogą zakłócać efektywne ustawianie okapów do wychwytu oparów. Z tego względu, dobra praca konwertora polega na zastosowaniu pierwotnych i wtórnych okapów do wychwytu oparów podczas ładowania i odlewania w celu wychwycenia maksymalnej ilości niezorganizowanych oparów. Przez okap można dodawać proszki, topniki, substancje do nawęglania, złom, itp. Aby zapobiec dmuchaniom podczas „wytaczania” i ponownego „wtaczania” konwertora można zastosować automatyczne sterowanie.

Procesy te oraz techniki regulacji i wychwytu oparów są odpowiednie do stosowania w istniejących i nowych instalacjach; są to techniki, które należy wziąć pod uwagę.

Na świecie stosowane są również inne procesy konwertorowe [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]; są to również techniki, które należy wziąć pod uwagę. Etapy konwertorowe stosowane w ciągłych procesach konwertorowych Mitsubishi i procesach konwertorowania zawiesinowego/wytapiania zawiesinowego Outokumpu/ Kennecott nie wymagają transportu kadzi i dzięki temu usunięte jest to źródło oparów wtórnych. Jednak w obu tych procesach wymagany jest nadal pewien wychwyt oparów przy rynnach spustowych i otworach spustowych; proces konwertorowania zawiesinowego zależy od kamienia piecowego i granulacji żużlu konwertorowego, kruszenia i transportu kamienia/żużlu konwertorowego, co może być potencjalnym źródłem pewnej emisji do atmosfery i wody. Tym niemniej procesy te są ze swej natury czystsze, a kontrola emisji nie jest uzależniona w tak znacznym stopniu od konserwacji i dbałości operatora. W piecu konwertorowym Mitshubishi kamień przepływa do kąpieli miedziowej i reaguje wytwarzając żużel i metal; wskutek tej reakcji, miedź konwertorowa opuszczająca proces konwertorowy i doprowadzana do pieca do wytapiania anod jest bogata w siarkę. Z tego względu gazy wylotowe są stosunkowo bogatsze w dwutlenek siarki i wymagają usunięcia SO_2 na etapie rafinacji ogniowej.

Gazy wychwycone z cykli konwertorowych są chłodzone, oczyszczane i przesyłane do instalacji odzyskiwania siarki. Jak stwierdzono wcześniej, zawartość SO_2 w gazach pochodzących z procesu konwertorowego zmienia się w granicach 6 – 12% w całym cyklu konwertorowym; gazy te mieszane są z mocnymi gazami z etapu wytapiania. W ciągłym procesie konwertorowym występuje SO_2 o wysokim, stałym stężeniu i wskutek tego można używać stosunkowo mniejszych systemów obsługi, oczyszczania i chłodzenia gazów oraz nieco mniejszych stopni konwersji siarki.

W połączonym procesie wytapiania okresowego i procesie konwersji kamienia miedziowego/ołowiowego na miedź konwertorową stosowany jest również piec ISA Smelt.

Konwertor	Wydajność	Wychwyt gazów	Zalety	Wady	Uwagi
Konwertory o pracy okresowej					
Peirce-Smith (lub podobny)	~ 100 do 250 (pierwotna) i ~ 15 to 35 (wtórna) ton na wsad miedzi	Pierwotne i wtórne okapy odciągowe.	Prosta sprawdzona technologia. Topienie anod i innego złomu. Mocny i elastyczny. Dobra wydajność metalurgiczna. Ulatnianie niektórych wtrąceń metalicznych.	Oparcie na transporcie kadzi.	Dostępna szeroka wiedza o tej technologii. Zastosowanie w produkcji pierwotnej i wtórnej. Stosowane ładowanie przez okap (kołpak).
Hoboken	~ 50 – 100 ton na wsad miedzi	Syfon do pierwotnego wychwytu gazów.	Łatwiejszy wychwyt gazów.	Blokady w przewodzie esowatym. Transport kadzi.	Głównie pierwotna. Używany również dla procesu konwertorowe-go kamienia miedziowego /ołowiowego.
TBRC	~ 40 – 70 ton na wsad miedzi.	Obudowany.	Wytapianie ze złomu.		Zastosowanie w produkcji wtórnej.
ISA Smelt	~40000 ton na rok	Okapy odciągowe,			Pierwotna i wtórna.

		chłodzenie i oczyszczanie gazów.			Zasadniczo niesprawdzony. W czasie sporządzania niniejszego dokumentu stosowany dla okresowego procesu konwertorowe-go kamienia Cu/Pb.
Konwertory zintegrowane.					
Mitsubishi	Do ~ 240000 ton miedzi na rok	Uszczelniony	Wysoka zawartość SO_2.	Trudna zabudowa w istniejących instalacjach. Ściśle sprzężony w procesem wytapiania.	Tylko pierwotna. W praktyce dodatkowo przetwarzanie złomu Cu. Może być stosowany w innych procesach do wytapiania.
Kennecott/ Outokumpu	~ 300000 ton miedzi na rok	Uszczelniony	Duże stężenie SO_2. Przechowywanie kamienia.	Nie jest jeszcze dostępne wytapianie złomu anodowego. Aktualnie stosowany tylko dla jednego pieca do wytapiania; drugi w trakcie budowy.	Tylko pierwotna.

Tabela 3.26: Przegląd konwertorów dla pierwotnej i wtórnej produkcji miedzi

3.3.5.2 Konwertory miedzi wtórnej

Zgodnie z tym, co stwierdzono [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998], na najpowszechniej stosowanym etapie produkcji wtórnej stosowane są piece Peirce-Smitha (lub podobne konwertory), TBRC i ISA Smelt. TBRC, w przypadku używania go jako konwertora, jest małych wymiarów i jest zwykle całkowicie obudowany, umożliwiając wychwyt oparów wtórnych. Do konwertora dodaje się złom stopów miedzi. Dla zbilansowania ciepła oraz dla oddzielenia pierwiastków takich jak cynk lub cyna przez parowanie w warunkach redukcji, dodawany jest węgiel. Takie same uwagi dotyczą systemów wychwytu oparów, stosowanych w produkcji miedzi pierwotnej. Z tego względu, dobra praca konwertora zależy od zastosowania pierwotnych i wtórnych okapów odciągowych podczas ładowania i odlewania w celu wychwycenia jak największej ilości oparów niezorganizowanych; proszki takie jak topniki oraz substancję do nawęglania można dodawać przez okap odciągowy. Do zapobiegania dmuchaniu w czasie „wytoczenia” konwertora można stosować sterowanie automatyczne. Gazy pochodzące z wtórnych procesów konwertorowych miedzi wtórnej są chłodzone (z odzyskiem ciepła/energii, jeżeli jest to

możliwe); oddzielane są pyły oraz usuwany jest dwutlenek siarki i wykonywane jest filtrowanie w filtrze tkaninowym, jeśli jest to konieczne.

Procesy te oraz techniki sterowania i wychwytu oparów są odpowiednie do stosowania z nowymi i istniejącymi instalacjami; są to techniki, które należy wziąć pod uwagę.

3.3.6 Rafinacja ogniowa

Rafinacja ogniowa przedstawiona została wcześniej. Piece obrotowe, płomienne piece trzonowe, trzonowe piece szybowe oraz proces Contimelt są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla pieców do wytapiania pierwotnego i wtórnego. Charakteryzują się one dodawaniem gazu przez dysze powietrzne lub lance. Piec szybowy trzonowy i proces Contimelt przeznaczone są dla wsadu stałego. Piec trzonowy płomienny może być zasilany miedzią stałą i roztopioną; piec obrotowy może być zasilany głównie miedzią roztopioną. W przypadku zasilania miedzią roztopioną zwykle konieczne jest stosowanie kadzi zalewowej, co oznacza, że punkcie przelewania, jako potencjalny problem należy rozważyć powstawanie emisji niezorganizowanych. Opary niezorganizowane może powodować dodawanie złomu do pieców rafinacyjnych; należy unikać dodawania złomu zanieczyszczonego materiałem organicznym. Można sterować szybkością dodawania złomu.

Dla pieców do rafinacji ogniowej stosowane są systemy wychwytu oparów; wymagany system ograniczania emisji będzie się różnił w zależności od użytego materiału. Gazy i opary z pieca są wychwytywane, dopalane na etapie redukcji, chłodzone i oczyszczane za pomocą filtrów tkaninowych lub płuczek wieżowych. W zależności od przenoszenia siarki z konwertora, może być konieczne usuwanie dwutlenku siarki, np. przez płukanie kaustyczne. Na przykład przy ogniowej rafinacji miedzi konwertorowej z pieca konwertorowego Mitsubishi, gazy odlotowe mogą zawierać stosunkowo więcej dwutlenku siarki i wymagać usunięcia SO_2.

Odzyskiwanie ciepła z gazów odlotowych pieca do rafinacji jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę w przypadku urządzeń, w których wytapiany jest materiał stały przy dużych szybkościach.

Należy wziąć tu pod uwagę techniki odlewania roztopionej (ciekłej) miedzi z pieca do wytapiania anod do koła gwiazdowego maszyny rozlewniczej lub urządzenia do ciągłego odlewania.

Te procesy i techniki sterowania, wychwytu oparów i usuwania dwutlenku siarki nadają się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach.

3.3.7 Rafinacja elektrolityczna

Należy tu wziąć pod uwagę procesy rafinacji elektrolitycznej, które charakteryzują się optymalnymi wymiarami elektrolizerów (odstęp, wielkość elektrolizera, itp.) oraz zastosowaniem wstępnych katod ze stali nierdzewnej i miedzianych płyt rozruchowych. Dla istniejących elektrolizerni koszty przejścia na wstępnie ukształtowane katody ze stali nierdzewnej mogą nie być odpowiednie; w takim przypadku stosowane będą miedziane płyty rozruchowe. W zależności od wielkości produkcji, warto również wziąć pod uwagę zmechanizowane (i zautomatyzowane) zbieranie materiału z elektrod oraz lepiej opracowane wykrywanie zwarć.

Odzyskiwanie miedzi z roztworów pociąga za sobą elektrolityczne otrzymywanie metali; w takich przypadkach gazy wydzielają się na anodzie i mogą wytwarzać kwaśną mgłę. Należy tu wziąć pod uwagę technikę wychwytu i usuwania takich mgieł.

Ponadto należy tu wziąć pod uwagę techniki uszczelnionych systemów spuszczania z wanien elektrolitycznych oraz zawracania do obiegu wszystkich zebranych roztworów, techniki odzyskiwania szlamów anodowych oraz upustów elektrolitu.

3.3.8 Procesy przetwarzania żużlu

Żużel wytwarzany w procesie pochodzi z różnych źródeł. Techniki, które należy wziąć tu pod uwagę zależą od źródła; zasadniczo, żużle z pieca do wytapiania i żużle z niektórych konwertorów można przetwarzać w piecach (elektrycznych) do przetwarzania żużlu przy dodawaniu węgla i usuwaniu miedzi z żużlu w celu wytworzenia kamienia i czystego żużlu. Niektóre żużle bogate w miedź, takie jak żużel konwertorowy, mogą być zawracane do pieca do wytapiania lub mogą być wolno chłodzone i może być oddzielana cześć bogata w miedź, np. w urządzeniu do flotacji koncentratu. Należy również rozważyć technikę oczyszczania żużlu przez wprowadzanie węgla do kąpieli żużlowej przy zastosowaniu pieca obrotowego; ponadto należy wziąć pod uwagę techniki przewału żużlu oraz recyrkulację żużlu do pieca do wytapiania pierwszego stopnia (etap redukcji i wytapiania kamienia).

Żużel, z którego usunięto miedź ma bardzo niską zawartość metalu do ługowania i posiada kilka przydatnych właściwości, które umożliwiają jego zastosowanie w budownictwie lądowym i wodnym oraz jako środka do śrutowania. Użycie lub recykling żużli i recykling pyłów filtracyjnych uważa się za część tego procesu.

3.3.9 Procesy hydro-metalurgiczne

W momencie sporządzania niniejszego dokumentu przetwarzanie hydro-metalurgiczne tlenku miedzi nie było praktycznie stosowane w Europie; może być ono stosowane w przyszłości, np. na terenie kopalni. Podstawowy proces przedstawiony wcześniej i w rozdziale 2 może mieć kilka wariantów zależnych od charakterystyki rudy. Należy zapoznać się z poprzednimi raportami [tm 130, Chadwick 1994; tm 137, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998].

Ponieważ procesy hydro-metalurgiczne obejmują etapy ługowania, ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz elektrolityczny, pod uwagę należy wziąć właściwą likwidację ługowanego materiału oraz zanieczyszczenie mieszalników ekstrakcji rozpuszczalnikowej i osadników. Istotne są tu techniki przedstawione w rozdziale 2 służące do zapobiegania emisjom do wody, np. przez wprowadzenie systemów odprowadzania ścieków oraz technik do odzyskiwania lotnych związków organicznych (VOC) oraz zastosowanie łagodnych rozpuszczalników.

3.3.10 Cyna i inne metale

Wszystkie procesy przedstawione wcześniej jako dostępne techniki uważa się za techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Na ostateczny dobór procesu wpływać będą szczególne materiały wsadowe. W związku z tymi procesami należy rozważyć również techniki przedstawione w rozdziale 2.

3.3.11 Walcówka miedzi

Wszystkie procesy przedstawione wcześniej jako dostępne techniki uważa się za techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Należy wziąć pod uwagę zastosowanie

nowoczesnych regulatorów palników w piecu szybowym dla zoptymalizowania spalania i utrzymania minimalnych poziomów CO, z zachowaniem jednocześnie jakości wyrobu.

3.3.12 Wlewki, rury i półwyroby

Na dobór procesów wpływają konkretne materiały wsadowe i wyroby gotowe; zastosowanie mieć będą czynniki przedstawione w punkcie dotyczącym walcówki. W przypadku używania stopów miedzi w procesie, należy kontrolować temperaturę wytapiania, a wszystkie opary wytwarzane podczas topienia i odlewania należy skutecznie wychwytywać i oczyszczać za pomocą filtrów tkaninowych; z oparów tych można odzyskiwać ZnO. W związku z tymi procesami należy wziąć pod uwagę również techniki regulacji temperatury i sterowania procesem przedstawione w rozdziale 2.

3.3.13 Wychwyt (zbieranie) oparów/gazów i ograniczanie emisji

Techniki wychwytu i ograniczania emisji gazów przedstawione w punkcie 2.7 i 2.8 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla różnych etapów procesu produkcji miedzi, itp..

W celu zapobiegania emisjom niezorganizowanym i niszczenia dioksyn oraz innych składników organicznych w gazach odlotowych, dla zastosowania najlepszego układu wstępnego przygotowania, pieca i ograniczania emisji, szczególnie istotne jest zidentyfikowanie zanieczyszczeń organicznych zawartych w surowcach wtórnych.

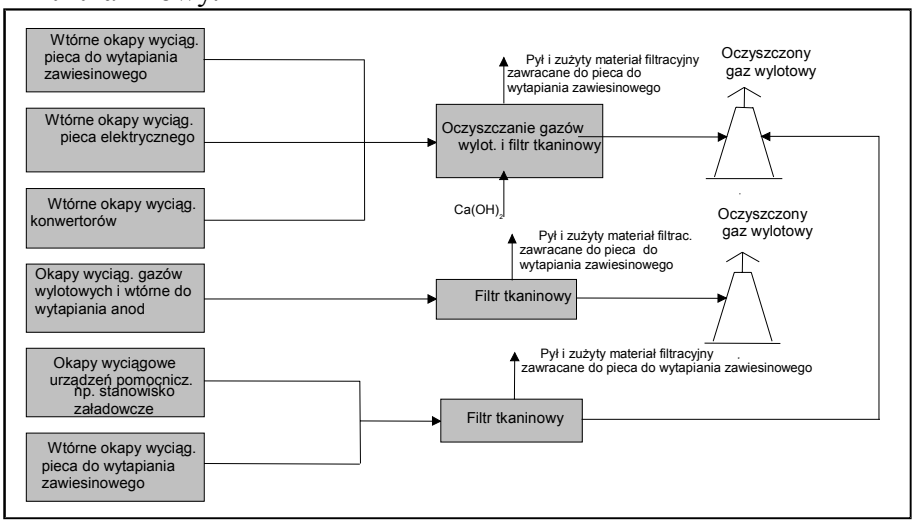
Techniką, którą należy również wziąć pod uwagę jest zastosowanie okapów wtórnych; zastosowanie inteligentnych systemów do kierowania wychwytem oparów może zmniejszyć zapotrzebowanie energii przez te systemy. Istnieje tu kilka zagadnień właściwych dla danego terenu, które są mają zastosowanie i niektóre z nich przedstawione są w punkcie 3.3.1.1 niniejszego rozdziału. Podczas projektowania układów okapowych należy wziąć pod uwagę dostęp do ładowania i do innej obsługi pieca oraz sposób zmiany źródła gazów technologicznych podczas cyklu technologicznego. Zasadniczo, przedstawione w niniejszym rozdziale technologie przetwarzania w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem emisji, spełniać będą najsurowsze wymagania z zakresu ochrony środowiska.

Źródło	Składniki w gazach odlotowych	Metoda oczyszczania
Złe spalanie, materiał organiczny w materiale wsadowym	CO, lotne związki organiczne, dioksyny	Sterowanie procesem. Dopalacz. Wprowadzenie węgla aktywnego.
Siarka w paliwie i w surowcach	Dwutlenek siarki	Układ mokrej lub półsuchej płuczki wieżowej, wprowadzanie wapna.
Warunki spalania	NO_x	Sterowanie procesem, właściwe zastosowanie tlenu. Redukcja katalityczna.
Piec i transport roztopionych materiałów	Pył Opary tlenków metali	Płuczka wieżowa i/lub filtr tkaninowy.

Tabela 3.27: Metody ograniczania emisji, które należy wziąć pod uwagę.

PRZYKŁAD 3.05 DOCELOWE WTÓRNE OCZYSZCZANIE OPARÓW

Krótka charakterystyka: - Oczyszczanie oparów wtórnych i gazów wentylacyjnych przez absorpcję SO_2 i filtr tkaninowy.

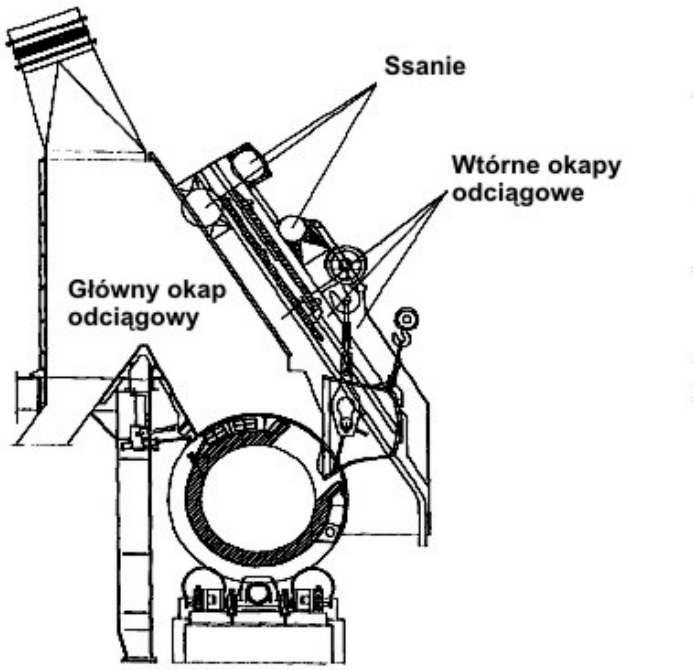


Rysunek 3.12 Ogólny układ systemu

Gazy wtórne z obszaru wentylacji:	Wtórne okapy odciągowe konwertora, okapy odciągowe elektrycznych pieców do oczyszczania żużlu, gazy odlotowe elektrycznych pieców do oczyszczania żużlu, systemy wentylacyjne pieca do wytapiania zawiesinowego, pieców do wytapiania anod, przygotowanie i transport materiałów zawracanych
Warunki wejściowe:	
Maks. objętość projektowa:	580000 Nm^3/h
Zmiana objętości:	~ 350000 do 550000Nm^3/h
Absorbent do usuwania SO_2:	Wapno gaszone
Średnia zawartość pyłu i absorbentu:	1500 mg/Nm^3
Poziom pyłów:	1 – 5 g/Nm^3
Poziom na wlocie SO_2 :	100 – 1500 mg/Nm^3
Warunki wyjściowe:	
Zmiana objętości:	~ 350000 do 550000Nm^3/h
Średni pył resztkowy:	< 2 mg/Nm^3
Zakres pyłu resztkowego :	1 - 7 mg/Nm^3
Składniki:	
Cd	< 0,01 – 0,1 mg/Nm^3
As	< 0,01 – 0,8 mg/Nm^3
Ni	< 0,01 – 0,3 mg/Nm^3
Se	< 0,01 –0,9 mg/Nm^3
Sb	< 0,01 – 0,5 mg/Nm^3
Cu	< 0,02 – 2 mg/Nm^3
Absorpcja siarki	~50 do 70 %

Tabela 3.28 Dane dotyczące wydajności systemu

Oprócz okapu głównego w instalacji zastosowano system 3 wtórnych okapów odciągowych. Okapy takie można przyłączyć do instalacji kwasu siarkowego (okap 1) lub do wtórnego układu oczyszczania (okapy 2 i 3). Podczas operacji napełniania i odlewania, poszczególne okapy doprowadzane są za pomocą silników w położenia zapewniające optymalną efektywność wychwytu. Stosowane są sterowania inteligentne. Układ okapów wyciągowych konwertora przedstawiony jest niżej:



Rysunek 3.13: Docelowy układ wtórnego wychwytu oparów
[tm 201, Velten 1999]

Główne korzyści dla środowiska: - Wychwyt i oczyszczanie emisji niezorganizowanych. Zminimalizowanie zużycia energii.

Dane eksploatacyjne: - Osiąganie 99 % wychwytu oparów.

	Emisja pyłów kg/r	
	Przed dodatkowym wtórnym wychwytem gazów (1992)	**Po dodatkowym wtórnym wychwycie gazów (1996)***
Produkcja anod t/r	220000	325000
Emisje niezorganizowane: -		
Ogółem piec do wytapiania	66490	32200
Poziom sklepienia pieca do wytapiania	56160	17020

Emisje kontrolowane (Piec do wytapiania pierwotnego): - Piec do wytapiania/instalacja kwasu	7990	7600
Komin wtórnych okapów odciągowych	2547	2116
Uwaga. * Emisje po zainwestowaniu 10 milionów € w celu uzyskania lepszego wychwytu gazów niezorganizowanych i systemu oczyszczania. Dodatkowa energia = 13.6 GWh/r		

Tabela 3.29: Wydajność po usprawnieniu wtórnego wychwytu oparów.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny – Zmniejszenie zużycia energii w porównaniu do całkowitego wychwytu powietrza wentylacyjnego, zmniejszenie głównych emisji.

Aspekty ekonomiczne: - Kompletny system 23 miliony DM, włączając w to okapy wyciągowe, kanały, regulatory. Zużycie energii 13,6 GWh/r. Patrz również – załącznik dotyczący kosztów.

Możliwość zastosowania: - W większości procesów konwertorowych. Możliwość zastosowania dla takich pieców jak piece Teniente czy Noranda.

Przykładowe zakłady: - W Niemczech.

Bibliografia: - [tm 161, Petersen 1999]; [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

PRZYKŁAD 3.06 WYCHWYT GAZÓW WENTYLACYJNYCH W INSTALACJI DACHOWEJ

Krótka charakterystyka: - System wychwytu oparów z hali konwertorów dla oczyszczania gazów wentylacyjnych. Wszystkie gazy wentylacyjne wychwytywane są w systemie dachowym. Są one oczyszczane w celu usunięcia pyłów, metali i dwutlenku siarki.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Wychwyt emisji niezorganizowanych z hali konwertorów.

Dane eksploatacyjne: - Osiąganie wychwytu oparów na poziomie 99,9% z budynku z piecem do wytapiania/konwertorem wytwarzającym 170000 t/r anod; gazy oczyszczane są w połączeniu z gazami suszarki. Możliwość ograniczonego usuwania SO_2 za pomocą aktualnego systemu przy użyciu filtra elektrostatycznego.

Emisje	**Miejsce emisji**		
	Wychwyt pierwotny 200000 Nm^3/h	**Wychwyt wtórny 1000000 Nm^3/h**	**Niezorganizowane**
Dwutlenek siarki	523 t/r	2242 t/r	147 t/r

Tabela 3.30: Efektywność oczyszczania gazów po wychwycie w systemie dachowym

Skutki oddziaływania na środowisko: - Ogólny pozytywny efekt – Bardzo intensywny energetycznie, lecz zmniejszenie ogólnych emisji.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych; 2 instalacje pracują rentownie.

Możliwość zastosowania: - W większości procesów konwertorowych.

Przykładowe zakłady: - W Szwecji, w Finlandii.

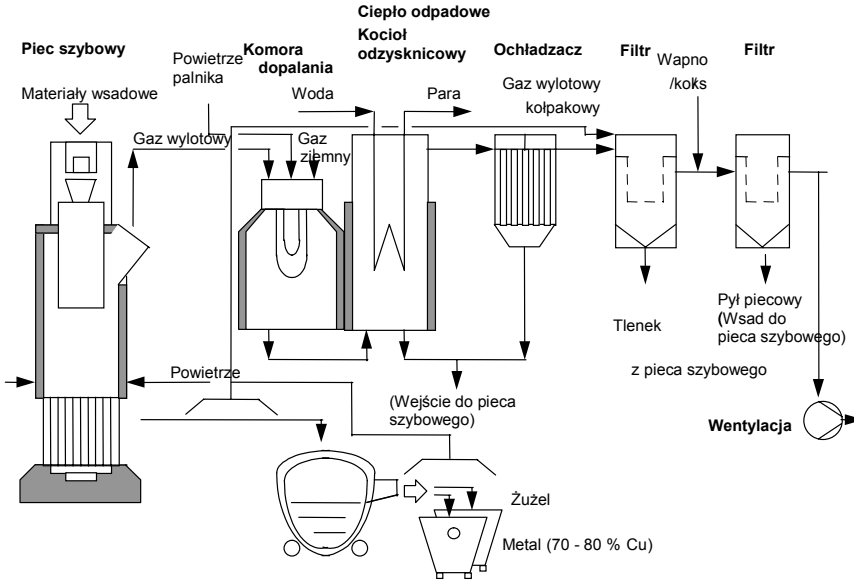
Bibliografia: - [tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999]; [tm 106, Farrell 1998].

Techniką, którą należy również wziąć pod uwagę jest zastosowanie okapów do odciągania oparów dla operacji spuszczania i odlewania. Opary pochodzące ze spuszczania składają się z oparów generowanych przez lance tlenowe, pyłów z wiercenia, oparów z parujących szlamów, w przypadku używania instalacji spustowych oraz oparów z odsłoniętych powierzchni metali i żużlu. Opary te składać się będą głównie z tlenków metali występujących w procesie wytapiania.

Wychwytywane gazy piecowe są zwykle bardzo gorące, dlatego też, w celu zapobieżenia uszkodzeniu urządzeń do ograniczania emisji, stosuje się schładzanie i odzyskiwanie energii. Techniką stosowaną dla miedzi pierwotnej jest przemiana na kwas siarkowy lub produkcja dwutlenku siarki. Dla miedzi wtórnej stosowane są filtry tkaninowe i/lub płuczki wieżowe, a dla etapów suszenia i rafinacji ogniowej technikami, które należy wziąć pod uwagę są metody płukania oraz odsiarczania suchego gazu w celu usunięcia niższych stężeń dwutlenku siarki.
Zastosowanie dopalania, chłodzenia, neutralizacji i filtrowania ukazano w przedstawionych niżej dwóch przykładach.

PRZYKŁAD 3.07 DOPALANIE, CHŁODZENIE GAZU I FILTR TKANINOWY

Krótka charakterystyka: - Komora dopalania oraz oczyszczanie gazów wraz z przetwarzaniem koksu/wapna, po której występuje filtr tkaninowy. System dopalacza używany jest dla pieca szybowego wytwarzającego 15200 t/r czarnej miedzi. Objętość gazu 32000 Nm^3/h.



Rysunek 3.14: Podstawowy układ systemu dopalaczy

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Niszczenie dioksyn. Niszczenie CO i innego węgla.

Dane eksploatacyjne: - Dioksyny na poziomie < 0,1 ng TEQ /Nm^3.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny – Zmniejszenie głównych emisji. Odzysk innych metali.

Aspekty ekonomiczne: Koszt instalacji dopalacza i filtra tkaninowego ~ 1,5 miliona €. Patrz również – załącznik dotyczący kosztów.

Możliwość zastosowania: - W większości pieców szybowych; zastosowanie dla innych pieców z tym samym wymaganiem chłodzenia gazów i usuwania CO, SO_2 i pyłów.

Przykładowe zakłady: - Zastosowanie w zakładach w Austrii i w Niemczech.

Bibliografia: - [tm 124, DFIU Cu 1999], [tm 160, Winter Cu 1999], [tm 226, VDI 2102 1999].

PRZYKŁAD 3.08 CHŁODZENIE GAZU I FILTR TKANINOWY

Krótka charakterystyka: - System chłodzenia gazu i filtr tkaninowy. Zawiera dodawanie wapna, w przypadku, gdy w gazach występuje dwutlenek siarki.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Oczyszczanie gazów pochodzących z konwertora i pieców do rafinacji ogniowej w celu usunięcia pyłów i metali.

Dane eksploatacyjne: - Pył – 1 – 3 mg/Nm^3. Cu+Pb+Zn<0,2 mg/Nm^3.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Efekt dodatni – Skuteczne zmniejszenie ilości pyłów i metali. Odzyskiwanie Zn, Pb itd.

Aspekty ekonomiczne: - Niedostępne dane, lecz w praktyce rentowna eksploatacja. Podobny proces jest przedstawiony w załączniku na temat kosztów.

Możliwość zastosowania: - W większości konwertorów i pieców anodowych.

Przykładowe zakłady: - Pracuje w instalacji w Austrii.

Bibliografia: - [tm 106, Winter Cu 1999]

3.3.14 Zarządzanie i sterowanie procesem

Do procesów produkcyjnych stosowanych w niniejszej Grupie zastosowanie mają zasady sterowania i zarządzania takie jak stosowanie systemów z ISO 9000 przedstawionych w rozdziale 2. Przez przyjęcie wielu z takich technik można udoskonalić niektóre piece i technologie. Należy wziąć tu pod uwagę technikę regulacji temperatury w piecach służących do wytapiania stopów miedzi. Istotne znacznie dla wdrożenia powyższych czynników ma tu przeszkolenie operatorów, zapewnienie instrukcji obsługi i systemów zarządzania. Tam, gdzie będzie to uzasadnione lub wymagane, należy również rozważyć systemy konserwacji profilaktycznej.

3.3.15 Wody odpadowe (ścieki)

Jest to problem charakterystyczny dla danego miejsca; podaje się, że istniejące systemy oczyszczania posiadają wysoki standard. Wszystkie wody odpadowe należy oczyszczać w celu usunięcia rozpuszczonych metali i części stałych. Pod uwagę należy wziąć techniki wymienione w rozdziale 2. W wielu zakładach woda chłodząca i oczyszczone wody odpadowe, włączając w to wody deszczowe, wykorzystywane są ponownie lub zawracane z powrotem do procesu. Wody odpływowe, w przypadku zebrania i osobnego magazynowania, należy przed odprowadzeniem oczyścić przez sedymentację i/lub wyregulowanie pH.

PRZYKŁAD 3.09 OCZYSZCZANIE WODY ODPADOWEJ

Krótka charakterystyka: - Oczyszczanie słabego kwasu pochodzącego z instalacji kwasu siarkowego oraz różnych wód kwaśnych z przemywania z zastosowaniem wapna i siarczanu żelaza.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Minimalne odprowadzanie wód odpadowych, zmniejszenie zużycia wody.

Dane eksploatacyjne:

Warunki wejściowe:	
Przepływ:	35 m³/h
Składniki:	
H_2SO_4	60 g/l
Cu	2100 mg/l
Hg	15 mg/l
As	2200 mg/l
Pb	2600 mg/l
Ni	7 mg/l
Cd	110 mg/l
Zawiesina stała	200 mg/l
Wody ściekowe*:	
Przepływ	31,2 m³/h
pH	9,5
Cu	0,2 – 0,5 mg/l
Hg	0,05 mg/l
As	0,1 mg/l
Pb	0,2 mg/l
Ni	0,5 mg/l
Cd	0,1 mg/l
Szlam gipsowy: - Ilość:	6 – 7 t/h
: - Skład	40 – 50 % H_2O
	~ 30 - 35 % $CaSO_4$
	~ 1 %As (jako związek arsenu),
	~ 1 % Cu,
	~ 1 – 2 % Fe,
	~ 0,01 % Hg,
	~ 1 Pb,
	~ < 0,1 % Ni,
	~ < 0,1 % Cd.

* Dane projektowe z uwzględnieniem zmian w ściekach

Tabela 3.31: Dane dotyczące efektywności oczyszczania słabego kwasu

Skutki oddziaływania na środowisko: - Dodatni efekt – Zmniejszenie głównego zrzutu do wody, możliwość ponownego wykorzystania wody odpadowej i szlamu.

Aspekty ekonomiczne: - Koszt urządzeń 2,5 miliona euro, koszty instalacji od 4,5 do 5,2 miliona euro. Moc 200 kW. Mleko wapienne (10%); 15 m^3/h. H_2SO_4 (10%); 0,8 m^3/h. $FeSo_4$. $7H_2O$; 80 kg/h.

Możliwość zastosowania: - W większości układów ściekowych.

Przykładowe zakłady: - W budowie w UE.

Bibliografia: - [tm 210, Cu Expert Group 1999 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1999]

PRZYKŁAD 3.10 OCZYSZCZANIE I PONOWNE WYKORZYSTYWANIE WODY ODPADOWEJ

Krótka charakterystyka: Zbieranie ścieków technologicznych i wody powierzchniowej i system oczyszczania. Obejmuje oczyszczanie za pomocą NaHS, po którym następuje sedymentacja i filtr piaskowy. Woda używana jest ponownie w procesie lub do polewania składowiska wodą.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - Minimalne odprowadzanie wody odpadowej; zmniejszenie zużycia wody.

Dane eksploatacyjne: - Uzyskiwanie maksymalnego ponownego wykorzystania wody. Odprowadzanie (zrzucanie) 110000 m^3/r.

Składnik	Woda technologiczna miedzi wtórnej po oczyszczeniu za pomocą NaHS, przez sedymentację i filtrowanie przez piasek
Cu mg/l	0,04
Pb mg/l	0,04
Ni mg/l	0,07
Zn mg/l	0,13
As mg/l	< 0,01
Cd mg/l	0,004
Zawiesina stała mg/l	1,0

Tabela 3.32: Dane dotyczące skuteczności układu oczyszczania przy zastosowaniu NaHS

Skutki oddziaływania na środowisko: - Efekt pozytywny – Zmniejszenie głównego zrzutu do wody, ponowne użycie wody odpadowej.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, lecz system pracuje w sposób ekonomiczny.

Możliwość zastosowania: - Ponowne użycie wody deszczowej do zwilżania powierzchni składowania złomu.

Przykładowe instalacje: - w Belgii

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

PRZYKŁAD 3.11 OCZYSZCZANIE WODY CHŁODZĄCEJ

Krótka charakterystyka: - Oczyszczanie bezpośredniej wody chłodzącej stosowanej w systemie odlewania anod.

Podstawowe korzyści dla środowiska: - minimalne odprowadzanie wody odpadowej; zmniejszenie zużycia wody.

Dane eksploatacyjne:

Rodzaj obróbki:	**Sedymentacja, ustawianie pH i wytrącanie**	
Woda nieoczyszczona: Ilość:	~ 350000 m³/r	
Podstawowe składniki:	Przed oczyszczeniem	W ściekach
pH		8,5 – 9,5
mg/l Cu,	< 30	0,01 – 0,25
mg/l Pb,	< 2,5	0,001 – 0,1
mg/l As	< 2,0	0,001 – 0,1
mg/l Ni	< 0,5	0,002 – 0,06
mg/l Cd,	< 0,01	0,0001 – 0,003
mg/l Zn	< 1,0	0,02 – 0,5

Tabela 3.33: Dane dotyczące skuteczności układu oczyszczania wody chłodzącej

Skutki oddziaływania na środowisko: - Efekt dodatni – Zmniejszenie głównego zrzutu do wody.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, lecz system pracuje w sposób rentowny.

Możliwość zastosowania: - Ponowne użycie wody deszczowej do nawilżania miejsca składowania złomu.

Przykładowe zakłady: - Zastosowanie w zakładzie w Niemczech.

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

3.3.16 Pozostałości technologiczne

Należy wziąć pod uwagę dostępne techniki z zakresu odzyskiwania metali z pozostałości i minimalizujące ilość odpadów do ostatecznego usuwania.

3.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy

poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora, którymi dla wytwarzania miedzi są SO_2, pył, opary w postaci tlenków metali, związki organiczne, woda odpadowa, pozostałości takie jak wykładziny pieca, szlam, pył pofiltracyjny i żużel. Problemem jest tu również tworzenie się dioksyn podczas przetwarzania wtórnych materiałów miedzianych;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane, takich jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla całości sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np. okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały wyciągnięte na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy zastosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

W niniejszym podsektorze na najlepsze dostępne techniki wpływa wiele czynników; konieczna jest tu więc metoda badania tych technik. Przyjęty sposób podejścia przedstawiony jest niżej.

- Przede wszystkim, dobór technologii silnie zależy od surowców dostępnych dla określonego terenu. Najbardziej istotnymi czynnikami są tu: skład, występowanie innych zawartych metali, rozkład ich wielkości (włączając w to zdolność do tworzenia pyłów) oraz stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym. Mogą występować materiały podstawowe dostępne z jednego lub z wielu źródeł, surowce wtórne o różnej jakości lub układ surowców podstawowych i wtórnych.
- Po drugie, technologia taka powinna być odpowiednia do zastosowania z najlepszymi dostępnymi systemami wychwytywania i ograniczania emisji gazów. Zastosowana technologia wychwytu spalin i ograniczania emisji zależeć będzie od charakterystyk głównych technologii, np. w niektórych technologiach unika się przewozu kadzi, dzięki czemu łatwiejsze jest uszczelnienie. Inne technologie mogą posiadać zdolność do przeróbki materiałów recyklingowych i dzięki temu zmniejszać wpływ na środowisko przez eliminację konieczności usuwania nieużytecznych odpadów.
- W końcu wzięto pod uwagę zagadnienia dotyczące wody i odpadów, w szczególności zminimalizowanie odpadów i zdolność do ponownego użycia pozostałości i wody w zakresie danej technologii lub w innych technologiach. Przy dobieraniu technologii, pod uwagę bierze się również czynnik w postaci energii zużywanej w takich technologiach i przy ograniczaniu emisji.

Z tych względów dobór najlepszych dostępnych technik BAT w sensie ogólnym jest złożony i uzależniony od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT wpływają głównie dostępne surowce na określonym terenie i wymagana wydajność instalacji, tj. problemy charakterystyczne dla określonego terenu. Niektóre podstawowe technologie mają pewne zalety dzięki zdolności do zastosowania w nich niektórych materiałów wtórnych.

Zalecana metodologia, która zastosowana została w niniejszym opracowaniu, streszczona jest w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie w przemyśle określonej technologii i jej niezawodności;

- Ograniczenia dotyczące materiału wsadowego, który może być przetwarzany; np. w wytopie pierwotnym niektóre technologie dostosowane są do „czystego” koncentratu a inne do topienia złożonych materiałów wsadowych;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału wsadowego i inne metale w nim zawarte (np. Pb, Zn);
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji. – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna przepustowość wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i skutecznych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i technik ograniczania emisji. Odpowiadające im emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

W czasie sporządzania niniejszego dokumentu mogło pracować kilka kombinacji technologii i technik ograniczania emisji spełniających wymagania najwyższych standardów środowiskowych oraz wymagania BAT. Technologie takie różnią się pod względem wydajności, jaką można osiągnąć oraz materiałów, które można zastosować; przedstawiono tu kilka kombinacji. We wszystkich technologiach maksymalizowane jest ponowne użycie pozostałości, a minimalizuje się emisje do wody. Ekonomiczność tych technologii jest różna. Niektóre z nich wymagają pracy z wysoką wydajnością, aby były ekonomiczne, podczas gdy inne są niezdolne do uzyskania wysokich poziomów wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania emisji używane wraz w takimi technologiami przedstawione zostały w rozdziale 2 oraz w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT w tym rozdziale a ich zastosowanie w połączeniu z procesem hutniczym spowoduje uzyskanie wysokiego poziomu ochrony środowiska.

Zgodnie z tym, co przedstawiono w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, w tej części zaproponowano techniki i emisje uważane za ogólnie zgodne z BAT. Celem jest tu przedstawienie podstawowych wskazań poziomów emisji i zużycia, które można uznawać za odpowiedni punkt orientacyjny dla poziomów odpowiadających BAT. Wykonuje się to przez podanie osiągalnych poziomów w zakresach, stosowanych ogólnie dla instalacji nowych i zmodernizowanych. W istniejących instalacjach mogą występować czynniki takie jak ograniczenia w zakresie przestrzeni i wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie takich technik.

Poziom ten będzie zmieniał się również wraz z upływem czasu, w zależności od stanu urządzeń, ich konserwacji i sterowania technologicznego instalacji ograniczającej emisję. Praca procesu źródłowego będzie wpływać również na wydajność, gdyż istnieje prawdopodobieństwo zmian temperatur, objętości gazu a nawet cech materiałów w całym procesie technologicznym i we wsadzie. Z tych względów osiągalne emisje stanowią tylko podstawę, według której można ocenić rzeczywistą efektywność instalacji. Na poziomie lokalnym należy wziąć pod uwagę dynamikę technologii oraz inne problemy, charakterystyczne dla danego terenu. W przykładach przedstawionych w części dotyczącej technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT, podane są stężenia dotyczące niektórych istniejących technologii [tm 137 Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998].

3.4.1 Transport i składowanie

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik w zakresie transportu i składowania materiałów przedstawione są w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą materiałów prezentowanych w tym rozdziale. Są to następujące techniki:

- Zastosowanie systemów przechowywania płynów zawartych w nieprzepuszczalnych obwałowaniach posiadających pojemność do pomieszczenia przynajmniej objętości największego zbiornika magazynowego w obrębie obwałowania. W każdym Państwie Członkowskim istnieją różne wytyczne, których należy przestrzegać, jeżeli będzie to właściwe. Obszary magazynowania należy zaprojektować w taki sposób, aby wycieki z górnych części zbiorników i z układów doprowadzających były przechwytywane i zawarte w obwałowaniu. Zawartości zbiorników powinny być wyświetlane i należy używać odpowiednich alarmów. Dla zapobiegania przepełnieniu zbiorników należy stosować planowane dostawy i automatyczne układy sterowania.
- Kwas siarkowy i inne materiały chemicznie aktywne należy również przechowywać w zbiornikach z podwójnymi ściankami lub w zbiornikach ustawionych w obwałowaniach odpornych chemicznie, o tej samej pojemności. Za uzasadnione uważa się stosowanie układów wykrywania wycieków i zainstalowanie alarmów. W przypadku istnienia ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych, powierzchnia magazynowania powinna być nieprzepuszczalna i odporna na oddziaływanie przechowywanego materiału.
- W celu zbierania rozlanego materiału, punkty dostawy powinny znajdować się w obrębie obwałowań. W celu zmniejszenia emisji lotnych składników organicznych (VOC), należy stosować wentylację wsteczną wypartych gazów do pojazdu dostawczego. W celu zapobieżenia rozlewom, należy rozważyć zastosowanie automatycznego ponownego uszczelnienia złączy doprowadzających.
- Materiały niezgodne (np. materiały utleniające i organiczne) należy posegregować i w zbiornikach magazynowych lub na hałdach zastosować gazy obojętne, jeżeli będzie to konieczne.
- W razie potrzeby do spuszczania z obszarów otwartego przechowywania należy stosować kolektory olejowe lub stałe. Materiały, które mogą uwalniać olej, należy przechowywać na powierzchniach betonowych posiadających krawężniki lub inne wyposażenie ograniczające. Konieczne jest stosowanie metod oczyszczania ścieków dla przechowywanych substancji chemicznych.
- W celu szybkiego wykrywania wycieków i zapobieżenia uszkodzeniu przez pojazdy i inne urządzenia, przenośniki przesypowe i rurociągi powinny znajdować się na bezpiecznych, otwartych powierzchniach, powyżej gruntu. W przypadku istnienia rurociągów podziemnych, ich przebieg można udokumentować i oznaczyć oraz przyjąć bezpieczny system wykopów.
- W celu zapobieżenia rozerwaniu i powstaniu wycieków, należy stosować właściwie zaprojektowane, mocne zbiorniki ciśnieniowe dla gazów (włączając w to LPG) wraz z monitorowaniem ciśnienia w zbiornikach i rurociągach. Przyrządy monitorujące gazy należy używać na ograniczonych obszarach i w pobliżu zbiorników zasobnikowych.
- Tam, gdzie będzie to wymagane, dla materiałów pylistych można stosować uszczelnione systemy doprowadzania, przechowywania i odzyskiwania, a do codziennego przechowywania można używać silosów. Materiały pyliste należy przechowywać w całkowicie zamkniętych budynkach, w których mogą nie być wymagane specjalne urządzenia filtrujące.
- Tam, gdzie będzie to właściwe i będzie przyczyniało się do ograniczania tworzenia pyłów, można stosować środki uszczelniające (takie jak melasy i polioctan winylu).
- W celu zapobieżenia emisji pyłów, w punktach dostawy, silosach, pneumatycznych systemach transportowych i w punktach przesypowych przenośników, jeżeli będzie to wymagane, należy stosować obudowane przenośniki z właściwie zaprojektowanymi, wydajnymi urządzeniami wyciągowymi i filtrującymi.
- Materiały niepylące i nierozpuszczalne można przechowywać na uszczelnionych powierzchniach ze spustem i kolektorem ścieków.
- Opiłki, wióry oraz inne materiały olejowe należy przechowywać pod przykryciem w celu zapobieżenia wymywaniu przez wodę deszczową.

- Dla zminimalizowania wytwarzania i przenoszenia pyłów na określonym terenie, można stosować racjonalne układy transportowe. Należy zbierać i oczyścić wodę deszczową wymywającą pyły przed jej odprowadzeniem.
- Do czyszczenia pojazdów używanych do dostawy oraz obsługi pylistych materiałów, należy używać myjni przejezdnych i strumieni wody lub innych urządzeń do czyszczenia. Na dobór metody wpływać będą lokalne warunki, np. tworzenie się lodu. Można wykorzystywać planowane kampanie oczyszczania dróg.
- Dla zapobieżenia rozlewom i do wykrywania wycieków, można zastosować systemy inwentaryzacji i kontroli.
- Dla określania jakości surowców i planowania metod technologicznych, w systemie obsługi i przechowywania materiałów można wprowadzić systemy pobierania próbek materiałów i oznaczania składu chemicznego. Systemy takie należy zaprojektować i obsługiwać według tych samych standardów jak systemy obsługi i przechowywania.
- Powierzchnie przechowywania reduktorów takich jak węgiel, koks oraz zręby drewna należy nadzorować pod względem powstania pożaru wskutek samozapłonu.
- Należy stosować właściwe zasady projektowe i konstrukcyjne oraz odpowiednią konserwację.

Poniżej przedstawiona jest tabela, w której w skrócony sposób przedstawiono transport i składowanie materiałów.

Surowiec	Sposób składowania	Transport	Wstępna obróbka	Uwagi
Węgiel i koks	Zakryte nawy magazynowe, silosy.	Zakryte przenośniki, w przypadku materiałów nie pylistych. Pneumatyczny.		
Paliwa i inne oleje	Zbiorniki lub beczki na obwałowanych obszarach.	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny.		
Topniki. W przypadku tworzenia się pyłów	Powierzchnie otwarte o podłożach betonowych lub podobnych. W razie potrzeby miejsca obudowane (silosy).	Osłonięte przenośniki ze zbieraniem pyłów. Pneumatyczny.	Mieszanie z koncentratami lub innym materiałem.	
Koncentraty	Osłonięte, jeżeli nie tworzą pyłów.	Osłonięty ze zbieraniem pyłów. Pneumatyczny.	Mieszanie przy użyciu przenośników. Osuszanie.	
Wyroby miedziane – katody, walcówka, kęsy i placki miedziane.	Na otwartej powierzchni betonowej lub w magazynach osłoniętych.			
Pył miałki.	Osłonięte.	Osłonięty ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Mieszanie. Aglomeracja.	
Pył gruboziarnisty	Osłonięte nawy magazynowe.	Ładowarka mechaniczna.	Odolejanie, w razie potrzeby.	Zbieranie oleju, w razie

(surowiec lub granulowany żużel)				potrzeby.
Kawałkowy (surowiec lub żużel)	Otwarte.	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Całe pozycje	W otwartych lub osłoniętych nawach magazynowych.	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Drobne wióry	Składowisko przykryte.	Kubły wsadowe.	Suszenie drobnych wiórów lub odolejanie.	Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Kable	W miejscach otwartych.	Ładowarka mechaniczna.	Usuwanie powłok.	
Płytki z obwodami drukowanymi	Kryte nawy magazynowe.	Ładowarka mechaniczna.	Mielenie + rozdzielanie składników	Tworzywa sztuczne mogą być źródłem ciepła.
Pozostałości technologiczne dla odzyskiwania	W miejscach otwartych, osłoniętych lub obudowanych, w zależności od wytwarzania pyłów.	Zależy od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania.
Odpady do likwidacji (np. wyłożenia pieca)	W otwartych, osłoniętych lub obudowanych nawach magazynowych lub uszczelnione (beczki), w zależności od materiału.	W zależności od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania.

Tabela 3.34: Podsumowanie technik transportu i składowania dla miedzi

3.4.2 Dobieranie technologii

Nie można wyciągać wniosku, że do tej grupy metali można zastosować jedną technologię produkcji. Techniki dla następujących etapów technologicznych uważane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla dostępnych surowców.

3.4.2.1 Wytapianie miedzi pierwotnej

Biorąc pod uwagę te czynniki, za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji miedzi uważane są poniższe kombinacje, jeżeli stosowane będą z odpowiednimi technikami zbierania i ograniczania emisji.

- W hutniczej produkcji miedzi za BAT dla etapu wytapiania i procesu konwertorowego uważane są procesy ciągłe typu Mitsubishi i Outokumpu/Konnecott. Podczas gdy obecnie w systemie Outokumpu/Konnecott przetwarzane są tylko surowce pierwotne, to w procesie Mitshubishi przetwarzane są również wtórne surowce miedziane i złom, lecz może tu wystąpić wyższy poziom emisji dwutlenku siarki z pieca do wytapiania anod. W technologiach tych stosowane są piece uszczelnione, które nie są uzależnione od przewozu kadzi z ciekłym kamieniem i innych materiałów i z tego względu są z natury czystsze. Zarówno zbieranie i oczyszczanie oparów z etapów granulacji i z rynien spustowych, jak i osobne topienie złomu (anodowego) tam, gdzie jest to wymagane, pozostają potencjalnymi źródłami. Technologie te mają różne koszty kapitałowe, koszty eksploatacji i wydajność, a ostateczny wybór zależy od warunków lokalnych, takich jak dostępne surowce i pożądana wydajność.
- Podobne efekty środowiskowe można osiągnąć w przypadku zastosowania pieca do wytapiania zawiesinowego Outokumpu przy użyciu mieszanek koncentratów z różnych źródeł. Dla mniejszych wydajności, na terenach kopalń wykazały swoją przydatność piece do wytapiania ISA. Piece te używane są w układzie z konwerterem Peirce-Smitha (lub podobnym).
- Układ częściowego prażenia we fluidyzacyjnym piecu do prażenia, topienia kamienia w piecu elektrycznym i w konwertorze Peirce-Smitha ma zalety w przypadku przetapiania złożonych materiałów wsadowych, umożliwiając odzyskiwanie innych metali zawartych w koncentratach, takich jak cynk i ołów.
- Zastosowanie pieca do wytapiania zawiesinowego Outokumpu dla bezpośredniego wytapiania na miedź konwertorową przy użyciu określonych koncentratów o małej zawartości żelaza lub bardzo wysokogatunkowych koncentratów (mały odpad żużlu).

W celu osiągnięcia wysokiego standardu środowiskowego w zakresie emisji, etap konwertorowy dla technologii nieciągłych, tj. konwertera Peirce-Smith (lub podobnego), należy wyposażyć w nowoczesne podstawowe i wtórne systemy zbierania gazu. Dla umożliwienia dostępu do kadzi transportowych przy zachowaniu dobrego zbierania spalin, należy zaprojektować odpowiednie kołpakowe układy wyciągowe. Cel ten można osiągnąć przez zastosowanie systemu inteligentnego sterowania automatycznym zbieraniem emisji pyłów tylko w czasie ich wystąpienia w cyklu, bez niepotrzebnego zużycia energii na pracę ciągłą. Przykład przedstawiony jest w technikach, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Cykl dmuchania w konwertorze i system zbierania spalin powinny być sterowane automatycznie w celu zapobieżenia dmuchaniu podczas wytaczania konwertera. Jeśli to możliwe, dodatki materiałów należy wprowadzać przez kołpak lub dysze. Taki układ zapewnia potencjalnie wyższą elastyczność, umożliwia stosowanie surowców pierwotnych i wtórnych oraz wykorzystanie ciepła wytwarzanego w procesie konwertorowym dla topienia złomu.

Konwertory Noranda, El Teniente i piece Contop wymienione jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, mogą również uzyskiwać takie same efekty środowiskowe jak wymienione wyżej. Aktualnie pracują one przy niższych standardach środowiskowych, lecz przy zainstalowanych dobrych systemach zbierania gazów i ograniczania emisji, technologie te mogą być korzystne pod względem efektywności energetycznej, kosztów, wydajności oraz łatwości unowocześniania. Zalety może posiadać również piec zawiesinowy INCO, lecz pracuje on ze 100% tlenem, czego wynikiem jest jego wąski zakres eksploatacyjny.

Informacje dostępne dla technologii Baiyin i Vanyucov są ograniczone. W obecnej chwili nie można dokonać oceny w zakresie ich potencjału jako BAT [tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998].

Gazy z procesów wytapiania pierwotnego i przetwarzania należy oczyszczać w celu usunięcia pyłów i metali lotnych, w celu odzyskania ciepła lub energii oraz dwutlenku siarki przerabianego na kwas siarkowy w instalacji kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem, zaprojektowanej zgodnie z technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT. Produkcja ciekłego dwutlenku

siarki w układzie z instalacją kontaktową dla przemiany resztkowego dwutlenku siarki na kwas jest BAT w przypadku istnienia zapotrzebowania na taki materiał na rynku lokalnym.

Stosowana technika	Surowce	Techniki ograniczania emisji	Uwagi
Wytapianie w piecu zawiesinowym Outokumpu/Konwertorze Peirce-Smitha	Koncentrat i złom miedzi	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	Standardowa koncepcja pieca do wytapiania o wysokim poziomie dojrzałości, elastyczności i efektywności dla środowiska w układzie z odpowiednimi technikami ograniczania emisji. Wydajności wykazane dla do 370000 t/r miedzi.
Częściowe prażenie/piec elektryczny/konwertor Peirce-Smitha	Koncentraty normalne i złożone, niższej klasy materiał wtórny, złom miedzi	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	Sprawdzona koncepcja technologiczna, wydajność praktyczna do 220000 t/r miedzi. Dla odzysku cynku, technologia ta łączona jest z przewałem żużlu.
Proces ciągły Mitsubishi	Koncentrat i złom miedzi.	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	Aktualnie pracują dwie instalacje, a dwie następne są w budowie. Sprawdzone wydajności do 240000 t/r miedzi.
Wytapianie zawiesinowe Outokumpu – Kennecott/technologia konwertorowania zawiesinowego	Koncentrat	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	W takim układzie tylko z jedną instalacją z pracującym jednym źródłem zasilania wsadem; wydajność (konwertor zawiesinowy) ~300000 t/r miedzi. W budowie jest druga instalacja na podobnej bazie.
Piec do wytapiania ISA/konwertor Peirce-Smitha	Koncentrat i surowce wtórne	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu	Pracują dwie instalacje. Wykazane wydajności do

		Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	230000 t/r miedzi.
Technologia Noranda i El Teniente/konwertor Peirce-Smitha	Koncentrat miedzi, złom miedziany (Noranda)	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	El Teniente jest szeroko stosowana w Ameryce Południowej, głównie dla koncentratów z jednego źródła. Wykazane wydajności do 190000 t/r miedzi.
Contop/konwertor Peirce-Smitha	Koncentrat miedzi	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	Tylko jeden zakład. Potencjał dla złożonego materiału wsadowego. Osiągana wydajność: 120000 t/r miedzi.
Inco zawiesinowy/konwertor Pierce Smith'a	Koncentrat miedzi	Gaz technologiczny: instalacja do produkcji kwasu Techniki zbierania i czyszczenia oparów; instalacje oczyszczania wody.	Jak dotąd stosowana w zakładach zasilanych głównie koncentratem z jednego źródła.

Tabela 3.35: Piece do wytapiania miedzi pierwotnej uważane za BAT

3.4.2.2 Wytapianie miedzi wtórnej

W przypadku produkcji miedzi z surowców wtórnych, na poziomie lokalnym pod uwagę należy wziąć zróżnicowanie w materiale wsadowym i kontrolę jakości, co będzie miało wpływ na układ pieców, obróbkę wstępną oraz związane z tym systemy zbierania i ograniczania emisji. Technologiami uważanymi za najlepsze dostępne techniki BAT są tu piece szybowe, mini piec do wytapiania, TBRC, uszczelniony piec elektryczny z łukiem zakrytym, piec typu ISA i konwertor Peirce-Smitha.

Piec elektryczny z łukiem zakrytym jest urządzeniem uszczelnionym i z tego względu będzie czystszy od innych, pod warunkiem, że układ wyciągowy gazów będzie odpowiednio zaprojektowany i będzie miał odpowiednią wielkość. W czasie sporządzania niniejszego dokumentu, w piecach elektrycznych stosowano również materiały wtórne zawierające siarkę i wtedy piece te przyłączone były podczas takiej pracy do instalacji kwasu siarkowego. Wytwarzana objętość gazu była niższa niż w innych piecach [tm 92, Cu Expert Group 1998 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1998] i z tego względu mniejsza mogła być wielkość instalacji ograniczającej emisję.

W przypadku wysokogatunkowego złomu miedzi bez zanieczyszczenia organicznego, za BAT uważa się piec płomienny, piec trzonowy szybowy i technologię Contimelt wraz z odpowiednimi systemami zbierania gazu i ograniczania emisji.

3.4.2.3 Pierwotny i wtórny proces konwertorowy

Proces konwertorowy, który można stosować dla tych pieców jest dowolną z technik wymienionych jako techniki, które należy wziąć pod uwagę. W przypadku konwertorów eksploatowanych wsadowo takich jak konwertory Peirce-Smitha (lub podobne), należy je używać z całkowitą obudową lub efektywnymi podstawowymi i wtórnymi systemami zbierania oparów.

Cel ten można osiągnąć przez zastosowanie systemu inteligentnego sterowania automatycznym zbieraniem emisji pyłów tylko w czasie ich wystąpienia w cyklu, bez niepotrzebnego zużycia energii w przypadku ciągłej pracy. Przykład przedstawiony jest na rysunku 3.13. Cykl dmuchania w konwertorze i system zbierania spalin powinny być sterowane automatycznie w celu zapobieżenia dmuchania podczas wytaczania konwertora. Jeżeli to możliwe, to należy dodatki materiałów wprowadzać przez kołpak lub dysze. Taki układ zapewnia potencjalnie wyższą elastyczność, umożliwia użycie surowców pierwotnych i wtórnych oraz wykorzystanie ciepła wytwarzanego w procesie przetwarzania kamienia dla ogrzewania złomu.

Piec do wytapiania typu ISA można obsługiwać w sposób okresowy. Wytop wykonywany na pierwszym stopniu, po którym następuje przerób kamienia na miedź konwertorową lub po wytopie wtórnym w warunkach redukujących, dla utlenienia żelaza i usunięcia cynku lub cyny na drugim stopniu, uważany jest również za BAT.

Stosowana technika	Surowce	Techniki ograniczania emisji	Uwagi
Piec szybowy	Materiał tlenkowy	Dopalanie, chłodzenie* i oczyszczanie** gazu (filtr tkaninowy)	Wysoka wydajność energetyczna. Wydajność zwykle 150 – 250 t/d.
Mini piec do wytapiania (Całkowicie obudowany)	Wtórne, zawierające Fe, Pb i Sn	Chłodzenie i oczyszczanie gazów (filtr tkaninowy)	Zintegrowany z procesem wtórnym TBRC.
TBRC (całkowicie obudowany)	Wtórne, zawierające Sn i Pb (z wyjątkiem bardzo niskiego gatunku)	Dopalanie, chłodzenie i oczyszczanie gazów**	Stopień konwertora – Peirce-Smitha (podstawowe i wtórne zbieranie oparów). Wydajność wytapiania do 25 t/h
Piec ISA (nie sprawdzone dla materiału niższego gatunku w warunkach redukujących).	Wtórne (większość gatunków)	Chłodzenie* i czyszczenie** gazów.	Stopień konwertora – Peirce-Smitha (podstawowe i wtórne zbieranie oparów). Wydajność dla materiałów siarczkowych ~40000 t/r
Piec trzonowy szybowy	Wtórne (wyższych gatunków). Miedź konwertorowa, miedź czarna.	Dopalanie, chłodzenie i oczyszczania gazów (filtr tkaninowy)**	Używany do topienia i rafinacji ogniowej.
Contimelt	Wtórne (wyższych	Dopalanie (piec	Używany do topienia

	gatunków). Miedź konwertorowa.	redukcyjny), WHB i oczyszczanie (filtr tkaninowy)**	i rafinacji ogniowej.
Konwertor typu Peirce-Smitha (lub podobny)	Złom stopów miedzi, miedź czarna z pieca szybowego.	Chłodzenie i oczyszczanie gazów** (filtr tkaninowy).	Zdolność do odprowadzania oparów innych metali. Wydajność 15 – 35 ton/wsad.
Uwaga: *) W przypadku, gdy temperatura będzie na wystarczająco wysokim poziomie, można rozważać odzysk ciepła; w celu wykonywania oczyszczenia za pomocą filtrów tkaninowych, wymagane jest dalsze schłodzenie. **) Gazy odlotowe, w niektórych cyklach produkcyjnych, mogą zawierać dwutlenek siarki; gazy takie można wtedy oczyszczać w płuczce wieżowej lub w instalacji kwasowej.			

Tabela 3.36: Piece do wytapiania miedzi wtórnej uważane za BAT

3.4.2.4 Inne technologie i stopnie technologii

Stosowanie przedstawionej wyżej metodologii dla innych etapów przetwarzania prowadzi do poniższych konkluzji.

Innymi technologiami uważanymi za najlepsze dostępne techniki BAT są:

- Osuszanie koncentratu, itd. w bębnie o opalaniu bezpośrednim i suszarkach pneumatycznych, w złożu fluidalnym i w suszarkach parowych.
- Oczyszczanie żużlu przez oczyszczanie go w piecu elektrycznym, przewał, kruszenie/rozdrabnianie oraz flotację.
- Rafinacja ogniowa w obrotowych lub w przechylnych piecach płomiennych. Odlewanie anodowe we wstępnie ukształtowanych wlewnicach lub w urządzeniu do ciągłego odlewania.
- Rafinacja elektrolityczna miedzi za pomocą optymalnej konwencjonalnej lub zmechanizowanej technologii stałej katody.
- Dla rud tlenkowych i niskiego gatunku, rud siarczkowych miedzi złożonych i wolnych od metali szlachetnych, za BAT uważane są technologie hydro-metalurgiczne przedstawione w punkcie 3.1.1.2. Nowo powstające techniki.
- Technologie produkcji walcówki, półwyrobów itd. za pomocą procesu Southwire, Contirod, Properzi i Secor, Upcast, formowania zanurzeniowego, odlewania ciągłego i podobnych technologii tworzą bazę BAT dla produkcji tych metali, pod warunkiem uzyskiwania wysokich standardów ograniczania emisji.
- Technologie produkcji wlewków, cyny, itd. przedstawione jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, tworzą podstawę BAT dla produkcji tych materiałów, pod warunkiem osiągnięcia wysokich standardów ograniczania emisji.

Zastosowanie określonej techniki zależy od surowców i innych urządzeń dostępnych w lub w pobliżu instalacji.

3.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazów

Najlepszymi dostępnymi technikami dla systemów oczyszczania gazów i oparów są te, w których wykorzystywane jest chłodzenie i odzyskiwanie ciepła przed oczyszczeniem, jeżeli jest to możliwe. Można tu stosować filtry tkaninowe, w których zastosowano nowoczesne wysokowydajne materiały we właściwie zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one układami wykrywania pęknięć worka i bezpośrednimi metodami czyszczenia worków. Oczyszczanie gazu dla etapu rafinacji ogniowej może obejmować etap usuwania dwutlenku siarki i/lub dopalanie, jeżeli uznane to zostanie za konieczne dla uniknięcia lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych problemów dotyczących jakości powietrza.

Systemy zbierania oparów oparte są na najlepszych praktycznych rozwiązaniach przedstawionych w technikach scharakteryzowanych we wcześniejszej części niniejszego rozdziału i w punkcie 2.7. Wytwarzanie oparów z surowców wtórnych można zminimalizować przez dobranie pieca i systemów ograniczania zanieczyszczeń. Niektóre surowce zanieczyszczone są materiałem organicznym i w celu zminimalizowania wytwarzania oparów mogą być wstępnie przetwarzane przez wytapianiem.

W stosowanych systemach zbierania oparów mogą być wykorzystywane systemy uszczelniania pieców, które można zaprojektować dla utrzymywania odpowiedniego podciśnienia w celu uniknięcia wycieków i niezorganizowanych emisji. Należy stosować systemy podtrzymujące uszczelnienie pieca lub systemy, w których stosowane są kołpaki. Przykładami są tu dodatki materiałów wprowadzane przez kołpaki, dodatki wprowadzane przez dysze lub lance oraz zastosowanie wydajnych zaworów obrotowych w układach zasilających (wsadowych).

Etap technologiczny	Składniki w gazach odlotowych	Opcja ograniczania emisji
Obsługa i transport surowców.	Pył i metale.	Właściwe przechowywanie, transport i przesyłanie. Zbieranie pyłu i filtr tkaninowy.
Wstępne obróbka cieplna surowców.	Pył i metale. Materiał organiczny* i tlenek węgla.	Właściwa obróbka wstępna. Zbieranie gazu i filtr tkaninowy. Prowadzenie procesu, dopalanie i właściwe chłodzenie gazu.
Wytapianie pierwotne	Pyły i metale. Dwutlenek siarki. Hg	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, oczyszczanie gazu, po którym następuje chłodzenie/oczyszczanie końcowe i instalacja kwasu siarkowego lub odzyskiwanie dwutlenku siarki (po którym zwykle występuje instalacja kwasu siarkowego). W przypadku wysokiej zawartości we wsadzie: usuwanie po oczyszczeniu gazu z SO_2.
Wytapianie wtórne.	Pył i metale. Materiał organiczny* i	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, chłodzenie i oczyszczanie gazów za pomocą filtra tkaninowego. Prowadzenie procesu, dopalanie w razie potrzeby i właściwe chłodzenie gazu.

	tlenek węgla. Dwutlenek siarki. **	Płukanie, w razie potrzeby (w skruberze).
Podstawowy proces konwertorowy	Pyły i metale. Dwutlenek siarki.	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, oczyszczenie gazu, po którym występuje instalacja kwasu siarkowego.
Wtórny proces konwertorowy	Pył i opary lub związki metali. Materiał organiczny.* Tlenek węgla. *** Dwutlenek siarki. **	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, chłodzenie i czyszczenie za pomocą filtra tkaninowego. Prowadzenie procesu, dopalanie, jeżeli będzie konieczne i właściwe chłodzenie gazów. Przemywanie w razie potrzeby.
Rafinacja ogniowa	Pył i metale. Materiał organiczny. * Tlenek węgla.**** Dwutlenek siarki. **	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, chłodzenie i oczyszczanie gazów za pomocą filtra tkaninowego lub płuczki wieżowej. Obsługa technologiczna, dopalanie (podczas żerdziowania w razie potrzeby) i właściwe chłodzenie gazu. Przemywanie, w razie potrzeby.
Topienie i odlewanie.	Pyły i metale. Materiał organiczny.* Tlenek węgla.	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, chłodzenie i oczyszczanie gazów za pomocą filtra tkaninowego. Prowadzenie procesu, dopalanie w razie potrzeby i właściwe chłodzenie gazów.
Odlewanie anod i granulacja żużlu.	Para wodna.	Płuczka mokra lub eliminator mgły, w razie potrzeby
Procesy oczyszczania żużla z metalurgii ogniowej	Pył i metale. Tlenek węgla. Dwutlenek siarki.	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu, chłodzenie i oczyszczanie za pomocą filtra tkaninowego. Dopalanie, w razie potrzeby. Obróbka dla usunięcia.
Uwaga: * Materiały organiczne obejmują lotne związki organiczne przedstawiane w postaci całkowitego węgla (bez CO) i dioksyny; dokładna zawartość zależy od użytych surowców. ** W przypadku używania surowców zawierających siarkę oraz paliw może występować dwutlenek siarki. Tlenek węgla może być produkowany w wyniku niepełnego spalania, w wyniku obecności materiału organicznego lub umyślnie dla zminimalizowania zawartości tlenu. *** Dla procesów wsadowych, CO tylko na początku dmuchania. **** CO tylko wtedy, gdy nie ma dopalania.		

Tabela 3.37: Zestawienie metod ograniczania emisji składników w gazach odlotowych

Wtórne zbieranie oparów jest drogie i zużywa dużo energii, lecz potrzebne jest w przypadku niektórych konwertorów pracujących okresowo i dla wentylacji otworów spustowych, rynien spustowych, itd. Energetycznie efektywniejsze jest zastosowanie inteligentnego systemu zdolnego do kierowania wyciągu oparów do źródła na czas trwania oparów.

W tabeli 3.37 zestawiono opcje uważane za BAT dla technologii ograniczania emisji dla składników, które mogą wystąpić w gazach odlotowych. W surowcach mogą występować zróżnicowania wpływające na zakres składników lub stan fizyczny niektórych składników taki jak wielkość i właściwości fizyczne wytwarzanych pyłów, które należy ocenić lokalnie.

3.4.3.1 Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT

Emisje do atmosfery obejmują emisje wychwycone/ograniczone z różnych źródeł oraz emisje niezorganizowane i niewychwycone, pochodzące z tych źródeł. Wynikiem zastosowania nowoczesnych, właściwie obsługiwanych systemów ograniczania emisji jest efektywne usuwanie substancji zanieczyszczających środowisko; informacje dostępne podczas sporządzania niniejszego dokumentu wskazują, że emisje niezorganizowane mogą stanowić największą część całkowitej emisji wprowadzanej do atmosfery.

a) W przypadku miedzi pierwotnej, całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:
   - powstającej podczas odbioru, składowania, mieszania i pobierania próbek materiału;
   - z pieców do wytapiania, konwertorowych, rafinacji ogniowej i odlewania anod z odpowiednim układem przenoszenia metalu oraz systemem obsługi i oczyszczania gorących gazów;
   - z pieca do oczyszczania żużlu, z systemu granulacji żużlu i systemu transportu żużlu;
   - z sekcji chłodzenia i oczyszczenia gazu mokrego oraz z instalacji kwasu siarkowego;
   - z rafinerii miedzi elektrolitycznej.

b) W przypadku miedzi wtórnej całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:
   - powstającej podczas odbioru, składowania, mieszania i pobierania próbek materiału;
   - z pieców do wytapiania, konwertorowych, rafinacji ogniowej i z odlewania anodowego z towarzyszącym systemem przenoszenia metalu oraz obsługi i oczyszczania gorących gazów;
   - z układu obsługi żużlu;
   - z rafinerii miedzi elektrolitycznej.

c) W przypadku wytwarzania walcówki miedzianej, całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:
   - z pieców do wytapiania, rafinacji (jeżeli są używane) i podgrzewających ze związanym układem obsługi i oczyszczania gorących gazów;
   - z urządzeń do odlewania, walcarki walcówki i urządzeń pomocniczych.

d) W przypadku wytwarzania półfabrykatów z miedzi i produkcji wlewków, całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:
   - powstającej podczas odbioru i składowania;
   - z pieców do wytapiania, rafinacji i podgrzewających/odlewniczych ze związanym układem obsługi i oczyszczania gorących gazów oraz z układu transportowego kadzi;
   - z urządzeń do odlewania, urządzeń produkcyjnych i urządzeń pomocniczych.

Bardzo istotne mogą być emisje niezorganizowane, które należy ocenić lokalnie. Emisje takie można przewidywać na podstawie efektywności zbierania gazów spalania i można je szacować za pomocą monitorowania (patrz pkt. 2.7).

Wychwycone emisje związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik dla zebranych emisji zestawione są w poniższych tabelach.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, których można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Strumienie gazów odlotowych bogate w SO_2 (> 5%).	Współczynnik konwersji > 99,7%	Instalacja kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem (Zawartość SO_2 w gazie resztkowym zależy od stężenia SO_2 w gazie zasilającym). Dla ostatecznego usunięcia SO_3 może być odpowiedni eliminator mgły.	Dla zapewnienia wysokiej jakości H_2SO_4, wskutek intensywnego oczyszczania gazu przed instalacją kontaktową (płukanie mokre, mokry elektrofiltr, w razie potrzeby, usuwanie rtęci), osiągane są bardzo niskie poziomy innych substancji zanieczyszczających powietrze.
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające BAT podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie będzie stosowane, wartość ta oznacza średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu należy wziąć pod uwagę charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana. W instalacji o wysokim, stałym zasilaniu dwutlenkiem siarki, nowoczesnym oczyszczaniu oraz chłodzeniu pośrednim gazów, osiągnięto współczynnik konwersji > 99,9%.			

Tabela 3.38: Emisje do atmosfery z wytapiania pierwotnego i procesu konwertorowego odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze miedzi.

Ze złożonych procesów metalurgicznych używanych do produkcji miedzi, ołowiu i metali szlachetnych mogą pochodzić gazy o niższym stężeniu. Dane przedstawione są w rozdziałach dotyczących ołowiu i metali szlachetnych.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający zastosowaniu BAT	Techniki, których można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Mgły kwaśne	< 50 mg/Nm^3	Eliminator mgły, płuczka mokra	Eliminator mgły oraz mokra płuczka gazu umożliwia ponowne użycie zebranego kwasu
Lotne związki organiczne (VOC) lub rozpuszczalniki jako C	< 5 – 15 mg/Nm^3	Hermetyzacja, skraplacz, filtr węglowy lub biofiltr.	

Uwaga. Tylko wychwytywane emisje.
Emisje odpowiadające stosowaniu BAT podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie będzie stosowane, wartość ta oznacza średnią z okresu pobierania próbek.
W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana.

Tabela 3.39: Emisje do atmosfery z procesów hydro-metalurgicznych i elektrolitycznego otrzymywania metali przy zastosowaniu BAT w sektorze miedzi.

W procesach elektro-rafinacji nie są wytwarzane kwaśne mgły.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, których można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 – 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Charakterystyka pyłów zmieniać się będzie wraz z surowcami i wpływać będzie na uzyskaną wartość. Za pomocą wysokowydajnych filtrów tkaninowych można uzyskać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich związane jest ze stężeniem pyłów i proporcji metali w pyłach.
SO_2	< 50 – 200 mg/Nm^3	Alkaliczna, półsucha płuczka wieżowa i filtr tkaninowy. Mokre alkaliczne lub podwójne alkaliczne płuczki wieżowe przy użyciu wapna, wodorotlenku magnezu, wodorotlenku sodu. Układ sodu lub tlenku glinu/siarczanu glinu w układzie z wapnem dla regeneracji odczynnika i tworzenia gipsu.	Na zastosowaną technikę wpływać będą potencjalne skutki oddziaływania na środowisko ze zużycia energii, wód odpadowych i pozostałości stałych wraz ze zdolnością do ponownego użycia produktów z płuczki wieżowej.
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 – 300 mg/Nm^3	Palnik z niskimi NO_x. Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości związane są ze wzbogaceniem tlenem dla zmniejszenia zużycia energii. W tych przypadkach, mniejsza jest objętość gazu i emisja masy.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 – 15 mg/Nm^3 < 5 – 50 mg/Nn^3	Dopalacz. Optymalne spalanie.	Wstępna obróbka wtórnego materiału dla usunięcia powłok organicznych, w razie potrzeby.

Dioksyny		Wysoko wydajny system usuwania pyłów (tj. filtr tkaninowy), oziębianie po dopalaczu.	Dostępne są inne techniki (np. adsorpcja na węglu aktywnym: filtr węglowy lub przez wdmuchiwanie wapna/węgla). Dla osiągnięcia niskich poziomów wymagane jest oczyszczanie czystego, odpylonego gazu.
Uwaga. Tylko wychwytywane emisje. Emisje odpowiadające BAT podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie będzie stosowane, wartość ta oznacza średnią w okresie pobierania próbek. W przypadku stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu należy wziąć pod uwagę charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana. W przypadku SO_2 i całkowitego usuwania węgla, zróżnicowania stężenia gazu surowego w procesach okresowych mogą wpływać na efektywność systemu ograniczania emisji. Na przykład, „dmuchania" w konwertorze wytwarzać będą szczytowe stężenia gazu surowego i w konsekwencji, na odpowiadający zakres (podany w postaci średniej dziennej) wpływać będzie ilość cykli/dzień; podobny efekt można obserwować na innych stopniach procesu okresowego. Stężenia szczytowe w oczyszczanych gazach mogą być do 3 razy większe od podanego zakresu. W przypadku NO_x, zastosowanie wysoko efektywnych technologii (np. Contimelt) wymaga lokalnego ustanowienia równowagi między zużyciem energii i osiągniętą wartością.			

Tabela 3.40: Emisje do atmosfery z wtórnego wytapiania i procesu konwertorowego, pierwotnej i wtórnej rafinacji ogniowej, elektrycznego oczyszczania żużlu i wytapiania odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze miedzi.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, których można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 – 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy z wtryskiem wapna (dla zbierania SO_2/ochrony filtra).	Dla ochrony tkaniny/wychwytu drobnych cząsteczek można stosować recyrkulację pyłów. Stężenie metali ciężkich związane jest ze stężeniem pyłów oraz proporcją metali w pyłach.
SO_2	< 500 mg/Nm^3 < 50 – 200 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy z wtryskiem suchego wapna do chłodzonego gazu. Alkaliczna płuczka mokra dla zbierania SO_2 z gorących gazów (z gazów suszarki po usunięciu pyłów).	Istnieją potencjalne, istotne skutki oddziaływania na środowisko przy zastosowaniu mokrych lub półsuchych systemów płukania z chłodzonym gazem.
Dioksyny	< 0.1 – 0.5 ng TEQ/Nm^3	Filtr tkaninowy z wtryskiem wapna dla ochrony filtra.	W celu osiągnięcia niskich poziomów, wymagane jest oczyszczanie czystego odpylonego gazu.

Uwaga. Tylko zbierane emisje.
Emisje odpowiadające BAT podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie będzie stosowane, wartość ta oznacza średnią z okresu pobierania próbek.
W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana.

Tabela 3.41: Emisje do atmosfery z wtórnych układów zbierania oparów i procesów osuszania odpowiadające stosowaniu BAT w sektorze miedzi

Zawartość metali w pyle zmienia się w szerokim zakresie w zależności od procesu. Ponadto, dla podobnych pieców występują znaczne różnice w zawartościach metali wskutek używania różnych surowców i stosowania pieców do oddzielania pierwiastków o mniejszych zawartościach w celu ich zbierania i wzbogacania dla dalszego przetwarzania. Z tych względów, wyszczególnienie w niniejszym dokumencie konkretnie osiąganych stężeń wszystkich metali emitowanych do atmosfery nie jest dokładne.

Zagadnienie to jest charakterystyczne dla określonego miejsca – w poniższej tabeli przedstawiono niektóre wskaźniki dotyczące zawartości metali w pyłach, które można spotkać lokalnie.

Metal	Pył z elektrofiltra pieca do wytapiania kamienia z koncentratu	Pył z pieca szybowego	Pył z konwertora złomu	Pył z elektrofiltra konwertora kamienia	Pył z elektrycznego pieca do oczyszczania żużlu	Pył z pieca do wytapiania anod
Pb %	0,1 – 5	5 – 40	5 – 30	2 – 25	2 - 15	2 – 20
Zn %	0,1 – 10	20 – 60	25 – 70	5 – 70	25 – 60	5 – 40
Sn %	0,1 – 1	0,2 – 5	1 – 20	0,1 – 4		
Cu %	5 – 30	2 – 12	2 – 15	10 – 25	0,5 – 2.5	15 – 25
As %	0,1 – 4					0,5 - 10
Ni %	0,1 – 1	0,1 -1		0,1 - 1		

Tabela 3.42: Zawartość metali w niektórych pyłach pochodzących z różnych technologii produkcji miedzi.

Niektóre metale posiadają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów, i które należy ograniczać w celu spełnienia szczególnych miejscowych, regionalnych lub dalekosiężnych norm z zakresu jakości powietrza. Uznaje się, że niskie stężenia metali ciężkich związane są ze stosowaniem wysokowydajnych, nowoczesnych systemów ograniczania zanieczyszczeń, takich jak membranowe filtry tkaninowe, pod warunkiem, że właściwa będzie temperatura pracy i że w projekcie uwzględnione będą charakterystyki gazów i pyłów.

3.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Jest to zagadnienie charakterystyczne dla określonego miejsca; istniejące systemy oczyszczania spełniają wysokie wymagania norm. Wszystkie wody odpadowe należy oczyszczać w celu usunięcia ciał stałych i olejów/smół i zaabsorbowanych gazów kwaśnych (np. dwutlenku siarki, HCl) i należy je ponownie wykorzystywać, jeżeli będzie to możliwe, lub zobojętniać w razie potrzeby. Źródła emisji do wody są następujące: -

a) w przypadku miedzi pierwotnej i wtórnej, całkowite emisje do wód pochodzą z:

- systemu przeróbki i granulowania żużlu;
- rafinerii miedzi elektrolitycznej z układem oczyszczania elektrolitu i sekcją wypłukiwania szlamu anodowego,
- systemu oczyszczania wód odpadowych i upustów,
- słabego kwasu siarkowego z chłodzenia i oczyszczania gazu SO_2 w układzie z oczyszczaniem wody odpadowej.

b) w przypadku produkcji walcówki miedzi, półwyrobów i wlewków, całkowite emisje pochodzą z:
- systemu oczyszczania wód odpadowych.

Przykłady oczyszczania wód odpadowych, stosowanego w kilku technologiach, są przedstawione w części dotyczącej technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT, jak wyżej, a dla wód technologicznych obejmują oczyszczanie przy użyciu wodorotlenkowych oraz siarczkowych środków strącających, w zależności od zawartych metali, po którym następuje sedymentacja i, w razie potrzeby, filtrowanie. W przykładach przedstawiono stężenia dotyczące tych technologii. Efektywność dotycząca właściwego oczyszczania wód odpadowych przedstawiona jest niżej.

	Główne metale [mg/l]					
	Cu	**Pb**	**As**	**Ni**	**Cd**	**Zn**
Woda technologiczna lub bezpośredniego chłodzenia	< 0,1	< 0,05	< 0,01	< 0,1	< 0,05	<0,15
Uwaga: Emisje do wody odpowiadające BAT oparte są na kwalifikowanej próbce losowej lub 24 godzinnej próbce zbiorczej. Zakres oczyszczania wód odpadowych zależy od źródła i metali zawartych w wodach odpadowych.						

Tabela 3.43: Zakres stężeń metali pochodzących z różnych strumieni wód odpadowych miedzi

3.4.5 Pozostałości technologiczne

Wykorzystanie lub recykling żużlu, szlamu i pyłu pofiltracyjnego uważa się za część procesów. Technologie produkcji w tym sektorze opracowane zostały w przemyśle dla maksymalnego ponownego użycia większości pozostałości technologicznych z urządzeń produkcyjnych oraz w celu wytwarzania wzbogacanych pozostałości zawierających pierwiastki o małej zawartości w postaci, która umożliwi ich wykorzystanie w innych technologiach produkcji metali nieżelaznych.

Źródło technologiczne	**Produkt pośredni, produkt uboczny, pozostałość**	**Użycie końcowe**
Systemy ograniczania emisji	Pyły pofiltracyjne.	Surowiec dla Cu (zawracany do pieca do wytapiania) Pb, Zn i innych metali.
	Związki rtęci	Surowiec dla Hg.
	Zużyte katalizatory i kwas.	Przemysł chemiczny.
	Szlam kwasu siarkowego	Szlam neutralny do usunięcia.

	Słaby kwas	Rozkład dla odzyskania SO_2, zobojętnienie (szlam do likwidacji), inne użycie np. środki do ługowania.
Piec do wytapiania	Żużel Wyłożenie pieca.	Do pieca do oczyszczania żużla lub innego oddzielania – wewnętrzne zawracanie do obiegu. Odzyskiwane lub usuwane.
Konwertor	Żużel	Do pieca do wytapiania – wewnętrzne zawracanie do obiegu.
Piec do oczyszczania zużlu	Żużel	Materiał ścierny i budowlany.
Piec rafinacyjny (do wytapiania anod)	Żużel	Do pieca do wytapiania – wewnętrzne zawracanie do obiegu.
Elektrolizernia	Upust elektrolitu	Sole Ni, odzyskiwanie Cu, odzyskiwanie kwasu oraz inne wykorzystanie.
Topienie/wytapianie	Zanieczyszczenia i żużel	Surowiec do odzyskiwania metalu.
Ogólne	Oleje	Odzyskiwanie olejów.
Hydro-metalurgia	Zubożony elektrolit	Ługowanie.
Produkcja półwyrobów	Roztwory kwasów do wytrawiania i przemywanie.	Usuwanie jako odpad, jeżeli mała zawartość metali nieżelaznych lub sprzedaż dla odzysku metali.
Produkcja walcówki	Roztwory kwasów do wytrawiania (jeżeli są stosowane)	Odzysk w osobnym elektrolizerze.

Tabela 3.44: Potencjalne wykorzystanie produktów pośrednich, produktów ubocznych i pozostałości z produkcji miedzi

Uzyskana ilość pozostałości i produktów ubocznych w dużym stopniu zależy od surowców, a w szczególności zawartości żelaza w materiałach pierwotnych, zawartości innych metali nieżelaznych w materiałach pierwotnych i wtórnych oraz obecności innych składników, takich jak krzemionka. Z tych względów, emisje do gruntu zależą ściśle od okolicy i są właściwe dla materiału oraz zależą od wyżej przedstawionych czynników. Dlatego też nie jest możliwe opracowanie rzeczywistej, typowej tabeli ilości odpowiadających najlepszym dostępnym technikom BAT, bez wyszczególnienia specyfikacji surowców, co można rozważać tylko lokalnie. Zasady BAT obejmują zapobieganie odpadom i minimalizację oraz ponowne wykorzystanie pozostałości, zawsze, gdy będzie to możliwe. Przegląd potencjalnego wykorzystania pozostałości z technologii stosowanych do produkcji miedzi przedstawiono w powyższej tabeli; wykaz ten nie jest wyczerpujący, a ponadto, wskutek braku odpowiednich urządzeń, niektóre opcje mogą być niedostępne.

3.4.6 Koszty związane z technikami

Dane dotyczące kosztów zostały opracowane dla wielu różnych technologii i systemów ograniczania emisji. Dane dotyczące kosztów są silnie uzależnione od określonego miejsca i zależą

od wielu czynników; podane zakresy umożliwiają dokonanie pewnych porównań. Dane te zostały przedstawione w załączniku do niniejszego dokumentu, co umożliwia dokonanie porównania kosztów technologii i systemów ograniczania emisji w całym przemyśle metali nieżelaznych.

3.5 Nowo powstające techniki

- Stwierdzone zostało [tm 137 Cu Expert Group 1999 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1999], że w zakresie rozwoju i usprawniania technik wytapiania kąpielowego prowadzone są prace rozwojowe. W wytapianiu kąpielowym koszty instalacji są niskie wskutek potencjalnie dużych szybkości reakcji w nowoczesnych instalacjach, w połączeniu z uszczelnionymi lub pół-uszczelnionymi piecami. Niezawodność instalacji musi być wykazana w długim okresie czasu, a w przypadku dostępności należy sprawdzić dane pochodzące z niektórych chińskich i rosyjskich instalacji, w których wykorzystywane są piece Baiyina i Vanyucova.

Technika	Uwagi
Ciągłe wytapianie/ proces konwertorowy: Układ reaktora Noranda i pieca konwertorowego Mitsubishi.	Wyniki z przekazania do eksploatacji w 1999 r. oczekują na ocenę.
Konwertor ciągły Noranda	Wyniki z przekazania do eksploatacji oczekują na ocenę.

Tabela 3.45: Nowo powstające techniki wytapiania kąpielowego

- Wytapianie ISA dla redukcji/utleniania nie jest sprawdzone w przemyśle, lecz pojawia się.
- Pojawia się również zastosowanie technologii hydro-metalurgicznej, które są odpowiednie dla mieszanych rud tlenkowych/siarczkowych zawierających niskie stężenia metali szlachetnych. Do wspomagania wypłukiwania można używać bakterii utleniających żelazo i siarczki. Opracowywane są niektóre technologie dla koncentratów i oczyszczania pyłów, na zasadzie wypłukiwania, np.: - ługowanie: ekstrakcja rozpuszczalnikowa: technologie elektrolitycznego otrzymywania metali (L:SX:EW) [tm 137, Cu Expert Group 1999 – Grupa Ekspertów ds. Cu 1999; tm 56, Kojo 1998].

Rozwój w innych sektorach przemysłowych można postrzegać również jako nowo powstające techniki dla technologii produkcji miedzi. Szczególne rozwiązania to: -

- Zastosowanie nowoczesnych tkanin w filtrach workowych oznacza, że efektywniejsze i mocniejsze tkaniny (i konstrukcja obudowy) mogą jednocześnie umożliwić znaczne wydłużenie żywotności worka, poprawić wydajność i zmniejszyć koszty.
- Zbieranie emisji niezorganizowanych można osiągnąć na wiele sposobów. Zastosowanie inteligentnych regulatorów przepustnic może usprawnić zbieranie oparów i zmniejszyć wielkości wentylatorów, a przez to obniżyć koszty. Dla pieców płomiennych używane są uszczelnione wózki załadowcze oraz skipy załadowcze przy piecu do wytapiania aluminium wtórnego, co znacznie zmniejsza niezorganizowaną emisję do atmosfery przez zbieranie emisji podczas ładowania.

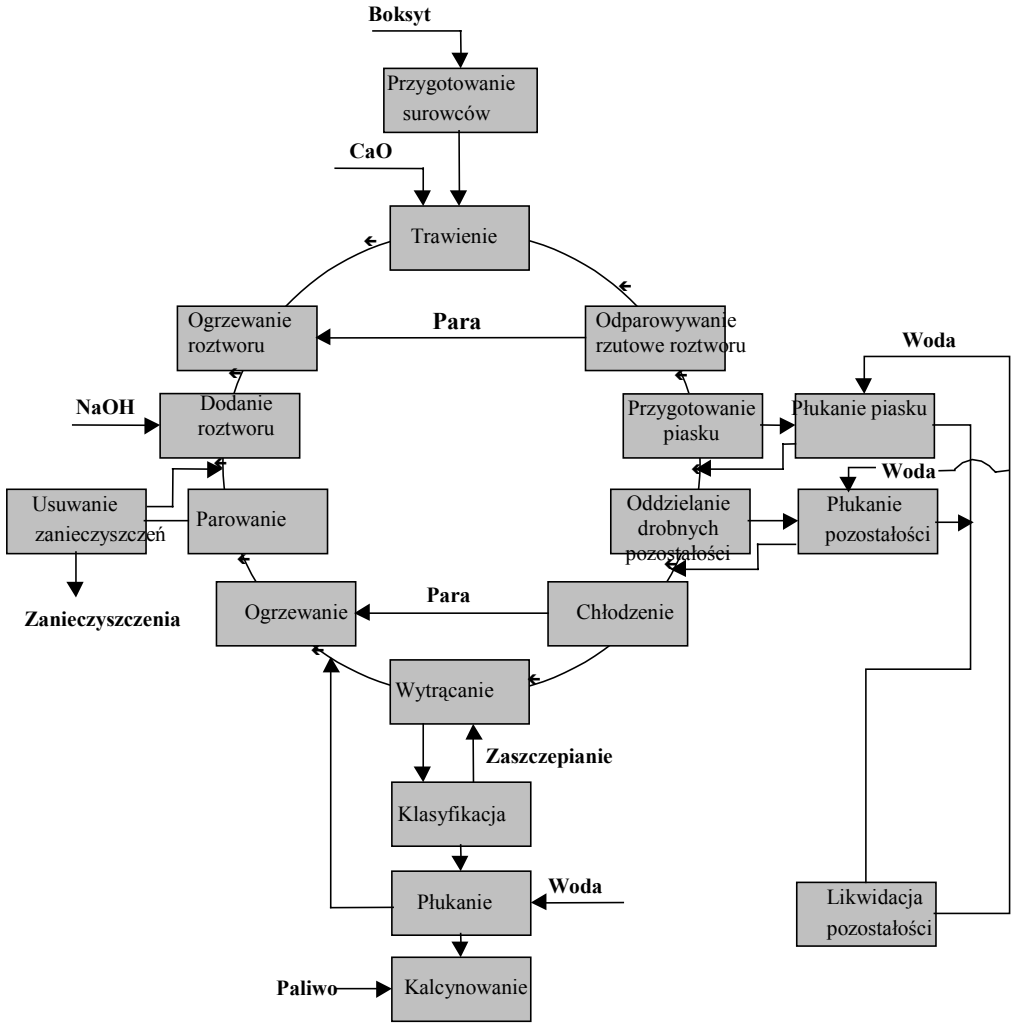
4 Technologie produkcji aluminium z surowców pierwotnych i wtórnych

4.1 Stosowane technologie i techniki

4.1.1 Aluminium pierwotne

4.1.1.1 Produkcja tlenku glinu

Tlenek glinu wytwarza się z boksytów w procesie Bayera. Proces ten wykonywany jest zwykle w pobliżu terenów kopalń, ale w Europie są miejsca, w których boksyt przetwarzany jest na tlenek glinu w tym samym miejscu, w którym pracuje piec do wytapiania aluminium lub w autonomicznych rafineriach aluminium.



Rysunek 4.1: Produkcja tlenku glinu – proces Bayera

Cały proces jest procesem standardowym we wszystkich miejscach; w procesie tym do ekstrakcji tlenku glinu z boksytu w podwyższonych temperaturach i ciśnieniach w urządzeniu ekstrakcyjnym stosowana jest soda kaustyczna. Wytwarzany jest tu szlam zawierający rozpuszczony glinian sodu oraz mieszaninę tlenków metali zwaną masą Bayera, usuwaną w zagęszczaczach. Roztwór glinianu jest chłodzony i zaszczepiany tlenkiem glinu w celu krystalizacji hydratyzowanego tlenku glinu [tm, Irish EPA 1996 – Irlandzka Agencja Ochrony Środowiska 1996]. Przed użyciem lub wysyłką kryształy są płukane, a następnie kalcynowane w piecach obrotowych lub w kalcynatorach ze złożem fluidalnym/zawiesinowym [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds.

Aluminium 1998; tm 90 Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Mogą tu występować również inne metale, takie jak wanad, które również można odzyskać z roztworu.

Chociaż proces podstawowy jest procesem standardowym w całym przemyśle, stosuje się w nim różne urządzenia, w szczególności urządzenia ekstrakcyjne i kalcynatory. Stosowanie różnych urządzeń wpływa przede wszystkim na zużycie energii w tej technologii [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Są one przedstawione w dalszej części niniejszego rozdziału.

4.1.1.2 Produkcja aluminium w procesie elektrolizy

Aluminium wytwarzane jest z materiałów pierwotnych przez redukcję elektrolityczną tlenku aluminium (tlenek glinu) rozpuszczonego w stopionym kriolicie w temperaturze ok. 960 ^{o}C [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al. 1993; tm 100, NL Al. 1998]

Elektrolizery zawierają katodę węglową, izolowaną za pomocą cegieł ogniotrwałych wewnątrz prostokątnego pancerza stalowego oraz anodę węglową, zawieszoną na przewodzącej elektrycznie belce anody. Elektrolizery takie połączone są szeregowo w celu utworzenie linii redukcji elektrycznej (linia potencjału). Z anody węglowej prąd stały przepływa przez kąpiel do katody i stamtąd szyną zbiorczą do następnej wanny elektrolitycznej [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al. 1993; tm 100, NL Al. 1998].

W celu podtrzymania zawartości tlenku glinu na poziomie 2 – 6% w roztopionej kąpieli, do wanien dodawany jest tlenek glinu; w nowoczesnej instalacji, dodawanie takie sterowane jest za pomocą komputera. W celu obniżenia temperatury topnienia kąpieli, co umożliwia pracę wanien elektrolitycznych w niższej temperaturze, dodaje się związki fluorków. Fluorek glinu (AlF_3), najpowszechniej stosowany dodatek, neutralizuje również tlenek sodu występujący jako zanieczyszczenie we wsadowym tlenku glinu. Obecnie większość elektrolizerów pracuje przy zawartości AlF_3 w kąpieli na poziomie znacznie wyższym w stosunku do składu stechiometrycznego; wraz ze wzrostem nadmiaru AlF_3 w kąpieli, zwiększa się emisja fluorków [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993; Al 1993; tm 77 Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998; tm 100, NL Al 1998].

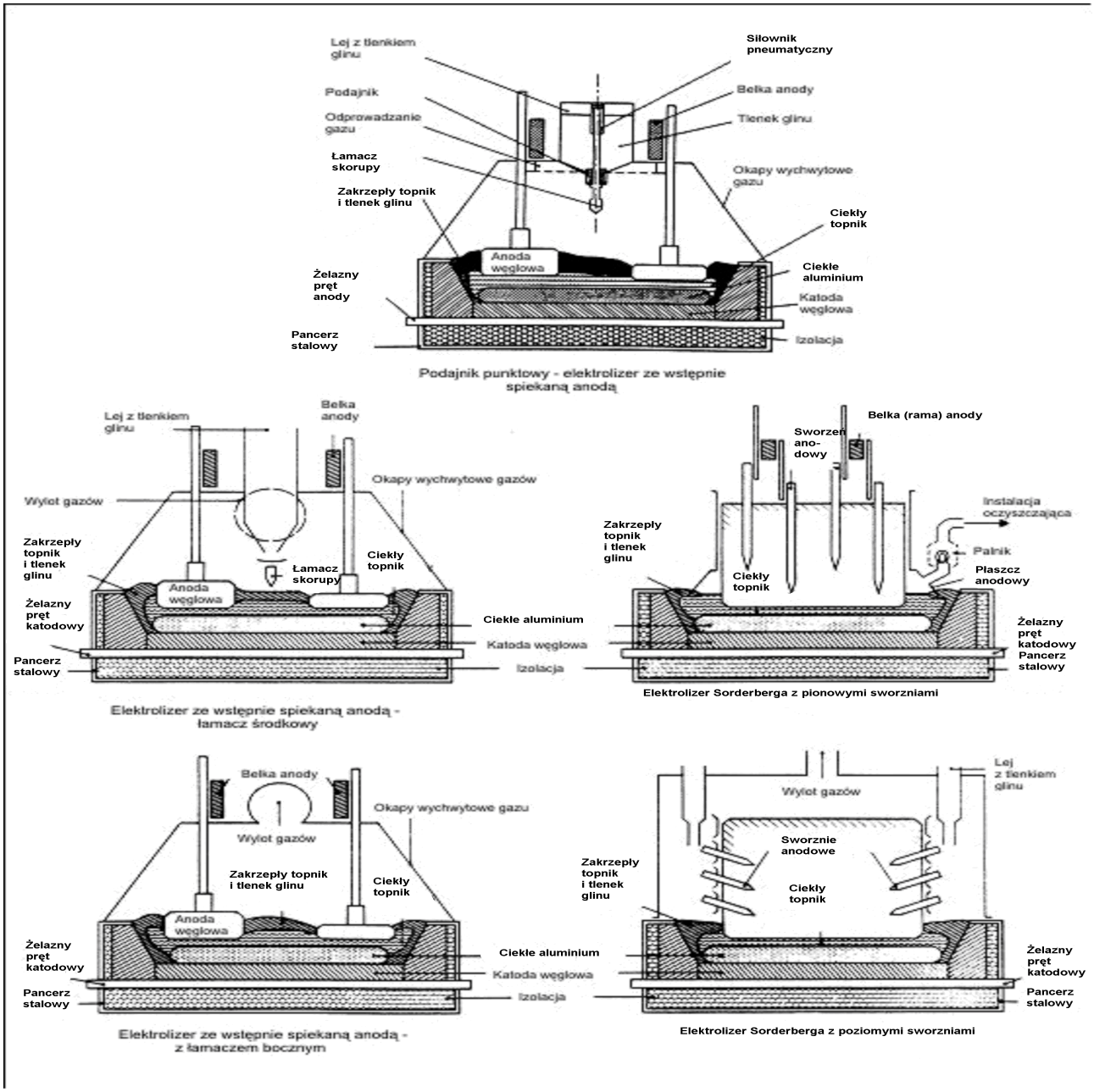
Ciekłe aluminium osadzane jest na katodzie w dolnej części wanny elektrolitycznej, a tlen łączy się z anodą węglową, tworząc dwutlenek węgla. Z tego względu anody węglowe zużywają się bez przerwy podczas procesu.

Układy elektrolizerów rozróżniane są według typu anody oraz metody używanej do zasilania tlenkiem glinu, tak jak to przedstawiono na rys. 4.2 [tm 6 & 17, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993; tm 100, NL Al 1998]. Istnieją dwa podstawowe rodzaje elektrolizerów, tj. Søderberga i Prebake.

a) Anody Søderberga wykonywane są na miejscu z pasty kalcynowanego koksu naftowego oraz paku węglowego, która spieka się za pomocą ciepła pochodzącego z kąpieli. Prąd doprowadzany jest do anody Søderberga przez sworznie, które należy wyjmować i ponownie ustawiać wyżej w anodzie wraz z jej zużywaniem. Kiedy anoda zużywa się, przez powłokę anodową przechodzi więcej pasty, dzięki czemu zapewniony jest proces, który nie wymaga wymiany anod. Tlenek glinu dodawany jest okresowo do elektrolizerów Søderberga przez otwory wykonane przez rozbicie twardej skorupy tlenku glinu oraz zakrzepłego elektrolitu, pokrywającego kąpiel. W nowoczesnych instalacjach stosowane są automatyczne systemy zasilania punktowego, eliminując w ten sposób potrzebę regularnego rozbijania twardej powłoki. Dla wychwytu gazów, do dolnej części obudowy anody zamocowana jest osłona

gazowa. W celu zmniejszenia emisji smół i WWA, opary są wychwytywane i spalane za pomocą palników. Można również wychwytywać i oczyszczać gazy wentylacyjne pochodzące z hali elektrolizerów.

b) Anody typu Prebake wytwarzane są z mieszaniny kalcynowanego koksu naftowego oraz paku węglowego, formowanej w bloki i spiekanej w osobnej instalacji do produkcji anod. Instalacja do produkcji anod jest często integralną częścią instalacji aluminium pierwotnego i powinna być objęta definicją instalacji dla takich urządzeń. Wkład emisji z produkcji anod powinien być również włączony do emisji ogólnych. Więcej szczegółów dotyczących tego procesu przedstawionych jest w rozdziale 12 „Węgiel i grafit”. Anody zawieszone są w elektrolizerach na prętach wieszakowych zamocowanych do belek anodowych, służących również jako przewodnik elektryczny. Anody są stopniowo opuszczane w miarę ich zużywania i są wymieniane przed zaatakowaniem prętów przez kąpiel. Pozostałości anod, znane jako niedopałki anod, są oczyszczane z materiału kąpieli i zawracane do obiegu przez instalację do produkcji anod.



Rysunek 4.2: Elektrolizery do produkcji aluminium pierwotnego

Elektrolizery typu Prebake wyposażone są zwykle w 12 – 40 osobnych anod, wymienianych w regularnych odstępach czasu. W dużej elektrolizerni anody wymieniane są często, co pociąga za sobą usuwanie osłon pokryw elektrolizera. Chociaż wyciek z konserwowanego elektrolizera jest zwykle niewielki (w zależności od wydajności systemu wyciągowego), to całkowita wydajność

wyciągania z innych elektrolizerów jest mniejsza. Wynikiem tego jest wzrost emisji niezorganizowanych w przypadku jednoczesnego zdjęcia kilku pokryw.

Elektrolizery typu Prebake mogą reprezentować jeden z dwóch typów, w zależności od sposobu dodawania tlenku glinu.

- W przypadku elektrolizera ze wstępnie spieczonymi anodami, tlenek glinu doprowadzany jest do elektrolizerów po rozbiciu skorupy na obwodzie (elektrolizer typu SWPB). Podczas tej operacji, na całej długości elektrolizerów muszą być otwarte okapy wychwytujące gaz.
- Elektrolizery ze wstępnie spieczonymi anodami CWPB zasilane są tlenkiem glinu po rozbiciu skorupy, wzdłuż linii środowej lub w wybranych punktach na linii środkowej elektrolizera (podajnik punktowy – pf) (elektrolizer typu CWPB). Tego typu metody zasilania wsadem można realizować bez otwierania okapów wychwytu gazów.

System wychwytu gazów służy do doprowadzania gazów technologicznych do instalacji ograniczania emisji, w którym do usuwania i odzyskiwania HF i fluorków stosowane są płuczki wieżowe z suchym tlenkiem glinu. Płuczka wieżowa służy również do usuwania smół resztkowych, lecz nie usuwa dwutlenku siarki. Tlenek glinu opuszczający płuczki wieżowe usuwany jest za pomocą filtrów workowych lub filtra elektrostatycznego i jest zwykle doprowadzany bezpośrednio do elektrolizerów. Można również wychwytywać gazy wentylacyjne pochodzące z elektrolizerni, które można oczyszczać w układzie mokrych płuczek wieżowych.

W procesie tym katody nie zużywają się, lecz z upływem czasu pogarsza się ich jakość. Elektrolit absorbowany jest przez bloki węgla, które należy wymienić po upływie 5 – 8 lat z powodu pęcznienia i pękania, czego wynikiem jest przenikanie roztopionego elektrolitu i aluminium do pręta katodowego i pancerza stalowego. Wskutek reakcji miedzy azotem i węglem powstają małe ilości cyjanków. Resztki katodowe określane są jako zużyta wykładzina wanny; dla tego typu materiału stosuje się kilka cykli likwidacji i recyklingu [tm 42, Ausmelt 1998; tm 77 Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998; tm 100, NL Al 1998]; są one przedstawione niżej, w punkcie 4.2.1.4.

Ciekłe aluminium jest okresowo usuwane z elektrolizerów do tygli za pomocą syfonów próżniowych. Tygle transportowane są do urządzenia odlewniczego, a aluminium wprowadzane jest do pieców podgrzewających. W piecach tych dodawane są dodatki stopowe i kontrolowana jest temperatura. Kożuchy (szumowiny) wytwarzane w tych piecach przez utlenianie kąpieli aluminiowej na jej powierzchni są zgarniane; dla zminimalizowania dalszego utleniania kożuchów można używać uszczelnionych zbiorników; stosowana jest również osłona w postaci azotu lub argonu [tm 106, Farrell 1998].

W niniejszym rozdziale określenie „kożuchy” dotyczy szumowin i kożuchów żużlowych.

4.1.1.3 Rafinacja

Na tym etapie metal jest rafinowany w celu usunięcia zanieczyszczeń, takich jak cząsteczki tlenków sodu, magnezu, wapnia oraz wodoru. Taki etap rafinacji wykonywany jest przez wprowadzanie gazu do ciekłego metalu, zwykle w przyłączonym reaktorze. Zastosowany gaz oczyszczający różni się w zależności od zanieczyszczeń; argon lub azot używany jest do usuwania wodoru, a mieszanina chloru i argonu lub azotu używana jest do usuwania zanieczyszczeń metalicznych. Do usuwania magnezu stosowany jest również fluorek aluminium. Metal jest następnie filtrowany przed odlaniem.

Nastawianie dokładnego składu stopu jest realizowane również w piecu podgrzewającym przez dodanie odpowiedniego metalu (Si, Cu, Mg, Pb, Sn, Zn) lub stopu przejściowego metalu z aluminium (Ti, Cr, Fe, Mn, Ni) [tm 116, Secondary Al Expert Group 1998 –Grupa Ekspertów ds. Aluminium Wtórnego 1998].

W celu rozdrabniania ziaren metalu stosowane są również inne dodatki; najpowszechniej stosowany jest tu tytan lub borek tytanu.

Na tym etapie wytwarzane są kożuchy, które są usuwane z powierzchni roztopionego metalu; zawraca się je do obiegu w przemyśle aluminium wtórnego.

4.1.1.4 Odlewanie

Kęsiska płaskie, teowniki lub kęsy odlewane są w maszynach do półciągłego odlewania pionowego, w których stosowane są krystalizatory metalowe chłodzone wodą i stół podtrzymujący w dolnej części krystalizatorów. Stół ten opuszczany jest wraz z formowaniem wlewka. W innych metodach odlewania stosowane są wlewnice metalowe (statyczne lub z ciągłym przemieszczaniem się) ciągłe odlewanie cienkich blach oraz ciągłe odlewanie walcówki [tm6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993]. Na tym etapie wytwarzane są dodatkowe niewielkie ilości kożucha, który usuwany jest z powierzchni ciekłego metalu.

4.1.2 Aluminium wtórne

4.1.2.1 Procesy produkcji

Podstawową właściwością produkcji aluminium wtórnego jest różnorodność spotykanych surowców oraz różnorodność stosowanych pieców [tm 116, ALFED 1998]. Z tych względów, rodzaj surowca i jego wstępne przygotowanie wykorzystywane są do wybrania najlepszego typu pieca, który używany będzie dla określonego typu złomu, biorąc pod uwagę – między innymi – wielkość takiego złomu, zawartość w nim tlenków oraz stopień jego zanieczyszczenia [tm 145, Winter 1998]. Czynniki te wpływają również na dobór topników związanych z procesem, dla maksymalizowania odzysku aluminium [tm 2, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993; tm 77 i 116, ALFED 1998]. Dobór technologii przetwarzania różni się w zależności od instalacji. Duża ilość czynników wpływających na wybór technologii oznacza, że istnieje potencjał dla wielu ekonomicznych strategii, które można rozwijać w podobnych okolicznościach.

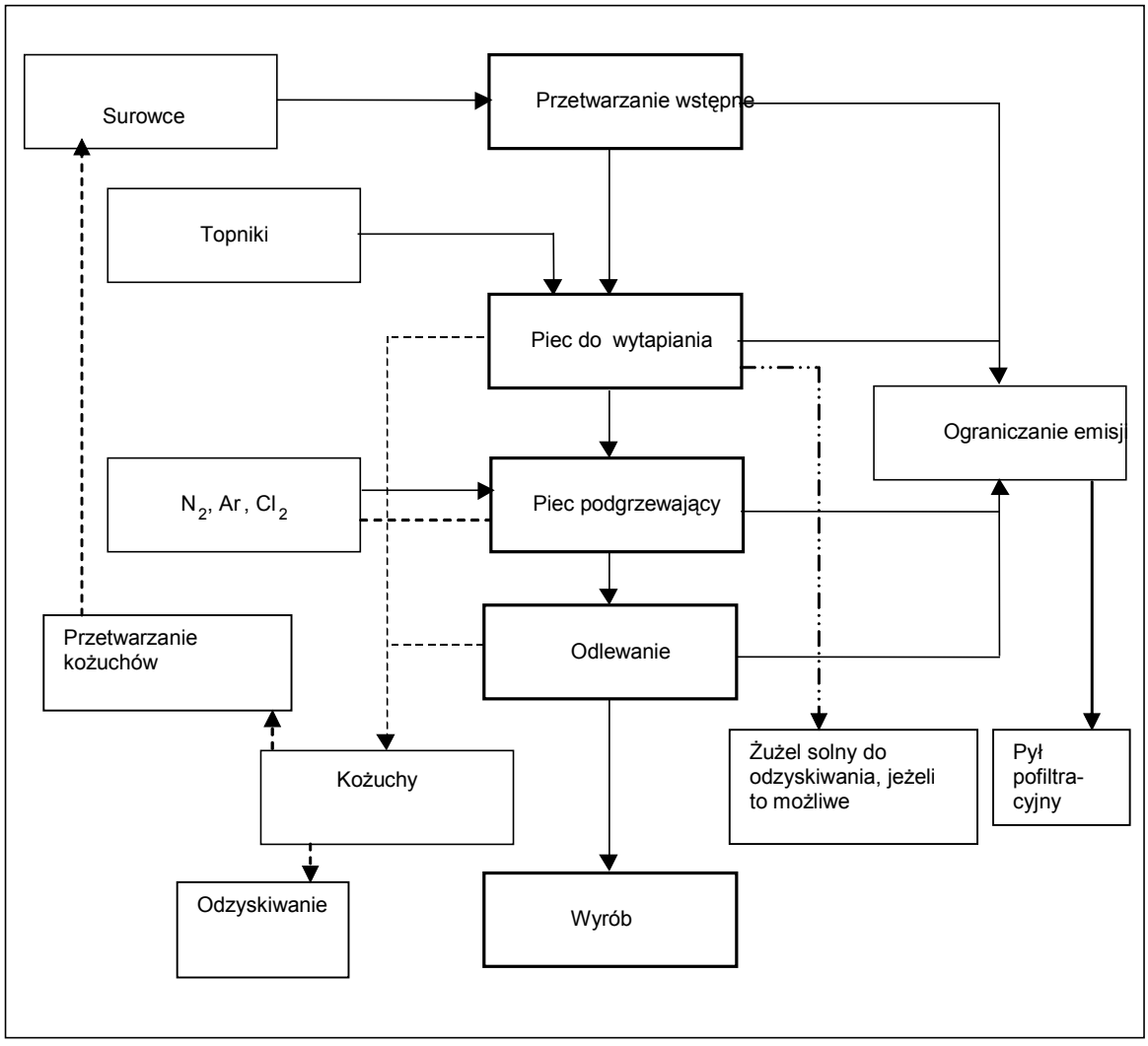
Do topienia szerokiego asortymentu surowców wtórnych używane są piece obrotowe i płomienne; w piecach obrotowych może być zamontowany mechanizm przechylania; podaje się, że zmniejsza to ilość potrzebnego topnika [tm 145, Winter 1998]. Do wytapiania czystszych gatunków aluminium stosowane są piece indukcyjne i proces Meltower. Piece płomienne posiadają często kotlinę[13] boczną. Do przenoszenia ciekłego metalu przez kotlinę boczną stosowany jest czasami układ pompowania (mechaniczny lub elektromagnetyczny); do wspomagania wytapiania małych części stosowane jest gniazdo wsadowe. Pompy elektromagnetyczne nie posiadają żadnych części ruchomych; ich praca opiera się na zewnętrznym elektromagnesie wzbudzającym siłę elektromagnetyczną; w gnieździe wsadowym i w piecu wzbudzane jest mieszanie. Używane są również inne pompy, posiadające żaroodporne części wewnętrzne, a także stosowane są metalowe „spinnery” [tm 145, Winter 1998].

[13] kotlina = gniazdo (przyp. tłum.)

W piecach płomiennych może być również wykorzystywany pochyły trzon w obszarze zasilania metalem, gdzie można umieszczać pozycje zawierające duże kawałki żelaza. Aluminium wytapiane jest z podłoża żelaznego, które pozostaje na trzonie. W ten sposób minimalizuje się zanieczyszczenie wytopu żelazem [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998; tm 116, ALFED 1998]. Szczegółowe dane dotyczące niektórych pieców przedstawione są w punkcie 2.5.2.

Typowymi źródłami złomu aluminiowego są: złom technologiczny, zużyte puszki po napojach (UBC), folie, złom po wyciskaniu, złom przemysłowy, wióry oraz stary walcowany i odlewany metal. Ponadto, aluminium odzyskuje się również z kożucha i żużli solnych. Występować tu mogą różne zanieczyszczenia, które należy wziąć pod uwagę przy dobieraniu wstępnego przetwarzania oraz przy projektowaniu pieca [tm 77, Al Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Aluminium]. Złom jest czasami sortowany najpierw na typy stopów dla wytworzenia pożądanego stopu przy minimalnym przetwarzaniu ponownym [tm 116, ALFED 1998; tm 121, Hoogovens 1998].

Złom taki jak UBC oraz wióry jest głównym źródłem materiałów doprowadzanych do przetwarzania, które mogą być zanieczyszczone. Czasami konieczne jest usunięcie powłok oraz odolejenie przed przetapianiem, w celu poprawienia szybkości wytapiania (i sprawności cieplnej) oraz w celu zmniejszenia potencjału emisji [tm 121, Hoogovens 1998; tm 122, ETSU 1998]. Wytapianie oczyszczonego materiału może zmniejszyć zużycie energii oraz wytwarzanie kożuchów. Procesy wstępnego przygotowania przedstawione są w tabeli 4.24.



Rysunek 4.3: Podstawowy proces aluminium wtórnego

Duża ilość różnych topników stosowana jest w przemyśle wtórnym do wspomagania przetwarzania metalu na wiele sposobów. Przykładem jest tu zastosowanie soli stopionej (mieszaniny chlorków sodu i potasu oraz niektórych fluorków) dla zapobiegania utlenianiu i dla absorpcji zanieczyszczeń. Gazy piecowe zawierają chlorki i HCl wytwarzany z soli. Stosowane są również topniki ogniotrwałe oraz topniki fluorowane. Żużel solny spuszczany jest po metalu. Istnieją zróżnicowania w ilościach topników solnych, uzależnione od stosowanego pieca i zawartości tlenków w surowcu. Wstępne przygotowanie materiału wsadowego może o połowę zmniejszyć zużycie soli (przykład 4.06). Podano również, że dla statycznego pieca obrotowego używa się do 1,8 kg soli na kg składników niemetalicznych i <0,5 kg na kg dla przechylnego pieca obrotowego [tm, Winter 1998].

Zastosowanie pieców płomiennych z boczną kotliną i wnęką do ładowania oraz układem pompowania może zwiększyć ilość gatunków złomu, włączając w to folię oraz drobne wióry, które można wytapiać w takich piecach. Piece te mogą również zmniejszyć stratę metalu przez utlenianie bez stosowania dużych ilości soli lub innego topnika [tm 121, Hoogovens 1998; tm 122 i 123 ETSU 1998].

4.1.2.2 Proces rafinacji i odlewania

Metal można spuszczać z pieca do wytapiania, w którym stosuje się dodatki stopowe bezpośrednio do układu odlewania lub przez układ transportowy do pieca do podgrzewania (w którym można wprowadzać inne dodatki stopowe). Metal jest następnie oczyszczany w piecu do podgrzewania lub w reaktorze, w celu usunięcia gazów i innych metali, zasadniczo w taki sam sposób jak w przypadku aluminium pierwotnego. W aluminium wtórnym może występować magnez, który może wymagać redukcji. Do usuwania magnezu stosowane jest traktowanie ciekłego aluminium mieszaninami chloru gazowego; używany jest tu również fluorek glinowy sodu i fluorek glinowy potasu [tm 116, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998; tm 34, US EPA 1995 - Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska 1995]. Drugi z tych materiałów jest produktem ubocznym w produkcji niektórych stopów pośrednich.

Duże wlewki, kęsy i kęsiska płaskie odlewane są w taki sam sposób jak aluminium pierwotne; można tu również wytwarzać cały asortyment mniejszych wlewków (np. dla zaopatrywania przemysłu odlewniczego) w dużej różnorodności stopów, w zależności od końcowego zastosowania. Ciekłe aluminium można również transportować do użytkowników końcowych transportem drogowym, w specjalnych izolowanych cieplnie pojemnikach.

4.1.2.3 Kożuchy i żużle

Aluminium łatwo się utlenia, co jest istotnym czynnikiem w procesach produkcji. Wytapianie aluminium bez ochronnych topników wytwarza warstwę tlenków określaną jako kożuch. Jest ona zgarniana z powierzchni metalu przed odlaniem. Kożuchy usunięte z pieca zawierają aluminium na poziomie 20 – 80 %. Kożuchy są czasami przetwarzane bezpośrednio po ich usunięciu z pieca w celu zmniejszenia emisji i dalszego utleniania zawartego w nich metalu. Stosowanymi tu metodami są: chłodzenie gazem obojętnym, prasowanie na gorąco w celu usunięcia ciekłego aluminium i chłodzenie w specjalnych ochładzaczach.

Kożuchy zimne przetwarzane są w wielu procesach dla odzyskania aluminium, na przykład przez wytapianie w piecu obrotowym przy zastosowaniu topnika w postaci soli lub przez zastosowanie technik oddzielania, takich jak mielenie i przetwarzanie w celu oddzielenia tlenku od metalu [tm 116, ALFED 1998]. W tym drugim przypadku metal może być ponownie wytopiony w odpowiednich piecach; frakcję drobną można dalej przetworzyć, np. wprowadzić ponownie do

procesu w przemyśle stalowym lub w procesie odzyskiwania żużlu solnego. Podaje się zmniejszenie ilości końcowego żużlu solnego i odpadów; niższe jest zużycie energii wskutek mniejszej ilości wsadu obojętnego materiału w piecu [ALSA 1999].

Do odzyskiwania aluminium z kożuchów oraz frakcji metalowej wytwarzanej z przetwarzania kożuchów stosowane są piece obrotowe. Dla ułatwienia tego procesu zwykle stosuje się topniki solne; sól zmniejsza utlenianie i wspomaga usuwanie niektórych zanieczyszczeń (np. Mg, Ca, Li). Istnieje kilka instalacji, w których żużel solny można odzyskiwać w procesie wypłukiwania i krystalizacji. W procesach takich mogą być wytwarzane granulki aluminium i sól, zawracane do obiegu. Podaje się [tm 90, Al Experts 1998 – Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998], że frakcję tlenków metali (głównie tlenki aluminium, wapnia i magnezu) można dalej przetwarzać i płukać w celu uzyskania miałkiego tlenku aluminium, sprzedawanego przemysłowi cementowemu.

4.1.2.4 Odzyskiwanie żużlu solnego

Duże bloki żużlu solnego są kruszone do wielkości dających się transportować i są przesiewane w celu odzyskania metalowych granulek aluminium (typowo do 10%). Ostatecznie rozkruszony materiał rozpuszczany jest następnie w wodzie, w celu wprowadzania chlorków do roztworu dla wytworzenia solanki, z pozostawieniem nierozpuszczalnego tlenku aluminium oraz najdrobniejszych cząsteczek metalowych aluminium, które nie są zwykle zawracane do obiegu jako metal w sposób ekonomiczny. Na tym etapie procesu wydzielane są gazy; są to głównie gazy zawierające amoniak, metan, wodór i fosfinę. Istnieje tu również potencjał dla zwiększonych emisji pyłów na etapach kruszenia. Gazy te można wykorzystywać jako paliwo w innych częściach procesu [tm 116, ALFED 1998]. Solanka jest filtrowana w celu usunięcia nierozpuszczalnych tlenków; roztwór ten jest następnie przesyłany do parowania i krystalizacji, w których to procesach można odzyskać pierwotne chlorki sodu i potasu. Chlorki te są następnie ponownie używane jako topnik w procesie wytapiania.

Resztkowe tlenki metali stanowią tlenki wapnia, magnezu i aluminium (do 65% Al_2O_3); zawierają one również siarczany, chlorki i azotany [tm 206, TGI 1999]. W przypadkach, w których dla frakcji tlenków istnieć będą potencjalne rynki zbytu, dla zmniejszenia ilości anionów do akceptowanych poziomów, konieczne będzie dalsze płukanie. Roztwór solanki z płukania można zawracać do stopnia rozpuszczania. Podaje się, że w niektórych przypadkach można uzyskać pełne odzyskiwanie materiałów występujących w żużlu solnym [tm 90, Al Experts 1998 – Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998].

4.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

4.2.1 Aluminium pierwotne

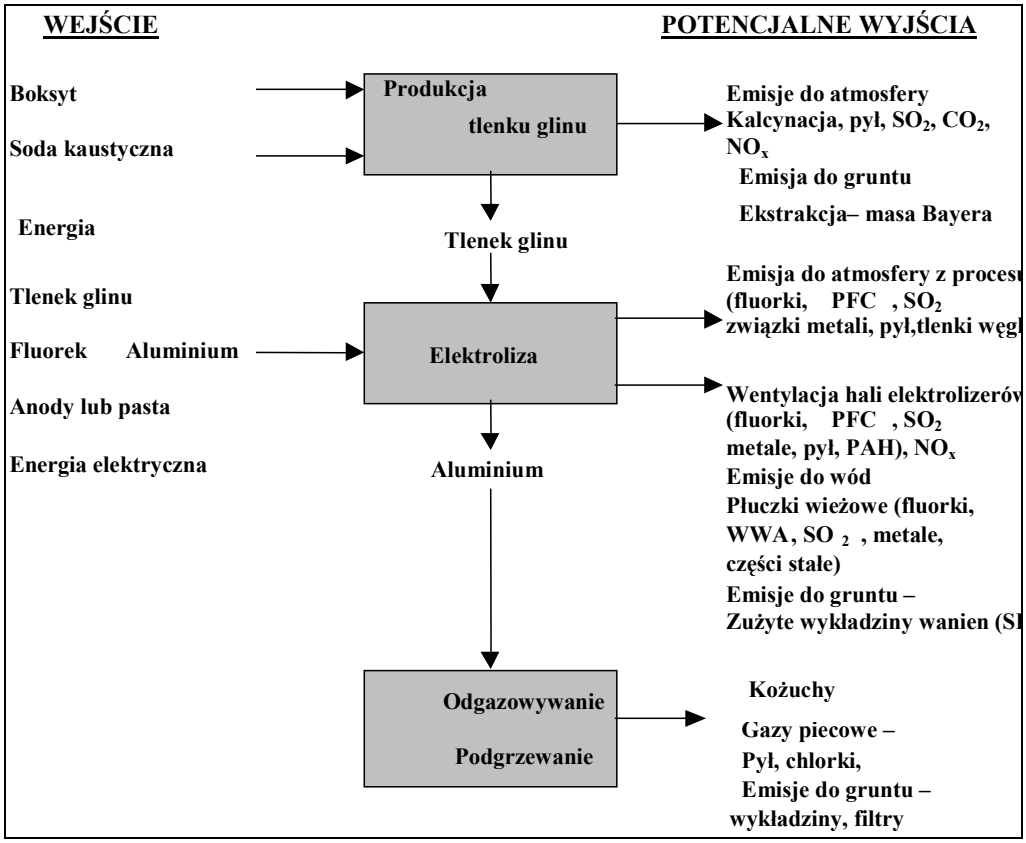
Oprócz CO_2 związanego z natury z tym procesem, istnieją potencjalne możliwości emisji do atmosfery pyłów, SO_2, HF, stałych fluorków, CO, PFC i WWA z systemu wyciągowego gazów z wanien oraz z systemu wentylacji elektrozlizerni. Istnieją tu potencjalne możliwości emisji do atmosfery pyłów, metali, chlorków i produktów spalania z pieców podgrzewających do obróbki w hali lejniczej [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993; tm 100, NL Al. 1998].

Do wody/morza może być potencjalnie emitowana zawiesina stała, SO_2, fluorki i WWA z mokrych płuczek gazów oraz woda deszczowa.

Głównymi źródłami odpadów są zużyte materiały wykładzin wanien (SPL).

Należy podawać emisje WWA do wody w postaci 6 związków z wykazu Borneffa oraz związki emitowane do atmosfery w postaci B(a)P [tm 29, PARCOM 1997; tm 128, Nordheim 1997].

Produkcja anod wraz z produkcją grafitu jest przedstawiona w rozdziale 12 niniejszego dokumentu. Używanie resztek anod z produkcji aluminium jako wsadu surowcowego do niniejszego procesu przyczynia się do tworzenia fluorków.



Rysunek 4.4: Wejście i wyjście z produkcji pierwotnego aluminium

4.2.1.1 Energia i inne wejścia

W procesie tym istotne są wsady materiałowe i energetyczne. Dla wyprodukowania 1 tony tlenku glinu potrzeba ok. 2 ton boksytu; z tlenku glinu wytwarza się ok. 0,530 tony aluminium. Zużywają się anody węglowe; na tonę wytwarzanego aluminium zużywa się ok. od 0,4 do 0,45 tony węgla. Wysokie są również koszty energii, które mogą stanowić ok. 30% kosztów produkcji.

W produkcji tlenku glinu potrzebna jest energia do trawienia i kalcynacji. Na zużycie energii wpływa głównie pochodzenie i skład chemiczny boksytu, typ zastosowanych urządzeń ekstrakcyjnych oraz typ zastosowanych kalcynatorów. W zakładach europejskich zużywa się od 8,0 do 13,5 GJ na tonę przy średniej wartości 11 GJ na tonę [tm 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium. 1998]. Zużywane ilości NaOH i CaO związane są również ze składem boksytów.

Parametr	Typowe zakresy tlenku glinu kg/t
Boksyt	1970 – 2250
NaOH (50%)	33 – 160
CaO	35 – 110

Woda	1000 – 6000
Energia GJ/t	8,0 – 13,5

Tabela 4.1: Zakresy wejściowe w produkcji tlenku glinu

Na zmniejszenie zapotrzebowania na energię wpływa głownie zastosowanie rurowych urządzeń do ekstrakcji, które mogą pracować w wyższych temperaturach przy użyciu środka wymiany ciepła w postaci roztopionej soli. W zakładach takich zużycie energii jest na poziomie poniżej 10 GJ na tonę.

Na etapie elektrolizy występuje wysokie zużycie energii, od 53 GJ na tonę dla najlepiej pracujących elektrolizerów CWPB (włączając w to produkcję anod) do 61 GJ na tonę dla niektórych tradycyjnych elektrolizerów Søderberga.

Parametr	**Pre Bake (anoda wstępnie spieczona)**	**Søderberg (anoda samospiekająca)**
tlenek glinu – kg/t Al	1900 – 1940	1900 - 1940
anody netto – kg/t Al	400 - 440	
pasta anodowa – kg/t Al		500-580
Al F_3 - kg/t Al	15-25	15-25
żywotność katody – lata	5-8	5-8
moc elektrolizy – kWh/kg Al	12,9-15,5	1,5-17,0
żeliwo z instalacji – kg/t Al	1,0-3,0	
pasta kołnierzowa i ubijanie – kg/t Al	0-25	
ogółem moc elektryczna – kWh/kg Al *	14,0-16,5	15,0-18
Uwaga. * Łącznie ze stratą prostownika, kontrolą zanieczyszczeń i zużyciem pomocniczym. Dane dotyczące energii na podstawie konwencji stosowanych w przemyśle. Dla produkcji anod 5500 MJ/t.		

Tabela 4.2: Zakresy wejściowe dla elektrolizy

W produkcji aluminium z metali zawracanych do obiegu zużywa się 5% mniej energii w porównaniu z pierwotną produkcją [tm 29, PARCOM 1997].

Parametr	**Wielkość**
Wytwarzane kożuchy – kg/t Al	10-25
Topniki - kg/t Al	0-1,5
Gazy – kg/t Al	0-6,0
Drobne wióry, itp. – kg/t Al	0-3
Woda – kg/t Al	200-12000
Energia ujednoradniania MJ/t Al	500-1200
Energia hali lejniczej – MJ/t Al	800 – 1900 *
Uwaga. * Bez ponownego wytapiania zimnego metalu	

Tabela 4.3: Dane dotyczące zużycia w hali lejniczej

4.2.1.2 Emisje do atmosfery

W procesie tym istnieje pięć różnych źródeł: -

- gazy z kalcynacji i ogrzewania w produkcji tlenku glinu;
- gazy technologiczne ze spiekania anod;
- gazy technologiczne z elektrolizerów;
- wentylacja hali elektrolizerów;
- odgazowywanie i odlewanie

Potencjalne emisje ze stopnia elektrolizy: -

- fluorki;
- fluoropochodne węglowodoru (PFC);
- smoły i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA);
- dwutlenek siarki (SO_2) oraz inne związki siarki;
- pył;
- związki metali;
- tlenki azotu (NO_x);
- tlenek węgla (CO);
- dwutlenek węgla (CO_2)

Emisje pochodzące z elektrolizerów oraz z wentylacji hali elektrolizerów powiązane są sprawnością, z jaką gazy spalania z elektrolizerów są wychwytywane [tm 29, PARCOM 1997; tm 100; NL Al. 1998].

4.2.1.2.1 Wychwyt gazów

a) Proces Prebake (proces z anodami wstępnie spieczonymi)

Elektrolizery CWPB są całkowicie obudowane i wyposażone w system do usuwania oparów. Typową wartością dla elektrolizerów CWPB w zakresie skuteczności wychwytu gazów odlotowych, zależną od konstrukcji układu usuwania, efektywności pokryw elektrolizerów oraz rozmieszczenia systemów wyciągowych i filtrów, w zakresie powietrza technologicznego wynosi 95 do > 99%. Efektywność wychwytu zależy od dobrego stopnia wyciągania, właściwie zaprojektowanych okapów odciągowych oraz właściwej obsługi dla zapewnienia otwarcia w tym czasie minimalnej ilości okapów odciągowych. Otwarte okapy odciągowe oraz okapy, które nie są dobrze uszczelnione umożliwiają przenikanie powietrza do systemu odciągania i wskutek tego zmniejszają skuteczność usuwania w pozostałych elektrolizerach.

Elektrolizery SWPB są zwykle częściowo obudowane; efektywność wychwytu wynosi tu od ok. 85 do 95%. Efektywność wychwytu na tym poziomie wynika ze złego układu okapów odciągowych i polegania na zamknięciu gazów w zakrzepłej powłoce tlenków glinu. Niektóre elektrolizery SWPB są w pełni wyposażone w okapy odciągowe, lecz należy je otwierać częściej dla dodania tlenku glinu, wymiany anody i konserwacji.

b) Proces Søderberg (proces z anodami samospiekającymi się)

W przypadku konwencjonalnych elektrod VSS Søderberga, sytuacja podobna jest do SWPB. Łamacz skorupy i podajnik tlenku glinu zamocowane są na wózkach i elektrolizery są tylko

częściowo pod okapami odciągowymi. Jest tu niski stopień automatyzacji i w konsekwencji występują problemy kontroli dokładnego doprowadzania tlenku glinu do kąpieli za pomocą tego systemu naczyń.

Podczas łamania skorupy i doprowadzania tlenku glinu wzrastają emisje substancji zanieczyszczających powietrze do atmosfery z hali elektrolizerni. Stalowe śruby kontaktowe (sworznie) podpierające anody i przewodzące prąd muszą być wyciągane w regularnych odstępach czasu i umieszczane w wyższym położeniu. Podczas takiej operacji, emitowane są większe ilości WWA. Powłoka wychwytu gazu otaczająca obudowę anody przyłączona jest do prostego palnika gazowego prowadzącego do rury wylotowej gazu; palnik ten przeznaczony jest do spalania emitowanego CO i węglowodorów [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993].

W konwencjonalnym układzie elektrod Søderberg wprowadzono kilka udoskonaleń. Celem była redukcja zjawisk anodowych i emisji z wanien do poziomu porównywanego z emisjami całkowitymi z wanien ze wstępnie spieczonymi anodami, włączając w to spiekanie anod. Podstawowymi właściwościami są tu:

- automatyczne punktowe zasilanie tlenkiem glinu i sterowanie elektrolizą;
- pełne pokrycie płaszczem skorupy kąpieli;
- zastosowanie „suchej pasty" z niższą zawartością paku;
- udoskonalony palnik do spopielania WWA i innych węglowodorów w gazach wylotowych z wanny;
- pełne pokrycie górnej części anody okapem odciągowym, który jest przyłączony do osobnego wyciągu gazów i płuczki wieżowej z suchym tlenkiem glinu lub suchej górnej części anody w połączeniu z pastą do otworów sworzni i zwiększoną wysokością anody, w zależności od efektywności.

Wynikiem takich usprawnień jest znaczny wzrost wychwytu gazów [tm 29, PARCOM 1997]. W zależności od stopnia wykonanych modyfikacji, efektywność spotykana w typowych instalacjach VSS Søderberga mieści się w zakresie od 65 do 95% [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Instalacje HSS Søderberga mają efektywność podobną do elektrolizerów SWPB.

Z tego względu niekontrolowane emisje do hali elektrolizerów z SWPB i elektrolizerów Søderberga są znaczne i procesy te obejmują często wilgotne systemy płukania, takie jak płuczki wieżowe z wodą morską do usuwania fluorków i WWA z gazów wentylacyjnych pochodzących z elektrolizerni. Elektrolizery CWPB są znacznie bardziej efektywne w wychwycie gazów technologicznych, lecz uzależnione są od dobrej konstrukcji, konserwacji i obsługi. Stężenia kilku składników w gazach pochodzących z elektrolizerów przedstawione są w poniższej tabeli.

Rodzaj elektrolizera	Fluorki ogółem mg/Nm^3	Pył mg/Nm^3	Dwutlenek węgla mg/Nm^3
VSS Søderberg	700 - 1700	500 - 1800	500 - 2000
Prebake z okapami odciągowymi	75 - 500	150 - 500	50 - 400

Tabela 4.4: Stężenia nieoczyszczonych gazów pochodzących z elektrolizerów aluminium pierwotnego
[tm 29, OSPARCOM 1997]

4.2.1.2.2 Fluorki

Podczas elektrolizy z tygli emitowane są unoszące się w powietrzu gazowe i stałe fluorki. Główną substancją zanieczyszczającą (od 50 do 80%) jest gazowy fluorek wodoru (HF); pozostałość stanowią fluorki stałe (głównie fluorki aluminium i kriolit). HF tworzy się przez reakcję fluorku glinu i kriolitu z wodorem, wprowadzanym do wanny w postaci wody związanej w tlenku glinu, jako wodór resztkowy w anodach i jako wilgoć w powietrzu. Ponieważ nowoczesne wanny pracują często przy wysokiej nadwyżce stechiometrycznej AlF_3 (12 – 13%), wytwarzanie fluorków wzrosło wraz z upływem lat i bardziej istotne stało się wychwytywanie oparów [tm 100, NL Al 1998].

Całkowite emisje fluorków z wanien wahają się w zakresie od 20 do 40 kg F na tonę aluminium. Przy efektywności wychwytu > 98% i przy efektywności oczyszczania > 99,5 do 99,9% w instalacjach z płukaniem na sucho, emisje kominowe mogą być na poziomie od 0,02 do 0,2 kg całkowitego F na tonę aluminium. Jako środek płuczący stosowany jest tlenek glinu. Tlenek glinu wychwytywany jest zwykle w filtrze workowym lub elektrofiltrze i następnie używany jest bezpośrednio w elektrolizerach. Fluorki wychwycone w dwutlenku glinu tworzą fluorek aluminium i fluorek sodu (po reakcji z tlenkiem sodu obecnym w tlenku glinu) i wpływają na ilość kriolitu w kąpieli elektrolitycznej. W kilku instalacjach obsługujących płuczki wieżowe z tlenkiem glinu wytwarzany jest nadmiar kriolitu z reakcji fluorków z zawartością sodu w tlenku glinu; jest on sprzedawany jako „kąpiel nadmiarowa".

Emisje niewychwycone odprowadzane są do atmosfery hali elektrolizerów i emitowane są przez system wentylacji. Emisje te mogą stanowić 0,4 – 0,8 kg na tonę aluminium wg obliczeń PARCOM, dając w efekcie całkowitą emisję fluorków w zakresie 0,4 – 1,0 kg F na tonę aluminium [tm 29, PARCOM 1997].

W większości instalacji Søderberga pracujących w Skandynawii, oprócz suchych płuczek wieżowych, do usuwania dwutlenku siarki (SO_2) z gazów odlotowych stosowane są mokre płuczki wieżowe (z zastosowaniem wody morskiej lub sody kaustycznej) [tm 29, PARCOM 1997; tm 100, NL Al. 1998]. W niektórych instalacjach do powietrza wentylacyjnego w celu usuwania fluorków, dwutlenku siarki i pyłów z powietrza wentylacyjnego pochodzącego z hali elektrolizerów stosowane są również płuczki wieżowe z wodą morską

Fluorki i chlorki emitowane są również na etapie odgazowywania i rafinacji. Ilość i składniki emisji zależą od zastosowanych środków do odgazowywania i rafinacji.

4.2.1.2.3 PFC (CF_4 i C_2F_6)

PFC jako czterofluorometan (CF_4) i sześciofluoroetan (C_2F_6) wytwarzane są podczas zjawisk anodowych. Są one emitowane w stosunku CF_4:C_2F_6 ok. 10:1. Po ich utworzeniu nie można ich usunąć ze strumienia gazu przy użyciu istniejącej technologii [tm 29, PARCOM 1997].

Zjawisko anodowe występuje, gdy zawartość tlenku glinu w elektrolicie obniża się poniżej 1 – 2% i na anodzie tworzy się warstewka gazu. Powoduje to wstrzymanie wytwarzania metalu i wzrost napięcia w wannie elektrolitycznej z 4 – 5 do 8 – 50 V. Czynnikami wpływającymi na wytwarzanie PFC są częstotliwość i czas trwania „zjawisk anodowych" oraz prąd roboczy w wannie elektrolitycznej. Głównym czynnikiem w sterowaniu zjawiskami anodowymi jest sterowanie napięciem w wannie elektrolitycznej i dodatki tlenków glinu [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993].

Emisje PFC z nowoczesnych instalacji można zminimalizować przez zastosowanie półciągłego zasilania punktowego tlenkiem glinu i usprawnionego sterowania procesem. Takie instalacje CWPB można obsługiwać przy częstotliwości zjawiska anodowego < 0,1 do 0,5 na wannę na dzień, w wyniku czego emisja mieści się w zakresie od 0,02 do 0,1 kg PFC na tonę Al [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998; tm 100, NL Al. 1998]. W wielu instalacjach starszego typu zjawiska anodowe wykorzystywane były jako regulator zawartości tlenku glinu w kąpieli i w konsekwencji emisje PFC mogły być znacznie wyższe. Zastosowanie nowoczesnych układów sterowania i automatycznego zasilania punktowego tlenkiem glinu w elektrolizerach Prebake i Søderberga minimalizuje ilość i czas trwania zjawisk anodowych [tm 29, PARCOM 1997; tm 77, Al Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Aluminium]. Wraz z systemem sterowania, np. zastosowaniem wyrównywania wysokości anody lub sprężonego powietrza, może być stosowany automatyczny system zabijania zjawiska anodowego.

Emisje PFC są kluczowym problemem środowiskowym dla przemysłu aluminiowego; aktualnie prowadzone są intensywne badania dla uzupełnienia niepełnej wiedzy o tego typu problemach i możliwościach ich rozwiązania.

4.2.1.2.4 Smoły i WWA

Emisje smoły i WWA podczas elektrolizy w instalacjach wstępnego spiekania są nieistotne wskutek tego, że anody spiekane są w oddzielnej operacji. Bardzo małe ilości smoły i WWA mogą być emitowane z ograniczonej ilości instalacji wstępnego spiekania przy stosowaniu pasty węglowej dla przyłączeń wtykowych anod i dla kołnierzy ochronnych. Nieistotność emisji wskazują pomiary przy uruchamianiu nowych elektrolizerów i z instalacji z zastosowaniem pasty kołnierzowej [tm 100, NL Al 1998].

W instalacjach zawierających urządzenia do produkcji anod źródło smoły i WWA znajduje się w tej części procesu. Produkcja anod przedstawiona jest w rozdziale 12 niniejszego dokumentu; emisje ze zintegrowanego procesu dotyczą niniejszego rozdziału. Są przykłady, takie jak proces elektrolityczny, w których ta sama płuczka wieżowa z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy używane są dla gazów technologicznych z instalacji produkcji anod. Wyniki pochodzące z tych instalacji nie wykazują żadnych różnic w skuteczności instalacji ograniczania emisji przy doprowadzaniu również gazów z procesu produkcji anod. Można stąd wyciągnąć wniosek, że płuczka wieżowa z tlenkiem glinu jest skuteczna w usuwaniu WWA i smoły z instalacji do produkcji anod oraz z elektrolizerów Søderberga. Zużyty tlenek glinu z płuczek wieżowych używany jest jako materiał wsadowy dla elektrolizerów (lecz nie do pokrywania kąpieli). Do usuwania smoły używane są również filtry elektrostatyczne [patrz rozdział 12]. Mokre płuczki wieżowe dla gazów wentylacyjnych usuwają również niektóre WWA, w szczególności frakcję pyłów.

W instalacjach Søderberga, podczas elektrolizy, emitowane są smoły i WWA z powodu samospiekającej się anody. Emisje występują w wyniku parowania z nawęglania pasty. Najistotniejsze emisje pochodzą z operacji wyciągania sworzni. Emisje zależą od konstrukcji anody, jakości pasty i praktyk roboczych. Zasadniczo, zastosowanie płuczek wieżowych powoduje efektywne usuwanie smoły i WWA z gazów pochodzących z wanien [tm 29, PARCOM 1997, tm 77, Al Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Aluminium]. Redukcje emisji WWA z anody wspomaga również zastosowanie suchej pasty anody oraz chłodniejszych górnych części anod.

4.2.1.2.5 Dwutlenek siarki i związki siarki

Stosowane aktualnie anody zawierają siarkę w zakresie od 1 do ponad 3,5%. Siarka reagować będzie z tlenem powodując emisję dwutlenku siarki lub siarczku karbonylu – COS. Wskutek różnic

w zawartości siarki w anodach, emisja dwutlenku siarki może być w zakresie od ok. 8 do ponad 30 kg na tonę Al, przy zużyciu anody na poziomie 0,04 tony na tonę Al (przy zawartości siarki w zakresie od 1 do ponad 3,5%). Dla COS podaje się, że ~10% siarki w anodzie przemienia się w COS lub 2 kg/t Al w przypadku anod zawierających 2,5% S.

Emisje SO_2 pochodzące z wentylacji hali elektrolizerów mieszczą się w zakresie od 0,2 do 0,6 kg na tonę (stężenie: od 0,1 do 3 mg/Nm^3). Emisje pochodzące z powietrza technologicznego z elektrolizerów mają typowe stężenie w zakresie od 50 do 400 mg/Nm^3 [tm 29, PARCOM 1997; tm 100, NL Al 1998]. W przypadku, gdy gaz technologiczny będzie płukany na mokro, zakres stężenia w emisji do atmosfery będzie typowo na poziomie 5 – 40 mg/Nm^3.

Podaje się, że siarka w anodach może mieć korzystny wpływ w procesie tłumienia niekorzystnych oddziaływań sody zawartej w resztkach anod przeznaczonych do recyklingu [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998].

4.2.1.2.6 Pył

Tlenek glinu i kriolit są podstawowymi pyłami emitowanymi podczas elektrolizy. W przypadku, gdy system wychwytu gazów nie będzie efektywny, emitowany będzie również tlenek glinu stosowany do usuwania fluorków z gazów odlotowych (tzw. wtórny dwutlenek glinu). Taki wtórny dwutlenek glinu zawierać będzie pewne ilości HF adsorbowane na powierzchni.

Całkowita ilość wytwarzanych pyłów zmienia się i zależy od rodzaju stosowanego procesu oraz rodzaju tlenku glinu i mieści się w zakresie od 0,6 do 10 kg na tonę Al. Typowe stężenia pyłów dla wentylacji hali elektrolizerów są na poziomie od 0,5 do 5 mg/Nm^3, a stężenia pyłów w powietrzu technologicznym mieszczą się w zakresie 150 – 500 mg/Nm^3 przed odpylaniem i w zakresie 1 – 20 mg/Nm^3 po odpylaniu emisji [tm 100, NL Al 1998].

Innym źródłem pyłów (i metali) jest odlewanie; opary pochodzące z hali lejniczej wychwytywane i oczyszczane są zwykle za pomocą filtra tkaninowego. Wykonane zostały pewne badania w zakresie obecności dioksyn w oparach pochodzących z procesu odlewania, gdyż do ich tworzenia może prowadzić zastosowanie chloru do odgazowywania i obecność węgla z gazów ze spalania. Wszystkie pomiary dotyczące hal lejniczych pieca do wytapiania pierwotnego wykazują poziomy znacznie poniżej 1 g/rok.

4.2.1.2.7 Metale

Metale występują w stężeniach śladowych w tlenku glinu i fluorku glinu, wskutek czego mogą być emitowane podczas elektrolizy. Tellur usuwany jest z tlenku glinu wytwarzanego w instalacji, wskutek czego jest potencjalnym zanieczyszczeniem. Występują tu również inne, lotne metale, które mogą być emitowane z hali elektrolizerów oraz hali lejniczej. Na temat wpływu na środowisko dostępna jest tylko ograniczona ilość danych; nie uważa się, aby metale śladowe były w znacznych ilościach uwalniane do atmosfery [tm 100, NL Al 1998].

4.2.1.2.8 Tlenki azotu

Tlenki azotu (NO_x) wytwarzane są podczas elektrolizy z powodu obecności azotu w anodzie, który może być utleniony na NO_x. Zawartość azotu w anodach jest w zakresie od 0,2 do 0,4%. Po całkowitej przemianie azotu na NO_x, emisja może występować na poziomie od 0,5 do 2 kg NO_2 na tonę Al (stężenie 5 – 20 mg/Nm^3 w kominie). Rzeczywiste ilości uwalnianych NO_x są nadal

przedmiotem dyskusji. Pomiary kontrolne wykonane dla dwóch instalacji wstępnego spiekania w Norwegii wykazały emisję na poziomie od 0,1 do 0,2 kg NO_2 na tonę Al [tm 100, NL Al. 1998]. Gazy spalania z palników stosowanych w piecach do podgrzewania i wytapiania w hali lejniczej będą zawierać tlenki azotu.

4.2.1.2.9 Tlenek węgla

Tlenek węgla (CO) wytwarzany jest podczas elektrolizy przez odwrotną reakcję aluminium metalicznego rozpuszczonego w elektrolicie z CO_2 wytwarzanym na anodzie ($2\ Al + 3\ CO_2 \rightarrow AL_2O_3 + 3\ CO$), co obniża wydajność elektrolizera. W nowoczesnym piecu do wytapiania, CO wytwarzany jest na poziomie od 100 do 150 kg na tonę Al przed jakimkolwiek ponownym utlenianiem na CO_2. Wytwarzanie CO wzrasta również podczas zjawiska anodowego [tm 6, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al. 1993; tm 100, NL Al 1998].

4.2.1.2.10 Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla (CO_2) wytwarzany jest podczas elektrolizy przez reakcję anody węglowej z tlenem wytworzonym przez elektrolizę i przez reakcję wtórną z powietrzem. W wydajnej instalacji wstępnego spiekania zużywa się ok. 0.4 tony anod węglowych na tonę aluminium, co odpowiada od 1,4 do 1,7 ton CO_2 na tonę aluminium. Jest to emisja znacznie mniejsza od emisji CO_2 powstającej przy spalaniu paliw kopalnych stosowanych do wytwarzania energii elektrycznej wymaganej dla elektrolizy [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Dwutlenek węgla emitowany jest również z palników stosowanych w piecach do podgrzewania i wytapiania.

4.2.1.2.11 Krótka charakterystyka podstawowych substancji zanieczyszczających atmosferę

W poniższej tabeli przedstawiono główne substancje zanieczyszczające powietrze i źródła ich emisji, zgodnie z tym, co przedstawiono wyżej i w oparciu o stwierdzenia przedstawione w literaturze fachowej.

Składniki	Gazy odlotowe z elektrolizerów	Wentylacja hali elektrolizerów	Odgazowywanie i podgrzewanie
Fluorki – gazowe i ogółem F	•	•••	• (chlorki)
PFC (CF_4, C_2F_6)	•••	•	
Smoły i WWA	•**	•• **	
SO_2 (bez zastosowania płuczek wieżowych)* i COS	••*		•
Dwutlenek węgla	••		
Pył	•	•	•
Uwaga. * W Skandynawii, po płukaniu na sucho do usuwania SO_2 stosowane są zasadniczo płuczki wodne; w płuczkach tych jako środek płuczący stosuje się zwykle wodę morską. ** Smoły i WWA związane są z procesem Søderberga i procesem wstępnego spiekania, które posiadają zintegrowany proces produkcji elektrod. Związki te mogą być również właściwe dla małej ilości instalacji, w których do kołnierzy ochronnych złączy wtykowych anod stosowana jest pasta. ••• Bardziej istotne……• Mniej istotne			

Tabela 4.5: Znaczenie potencjalnych emisji z aluminium pierwotnego

Parametr	Pre Bake (wstępnie spiekane anody)	VS (anody Søderberga)
HF –kg/t Al	0,15 – 2,0	0,2* – 3,5
Fluorki ogółem -kg/t Al	0,3 – 4,0	0,5* – 4,0
Pył –kg/t Al	0,6 – 7,0	1,5* – 10,0
SO_2 –kg/t Al	10 – 30	10 – 30
SO_2 –kg/t Al w przypadku stosowania płukania mokrego	1,0 – 3,5	1,0 – 3,5
CF_4/C_2F_6 – kg/t Al	0,02 – 1,0	0,2 – 1,0
Dwutlenek węgla – t/t Al	1,4 – 1,6	1,6 – 1,9
B(a)P -g/t Al	-	5 – 20
Uwaga. * Przy płukaniu wodnym dla wentylacji.		

Tabela 4.6: Całkowite emisje do atmosfery z pieców do wytapiania pierwotnego aluminium

Wielkość niekontrolowanych emisji przez wentylacje hali elektrolizerów oparta jest na 98% wychwycie oparów z elektrolizerów. Wydajność taka może być osiągnięta dla normalnych elektrolizerów CWPB; w przypadku osiągania niższej wydajności, np. w elektrolizerach SWPB i Sørderberga, wzrasta znaczenie wentylacji hali elektrolizerów [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium. 1998; tm 100, NL Al 1998].

Wykonane zostały obliczenia dla gazów emitowanych z powietrza wentylacyjnego w pierwotnych piecach do wytapiania [tm 29, PARCOM 1997]. Obliczania te oparte były na stężeniu składników w gazach elektrolizerów i efektywności wychwytu okapu odciągowego i systemu wyciągowego. Obliczenie to ma znaczenie dla ustalenia istotności niewychwyconych emisji; prowadzi ono do takiego samego wniosku jak znaczenie wydajności systemu wychwytu oparów; czynnik ten uznaje się za jak najbardziej właściwy dla niniejszej pracy. Większość pieców do wytapiania wyposażona będzie w układ monitorowania takich emisji.

Związek	Emisja kg/tonę Al
Pył	0,02 – 0,3
NO_x	< 0,1 – 0,4
SO_2	0 – 3

Tabela 4.7: Hala lejnicza pierwotnego aluminium – emisje do atmosfery

4.2.1.2.12 Gazy klimatyczne

Wytwarzanie aluminium pierwotnego powoduje emisję CO_2 jako związku charakterystycznego dla procesu elektrolitycznego (z anod na bazie węgla) oraz ze spalania paliwa do wytwarzania tlenku glinu i wytwarzania elektryczności, w przypadku stosowania paliw kopalnych. Oprócz powyższych, podczas zjawiska anodowego w elektrolizerach wytwarzane są pochodne fluorowe węglowodorów nasyconych (PFC), takie jak CF_4 i C_2F_6. Oba te gazy są istotnymi gazami klimatycznymi o 100-letnim globalnym potencjale cieplnym na poziomie odpowiednio 6500 i 9200.

Obliczenia wykonane dla europejskich pieców do wytapiania aluminium pierwotnego wykazują, że całkowita ilość emitowanych gazów PFC, obliczona jako odpowiednik emisji CO_2, była na poziomie ok. 15 milionów ton w roku 1990. Usprawnienia sterowania procesem elektrolizy znacznie zmniejszyły ilość zjawisk anodowych i czas trwania każdego zjawiska anodowego. Wskutek tego, w okresie ostatnich 10 lat znacznie zmniejszyła się emisja PFC; obliczenia

wykazują, że w roku 2000 emisja ich odpowiednika w postaci CO_2 będzie na poziomie poniżej 6 milionów ton.

Na zmniejszenie bezpośrednich emisji CO_2 wpływ miało również poprawienie efektywności innych części procesu, zmniejszając w ten sposób emisję całkowitą gazów klimatycznych. Odpowiednie emisje PFC pochodzące z różnych technologii przedstawione są w tabeli 4.5. Usprawnienia i dalsze redukcje przedstawione są w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT.

Wciąż postępują prace na etapie pilotażowym mające na celu opracowanie obojętnego materiału anody w celu niewytwarzania dwutlenku węgla podczas elektrolizy; jest to nowo powstająca technika. Wyeliminowanie anody węglowej mogłoby również zapobiec tworzeniu się PFC.

4.2.1.3 Emisje do wody

Wytwarzanie aluminium pierwotnego jest z istoty procesem suchym. Zrzucanie wody odpadowej jest zwykle ograniczone do wody chłodzącej, wody deszczowej z powierzchni i dachów oraz wody płuczek wodnych z wodą morską dla gazów wentylacyjnych pochodzących z hali elektrolizerów. Odpływowe wody deszczowe mogą być zanieczyszczone z powodu otwartego składowania surowców i deponowanych ciał stałych. Typowe wartości tego typu zanieczyszczeń są tu na poziomie < 0,03 kg/tonę Al dla zawiesiny stałej i < 0,02 kg/tonę Al dla rozpuszczonych chlorków. Ponadto, znaczne ilości wód odpadowych można odprowadzać, jeśli do ograniczania emisji zanieczyszczeń atmosfery używa się systemów mokrych [tm 100, NL Al 1998].

Produkcja anod może powodować wytwarzanie wód odpadowych składających się z wody chłodzącej, używanej do chłodzenia anod surowych oraz gazów odlotowych. Proces chłodzenia można realizować za pomocą pośrednich systemów wodnych, których wynikiem jest zrzucanie wody chłodzącej. Pośrednie systemy wodne można wykorzystywać również do chłodzenia gazów odlotowych, w celu dostosowania ich do przeprowadzenia przez systemy ograniczania emisji za pomocą zwykle stosowanych urządzeń technicznych (filtry workowe, elektrofiltry) [tm 100, NL Al. 1998].

Produkcja aluminium z boksytów jest procesem, w którym nie występuje zrzucanie wody w wyniku pracy w obiegu zamkniętym. Woda zawarta w masie Bayera lub wykorzystywana do jej transportu do miejsca likwidacji jest bardzo alkaliczna i jest z powrotem wpompowywana do instalacji w celu ponownego użycia [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998].

Etap elektrolizy jest procesem suchym, w którym bezpośrednio nie są wytwarzane żadne wody odpadowe. Zanieczyszczeniu wód deszczowych zapobiega się przez stosowanie odpowiednich technik, przedstawionych w pkt. 2.9.

Składniki	Prebake (anoda wstępnie spiekana)	Søderberg (anoda samospiekająca się)
Fluorki – kg/t Al	0 – 3,0	0 – 5,0
Zawiesina stała – kg/t Al	0 – 6,0	0 – 6,0
WWA (Boneff 6) – g/t Al	0 – 0,01	8 – 15

Tabela 4.8: Emisje do wody z instalacji elektrolitycznych pierwotnego aluminium

4.2.1.4 Pozostałości technologiczne i odpady

Z produkcją metali związane jest wytwarzanie kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również wymienione w Europejskim Katalogu Odpadów (Decyzja Rady 94/3/EWG). Najistotniejsze odpady, właściwe dla danej technologii, przedstawione są niżej.

4.2.1.4.1 Masa Bayera

Masa Bayera wytwarzana w procesie ekstrakcji tlenku glinu z boksytów jest istotnym odpadem, w stosunku do którego istnieją duże wymagania dotyczące jego likwidacji. Masa ta jest zasadniczo alkaliczna z procesu ekstrakcji i zawiera od 3 do 12 kg NaOH na tonę wytwarzanego tlenku glinu. Z tego względu wymaga ostrożnego transportowania. Aktualną praktyką jest osadzanie masy Bayera na miejscu wytwarzania lub w jego pobliżu, w specjalnie zaprojektowanych, uszczelnionych basenach. Nadmiar wody z basenów zawracany jest zwykle do procesu technologicznego.

Podczas usuwania zanieczyszczeń z roztworu wytwarzanego podczas trawienia może być również wytwarzana sól zawierająca wanad. Sól ta jest głównym źródłem innych metali, takich jak wanad i tellur.

4.2.1.4.2 Zużyta wykładzina wanien

Przy żywotności katod w zakresie 5 – 8 lat, powszechnej dla nowoczesnych instalacji, ilość zużytej wykładziny wanny (SPL) wynosi 20 – 30 kg/t wytwarzanego aluminium. Zwykle uważa się, że SPL składa się z dwóch różnych frakcji, części węglowej i materiału ogniotrwałego. Część węglowa jest rzeczywistą katodą elektrolizera, a pozostałość stanowią różne rodzaje materiału izolacyjnego.

Te dwie frakcje są często oddzielane podczas demontażu katody. Zużyta katoda zawiera również materiał kąpieli, pręty stalowe służące do doprowadzania prądu do katody węglowej oraz często płatki metalu aluminium pochodzące z przenikania metalu do katody. Części te są ponownie używane bezpośrednio w instalacji lub, w przypadku prętów stalowych, wysyłane na zewnątrz zakładu do recyklingu. Część węglowa jest stosunkowo jednorodna, podczas gdy cześć ogniotrwała może składać się z wielu różnych rodzajów materiałów ogniotrwałych oraz innych rodzajów izolacji.

Typowy skład SPL przedstawiony jest w poniższej tabeli [tm 134, EAA 1998].

Związek	Wykładzina węglowa	Izolacja
	Zakres [% wagowe]	
Al_2O_3	0 – 10	10 – 50
C	40 – 75	0 – 20
Na	8 – 17	6 – 14
F	10 – 20	4 – 10
CaO	1 - 6	1 - 8
SiO_2	0 - 6	10 – 50
Metaliczne Al	0 - 5	0
CN	0,01 – 0,5	0 - 0,1
CN, wolny	0 – 0,2	0 – 0,05
Inne		

Tabela 4.9: Skład zużytej wykładziny tygla

Problematycznymi składnikami związanymi z tym materiałem są rozpuszczalny fluorek i rozpuszczalny cyjanek (CN). Ponadto, każde zwilżenie tego materiału wytwarza alkaliczną substancję wyługowaną i powoduje uwolnienie niewielkich ilości NH_3 i PH_3. WWA nie uważa się za stwarzające problemy, ponieważ wykładzina węglowa została już zwęglona w temperaturach powyżej 1250 °C i cała pasta ubijana została ogrzana powyżej 900 ^{o}C w elektrolizerze. Wymienione problematyczne składniki związane są głównie z częścią węglową SPL i częściami ogniotrwałymi będącymi w bezpośrednim kontakcie z częścią węglową. Jak widać z tabeli, zawartość tych składników jest niższa w części ogniotrwałej.

Zużytą wykładzinę wanny można ponownie wykorzystywać, przetwarzać lub zlikwidować [tm 134, EAA 1998].

Ponowne użycie

Ponownie użycie w piecach pirometalurgicznych.
Ponowne użycie do produkcji kriolitu.
Ponownie użycie w przemyśle cementowym.
Ponowne użycie jako paliwo.

Proces przetwarzania

Proces w piecach obrotowych dla metali Reynoldsa.
Proces pirohydrolizy Elkem (wytwarzany jest tu również kriolit)
Proces Comalco Comtor.
Proces Fortec/Ormet.
Proces Alcoa/Ausmelt

Osadzanie (deponowanie)

Osadzanie na brzegu morza.
Osadzanie na składowiskach jako niebezpieczny odpad.

4.2.1.4.3 Inne materiały

Kożuchy pochodzące z procesów podgrzewania i przetwarzania stanowią od 15 do 20 kg na tonę wytwarzanego aluminium. Materiał ten zawiera od 30 do 80% aluminium; chłodzenie pod płaszczem gazu obojętnego zapobiega utlenianiu. Kożuchy są używane jako surowiec w przemyśle wtórnego aluminium. Zużyte filtry z przetwarzania metalu są zwykle likwidowane. Odpady stałe wytwarzane w instalacjach do oczyszczania gazów (pył i szlam) można ponownie używać [tm 77 i 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998].

W przypadku nie spełniania standardów jakości, likwidowane są również resztki anody. Wykładziny pieca z procesu odlewania i procesu spiekania anod można odzyskiwać lub likwidować.

Stosując odpowiednie techniki w zakresie zagospodarowania odpadów i metody odzyskiwania można zmniejszyć ilość odpadów przeznaczonych na składowiska. Patrz przykłady.

Źródło	Możliwości wykorzystania/przetwarzania
Kożuchy Al	Odzyskiwanie.
Pył pofiltracyjny	Ponowne użycie w procesie.
SPL	Substancja do nawęglania, topnik i wykładziny pieca.
Cegły	Z pieców do produkcji anod, ponowne użycie.
Stal	Odzyskiwanie.
Pył węglowy (instalacje anodowe)	Ponowne użycie.

Tabela 4.10: Możliwości zmniejszenia odpadów w przypadku pieca do wytapiania pierwotnego aluminium

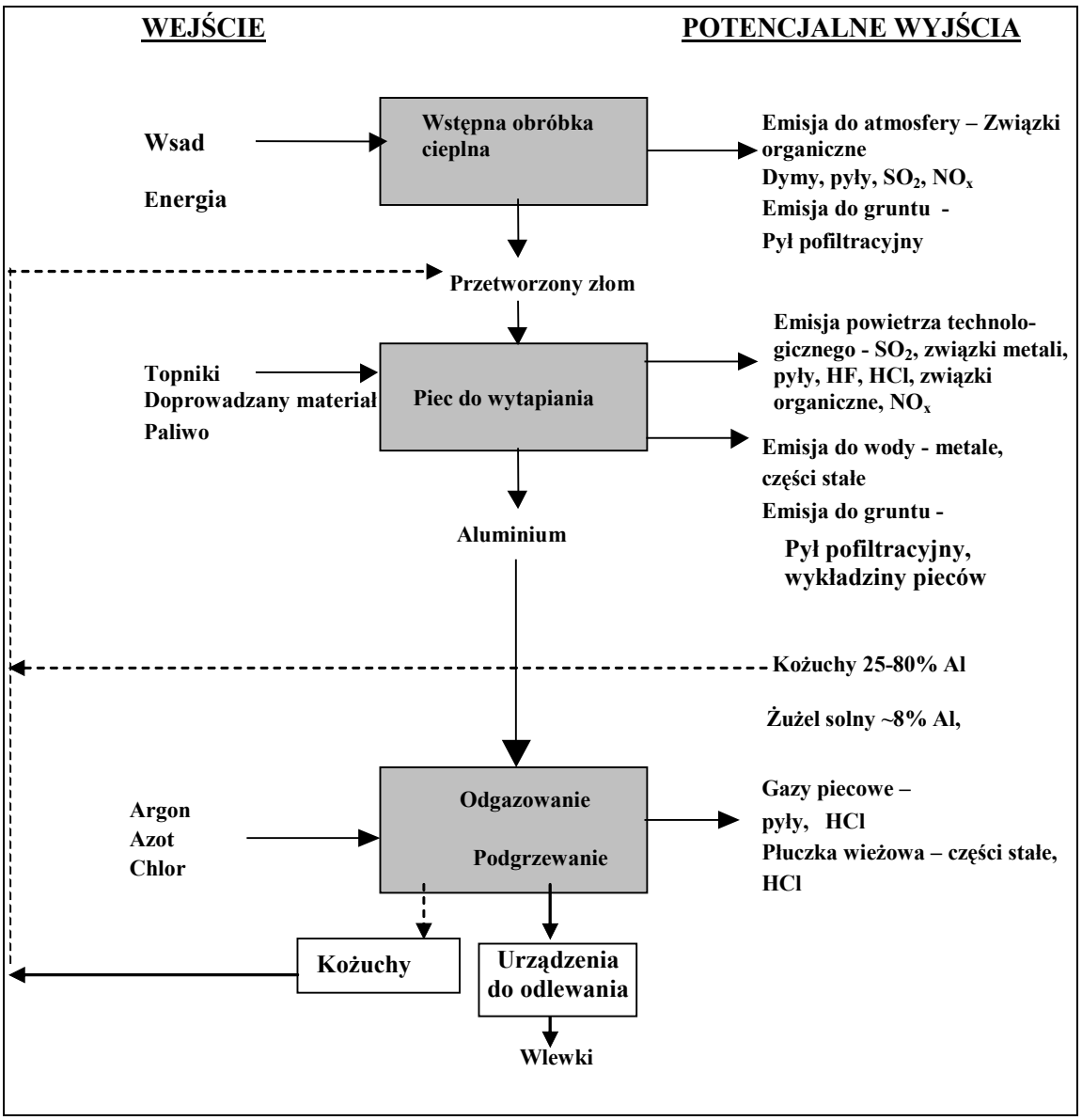
Źródło	Ilość kg na tonę Al
Kożuchy Al	15 – 25
SPL	20 – 30
Inne niebezpieczne odpady	7 – 15
Odpady nie niebezpieczne	12 – 14

Tabela 4.11: Ilości odpadów charakterystyczne dla produkcji aluminium pierwotnego

Stal pochodząca z instalacji anodowej jest zwykle ponownie przetapiana w piecu indukcyjnym i odlewana ponownie w celu użycia w procesie. Innym potencjalnym źródłem takich emisji jest wytapianie stali zanieczyszczonej fluorkami; wymagany jest tu odpowiedni wychwyt i ograniczanie emisji.

4.2.2 Aluminium wtórne

Z pieców do wytapiania i z pieców do przetwarzania mogą pochodzić potencjalne emisje do atmosfery takich substancji jak pyły, związki metali, chlorki, HCl i produkty złego spalania, takie jak dioksyny i inne związki organiczne. Możliwe jest tu powstawanie dioksyn w strefie spalania i w części chłodzenia systemu oczyszczania gazów odlotowych (synteza de-novo). Emisje te mogą pochodzić z procesu, w postaci emisji kominowych lub w postaci emisji niezorganizowanych, w zależności od wieku instalacji i zastosowanej technologii. Emisje kominowe są zwykle monitorowane w sposób ciągły lub okresowy; są one przedstawiane właściwym władzom przez personel terenowy lub przez zewnętrznych konsultantów.



Rysunek 4.5: Wejścia i wyjścia z produkcji aluminium wtórnego
Uwaga: Dymy i pyły mogą być związane ze związkami organicznymi, takimi jak lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny.

Niewłaściwe składowanie, przetwarzanie i transport kożuchów może powodować emisję amoniaku i innych gazów [tm 33, Mantle 1988]. Z operacji obsługi i przetwarzania kożuchów może być emitowany również pył. W przypadku niewłaściwego składowania wyrobów i materiałów, istnieją potencjalne możliwości uwalniania do wody zawiesiny stałej, metali i olejów.

Podstawowy wpływ na znaczenie takich emisji ma rodzaj i jakość złomu. Problem ten przedstawiony jest szczegółowo w punkcie dotyczącym technik, które należy wziąć pod uwagę.

Potencjalne źródła emisji istnieją na stopniach wstępnego przygotowania, wytapiania, odgazowywania i podgrzewania.

Proces wstępnego przygotowania przedstawiony jest w pkt. 2.5; w przemyśle aluminium wtórnego, do wstępnego przygotowania złomu stosowane jest głównie suszenie wiórów i termiczne usuwanie powłok oraz mielenie i inne przetwarzanie mechaniczne, a także metody koncentracji w przypadku kożuchów i żużli solnych.

Żużle solne powstają w przypadku stosowania mieszanin chlorków sodu i potasu do pokrywania roztopionego metalu dla zapobieżenia utlenianiu oraz zwiększenia uzysku i sprawności cieplnej. Żużle takie są zasadniczo wytwarzane w piecach obrotowych i mogą oddziaływać na środowisko w przypadku ich składowania na gruncie. Ilości wytwarzanego żużlu solnego zmieniają się istotnie i zależą od typu materiału, pieca i stopnia zanieczyszczenia aluminium, itp.. Istnieją tu możliwości swobodnego topienia soli w niektórych piecach przy zastosowaniu wielu rodzajów materiałów wsadowych; istnieją również możliwości recyklingu żużlu solnego.

4.2.2.1 Emisje do atmosfery

Substancjami, które mogą być uwalniane do atmosfery są:

- pył i dym;
- związki metali;
- materiały organiczne (lotne związki organiczne i dioksyny) i CO;
- tlenki azotu (NO_x);
- dwutlenek siarki;
- chlorki, HCl i HF.

Znaczna część emisji tych substancji wytwarzana jest przez stosowane paliwo i zanieczyszczania materiału wsadowego. Niektóre pyły wytwarzane są przez miałki złom proszkowy lub przez opary soli [tm 77 i 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998].

Składniki	Wstępne przetwarzanie	Topienie	Rafinacja i odgazowywanie
HCl, HF i chlorki	•	••	•••
Metale i związki	••	••	••
Tlenki azotu	•	••	• (gazy spalania)
SO_2	• (przy zastosowaniu odpowiedniego paliwa)	• (przy zastosowaniu odpowiedniego paliwa)	• (gazy spalania)
Związki organiczne (VOC, dioksyny)	•••	•••	
Pyły	•••	•••	••
Uwaga. ••• Bardziej istotne……• Mniej istotne			

Tabela 4.12: Znaczenie potencjalnych emisji do atmosfery

Ponadto, potencjalne emisje pyłów i fosfiny z przetwarzania żużlu solnego należy wziąć pod uwagę jako skutek oddziaływania na środowisko.

4.2.2.1.1 Wychwyt gazów

Stosowane techniki przedstawione są w punkcie 2.7. W produkcji aluminium wtórnego, istotnym elementem jest usuwanie oparów, ponieważ pył i dym może być zarówno generowany z zanieczyszczeń znajdujących się we wsadzie, jak i powstawać na etapach spalania i topienia [tm 33, Mantle 1988]. Istotne znaczenie ma tu również istnienie kilku potencjalnych punktów emisji w piecu; należy wychwytywać emisje z takich punktów. Ponadto, w fazie procesu ładowania, do ograniczania emisji niezorganizowanych można stosować różne systemy. Na przykład, w celu zapobiegania emisjom podczas ładowania, można stosować wózki dokujące, które są szczelnie dociskane do drzwi wsadowych.

Innym istotnym czynnikiem jest spalanie powłok organicznych w piecu wstępnego przygotowania lub w piecu do wytapiania; w celu oczyszczania powstających tu emisji, można zaprojektować systemy usuwania i ograniczania emisji. W przypadku niewłaściwego zaprojektowania, emisje niezorganizowane mogą osiągać znaczne poziomy.

4.2.2.1.2 Pył i metale

Pyły i metale związane są ze sobą; są one wytwarzane z gazów spalania lub ze stosowanego złomu i topników. Niektóre metale występujące jako zanieczyszczenia są unoszone z oparami podczas wytapiania, tworząc pyły. Wytwarzanie dymów wskutek obecności węgla organicznego i chlorków może prowadzić do tworzenia się dioksyn, które będą związane również z pyłami. Do niszczenia ulatniających się ze strefy spalania substancji organicznych stosowane jest dopalanie; praktykowane jest tu również wdmuchiwanie materiałów obróbkowych, takich jak wapno, wodorowęglan sodu oraz węgiel. Do usuwania pyłów, w większości instalacji stosuje się (wysokowydajne) filtry workowe lub ceramiczne; wskutek tego emisje można zmniejszyć do poziomu od 0,6 do 20 mg/Nm^3. W celu ochrony filtrów, przed filtrami często instalowany jest chwytacz iskier lub komora chłodząca. Można tu odzyskiwać energię; w tym celu najpowszechniej stosowane są palniki rekuperacyjne.

Składniki	Typowe wartości (%)	Zakres (%)
CaO	25	0 - 50
Al_2O_3	15	6 - 25
NaCl, KCl	35	20 - 50
Węgiel	6	1 - 6
Metale ciężkie *	-	0,01 - 10
Al, metal.	3	2 - 7
PCDD/F	5 µg/kg	3 - 10 µg/kg
Uwaga. * Zn, Pb, Cu, Mn, V, Cr, Ni, Sn, (w ilościach śladowych Co, As, Tl, Be, Sb)		

Tabela 4.13: Typowy skład pyłów pofiltracyjnych pochodzących z aluminium wtórnego

Chociaż technologia przetwarzania żużlu solnego może nie być procesem, który jest ujęty w pozwoleniu na produkcję aluminium, lokalnie należy wziąć pod uwagę potencjalnie istotne emisje pyłów z etapów kruszenia zamiejscowego.

4.2.2.1.3 Materiały organiczne (lotne związki organiczne, dioksyny) i CO

Złe spalanie paliwa i związków organicznych w materiale zasilającym może powodować emisję substancji organicznych. Dla zoptymalizowania spalania, stosuje się efektywne systemy sterowania palnikiem i piecem. W przypadku doprowadzania do pieca, pod uwagę należy wziąć szczytowe szybkości spalania zawartych materiałów organicznych. Stwierdza się, że wstępne czyszczenie złomu powoduje usunięcie znacznej ilości materiałów organicznych i poprawia szybkość wytapiania [tm 122, ETSU 1998]. Zastosowanie mieszanin chloru do odgazowywania i usuwania magnezu oraz zastosowanie chlorków (topników solnych) stanowi źródło chloru dla potencjalnego tworzenia się dioksyn.

Do niszczenia substancji organicznych wytwarzanych w piecu lub na etapach wstępnego przygotowania stosowane są dopalacze. Do usuwania substancji organicznych i dioksyn związanych z pyłami można dodawać węgiel oraz stosować skuteczną filtrację pyłów.

4.2.2.1.4 Dwutlenek siarki i tlenki azotu

Oba te związki wytwarzane są w wyniku zastosowanych w piecu systemów spalania. Zasadniczo, emisje nie są tu istotne. Do zminimalizowania emisji można tu stosować palniki z niskimi NO_x i paliwa o niskiej zawartości siarki. Dla zmniejszenia termicznych NO_x można tu stosować palniki tlenowo-paliwowe; istnieje możliwość, że wzbogacanie tlenem może mieć przeciwny skutek z powodu wyższych temperatur roboczych; wyższe stężenia są jednak związane z mniejszymi objętościami gazów i ilościami całkowitymi. Podawane emisje są tu, w zależności od pieca, w zakresie od 10 do 900 gramów NO_x na tonę metalu [tm 116, ALFED 1998].

4.2.2.1.5 HF, HCI i chlorki

Chlor można stosować do obróbki ciekłego aluminium przed odlewaniem w celu usunięcia wodoru i magnezu (odmagnezowywanie). Jednym z możliwych zastosowań pieców obrotowych jest zastosowanie do usuwania magnezu bez dodatkowego użycia chloru. W przypadku użycia nadmiaru chloru może on być emitowany w postaci chlorku glinu, który może hydrolizować w zetknięciu z powietrzem tworząc HCl. W celu usunięcia takich związków, w niektórych miejscach używane są mokre płuczki wieżowe, a w innych stosowane jest płukanie suche lub półsuche. Ich tworzenie się można minimalizować przez dobrą kontrolę i zastosowanie mieszanin chloru i gazów obojętnych. Zastosowanie topników solnych w piecu do wytapiania może spowodować również emisję bardzo drobnych pyłów zawierających chlorki metali. Zastosowanie fluorków do usuwania magnezu lub jako topnika może spowodować uwolnienie, w małych ilościach, HF i fluorków.

4.2.2.1.6 Podsumowanie emisji do atmosfery

Emisje	Zakres
Pyły stałe mg/Nm^3	< 5 - 50
HF mg/Nm^3	< 5
Chlorki mg/Nm^3	< 5
HCl mg/Nm^3	3 - 40
SO_2 mg/Nm^3	15 - 530
NO_2 mg/Nm^3	40 - 420
Dioksyny ng/Nm^3	< 0,1 - 1
VOC mg/Nm^3	10 - 57
Zużycie energii MJ/t drobnych wiórów	3500 - 5200

Tabela 4.14: Suszenie wiórów

Emisje	Zakres
Pył mg/Nm^3	< 1 - 35
HF mg/Nm^3	0,1 - 5
Chlorki mg/Nm^3	1 - 5
HCl mg/Nm^3	0,1 - 40
Dioksyny ng/Nm^3	< 0,1 - 1
Zużycie energii MJ/t	2000 - 8000

Tabela 4.15: Wytapianie w piecu indukcyjnym (emisje ograniczane)

Emisje	Zakres
Pył mg/Nm^3	1 - 30
HF mg/Nm^3	0,1 - 5
Chlorki mg/Nm^3	< 1 - 5
HCl mg/Nm^3	0,1 - 40
SO_2 mg/Nm^3	5 - 520
NO_2 mg/Nm^3	50 - 450
Dioksyny ng/Nm^3	< 0,1 - 1
VOC mg/Nm^3	5 - 90
Zużycie energii MJ/t Al	4000 - 12000

Tabela 4.16: Wytapianie w piecu obrotowym (emisje ograniczone)

Emisje	Zakres
Pył mg/Nm^3	< 0,1 - 35
HF mg/Nm^3	0,1 - 5
Chlorki mg/Nm^3	< 1 - 5
HCl mg/Nm^3	0,5 - 40
SO_2 mg/Nm^3	0,5 - 515
NO_2 mg/Nm^3	15 - 450
Dioksyny ng/Nm^3	< 0,1 - 1
VOC's mg/Nm^3	2 - 55
Zużycie energii MJ/t Al	3300 - 8000

Tabela 4.17: Wytapianie w piecu z boczną kotliną i w piecu płomiennym (emisje ograniczane)

Emisje	Zakres
Pył mg/Nm^3	< 5 - 50
HF mg/Nm^3	< 5
Chlorki mg/Nm^3	1 - 5
HCl mg/Nm^3	30 - 40
SO_2 mg/Nm^3	10 - 530
NO_2 mg/Nm^3	20 - 420
Dioksyny ng/Nm^3	< 0,1 - 1
VOC mg/Nm^3	5 - 57
Zużycie energii MJ/t	2300 - 3800

Tabela 4.18: Wytapianie w piecu z pochyłym trzonem (emisje ograniczane)

4.2.2.2 Emisje do wody

Produkcja aluminium z surowców wtórnych jest zasadniczo procesem suchym. Zrzucanie wody ograniczone jest zwykle do wody chłodzącej, która jest często zawracana ponownie do obiegu oraz odpływowej wody deszczowej z powierzchni i z dachów. Odpływająca woda deszczowa może być zanieczyszczona surowcami składowanymi na otwartych powierzchniach, takimi jak zaolejony złom i deponowane części stałe. Typowe wartości dla tego typu zanieczyszczeń są < 0,03 kg/tonę Al dla zawiesiny stałej. Ponadto znaczne ilości wód odpadowych mogą być odprowadzane w przypadku używania systemów mokrych do ograniczania zanieczyszczenia powietrza.

4.2.2.3 Pozostałości technologiczne i odpady

Kożuchy pochodzące z procesów podgrzewania i obróbki stanowią od 15 do 20 kg na tonę wytwarzanego aluminium. Materiał ten zawiera znaczne ilości aluminium; wstępne przetwarzanie kożuchów, np. przez prasowanie i chłodzenie w atmosferze gazu obojętnego, zmniejsza utlenianie. Podczas przechowywania kożuchy mogą reagować z wilgocią (pochodzącą z powietrza) wytwarzając amoniak i inne gazy. Kożuchy używane są jako surowiec na innych etapach przemysłu aluminium wtórnego i są czasami wstępnie przetwarzane przez mielenie i klasyfikację powietrzną w celu oddzielenia aluminium od tlenku aluminium.

Zużyte filtry służące do oczyszczania metali są zwykle likwidowane. W niektórych przypadkach, gdy do oczyszczania gazu stosowany jest wodorowęglan sodu, resztki części stałych można odzyskiwać za pomocą topnika solnego [tm 2, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Al 1993; tm 33, Mantle 1988; tm 145, Winter 1998]. Alternatywnie, pył pofiltracyjny można przetwarzać termicznie w celu niszczenia dioksyn.

Wykładziny piecowe i pył mogą być odzyskiwane w procesach obróbki żużlem solnym lub likwidowane (usuwane).

Pozostałości	Pochodzenie	Ilość	Przetwarzanie	Uwagi dotyczące przetwarzania
Żużel solny	Wytapianie w bębnowym piecu obrotowym	Do 500 kg/t Al	Odzyskiwanie za pomocą technik rozpuszczania i krystalizacji. Wytwarzanie ponownie używanych substancji, jeżeli będzie to możliwe, granulat Al, mieszane sole, Al_2O_3.	Celem jest zapobieganie składowaniu na składowiskach odpadów.
Pył pofiltracyjny	Oczyszczanie gazów wylotowych	Do 35 kg/t Al (0.1 - 10 kg/t Al*)	Likwidacja ze wstępnym przetwarzaniem lub składowanie pod ziemią. Częściowa regeneracja za pomocą żużlu solnego lub zastosowanie w przemyśle stalowym.	W niektórych państwach jest zakaz deponowania na powierzchni; można przetwarzać cieplnie (zobojętnianie za pomocą $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 → użycie z żużlem solnym)
Wykładziny pieców	Piec do wytapiania	~ 2 kg/t Al	Możliwość regeneracji z kożuchami, w przeciwnym przypadku ługowanie i składowanie na składowiskach odpadów..	W niektórych państwach nie stosuje się żadnego deponowania na powierzchni. Podaje się wytwarzanie tłoczyw wtryskowych.
Kożuchy	Wszystkie piece, w których nie używana jest sól. Czyszczenie pieca do wytapiania, odlewnie	~ 25 kg/t Al 40 - 80 kg/t Al*)	Wytapianie w piecu obrotowym. Odzyskiwanie, grudki używane w bębnowym piecu obrotowym, pył z kożucha wykorzystywany do odzyskiwania żużlu solnego.	Celem jest tu zapobieżenie składowaniu na składowiskach odpadów.
Uwaga. * przy zastosowaniu pieca z zamkniętą kotliną ** Produkty niemetalowe (udziały tlenku ze złomu Al)				

Tabela 4.19: Typowe pozostałości z produkcji aluminium wtórnego

Emisje	Wielkość
Pył mg/Nm^3	10 - 40
* Pył kg/t	300 - 700
Zużycie energii MJ/t	300 - 800
Uwaga. * Ilość pyłów zależy od zawartości metali w oryginalnych kożuchach.	

Tabela 4.20: Przygotowanie kożuchów

Firmowy topnik solny jest mieszaniną NaCl, KCl i fluorku wapnia. Można dodawać również pewną ilość fluorku, do 5%. Podczas spuszczania zużytego topnika z pieca (na tym etapie określanego jako topnik solny), zawiera on duże ilości tlenku glinu, które topnik oddzielił z surowców. Aluminium metaliczne stanowi do 8 – 10% całkowitego ciężaru żużlu solnego. Za pomocą procesów oddzielania i krystalizacji można odzyskać chlorki glinu, sodu i potasu dla dalszego wykorzystania. W przypadku niektórych instalacji, część tlenków można sprzedać po etapie wymywania lub można je deponować na składowisku odpadów

Składniki	Typowa wartość (%)	Zakres (%)
Al, metal	8	5 - 20
Części rozpuszczalne w wodzie*	37	20 - 40
Części nierozpuszczalne w wodzie **	55	45 - 75
PCDD/F	5 ng/kg	< 10 ng/kg
Uwaga: * Sole rozpuszczalne w wodzie. ** Tlenki metali, nie odzyskany metal i nierozpuszczalne sole.		

Tabela 4.21: Typowy skład żużlu solnego

Emisje	Zakres
pył mg/Nm^3	15 - 40
Amoniak mg/ m^3	30 - 40
Fosfina mg/ m^3	0.1 – 0.5
Siarkowodór ppm	50 - 100
Zużycie energii MJ/t	300 - 800

Tabela 4.22: Typowe wychwycone emisje do atmosfery z recyklingu żużlu solnego (bez wyziewów z kotła – jeżeli jest zainstalowany).
Bardzo istotne znaczenie mogą mieć niezorganizowane emisje pyłów pochodzące z kruszenia żużlu solnego.

4.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT

W niniejszej części przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania oraz ograniczania emisji i pozostałości, jak również techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie te techniki są dostępne w sprzedaży. Dla przedstawienia technik prezentujących wysoką efektywność w zakresie ochrony środowiska, przedstawione zostały odpowiednie przykłady. Techniki przedstawione jako przykłady zależą od informacji dostarczanych przez przemysł,

europejskie Państwa Członkowskie oraz oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. Techniki podstawowe przedstawione w rozdziale 2, „powszechnie stosowane technologie" mają zastosowanie w największym zakresie do procesów przedstawionych w niniejszej części oraz wpływają na sposób kontroli i obsługi procesów głównych i związanych.

Stosowane są również techniki wykorzystywane w innych sektorach, w szczególności te dotyczące usuwania smół i WWA.

Na techniki, które należy wziąć pod uwagę w zależności od określonego miejsca w sposób istotny wpływają surowce dostępne dla danej okolicy, stosowana technologia, a w szczególności rodzaj i zmienność surowców wtórnych. Na przykład metale, które te surowce zawierają mogą być decydujące dla wyboru technologii.

Przedstawione powyżej technologie są stosowane dla szerokiego asortymentu surowców wtórnych o różnej ilości i składzie; są one również reprezentatywne dla procesów stosowanych na świecie. Procesy pierwotne zostały rozwinięte w ostatnich latach; usprawnione zostało sterowanie warunkami pracy i technikami zasilania elektrolizerów wsadem oraz hermetyzacja i systemy ekstrakcji. Techniki takie opracowane zostały przez firmy z tego sektora z uwzględnieniem powyższych wymagań.

4.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy wstępnego przygotowania

Składowanie surowców zależy od cech przedstawionych wyżej materiałów. Proszki miałkie przechowuje się w zamkniętych budynkach, silosach oraz uszczelnionych opakowaniach. Materiały niepylące i nierozpuszczalne przechowywane są w stosach na otwartych powierzchniach; pozycje duże przechowywane są osobno na otwartych powierzchniach.

4.3.1.1 Surowce pierwotne

Surowcami są tu boksyty, soda kaustyczna, wapno, mieszaniny chloru, tlenek glinu, topniki, materiał anody, materiał wtórny i paliwo. Innymi ważnymi materiałami są wyroby, kożuchy, żużle i pozostałości technologiczne. Ważnymi aspektami są tu zapobieganie ucieczkom pyłów i wyciekom materiałów ciekłych. Zbieranie i oczyszczanie pyłu i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i eksploatacyjnych procesów obsługi i zasilania wsadem Problemami charakterystycznymi dla tej grupy są:

- Potencjalnie pylista natura boksytu, tlenku glinu i topników oznacza, że w tych przypadkach może być właściwe składowanie zamknięte; w takich przypadkach może być potrzebne stosowanie zamkniętych systemów transportu i przetwarzania. Technikami, które należy tu rozważyć są obudowane przenośniki, pneumatyczne systemy transportu i silosy magazynowe.
- Pył wytwarzany w niektórych operacjach mielenia i oddzielania oznacza, że do tych procesów można stosować zbieranie i ograniczanie emisji.
- Lepszą od elektrofiltrów efektywność usuwania pyłów mają filtry tkaninowe lub ceramiczne.

Materiał	Przechowywanie	Transport	Wstępne przetworzenie	Uwagi
Węgiel lub koks	W zakrytych nawach. Silosy.	Osłonięte przenośniki. Pneumatyczne.		
Paliwo, inne oleje i	Zbiorniki lub	Bezpieczny	Podgrzewane	Odpowietrzanie

smoła	beczki na obwałowanych powierzchniach.	rurociąg lub system ręczny.	przechowywanie i rurociągi.	wsteczne usuwanych gazów
Boksyt i tlenek glinu	W magazynach zamkniętych w przypadku wytwarzania pyłów.	Za pomocą systemów obudowanych z wychwytem gazów. Obudowane przenośniki.		
Chlor gazowy lub mieszaniny zwierające chlor	Zatwierdzone zbiorniki ciśnieniowe	Zatwierdzone metody		
Wyroby – płyty, kęsy, blachy i wlewki	Przechowywanie w miejscach otwartych.			
Pozostałości technologiczne do odzyskania, np. kożuchy	W zależności od powstawania pyłów, miejsca osłonięte lub zamknięte.	W zależności od warunków.		Utrzymywanie w stanie suchym żużlu solnego i kożuchów. Odpowiedni system odprowadzania ścieków.
Odpady do likwidacji	W zależności od materiału, osłonięte lub zamknięte nawy magazynowe, uszczelnione bębny.	W zależności od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania ścieków.

Tabela 4.23: Składowanie i transport materiałów pierwotnych i metody wstępnego przygotowania aluminium

Kożuchy i inne pozostałości metalowe przeznaczone do odzyskiwania poza terenem należy ochłodzić, najlepiej w atmosferze obojętnej i należy je przechowywać w warunkach suchych lub w inny odpowiedni sposób, w zależności od materiału, np. redukcja wielkości.

4.3.1.2 Surowce wtórne

Istnieje tu wiele różnych surowców wtórnych; od miałkich proszków do dużych pojedynczych pozycji. Zawartość metalu zmienia się w zależności od materiału; tak samo zmienia się zawartość innych metali i zanieczyszczeń.

Surowce wtórne, zawierające olej lub składniki rozpuszczalne w wodzie, przechowywane są pod przykryciem. Kożuchy mogą hydrolizować wytwarzając gaz amoniak. Z tych względów, w zależności od wielkości materiałów oraz zakresu zanieczyszczeń zmieniać się będą techniki składowania, obsługi i wstępnego przygotowania. Czynniki te zmieniają się w zależności od miejsca; techniki przedstawione w części 2.4 stosowane są w zależności od danego miejsca i materiału. Problemami właściwymi dla tej grupy są:

- Do usuwania oleju i powłok oraz do oddzielania aluminium od tlenków, stosowane są etapy wstępnego przygotowania. Należy tu wziąć pod uwagę technikę usuwania oleju i powłok środkami cieplnymi, np. w suszarkach wiórów.

- Innym etapami wstępnego przygotowania mogą być: granulacja, oddzielenie środków oraz oddzielanie magnetyczne w celu usunięcia zanieczyszczeń żelaznych. Są to techniki, które należy wziąć pod uwagę.
- Techniką, którą należy wziąć pod uwagę jest przetwarzanie kożuchów przez mielenie i kruszenie przy zastosowaniu dobrego systemu usuwania pyłów. Dla odzyskiwania innych metali, można również przetwarzać wytwarzany miałki proszek.
- Należy tu wziąć pod uwagę zastosowanie techniki rozdzielania pneumatycznego lub innego rodzaju techniki działające na zasadzie różnicy gęstości.
- Należy tu wziąć pod uwagę technikę składowania i transportu miałkiego proszku w sposób zapobiegający emisji pyłów.

Materiał	Przechowywanie	Obsługa	Wstępne przetwarzanie	Uwagi
Paliwo inne oleje	Zbiorniki i bębny na obwałowanych powierzchniach.	Bezpieczny rurociąg lub system ręczny	Przechowywanie podgrzewane i rurociągi.	Odpowietrzanie wsteczne usuwanych gazów
Topniki i sól	W przypadku tworzenia pyłów, w pomieszczeniach obudowanych (Silosy)	Obudowane przenośniki z wychwytem pyłów.		
Miałki proszek (kożuchy), itp..	W przypadku tworzenia pyłów, w pomieszczeniach obudowanych.	Urządzenia obudowane z wychwytem pyłów.	Mielenie i rozdzielanie na zasadzie różnicy gęstości.	
Wióry	W przypadku olejów rozpuszczalnych lub emulsji olejowych, w osłoniętych nawach magazynowych.	Ładowarka mechaniczna	Suszarka wiórów. Odwirowywanie.	Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Proszek gruboziarnisty	W otwartych lub osłoniętych nawach magazynowych.	Ładowarka mechaniczna	Suszarka wiórów, w razie potrzeby.	Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Bryły (surowca lub zużlu)	W miejscach otwartych	Ładowarka mechaniczna		Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Całe pozycje, folie i arkusze.	Otwarte lub osłonięte nawy magazynowe	Ładowarka mechaniczna		Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Chlor gazowy oraz mieszaniny zawierające chlor	W zatwierdzonych zbiornikach ciśnieniowych.	Zatwierdzone metody.		
Wyroby – płyty, kęsy, arkusze i wlewki	Przechowywanie w miejscach otwartych.		Podgrzewanie	
Pozostałości technologiczne do odzyskania, np. kożuchy, żużel solny i wykładziny.	W zależności od powstawania pyłów, w miejscach osłoniętych lub zamkniętych.	W zależności od warunków.	Rozdzielanie przez mielenie i/lub rozpuszczanie. Potencjalnie bardzo pyliste.	Kożuchy i żużel solny należy utrzymywać w stanie suchym. Odpowiedni system odprowadzania ścieków.
Odpady do likwidacji	W zależności od materiału, osłonięte lub zamknięte	W zależności od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania

	nawy magazynowe lub zakryte pojemniki transportowe.			ścieków.

Tabela 4.24: Metody składowania, transportu i wstępnego przetwarzania materiałów wtórnych dla aluminium

4.3.2 Produkcja tlenku glinu z boksytów

Standardową techniką, którą należy tu rozważyć, jest proces Bayera. Istnieje kilka odmian tego procesu, które należy wziąć pod uwagę podczas wyznaczania BAT. Są to: -

- Transport, składowanie i kruszenie boksytów, wapna i innych materiałów w taki sposób, żeby ilość generowanych pyłów była minimalna.
- Konstrukcja i działanie urządzeń ekstrakcyjnych dla zminimalizowania zużycia energii, np. zastosowanie rurowych urządzeń ekstrakcyjnych i wymienników ciepła z olejami termicznymi w celu umożliwienia maksymalnego odzysku ciepła oraz wyższej temperatury trawienia.
- Zastosowanie kalcynatorów ze złożem fluidalnym z podgrzewaniem wstępnym w celu wykorzystania ciepła zawartego w gazach odlotowych.
  Zastosowanie filtrów tkaninowych lub elektrofiltrów do usuwania kalcynowanego tlenku glinu i pyłów.
- Likwidacja masy Bayera w uszczelnionych miejscach z ponownym wykorzystaniem wody transportowej i powierzchniowej z basenów.

4.3.3 Procesy wytwarzania aluminium pierwotnego

Elektrolizery przedstawione szczegółowo w części dotyczącej stosowanych technik są technikami, które należy rozważyć łącznie z poniższymi elementami, w celu zminimalizowania wpływu na środowisko:

- Automatyczne, wielopunktowe doprowadzanie tlenku glinu;
- Komputerowe sterowanie procesem elektrolizy na podstawie baz danych czynnych elektrolizerów i monitorowanie parametrów roboczych elektrolizera;
- Pełne pokrycie okapem odciągowym elektrolizera, przyłączonego do osobnego systemu wyciągowego gazów i filtrującego. Zastosowanie mocnych pokryw elektrolizerów i odpowiednich szybkości wyciągania biorąc pod uwagę parowanie fluorków i wypalanie węgla.
- Wychwyt w długim okresie czasu oparów z elektrolizerów na poziomie od 98 do > 99%. W przypadku osiągania niższej wydajności wychwytu, pod uwagę należy wziąć wychwyt i oczyszczanie gazów wentylacyjnych.
- Zminimalizowanie czasu wymiany anod oraz innych czynności, które wymagają zdemontowania pokryw elektrolizerów. Chłodzenie styków w obudowie. Zastosowanie programowanego systemu obsługi i konserwacji elektrolizerów.
- Dla elektrolizerów Søderberga: - Pełne pokrycie okapami odciągowymi górnej części anod, przyłączonych do osobnego wyciągu gazów i płuczki wieżowej z suchym tlenkiem glinu **lub**: - Sucha górna cześć anody w połączeniu z pastą do otworu sworznia i zwiększenie wysokości anody (w zależności od wykazywanej wydajności). Właściwe zaprojektowane i utrzymywane palniki do spopielania CO i WWA o niskiej masie cząsteczkowej i innych węglowodorów w gazach odlotowych z wanien, gdzie jest to potrzebne.

- Wypłukiwanie fluorków i HF z oparów elektrolizerów przy zastosowaniu tlenku glinu, po którym następuje usuwanie pyłów w układzie filtrów tkaninowych lub w układzie filtrów tkaninowych z płuczką wodną, dla osiągnięcia całkowitego usuwania fluorków na poziomie 99,9%. Tlenek glinu należy ponownie wykorzystać w tym procesie.
- W przypadku usuwania siarki w układzie z płuczką mokrą, układ taki należy stosować z układem do usuwania fluorków, HF i smół.
- W przypadku zintegrowanej instalacji do produkcji anod, zastosowanie układu płuczki wieżowej z tlenkiem glinu i filtra tkaninowego lub filtrów z powłoką węglową do usuwania oparów smoły na etapach mielenia, mieszania i spiekania. Zastosowanie tlenku glinu w procesie elektrolizy.
- Zastosowanie sprawdzonych wydajnych metod oczyszczania w instalacji żerdziowej dla odzysku fluorków i węgla. Wychwyt oparów zawierających fluorki z procesu oczyszczania i z topienia elementów stalowych.
- Stosowanie węgla niskosiarkowego na anody i pasty anod.
- Stosowanie obrotowego wprowadzania gazów lub topników w piecach podgrzewających.

PRZYKŁAD 4.01 STEROWANIE WARUNKAMI PRACY ELEKTROLIZERA

Krótka charakterystyka: - Temperatura kąpieli, napięcie i prąd elektryczny są jedynymi parametrami procesu elektrolizy, które można bezpośrednio mierzyć. Z tego względu, sterowanie procesem elektrolizy opiera się na danych pochodzących z takiej ograniczonej ilości parametrów. Rozwój mikroprocesorów umożliwił symulowanie, za pomocą nowoczesnych komputerów, procesu elektrolizy przez obliczanie złożonych modeli dynamicznych dla kinetyki i pól magnetycznych, w oparciu o takie ograniczone dostępne informacje. Wynikiem tego jest usprawnione sterowanie procesem i bardziej płynny proces elektrolizy. Płynna obsługa procesu przyczyni się zasadniczo do niższych emisji fluorków i pyłów.

Główne korzyści dla środowiska: - Usprawnione sterowanie procesem można stosować również w celu zmniejszenia emisji PFC. Zjawiska anodowe, powodujące emisję PFC, są bezpośrednio związane z niskimi stężeniami tlenku glinu. Stężenia tlenku glinu w elektrolicie nie mogą być mierzone bezpośrednio z powodu bardzo agresywnej natury tego związku. Z tego względu, zjawiska anodowe zostały wykorzystane jako dodatkowa metoda sterowania stężeniem tlenku glinu. Zjawiska anodowe występują, gdy stężenie tlenku glinu obniży się poniżej 1%; dzięki temu można wyznaczyć określone stężenia tlenku glinu. Dzięki symulacji elektrolizy za pomocą nowoczesnych komputerów można obliczyć i skorygować stężenie tlenu glinu. Korekcja stężenia tlenku glinu w elektrolicie zmniejsza ilość zjawisk anodowych. Zjawiska anodowe są jednak potrzebne do okresowego ustawiania symulowanych stężeń tlenku glinu. Z tego względu, takie usprawnione sterowanie procesem wyposażone jest często w automatyczny system zabijania zjawisk anodowych. System taki zniekształca automatycznie warstwę gazową poniżej anody, występującą podczas zjawisk anodowych, przy użyciu sprężonego powietrza.

Dane eksploatacyjne: - Emisje PFC można zmniejszyć przez usprawnione sterowanie procesem. Na przykład, elektrolizery CWPB z centralnym punktem zasilania wsadem można zasadniczo obsługiwać przy częstotliwości zjawiska anodowego na poziomie od 0,2 do 0,5 na wannę na dzień, co powoduje emisję PFC na poziomie od 0,05 do 0,1 kg na tonę aluminium. W przypadku stosowania nowoczesnych komputerów do sterowania procesem, ilość zjawisk anodowych można dalej zmniejszyć do częstotliwości poniżej 0,1 zjawiska anodowego na wannę na dzień. W ten sposób zmniejsza się emisję PFC do poziomu poniżej 0,03 kg na tonę aluminium.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Usprawnione sterowanie procesem elektrolizy powoduje zmniejszenie zużycia energii. Przejście na punktowe zasilanie wsadem związane jest z wyższą

emisją fluorków w gazach pochodzących z elektrolizerów, co wpływa na wielkość systemu suchego płukania gazów pochodzących z elektrolizerów.

Aspekty ekonomiczne: - Przejście z konwencjonalnych instalacji Søderberga lub CWPB na podajnik punktowy ze sterowaniem procesem, od ~100 do 250 € na tonę produkcji rocznej.

Możliwość zastosowania: - Wszystkie instalacje Søderberga i CWPB wyposażone są w sterowanie komputerowe; istnieją tu różnice w zakresie technik sterowania i sposobu obsługi. Istnieją możliwości optymalizacji.

Przykładowe zakłady: - w Norwegii, Francji, Holandii

Bibliografia: - [tm 100, NI Al. 1998]

PRZYKŁAD 4.02 ZASTOSOWANIE PŁUKANIA NA SUCHO W ALUMINIUM PIERWOTNYM

Krótka charakterystyka: - Płukanie na sucho służy do odzyskiwania fluorków przez adsorpcję na tlenku glinu stosowanym jako środek płuczący. Świeży tlenek glinu wprowadzany jest na stopniu reaktorowym wraz z powietrzem technologicznym z elektrolizy. Większa część absorpcji fluorków gazowych (HF) na tlenku glinu zachodzi na tym stopniu reaktorowym. Mieszanina powietrza technologicznego z tlenkiem glinu wprowadzana jest do systemu usuwania pyłów, gdzie tlenek glinu wzbogacony we fluorki oddzielany jest od powietrza technologicznego. Do usuwania pyłów używane są zasadniczo filtry workowe. W filtrach workowych uzyskuje się dodatkową adsorpcję przez placek filtracyjny, narastający na filtrach. Tlenek glinu usuwany z powietrza technologicznego wykorzystywany jest jako tlenek aluminium zasilający elektrolizę (tzw. „wtórne zasilanie tlenkiem glinu").

Głównym celem suchego systemu płukania jest usuwanie fluorków i pyłów z powietrza technologicznego. Występuje również dodatkowa adsorpcja SO_2 na tlenku glinu. Taki SO_2 zawracany jest do elektrolizy przez wtórne zasilanie tlenkiem glinu. SO_2 wychwycony przez tlenek glinu jest w pełni uwalniany w procesie elektrolizy przy podgrzewaniu tlenku glinu. Z tego względu, emisja SO_2 nie jest zmniejszana w systemie płukania na sucho.

Główne korzyści dla środowiska: - System płukania na sucho z usuwaniem pyłów zapewnia bardzo wysoką efektywność usuwania, powyżej 99,9% dla fluorków ogółem. Dokładna efektywność oczyszczania zależy od konstrukcji urządzeń, właściwości tlenku glinu oraz elastyczności i konserwacji instalacji. W najbardziej efektywnych instalacjach płukania na sucho, w których wykorzystywany jest tlenek glinu przy dużej powierzchni właściwej i przy kilkukrotnym zawracaniu tlenku glinu do reaktora, osiągane są średnie skuteczności na poziomie > 99,9% dla fluorków ogółem.

Dane eksploatacyjne: - Za pomocą systemów płukania na sucho można osiągać następujące poziomy emisji:

dla fluorków gazowych (HF):	od 0,03 do 0,2 kg na tonę aluminium;
dla fluorków ogółem:	od 0,05 do 0,3 kg na tonę aluminium;
pyły:	od 0,2 do 0,5 kg na tonę aluminium

Skutki oddziaływania na środowisko: - W płukaniu na sucho zużywa się znaczne ilości energii, tj. ok. 350 kWh na tonę aluminium. W dostępnej literaturze nie są przedstawione żadne inne skutki oddziaływania na środowisko.

Aspekty ekonomiczne: - Koszt inwestycyjny poprawy skuteczności oczyszczania istniejącego systemu oczyszczania na sucho z usuwaniem pyłów określa się na poziomie 5 milionów €. Na podstawie danych pochodzących z zakładów pragnących zachować anonimowość, koszty inwestycyjne nowych systemów płukania na sucho z usuwaniem pyłów są w zakresie od 10 do 50 milionów €. W zakładach pragnących zachować anonimowość, koszty eksploatacyjne wynoszą od 5 do 15 € na tonę aluminium.

Możliwość zastosowania: - W większości instalacji.

Przykładowe instalacje: - W ogromnej większości zakładów aluminium pierwotnego stosowane jest płukanie na sucho z zastosowaniem tlenku glinu i uzupełniającym usuwaniem pyłów za pomocą filtrów workowych, do zmniejszania emisji. W niektórych przypadkach, do usuwania pyłów stosowane są elektrofiltry.

Bibliografia: - [tm 100, NL Al. 1998]

PRZYKŁAD 4.03 ZASTOSOWANIE PŁUKANIA NA MOKRO W ALUMINIUM PIERWOTNYM

Krótka charakterystyka: - Emisje powodowane przez elektrolizę można ograniczać za pomocą płukania mokrego. Płukanie mokre stosuje się zasadniczo jako uzupełniające ograniczanie emisji w stosunku do płukania na sucho. Uzupełniające płukanie na mokro stosuje się głównie do usuwania SO_2; zmniejsza ono również emisje fluorków i, w mniejszym zakresie, pyłów. Płukanie na mokro można stosować do gazów pochodzących z elektrolizerów oraz do gazów wentylacyjnych z hali elektrolizerów.

Proces płukania na mokro opiera się na zasadzie absorpcji i przemianie substancji zanieczyszczających przez środek płuczący. Jako środek płuczący mogą być stosowane różne środki czyszczące. W przemyśle aluminiowym często stosuje się wodę morską oraz w określonych zastosowaniach, wodorotlenek sodu (NaOH) lub węglan sodu (Na_2CO_3). SO_2 przemieniany jest za pomocą tych środków na wodne siarczany. Inną możliwością jest przemiana SO_2 na gips przy zastosowaniu wapna zawierającego środki płuczące, takie jak hydrat wapna, wapień oraz mieszaniny wodorotlenków wapnia i magnezu.

Środek płuczący musi być odświeżany; dla zapewnienia ciągłej absorpcji i przemiany środek zużyty musi być zrzucany.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie SO_2 i innych kwaśnych gazów w celu lokalnego, regionalnego i dalekosiężnego zmniejszenia niekorzystnego wpływu tych gazów.

Dane eksploatacyjne: - Dla płuczek mokrych stwierdza się efektywność usuwania SO_2 na poziomie od 80 do ponad 90%. Emisje SO_2 można zmniejszyć do stężeń na poziomie od 25 do 50 mg/Nm^3 a obciążenie do poziomu od 0,6 do 4 kg SO_2 na tonę aluminium. Ponadto, uzupełniające płukanie na mokro powoduje zmniejszenie emisji fluorków i pyłów. Przy stosowaniu płukania na mokro jako uzupełniającego ograniczania emisji, podaje się poziomy emisji fluorków ogółem (gazowych i pyłowych) na poziomie od 0,02 do 0,2 kg na tonę aluminium. W takich przypadkach, emisje pyłów zmniejszone były do od 0,1 do 0,3 kg na tonę aluminium.

Skutki oddziaływania na środowisko: - We wszystkich systemach płukania na mokro wymagane jest odprowadzanie z systemu zaabsorbowanych i przemienionych substancji zanieczyszczających. Odprowadzanie takie można wykonywać w postaci wody odpadowej (woda morska), odpadów płynnych (NaOH i Na_2CO_3) oraz w postaci gipsu.

a) Woda morska: Ścieki pochodzące z płuczek wieżowych z wodą morską (od 20 do 300 m^3 na tonę aluminium) w zakładzie aluminium są nieznacznie kwaśne i zawierają fluorki, siarczany/siarczyny, zawiesinę stałą i zanieczyszczenia śladowe (np. nikiel); ścieki te są ubogie w tlen. Z tego względu, w zakładach wykorzystujących wodę morską zainstalowane są zwykle instalacje do usuwania zawiesiny stałej, w celu spełnienia wymagań obowiązujących norm prawnych w zakresie zrzucania do morza. Oczyszczanie wód odpadowych polega zwykle na flokulacji i sedymentacji. W wyniku oczyszczania wód odpadowych powstaje szlam, który należy zlikwidować. Wodę morską stosowaną w wieżowych płuczkach wodnych można również oczyszczać za pomocą biocydów; woda ta odprowadzana jest również do morza. W płukaniu przy użyciu wody morskiej występuje dodatkowe zużycie energii na poziomie 150 kWh na tonę aluminium.
b) NaOH: W przypadku płuczek wieżowych stosujących NaOH wymagane jest zrzucanie zagęszczonych ścieków (ok. 1 m^3 na tonę aluminium). Substancje zanieczyszczające występujące w takich ściekach można porównać do substancji zanieczyszczających występujących w odprowadzanej wodzie morskiej, lecz mają one wyższe stężenia. Tym niemniej, pozostanie wpływ na środowisko wodne.

Aspekty ekonomiczne: - Dla uzupełniającego płukania na mokro powietrza technologicznego sporządzone zostały kosztorysy. Kosztorysy takie przedstawione są dla systemów płukania, w których stosowana jest woda morska jak również NaOH.
a) Woda morska: stwierdzone koszty inwestycji mieszczą się w zakresie od 9 do 36 milionów €. W zależności od rocznej wydajności produkcyjnej, koszty inwestycji są w zakresie od 75 do 250 € na tonę zdolności produkcyjnej.
Stwierdzone całkowite koszty roczne mieszczą się w zakresie od 2,6 do 7,5 miliona €.. W zależności od rocznej wydajności produkcyjnej, koszty roczne są w zakresie od 40 do 70 € na tonę aluminium.
b) NaOH: stwierdzone koszty inwestycyjne są w zakresie od 12 do 40 milionów €. W zależności od rocznej wydajności produkcyjnej, koszty inwestycji mieszczą się w zakresie od 100 do 250 € na tonę zdolności produkcyjnej. Stwierdzone całkowite koszty roczne są w zakresie od 4 do 7 milionów €.
W stosunku do rocznej wydajności produkcyjnej, całkowite koszty roczne mieszczą się w zakresie od 100 do 200 € na tonę aluminium.

Możliwość zastosowania: - Technika ta stosowana jest, gdy stężenia dwutlenku siarki w powietrzu przekraczają dalekosiężne, lokalne lub regionalne dopuszczalne wartości norm z zakresu jakości powietrza. Podobne techniki płukania można również stosować do usuwania fluorków, dwutlenku siarki i WWA z powietrza wentylacyjnego hali elektrolizerów, w niektórych instalacjach SWPB i Søderberga. W tym przypadku inne są koszty inwestycji i eksploatacji.

Przykładowe zakłady: - Mokre płukanie powietrza technologicznego pochodzącego z elektrolizy jest stosowane w Europie tylko w Skandynawii. Wszystkie zakłady w Norwegii i w Szwecji wyposażone są w systemy płukania mokrego. W niektórych instalacjach Sørderberga zainstalowane są również systemy płukania powietrza wentylacyjnego z elektrolizerni. Takie mokre płuczki wieżowe pracują głównie w zakładach aluminium położonych nad brzegiem w morza, w których jako środek płuczący wykorzystywana jest woda morska. Ponadto, w Norwegii pracuje jeden zakład, w którym jako środek płuczący stosowany jest NaOH; w USA pracuje jeden zakład, w którym wykorzystywany jest Na_2CO_3.

Bibliografia: - [tm 100, NL Al 1998].

4.3.4 Piece do wytapiania wtórnego

Niektóre z technik przedstawionych w części 2.7 i 2.8 stosowane są do usuwania i ograniczania oparów oraz do systemów sterowania procesami stosowanych w tych piecach. Techniki te, w czasie opracowywania niniejszego dokumentu, nie były normalnie stosowane we wszystkich instalacjach. Piece przedstawione jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Poniżej przedstawiono techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT dla tych pieców.

- Dobór materiału wsadowego, odpowiedniego dla danego typu pieca i ograniczania zanieczyszczeń oraz do transportu nieodpowiednich surowców do innych operatorów za pomocą przeznaczonych do tego celu urządzeń, dla umożliwienia:
  a) zapobiegania stosowania tam, gdzie możliwe jest praktyczne osiąganie maksymalnego uzysku bez stosowania soli;
  b) zminimalizowania użycia soli w innych przypadkach;
  c) odzyskania jak największej ilości produktów ubocznych, np. odzyskiwanie całego wytwarzanego żużlu solnego.

  Celem jest zapobieganie składowania na wysypiskach. W przypadku składowania na wysypiskach wymagany jest tu bezpieczny, uszczelniony i zamknięty system [tm 206, TGI 1999].

- Stosowanie – jeżeli to możliwe – uszczelnionego wózka załadowczego lub podobnego uszczelnionego układu.
- Stosowanie palników tlenowo-paliwowych, w przypadku wykazanych oszczędności energetycznych i korzyści dla środowiska.
- Stosowanie, gdy jest to możliwe, obudów, okapów odciągowych i ukierunkowanych na obiekt systemów odciągowych oparów do zbierania emisji niezorganizowanych.
- Usuwanie oleju i materiałów organicznych przez osuszanie wiórów, odwirowywanie lub za pomocą innej metody usuwania powłok, przed etapem wytapiania lub topienia, jeżeli piec i system ograniczania emisji nie będą odpowiednio skonstruowane dla zbierania zawartości organicznych.
- Stosowanie pieców indukcyjnych bezrdzeniowych dla stosunkowo małych ilości czystego metalu.
- Stosowanie dopalaczy, gdzie jest to konieczne, do usuwania węgla organicznego wraz z dioksynami.
- Wdmuchiwanie węgla wraz z wapnem w celu zmniejszenia ilości kwaśnych gazów i węgla organicznego wraz z dioksynami.
- Odzyskiwanie ciepła, jeżeli jest to możliwe i celowe.
- Stosowanie odpowiedniej technologii filtrowania, np. filtrów tkaninowych lub ceramicznych.

Dla istniejących technologii, w zależności od typu pieca, pod uwagę należy wziąć zastosowanie systemów pompowania metalu i uszczelnionego ładowania oraz sterowania wychwytem oparów. W poniższej tabeli przedstawiono zalety i wady pieców do wytapiania i topienia wtórnego.

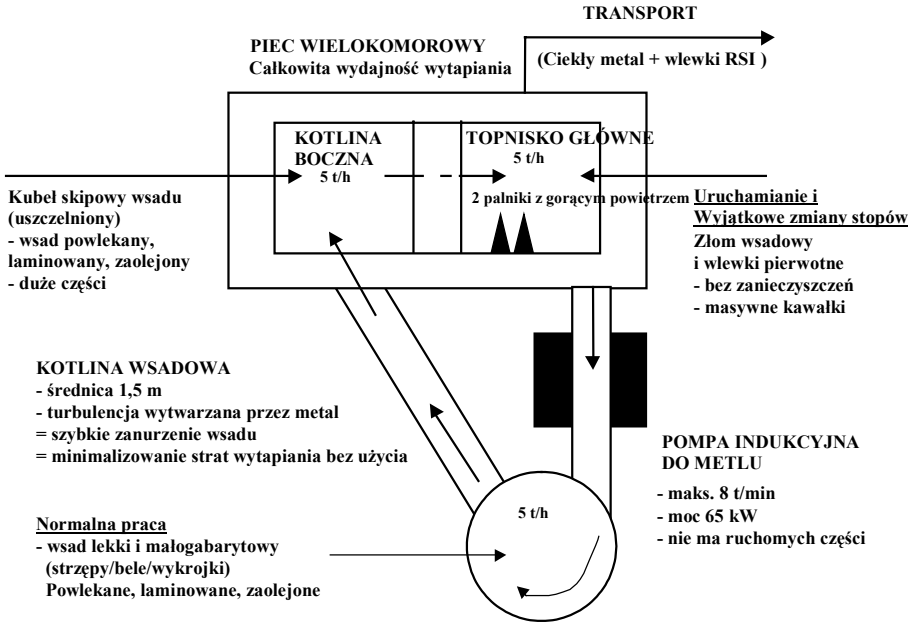
Rodzaj pieca	Odmiany	Podstawowe zastosowanie	Zalety	Wady	Wychwyt gazów	Uwagi
Płomienny	Standardowy	Topienie większych objętości czystego złomu i pierwotnego wsadu.	▪ Duża pojemność metalu (100t). ▪ Niewiele ograniczeń w zakresie wielkości wsadu ▪ Małe użycie żużlu solnego.	▪ Niższa sprawność cieplna. ▪ Ograniczone typy wsadu	Półszczelny	▪ Wysokie uzyski dzięki jakości wsadu. ▪ Czasami używane pompy do ciekłego metalu.
	Z boczną kotliną	Jak wyżej, lecz z możliwością efektywnego odzyskiwania niektórych drobniejszych wsadów.	▪ Duża pojemność metalu. ▪ Szerszy zakres możliwego wsadu. ▪ Zwykle bez żużlu solnego.	▪ Niższa sprawność cieplna.	Półszczelny	▪ W zależności od jakości wsadu, możliwość otrzymywania wysokich uzysków. ▪ Czasami używane pompy do ciekłego metalu.
	Z pochyłym trzonem	Oddzielanie aluminium od zanieczyszczeń metalowych o wyższej temperaturze topnienia (np. żelaza/stali).	▪ Bardzo wydajny w zakresie usuwania zanieczyszczeń o wysokiej temperaturze topnienia.	▪ Niższa sprawność cieplna.	Półszczelny	▪ Czasami zawarte w innych typach pieców. ▪ Uzysk zależny od zanieczyszczeń.
Obrotowy	Ze stałą osią	Recykling szerokiego asortymentu materiałów wsadowych.	▪ Bez ograniczeń w zakresie wsadu. ▪ Dobra wydajność cieplna ▪ Skuteczne usuwanie magnezu ▪ Bez wytwarzania kożuchów ▪ Możliwość wytopów o dużych objętościach (> 65t)	▪ Stosunkowo wysokie zużycie topników solnych. ▪ Może być ograniczona wielkość wsadu.	Półszczelny	Można powtórnie przetwarzać powstałe żużle solne.
	Przechylny	Jak wyżej	▪ Jak wyżej, lecz mniejsze zużycie topnika i niższa wydajność.	▪ Może być ograniczona wielkość wsadu.	Półszczelny	▪ Tendencja do używania dla niższych gatunków złomu.
Indukcyjny	Bezrdzeniowy (tyglowy)	Topienie czystszego złomu lub pierwotnego wsadu.	▪ Osiąganie wysokich uzysków. ▪ Bez gazów spalania ▪ Nie wymagane topniki solne. ▪ Elastyczne stosowanie (możliwość produkcji okresowej i ciągłej)	Stosunkowo mały ładunek (< 10 t) Ograniczony rodzaj materiałów wsadowych Może być ograniczona wielkość wsadu.	Otwarty, z okapem	
	Kanałowy	Jak wyżej.	▪ Osiąganie wysokich uzysków ▪ Bez gazów spalania ▪ Nie wymagane topniki solne	Jak wyżej, lecz zdolność do większych pojemności (~20 - 25t)	Półszczelny	
Piec szybowy		Topienie czystych wlewków i złomu własnego w odlewniach.	▪ Lepsza sprawność cieplna	▪ Ograniczone rodzaje wsadu. ▪ Może być ograniczona wielkość wsadu.	Półszczelny	▪ Stosowany w procesie Meltower.

Tabela 4.25: Piece do wytapiania wtórnego

W poniższych przykładach przedstawiono sposób rzeczywistego wyeliminowania topnika solnego, zmniejszenia jego ilości oraz końcowego odzyskania. Każdą z tych możliwości należy rozważyć w odniesieniu do zastosowanej technologii. Każda z tych pozycji posiada charakterystyczne dla niej zalety i wady, takie jak ograniczenia w materiale wsadowym oraz objętości metalu, które należy wziąć pod uwagę.

PRZYKŁAD 4.04 ZASTOSOWANIE SYSTEMU POMPOWANIA METALI

Krótka charakterystyka: - Piec płomienny z boczną kotliną, gniazdem załadowczym i systemem pompowania metalu.



Rysunek 4.6: Przykład systemu pompowania metali

Główne korzyści dla środowiska: - Potencjalne wyeliminowanie topnika solnego. Większy zakres surowców niż w przypadku zwykłego pieca płomiennego, lepszy wychwyt gazów piecowych.

Dane eksploatacyjne: - Zwiększenie uzysku metalu z 83 do 88%, zmniejszenie kosztów energii.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Zmniejszenie ilości odpadów wymagających przetworzenia. Związana z tym redukcja zużycia energii oraz emisji z pieca.

Aspekty ekonomiczne: - Koszty (1997) pieca 30 tonowego i systemu pompowania elektromagnetycznego £ 1800000 (2,73 miliona €), szacunkowe oszczędności (energii, zwiększonego uzysku, oszczędności topnika oraz oszczędności na przetwarzaniu) £ 832000 (1,26 miliona €) na rok. Okres zwrotu 2,2 roku.
Koszty systemu pompowania i gniazda wsadowego ~ £ 300000 (456000 €).

Możliwość zastosowania: - Nowe i modernizowane piece płomienne. Nie mogą być stosowane do pracy okresowej. Można stosować również inne metody pompowania.

Przykładowe instalacje: - Systemy pompowania są stosowane szeroko w całej Europie.

Bibliografia: - [tm 123, ETSU 1998]. [tm 122, McLelan 1998]

PRZYKŁAD 4.05 MINIMALIZOWANIE ILOŚCI TOPNIKA SOLNEGO

Krótka charakterystyka: - Zminimalizowanie ilości topnika solnego przez zastosowanie przechylnego pieca obrotowego.

Główne korzyści dla środowiska: - Zmniejszenie ilości wytwarzanego żużlu solnego z 1,8 do < 0,5 kg soli na kg zawartości niemetalicznej.

Dane eksploatacyjne: - Zmniejszenie współczynnika zużycia soli z 1 – 1,8 do < 0,5.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów wymagających przetwarzania. Związane z tym zmniejszenie zużycia energii i emisji z procesu przetwarzania.

Aspekty ekonomiczne: - Nieznane – koszt pieca pomniejszony o oszczędności na kosztach z zakupu i przetwarzania soli. Efektywnie pracują 4 zakłady.

Możliwość zastosowanie: - Piece nowe i modernizowane. Ograniczenia w zakresie wielkości. Nie stosowane dla wszystkich wsadów.

Przykładowe instalacje: - Pracujące zakłady w USA, Niemczech i w Zjednoczonym Królestwie WB i IP.

Bibliografia: - [tm 145, Winter 1998]

PRZYKŁAD 4.06 MINIMALIZOWANIE ILOŚCI TOPNIKA SOLNEGO

Krótka charakterystyka: - Minimalizowanie ilości odpadów wytwarzanych przez wstępne przygotowanie kożuchów. Kożuchy są mielone i przesiewane w celu oddzielenia głównej frakcji aluminium od tlenku. Frakcję aluminium odzyskuje się w piecu obrotowym; wstępne przygotowanie zmniejsza ilość topioną oraz ilość potrzebnej soli.

Główne korzyści dla środowiska: - Zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów ze 118 kg na 100 kg do 66 kg na 100 kg odzyskanych kożuchów.

Dane eksploatacyjne: - Dla 100 kg nieprzetworzonych kożuchów zużywa się ~72 kg soli do topienia i wytwarza 45 kg aluminium i 118 kg pozostałości żużlu solnego. Pozostałości ogółem ~118 kg.
100 kg kożuchów, po przeróbce przez mielenie i przesiewanie wytwarza 70 kg ziarna aluminiowego, 12,5 kg pyłów do przetworzenia, 12,5 kg ponownie używanego materiału i 5 kg żelaza. 70 kg ziarna aluminium zużywa 32,5 kg soli do topienia i wytwarza 45 kg aluminium i ~54 kg pozostałości żużlu solnego. Całkowita ilość pozostałości ~66 kg.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Zmniejszenie ilości używanego żużlu solnego redukuje emisje chlorków, zmniejsza poleganie na przetwarzaniu żużlu solnego lub likwidacji. Wskutek mniejszego obciążenia pieca, mniejsze zużycie energii i mniejsza emisja z procesu przetwarzania.

Aspekty ekonomiczne: - Nieznane – koszty mielenia i przesiewania pomniejszone o oszczędności na kosztach z przetwarzania oraz opłat za likwidację. Wiele zakładów pracuje w sposób efektywny.

Możliwość zastosowania: - Większość kożuchów o dużej zawartości tlenków.

Przykładowe instalacje: - Zakłady pracują w Hiszpanii, Włoszech, Niemczech i w Zjednoczonym Królestwie WB i IP.

Bibliografia: - IDALSA 1999.

PRZYKŁAD 4.07 ODZYSKIWANIE ŻUŻLU SOLNEGO

Krótka charakterystyka: - Odzyskiwanie żużlu solnego w celu odzyskania aluminium, soli i części tlenków. Duże bloki żużlu solnego są kruszone na możliwe do przetwarzania wielkości; odzyskiwanie granulek aluminium przez przesiewanie (zwykle do 10%). Drobno pokruszony materiał jest następnie rozpuszczany w wodzie w celu wprowadzenia chlorków do roztworu dla wytworzenia solanki, z pozostawieniem nierozpuszczalnego tlenku aluminium i najdrobniejszych cząsteczek metalowych aluminium, które zwykle nie są w sposób ekonomiczny odzyskiwane w postaci metalu. W procesach tych występują pewne zróżnicowania; w niektórych używana jest zimna woda a następnie solanka jest zagęszczana celem krystalizacji; w innych stosowana jest gorąca woda.

Gazy wydzielane są w procesie na etapie rozpuszczania; gazy te zawierają głownie amoniak, metan, wodór i fosfinę. Gazy te można wykorzystywać jako paliwo w innych częściach procesu [tm 116, ALFED 1998]. Solanka jest filtrowana w celu usunięcia nierozpuszczalnych tlenków, a roztwór jest następnie doprowadzany do krystalizacji, w której można odzyskać oryginalne chlorki sodu i potasu, które można następnie użyć jako topnik w piecach do wytapiania. Tlenki stanowią tu tlenki Ca, Mg i Al z anionami chlorków, fluorków, siarczanów i azotanów. Wypłukany tlenek używany jest w przemyśle cementowym. Podaje się, że pył piecowy pochodzący z oczyszczania gazów z pieców wtórnych przy zastosowaniu wodorowęglanu sodu odzyskiwany jest w Austrii i w Hiszpanii w procesie odzyskiwania soli.

Główne korzyści dla środowiska: - Zmniejszenie ilości składowanej na wysypiskach, odzyskiwanie soli do ponownego użycia, możliwość wytwarzania tlenku glinu dla wykorzystywania w innych przemysłach, odzyskiwanie części aluminium [tm 206, TGI 1999].

Dane eksploatacyjne: - brak danych.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów wymagających likwidacji. W przypadku nie stosowania dopalania, istnieje możliwość uwalniania fosfiny do atmosfery. W operacjach kruszenia wytwarza się dużo pyłów; jak wynika z obserwacji, pyły takie mogą mieć znaczny negatywny wpływ na środowisko z powodu powstawania emisji niezorganizowanych.

Aspekty ekonomiczne: - Nieznane – koszty urządzeń technologicznych. Kilka zakładów pracuje w sposób efektywny; koszty przetwarzania są podobne do kosztów likwidacji, lecz unika się „odpowiedzialności w przyszłości”.

Możliwości zastosowania: - We wszystkich procesach, w których stosowany jest topnik solny.

Przykładowe instalacje: - w Niemczech, Hiszpanii, Francji, Włoszech i Zjednoczonym Królestwie WB i IP.

Bibliografia: - [tm 116, ALFED 1998]; [tm 145, Winter 1998].

PRZYKŁAD 4.08 ZASTOSOWANIE USZCZELNIONEGO WÓZKA ZAŁADOWCZEGO

Krótka charakterystyka: - Złom do pieca płomiennego doprowadzany jest za pomocą wózka załadowczego lub skipu załadowczego. System jest takiej wielkości, aby skip załadowczy uszczelniany był w otwartych drzwiczkach pieca podczas wyładunku złomu i w tym czasie podtrzymane było uszczelnienie pieca.

Główne korzyści dla środowiska: - Za pobieganie niezorganizowanym emisjom podczas załadunku złomu.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych. Obserwacje potwierdzają efektywność tego systemu.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Pozytywny efekt w postaci zapobiegania występowaniu niezorganizowanych emisji dymu i oparów.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, lecz przypuszcza się, że są niskie koszty w przypadku skipu załadowczego o odpowiedniej wielkości.

Możliwość zastosowania: - Potencjalne dla niektórych pieców nieobrotowych.

Przykładowe instalacje: - System ten pracuje w Belgii.

Bibliografia: - [tm 121, Hoogovens 1998]

PRZYKŁAD 4.09 ZASTOSOWANIE DOCELOWEGO WYCHWYTU OPARÓW

Krótka charakterystyka: - System wychwytu spalin można zaprojektować w taki sposób, aby wydajność zbierania wentylatora mogła być skierowana do źródeł oparów zmieniających się podczas cyklu ładowania, wytapiania i spuszczania. Docelową wydajność wychwytu oparów można osiągnąć za pomocą automatycznie sterowanych zasuw przyłączonych do regulatorów pieca, np. do otwierania drzwiczek, stanu palnika oraz pochylenia pieca. Z tego względu, działanie zasuwy można zainicjować operacjami ładowania, wytapiania i spuszczania oraz odpowiednio skierować wychwyt oparów.

Główne korzyści dla środowiska: - Zapobieganie i minimalizacja emisji niezorganizowanych do atmosfery.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych. Obserwacje wskazują, że systemy takie są bardzo efektywne w przypadku ich właściwego zaprojektowania i sterowania.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny. Zapobieganie emisjom niezorganizowanym i optymalizacja zużycia energii przez wentylatory.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych. Stosunkowo niskie koszty systemu sterowania i zasuwy.

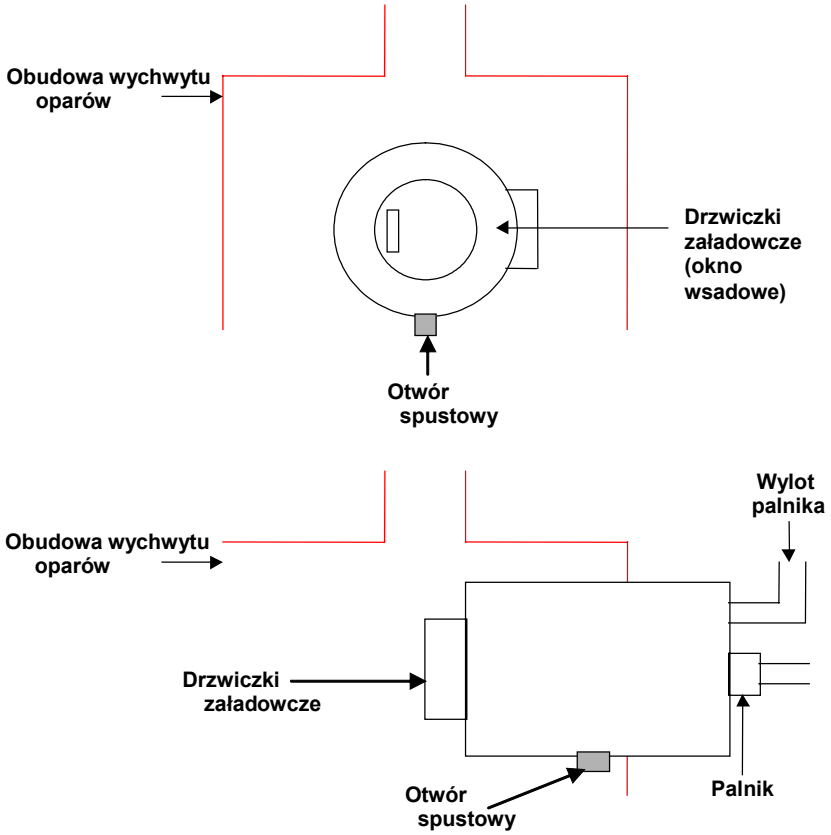
Zastosowanie: - W większości instalacji.

Przykładowe instalacje: - w Zjednoczonym Królestwie WB i IP, Francji

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

PRZYKŁAD 4.10 WYCHWYT OPARÓW

Krótka charakterystyka: - Obudowa wychwytu oparów ze strefy ładowania i spuszczania dla pieca obrotowego w celu umożliwienia zastosowania jednego punktu do usuwania.



Rysunek 4.7: Schemat zintegrowanego systemu zbierania oparów

W zastosowaniach do produkcji innych metali, zastosowano otwory spustowe na drzwiczkach załadowczych oraz bardziej zwartą obudowę.

Główne korzyści dla środowiska: - Łatwiejszy, efektywny wychwyt oparów z jednego punktu.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych. Obserwacje wykazują efektywne zbieranie oparów.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny – dobra skuteczność zbierania przy zmniejszonym zużyciu mocy.

Aspekty ekonomiczne: - Niskie koszty zmian; efektywne sprawdzenie w kilku instalacjach.

Możliwość zastosowania: - We wszystkich piecach obrotowych.

Przykładowe instalacje: - Francja, Zjednoczone Królestwo WB i IP.

Bibliografia: - [tm 106, Farell, 1998]

4.3.5 Procesy rafinacji

- Stosowanie chloru zmieszanego z argonem lub azotem jako odczynnikiem odgazowywania lub usuwania magnezu lub stosowanie fluorku glinu, KF lub Na_3AlF_6. Zbieranie i oczyszczanie powstałych gazów w celu usunięcia – w razie potrzeby – gazów kwaśnych.
- Stosowanie – jeżeli jest to właściwe – połączonych w linii elektrolizerów dla dodatków gazowych do ciekłego metalu.
- Stosowanie połączonych w linii ceramicznych filtrów metalu do usuwania części stałych z ciekłego wytopu.

Technologie i techniki rafinacji nadają się do stosowania z nowymi i istniejącymi instalacjami.

4.3.6 Procesy odlewania

Procesy przedstawione w części dotyczącej stosowanych technik są technikami, które należy wziąć pod uwagę wraz z efektywnym usuwaniem oparów z rynien spustowych i urządzeń do odlewania, gdzie jest to potrzebne. Nie został w pełni zbadany potencjał w zakresie powstawania dioksyn w procesie rafinacji dla pierwotnej i wtórnej produkcji aluminium. Zaleca się ilościowe określenie tego problemu.

Techniki i procesy zbierania oparów nadają się do zastosowania w nowych i istniejących instalacjach.

4.3.7 Kożuchy

Procesy przedstawione w części dotyczącej stosowanych technik są technikami, które należy wziąć pod uwagę, wraz z poniższymi elementami, dla zminimalizowania wpływu na środowisko: -

- Chłodzenie kożuchów w uszczelnionych pojemnikach w atmosferze gazu obojętnego.
- Zapobieganie zwilżaniu kożuchów.
- Przetwarzanie i odzyskiwanie kożuchów, jeżeli jest to możliwe.
- Zminimalizowanie ilości materiałów do składowania na wysypiskach.

Techniki składowania i przetwarzania nadają się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach.

4.3.8 Zintegrowana produkcja anod

Technikami, które należy tu rozważyć jest zastosowanie procesów przedstawionych w rozdziale 12. Stosowanie układu płuczki wieżowej z tlenkiem aluminium i filtra tkaninowego z oczyszczania gazów pochodzących z elektrolizerów jest możliwe dla gazów pochodzących z produkcji anod. Na etapach mieszania i formowania można stosować filtr koksowy.

4.3.9 Wychwyt oparów/gazów i ograniczanie emisji

4.3.9.1 Aluminium pierwotne

Technikami, które należy wziąć pod uwagę dla zbierania oparów z elektrolizerów stosowanych do produkcji aluminium pierwotnego, są techniki przedstawione wcześniej w niniejszym rozdziale, służące do uszczelniania elektrolizerów i podtrzymania efektywności zbierania. Należy tu rozważyć

technikę usuwania fluorków przez zastosowanie suchej płuczki wieżowej, za którą zainstalowany jest filtr tkaninowy. W razie potrzeby, można tu również wziąć pod uwagę technikę zbierania powietrza wentylacyjnego z pomieszczeń elektrolizerów. Dla ładowania pieców do odlewania, pod uwagę należy wziąć również zastosowanie okapów wtórnych.
Dla zmniejszenia całkowitych emisji SO_2, do usuwania dwutlenku siarki można rozważyć zastosowanie płuczek wieżowych z wodą morską i ze środkami kaustycznymi. Lokalnie należy rozważyć skutki oddziaływania na środowisko wodne.

4.3.9.2 Aluminium wtórne

Techniki przedstawione w części 2.7 i 2.8 niniejszego opracowania, służące do uszczelniania pieców, wychwytu oparów, usuwania pyłów, kwaśnych gazów i dioksyn są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla różnych etapów procesu produkcji aluminium wtórnego. Techniką, którą należy rozważyć dla etapów transportu i odlewania jest zastosowanie okapów wtórnych.

Istnieje tu kilka problemów właściwych dla określonych regionów; niektóre z nich zostały omówione wcześniej w niniejszym rozdziale. Zasadniczo, technologie produkcji przedstawione w niniejszym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim systemem ograniczania emisji, spełniają wymagania najostrzejszych norm z zakresu ochrony środowiska.

4.3.10 Sterowanie procesem

Przedstawione w części 2.6 zasady sterowania procesem dotyczą również technologii produkcji stosowanych w niniejszej Grupie. Niektóre z tych procesów można usprawnić przez zastosowanie wielu z tych technik. Dla wszystkich technologii należy wziąć pod uwagę monitorowanie warunków pracy elektrolizera oraz zastosowanie porównawczych baz danych do przewidywania zakłóceń procesów, takich jak zjawiska anodowe oraz do sterowania punktowego wprowadzania tlenku glinu.

4.3.11 Woda odpadowa (ścieki)

Jest to problem charakterystyczny dla określonego regionu; podaje się, że istniejące instalacje oczyszczania są na wysokim poziomie. Wszystkie wody odpadowe należy oczyszczać w celu usunięcia zawiesiny stałej i olejów/smół; zaabsorbowane gazy kwaśne (np. dwutlenek siarki, HCl) należy – w razie potrzeby – zobojętniać. Pod uwagę należy wziąć techniki przedstawione w części 2.9. W wielu instalacjach, woda chłodząca i oczyszczone wody odpadowe, włączając w to wodę deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane do obiegu w zakresie procesu.

4.3.12 Pozostałości technologiczne

Pod uwagę należy wziąć techniki dotyczące zasad minimalizacji i ponownego użycia pozostałości technologicznych.

4.3.12.1 Aluminium pierwotne

Kożuch można ponownie wprowadzać do obiegu, a wykładziny wanien elektrolitycznych można ponownie wykorzystywać.

PRZYKŁAD 4.11 WYKORZYSTANIE ZUŻYTEJ WYKŁADZINY/TYGLA

Krótka charakterystyka: - Zastosowanie zawartości węgla wykładzin wanien (SPL) w procesach cieplnych.

Główne korzyści dla środowiska: - Wykorzystanie zawartości energii węgla, wykorzystanie resztkowego AlF_3 jako topnika. Zniszczenie zawartości cyjanków (CN).

Dane eksploatacyjne: - Brak danych szczegółowych. Są efektywne zastosowania przy wypalaniu cementu, jako substancji do nawęglania w produkcji stali i jako substytutu koksu w produkcji wełny żużlowej.

Skutki oddziaływania na środowisko: - skutki pozytywne. Wykorzystanie wartości energetycznej SPL. Wyeliminowanie odpadów deponowanych na gruncie. Unikanie wprowadzania energii i związanych z tym emisji, w przypadku cieplnego przetwarzania SPL.

Aspekty ekonomiczne: - Brak dochodu netto; lecz uniknięcie kosztów przetwarzania i likwidacji.

Możliwość zastosowania: - Wszystkie SPL, pod warunkiem, że zezwalają na to przepisy dotyczące przewozu odpadów.

Przykładowe instalacje: - we Francji, w Norwegii

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]:

4.3.12.2 Aluminium wtórne

Wykładziny pieców i pyły pofiltracyjne można ponownie stosować w niektórych procesach; wykorzystanie wodorowęglanu sodu jako suchego środka do płukania może umożliwiać przesyłanie powstałego pyłu pofiltracyjnego do systemu odzyskiwania żużlu solnego. Istnieją techniki odzyskiwania żużlu solnego przeznaczone do odzyskiwania soli, aluminium i tlenku aluminium. W odpowiednich procesach można stosować kożuchy. Przykłady przedstawione zostały wcześniej, w niniejszym rozdziale.

4.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument". Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla wytwarzania aluminium są fluorki (wraz z HF), pył, SO_2, COS, WWA, VOC, opary, gazy cieplarniane (PFC i CO_2), dioksyny (wtórne), chlorki i HCl oraz pozostałości, takie jak resztki boksytu, SPL, pył pofiltracyjny i żużel solny;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;

- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane, takich jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla całości sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały wyciągnięte na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

W niniejszym podsektorze na najlepsze dostępne techniki wpływa wiele czynników; konieczna jest tu więc metoda badania tych technik. Przyjęty sposób podejścia przedstawiony jest niżej.

Przede wszystkim, dobór technologii silnie zależy od surowców dostępnych dla określonego terenu. Najbardziej istotnymi czynnikami są tu: skład, występowanie innych zawartych metali, rozkład ich wielkości (włączając w to zdolność do tworzenia pyłów) oraz stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym.

Po drugie, technologia taka powinna być odpowiednia do zastosowania z najlepszymi dostępnymi systemami wychwytywania i ograniczania emisji gazów. Zastosowana technologia wychwytu spalin i ograniczania emisji zależeć będzie od charakterystyk głównych technologii, np. niektóre procesy są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne technologie mogą posiadać zdolność do łatwiejszej przeróbki materiałów niskiego gatunku i dzięki temu zmniejszać szerszy wpływ na środowisko przez zapobieganie likwidacji.

W końcu pod uwagę wzięto zagadnienia dotyczące wody i odpadów, w szczególności zminimalizowanie odpadów i zdolność do ponownego użycia pozostałości i wody w zakresie danej technologii lub w innych technologiach. Przy dobieraniu technologii, pod uwagę bierze się również czynnik w postaci energii zużywanej w określonych procesach.

Z tych względów, dobór najlepszych dostępnych technik BAT w sensie ogólnym jest złożony i uzależniony od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT wpływają głównie dostępne surowce na określonym terenie i wymagana wydajność instalacji, tj. problemy właściwe dla określonego terenu.

Zalecaną metodologię, którą zastosowano w niniejszym opracowaniu, można streścić w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie określonej technologii w przemyśle i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału wsadowego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału zasilającego i inne materiały w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji. – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna wydajność wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i efektywnych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i ograniczania emisji. Odpowiadające im emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

W czasie sporządzania niniejszego dokumentu pracowało kilka kombinacji technologii i ograniczania emisji spełniających wymagania najwyższych standardów środowiskowych oraz wymagania najlepszych dostępnych technik BAT. Technologie takie różnią się pod względem wydajności, jaką można osiągnąć oraz materiałów, które można zastosować; przedstawiono tu kilka kombinacji. We wszystkich technologiach maksymalizowane jest ponowne użycie pozostałości i minimalizowanie emisji do wody. Ekonomiczność tych technologii jest różna. Niektóre z nich

wymagają pracy na wysokim poziomie wydajności w celu osiągnięcia ekonomicznej pracy, a inne są niezdolne do uzyskania wysokich poziomów wydajności.

Techniki wychwytu i ograniczania emisji używane wraz w takimi technologiami przedstawione zostały w ramach technik, które należy rozważyć przy ustalaniu BAT, a ich zastosowanie w układzie z procesem hutniczym spowoduje uzyskanie wysokiego poziomu ochrony środowiska.
Zgodnie z tym, co przedstawiono w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, w części niniejszej zaproponowano techniki i emisje uważane za ogólnie zgodne z BAT. Celem jest tu przedstawienie podstawowych wskazań poziomów emisji i zużycia, które można uznawać za odpowiedni wzorzec dla wydajności opartej na BAT. Wykonuje się to przez podanie osiągalnych poziomów w zakresach, stosowanych ogólnie dla instalacji nowych i zmodernizowanych. W istniejących instalacjach mogą wystąpić czynniki takie jak ograniczenia w zakresie przestrzeni i wysokości, które uniemożliwiają pełne przyjęcie takich technik.

Poziom ten zmieniał się będzie również wraz z czasem, w zależności od stanu urządzeń, ich konserwacji i sterowania technologicznego instalacji ograniczającej emisję. Praca technologii źródłowej wpływać będzie również na wydajność, gdyż istnieje prawdopodobieństwo zmian temperatur, objętości gazu a nawet charakterystyk materiałów w całym procesie technologicznym lub we wsadzie. Z tych względów osiągalne emisje stanowią tylko podstawę, na której można ocenić rzeczywistą efektywność instalacji. Na poziomie lokalnym należy wziąć pod uwagę dynamikę technologii oraz inne problemy, właściwe dla danego terenu. W przykładach przedstawionych w części dotyczącej technik, które należy rozważyć przy ustalaniu BAT, podane są stężenia dotyczące niektórych istniejących technologii.

4.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik w zakresie transportu materiałów i składowania przedstawione są w części 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą materiałów niniejszego rozdziału. Są to następujące techniki:

- Zastosowanie systemów magazynowania płynów zawartych w nieprzepuszczalnych obwałowaniach posiadających pojemność do pomieszczenia przynajmniej objętości największego zbiornika magazynowego w obrębie obwałowania. W każdym Państwie Członkowskim istnieją różne wytyczne, których należy odpowiednio przestrzegać. Obszary magazynowania należy zaprojektować w taki sposób, aby wycieki z górnych części zbiorników i z układów doprowadzających były przechwytywane i zawarte w obwałowaniu. Należy wyświetlać zawartości zbiorników i używać odpowiednich alarmów. Dla zapobiegania przepełnieniu zbiorników należy stosować planowane dostawy i automatyczne układy sterowania.
- Kwas siarkowy i inne materiały aktywne należy również przechowywać w zbiornikach z podwójnymi ściankami lub w zbiornikach ustawionych w obwałowaniach odpornych chemicznie, o tej samej pojemności. Za uzasadnione uważa się stosowanie układów wykrywania wycieków i alarmów. W przypadku istnienia ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych, powierzchnia magazynowania powinna być nieprzepuszczalna i odporna na oddziaływanie przechowywanego materiału.
- W celu zbierania rozlanego materiału, punkty doprowadzania powinny znajdować się w obrębie obwałowań. W celu zmniejszeni emisji VOC, należy stosować wentylację wsteczną wypartych gazów do pojazdu doprowadzającego. W celu zapobiegania rozlewom, należy rozważyć możliwość zastosowania automatycznego ponownego uszczelnienia złączy doprowadzających.

- Materiały niezgodne (np. materiały ulegające utlenieniu i organiczne) należy posegregować i w zbiornikach magazynowych lub na obszarach składowania zastosować gazy obojętne, jeżeli będzie to konieczne.
- W razie potrzeby, do spuszczania z obszarów otwartego przechowywania należy stosować kolektory olejowe lub stałe. Materiały, które mogą uwalniać olej, należy przechowywać na powierzchniach betonowych posiadających krawężniki lub inne wyposażenie ograniczające. Należy zastosować metody oczyszczania ścieków dla przechowywanych substancji chemicznych.
- W celu szybkiego wykrywania wycieków i zapobiegania uszkodzeniu przez pojazdy i inne urządzenia, przenośniki przesypowe i rurociągi powinny znajdować się na bezpiecznych, otwartych powierzchniach, powyżej gruntu. W przypadku istnienia rurociągów podziemnych, ich przebieg można udokumentować i oznaczyć oraz przyjąć bezpieczny system wykopów.
- W celu zapobiegania rozerwania i powstawaniu wycieków, należy stosować właściwie zaprojektowane, mocne zbiorniki ciśnieniowe dla gazów (włączając w to LPG) wraz z monitorowaniem ciśnienia w zbiornikach i rurociągach. Przyrządów monitorujących gazy należy używać na ograniczonych obszarach i w pobliżu zbiorników zasobnikowych.
- Tam, gdzie będzie to wymagane, dla materiałów pylistych można stosować uszczelnione systemy doprowadzania, składowania i odzyskiwania, a do codziennego przechowywania można używać silosów. Materiały pyliste należy przechowywać w całkowicie zamkniętych budynkach, w których mogą nie być wymagane specjalne urządzenia filtrujące.
- Tam, gdzie będzie to właściwe i zgodne ze zmniejszaniem tendencji materiału do tworzenia pyłów, można stosować środki uszczelniające (takie jak melasy i PVA).
- W celu zapobiegania emisji pyłów, w punktach dostawy, silosach, pneumatycznych systemach transportowych i w punktach przenoszenia przenośników, jeżeli będzie to wymagane, należy stosować obudowane przenośniki z właściwie zaprojektowanymi, wydajnymi urządzeniami wyciągowymi i filtrującymi.
- Materiały niepyliste i nierozpuszczalne można przechowywać na uszczelnionych powierzchniach ze spustem i kolektorem ścieków.
- Opiłki, wióry oraz inne materiały zawierające oleje rozpuszczalne lub emulsje olejowe należy przechowywać pod pokrywą w celu zapobiegania wymywaniu przez wodę deszczową.
- Dla zminimalizowania wytwarzania i przenoszenia pyłów na określonym terenie, można stosować usprawnione układy transportowe. Przed zrzucaniem należy zbierać i oczyszczać wodę deszczową wymywającą pyły.
- Do czyszczenia pojazdów używanych do dostawy lub obsługi pylistych materiałów, należy używać myjni przejezdnych i strumieni wody lub innych urządzeń do czyszczenia. Na dobór metody wpływać będą lokalne warunki, np. tworzenie się lodu. Można wykorzystywać planowane kampanie oczyszczania dróg.
- Dla zapobiegania rozlewom i do wykrywania wycieków można zastosować systemy inwentaryzacji i kontroli.
- Dla określania jakości surowców i planowania metod technologicznych, w systemie obsługi i składowania materiałów można zawrzeć systemy pobierania próbek materiałów i probiercze. Systemy takie należy zaprojektować i obsługiwać według tych samych standardów jak systemy obsługi i składowania.
- Powierzchnie składowania reduktorów takich jak węgiel, koks oraz zręby drewna należy nadzorować pod względem powstania pożaru wskutek samozapłonu.
- Należy stosować właściwe zasady projektowe i konstrukcyjne oraz odpowiednią konserwację.

Poniżej przedstawiona jest tabela, w której w skrócony sposób przedstawiono obsługę/transport i składowanie materiałów.

Surowiec	Sposób składowania	Obsługa/transport	Wstępne przetwarzanie	Uwagi
Paliwa i inne oleje	Zbiorniki lub beczki na obwałowanych obszarach.	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny.	Podgrzewane przechowywanie i rurociągi.	Odpowietrzanie wsteczne usuniętych gazów
Topniki i sól	Obudowane powierzchnie (Silosy), w przypadku powstawania pyłów.	Obudowane przenośniki z wychwytem pyłów.		
Miałki proszek	Powierzchnie obudowane, w przypadku powstawania pyłów.	Osłonięte z wychwytem pyłów.	Mielenie i rozdzielanie wg gęstości.	
Wióry	Osłonięte nawy magazynowe, w przypadku olejów rozpuszczalnych oraz emulsyjnych.	Ładowarka mechaniczna.	Suszarka wiórów. Odwirowywanie.	Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Proszek gruboziarnisty	Otwarte lub osłonięte nawy magazynowe.	Ładowarka mechaniczna.	Suszarka wiórów, w razie potrzeby.	Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Gruby (surowiec lub żużel)	Otwarte.	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju, w razie potrzeby.
Całe pozycje, folie i arkusze	W otwartych lub osłoniętych nawach magazynowych.	Ładowarka mechaniczna.		Zebranie oleju, w razie potrzeby.
Chlor gazowy oraz mieszaniny zawierające chlor	Zatwierdzone zbiorniki ciśnieniowe.	Zatwierdzone metody.		
Wyroby – płyty, kęsy, arkusze i wlewki	W miejscach otwartych.		Wstępne podgrzewanie.	
Pozostałości technologiczne dla odzyskiwania, np. kożuchy, żużel solny i wykładziny.	W miejscach osłoniętych lub obudowanych, w zależności od wytwarzania pyłów.	Zależy od warunków.	Rozdrabnianie przez mielenie i/lub rozpuszczanie. Potencjalnie bardzo pyliste.	Kożuchy i żużel solny muszą być utrzymywane w stanie suchym. Odpowiedni system odprowadzania cieczy.
Odpady do likwidacji	W zależności od materiału, w osłoniętych lub obudowanych nawach magazynowych lub w zakrytych pojemnikach do transportu.	W zależności od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania cieczy.

Tabela 4.26: Podsumowanie technik obsługi/transportu i składowania dla aluminium

4.4.2 Dobieranie technologii

Dla wytapiania aluminium pierwotnego można dobrać tylko proces oparty na najlepszej dostępnej technice BAT. Przedstawione są tu również inne techniki, łącznie z technikami dla aluminium wtórnego, uważane za BAT.

4.4.2.1 Wytapianie aluminium pierwotnego

Biorąc pod uwagę powyższe czynniki, dla produkcji aluminium pierwotnego za BAT uważa się stosowanie elektrolizerów ze wstępnie spieczoną anodą CPWB, z automatycznym wielopunktowym wprowadzaniem tlenku glinu. Technologia ta charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- Komputerowe sterowanie procesem elektrolizy na podstawie czynnych baz danych elektrolizerów i monitorowanie parametrów pracy elektrolizerów w celu zminimalizowania zużycia energii oraz zmniejszenia ilości i skrócenia trwania zjawisk anodowych.

- Pełne pokrycie elektrolizerów okapami odciągowymi, przyłączonymi do układu odciągowego gazów i filtrów. Zastosowanie mocnych pokryw elektrolizerów oraz odpowiednich szybkości ekstrakcyjnych. Uszczelniony system chłodzenia resztek anod.
- Wychwyt oparów z elektrolizerów na poziomie powyżej 99% w długim okresie czasu. Zminimalizowanie czasu otwierania pokryw i wymiany anod. Zastosowanie programowanych systemów obsługi i konserwacji elektrolizerów.
- Zastosowanie sprawdzonych, efektywnych metod oczyszczania w instalacji do żerdziowania do odzyskiwania fluorków i węgla. Zastosowanie efektywnego systemu usuwania i filtrowania.
- W przypadku, gdy lokalne, regionalne lub dalekosiężne wpływy na środowisko wymagać będą zmniejszenia emisji dwutlenku siarki, należy zastosować – jeżeli będzie to możliwe – węgiel o małej zawartości siarki na anody lub pastę anodową lub system wypłukiwania dwutlenku siarki.
- W celu usunięcia pyłów, fluorków i HF, za pomocą płuczek wieżowych z tlenkiem glinu i filtrów tkaninowych, należy oczyszczać gazy pochodzące z procesów wytapiania pierwotnego. Efektywność płukania dla fluorków ogółem powinna być na poziomie > 99,8 %; w elektrolizerach należy stosować tlenek glinu.
- W przypadku zintegrowanej instalacji do produkcji anod, gazy technologiczne należy oczyszczać w systemie płuczki wieżowej z tlenkiem glinu i filtra tkaninowego oraz stosować tlenek glinu w elektrolizerach. Smoły pochodzące z procesów mieszania i formowania można usuwać za pomocą filtra koksowego.
- Sprawdzony system gospodarowania środowiskiem, sterowania pracą i utrzymaniem ruchu.

4.4.2.2 Wytapianie aluminium wtórnego

W przypadku produkcji aluminium z surowców wtórnych na poziomie lokalnym, należy wziąć pod uwagę zróżnicowanie w materiale wsadowym. Zróżnicowanie takie będzie miało wpływ na układ pieców, sortowanie złomu oraz obróbkę wstępną i związane z tym systemy wychwytu i ograniczania emisji. W zależności od stosowanych materiałów wsadowych, technologiami wytapiania i topnienia uważanymi za BAT są tu piece płomienne, przechylny piec obrotowy, piec obrotowy, piec indukcyjny Meltower.

Piec	Wychwyt gazów	Zalety	Wady	Uwagi
Piec płomienny.	Półszczelny	Duża pojemność metalu	Niższa wydajność; ograniczony materiał wsadowy	Zastosowanie uszczelnionego systemu ładowania (wózek załadowczy)
Piec płomienny z kotliną boczną/ gniazdem załadowczym	Półszczelny	Gniazdo załadowcze umożliwia efektywne odzyskiwanie drobnego materiału. Większy zakres wsadowego materiału.	Niska wydajność cieplna	Zastosowanie uszczelnionego systemu ładowania (wózek załadowczy)
Piec obrotowy	Półszczelny	Bez ograniczeń w zakresie wsadowego materiału. Dobra sprawność cieplna.	Stosunkowo wysokie zużycie żużlu solnego.	Planowane usuwanie oparów.
Przechylny piec obrotowy	Półszczelny	Wydajny dla niskich gatunków wsadowego materiału włączając	Ograniczona pojemność metalu	Minimalne użycie topników solnych w porównaniu z nieprzechylnym

		w to kożuchy. Dobra sprawność cieplna.		piecem obrotowym.
Piec indukcyjny	Otwarty, z okapami	Brak gazów spalania.	Ograniczona pojemność metalu i materiału wsadowego	Przydatny dla małych wsadów czystego metalu.
Piec szybowy (Meltower)	Półszczelny	Podgrzewanie wsadu.		Dla czystego metalu.

Tabela 4.27: Piece do produkcji aluminium wtórnego uważane za BAT

Technologia ta charakteryzuje się następującymi właściwościami: -

- Dobieraniem materiału wsadowego odpowiedniego dla danego pieca i systemu ograniczania zanieczyszczeń oraz do transportu nieodpowiednich surowców do innych operatorów za pomocą przeznaczonych do tego celu urządzeń, w celu umożliwienia:
  a) zapobiegania stosowaniu soli tam, gdzie jest możliwe osiąganie maksymalnego praktycznego uzysku bez użycia soli;
  b) zminimalizowania użycia soli w innych przypadkach;
  c) odzyskania tylu produktów ubocznych ile będzie możliwe, tj. odzyskanie całego wytwarzanego żużlu solnego.

  Celem jest tu – jeżeli jest to możliwe – zapobieganie składowaniu na składowisku odpadów.
- Zastosowaniem – jeżeli jest to możliwe – uszczelnionego wózka załadowczego lub podobnego uszczelnionego systemu wsadowego.
- Zastosowanie obudów lub okapów w miejscach zasilania i spuszczania oraz docelowe systemy odciągowe oparów – jeżeli jest to możliwe – dla zminimalizowania zużycia energii.
- Usuwanie olejów i materiałów organicznych za pomocą wirówki do wiórów, suszenia wiórów oraz innych metod do usuwania powłok, przed etapem wytapiania lub topienia (w celu redukcji możliwości emisji dioksyn i substancji organicznej i dla maksymalizowania wydajności energetycznej), jeżeli piec nie posiada specjalnej konstrukcji dla zbierania zawartości organicznych.
- Zastosowanie bezrdzeniowych (tyglowych) pieców indukcyjnych dla stosunkowo małych ilości czystego metalu.
- Zastosowanie dopalaczy, gdzie to konieczne, do usuwania węgla organicznego łącznie z dioksynami.
- Wprowadzanie węgla aktywnego i wapna – w razie potrzeby – dla usuwania kwaśnych gazów i węgla organicznego łącznie z dioksynami.
- Odzyskiwanie ciepła, jeżeli jest to celowe.
- Zastosowanie filtrów tkaninowych lub ceramicznych do usuwania pyłów.

4.4.2.3 Inne etapy technologiczne

Technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i które są podawane dla wstępnego przygotowania, rafinacji, produkcji tlenku glinu (4.3.2), zintegrowanej instalacji do produkcji (rozdział 12), są najlepszymi dostępnymi technikami BAT i są podsumowane niżej.

Zastosowanie określonej techniki zależy od surowców i innych urządzeń, dostępnych w instalacji lub w jej pobliżu. Tworzą one część całego procesu, łącznie z poniższymi procesami.

Etap technologiczny	Technika	Uwagi
Produkcja tlenku glinu	Proces Bayera	Optymalny dla zmniejszenia zużycia energii, usuwania pyłów i ponownego użycia wody transportowej masy Bayera.
Rafinacja	Zastosowanie mieszanin chloru i argonu/azotu lub topnika solnego (AlF_3).	Dodawanie przez wdmuchiwanie Cl_2,Ar,N_2.
Podgrzewanie lub odgazowywanie	Wychwyt oparów z pieców i rynien spustowych; chłodzenie, filtr tkaninowy – w razie potrzeby.	Wlewnice zależne od produktu.
Produkcja anod.	Patrz rozdział 12	

Tabela 4.28: Inne etapy technologiczne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium pierwotnego

Etap technologiczny	Technika	Uwagi
Rafinacja	Zastosowanie mieszanin chloru i argonu/azotu lub topnika solnego (AlF_3).	Gaz obojętny lub prasowanie kożucha.
Przetwarzanie kożuchów.	W osłonie gazu obojętnego i chłodzenie w uszczelnionym bębnie lub prasowanie kożucha.	Jeżeli mokry, tworzenie się amoniaku.
Podgrzewanie lub odgazowanie.	Wychwyt oparów z pieców i rynien spustowych; chłodzenie, filtr tkaninowy – w razie potrzeby.	

Tabela 4.29: Inne etapy technologiczne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium wtórnego

Zaleca się dalsze zbadanie potencjalnego tworzenia się dioksyn podczas etapów rafinacji i odlewania przy produkcji aluminium wtórnego.

4.4.3 Wychwyt gazów i ograniczanie emisji

W systemach wychwytu oparów stosowanych dla produkcji pierwotnej i wtórnej należy wykorzystywać systemy uszczelniania elektrolizerów i pieców; powinny one mieć konstrukcję umożliwiającą podtrzymywanie podciśnienia dla uniknięcia wycieków i niezorganizowanych emisji. Należy stosować systemy podtrzymujące szczelność pieców i z okapami. Przykładami są tu: dodawanie materiałów przez okapy, uszczelnione wózki załadowcze i zastosowanie solidnych zaworów obrotowych w układach zasilania. Wtórny wychwyt oparów jest kosztowny i zużywa dużo energii. Często praktykuje się stosowanie systemów inteligentnych, zdolnych do kierowania odciągu oparów na źródła oparów na czas trwania oparów, dla zminimalizowania zużycia energii.

Najlepszymi dostępnymi technikami BAT dla systemów oczyszczania gazów i oparów są te, w których wykorzystywane jest chłodzenie i odzyskiwanie ciepła przed filtrem tkaninowym. Można tu stosować filtry tkaninowe oraz ceramiczne, w których zastosowano nowoczesne wysokowydajne materiały we właściwie zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one układami wykrywania pęknięć worka i bezpośrednimi metodami czyszczenia.

Systemy do odzyskiwania kwaśnych gazów, wprowadzanie węgla/wapna do usuwania dioksyn i związanego z tym pyłu oraz etapy odzyskiwania metalu są takie, jak przedstawiono wcześniej. Za najlepszą dostępną technikę BAT uznaje się tu stosowanie tlenku glinu jako środka płuczącego do usuwania fluorków i HF przy zastosowaniu tlenku glinu, który wszedł w reakcję, w produkcji aluminium pierwotnego. Systemy wychwytu oparów są najlepszymi praktycznymi rozwiązaniami przedstawionymi w technikach scharakteryzowanych w części 2.7.

Etap technologiczny	Wychwyt oparów	Filtr tkaninowy	Usuwanie WWA	Usuwanie lotnych związków organicznych
Surowce	• (jeżeli pyliste)	• (jeżeli pyliste)		
Wytapianie pierwotne	•	• (z płuczką wieżowa z suchym tlenkiem glinu)	•	
Zintegrowana instalacja do produkcji anod	•	•	•	•
Produkcja tlenku glinu	•	• (lub elektrofiltr)		
Podgrzewanie i odgazowywanie	•	•		

Tabela 4.30: Zastosowania ograniczania emisji uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium pierwotnego.

Etap technologiczny	Wychwyt oparów	Dopalanie	Filtr	Usuwanie kwaśnych gazów	Usuwanie VOC
Surowce	• (jeżeli pyliste)		• (jeżeli pyliste)		
Wytapianie wtórne	•	• (w razie potrzeby)	•	•(w razie potrzeby)	•(w razie potrzeby)
Suszenie wiórów i usuwanie powłok	•(w razie potrzeby)	•(w razie potrzeby)	•(w razie potrzeby)	•(w razie potrzeby)	•(w razie potrzeby)
Podgrzewanie i odgazowywanie	•(w razie potrzeby)		•(w razie potrzeby)		
Przetwarzanie żużlu solnego i kożuchów	•	• (dla wodoru, fosfiny, itp.)	•		

Tabela 4.31: Zastosowania ograniczania emisji uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji aluminium wtórnego.

Za cześć tych procesów uważa się – jeżeli jest to możliwe – wykorzystanie lub recykling kożuchów i pyłów pofiltracyjnych. W przypadku dostępności wystarczającego ciepła, na większości etapów można będzie odzyskiwać energię i wykorzystywać odzyskane ciepło. W produkcji aluminium wtórnego można wykorzystywać w najprostszy sposób odzyskiwane ciepło za pomocą palników rekuperacyjnych i stosować je do wstępnego podgrzewania wsadu.

Do stosowania w innych częściach procesu rozważane są inne systemy ograniczania emisji; przedstawione są one w poniższej tabeli.

Etap technologiczny	Składniki gazów wylotowych	Opcja ograniczania emisji
Obsługa surowców	Pył	Zapobieganie i właściwe przechowywanie. Wychwyt pyłów i filtr tkaninowy.
Wstępne przetwarzanie surowców	Pył Materiał organiczny*	Właściwe przetwarzanie wstępne. Wychwyt pyłów i filtr tkaninowy. Obsługa procesu, dopalanie i właściwe chłodzenie gazów.
Wytapianie pierwotne (Elektrolityczne)	Pył, fluorki, PFC, (Węglowodory i WWA**), Dwutlenek siarki	Obsługa procesu i wychwyt gazów. Płuczka wieżowa z tlenkiem glinu, po której występuje czyszczenie w filtrze tkaninowym. W razie potrzeby, oczyszczanie gazu w mokrej płuczce wieżowej.
Wytapianie wtórne	Pył i metale Kwaśne gazy/halogenki Materiał organiczny*	Obsługa procesu, wychwyt gazów i efektywne usuwanie pyłu. Płukanie, w razie potrzeby. Obsługa procesu, dobieranie materiału i wstępne przygotowanie, dopalanie i właściwe chłodzenie gazów, wprowadzanie węgla, efektywne usuwanie pyłów.
Podtrzymywanie i rafinacja.	Pył, halogenki i metale Materiał organiczny*	Obsługa procesu i wychwyt/oczyszczanie gazów. Obsługa procesu, dopalanie i właściwe chłodzenie gazów.
Procesy przetwarzania żużlu solnego i kożuchów	Pył, amoniak, fosfiny i metale	Obsługa procesu i wychwyt/oczyszczanie gazów.
Uwaga. * Materiały organiczne obejmują VOC podawany jako węgiel całkowity (bez CO) i dioksyny. ** W przypadku zintegrowanej instalacji do produkcji.		

Tabela 4.32: Podsumowanie potencjalnych substancji zanieczyszczających i opcji ograniczania zanieczyszczeń

4.4.3.1 Emisje do atmosfery związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do atmosfery obejmują emisje wychwycone/ograniczone z różnych źródeł oraz emisje niezorganizowane i niewychwycone, pochodzące z tych źródeł. Wynikiem zastosowania nowoczesnych, właściwie obsługiwanych systemów ograniczania emisji jest skuteczne usuwanie substancji zanieczyszczających środowisko; informacje dostępne podczas sporządzania niniejszego dokumentu wskazują, że emisje niezorganizowane mogą stanowić największą część całkowitej emisji wprowadzanej do atmosfery [tm 29, PARCOM 1997].

W przypadku aluminium pierwotnego, całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:

- powstającej podczas odbioru, składowania, mieszania i pobierania próbek materiału;
- z pieców do wytapiania, podgrzewania i rafinacji z towarzyszącym układem przenoszenia metalu oraz obsługi i oczyszczania gorących gazów;
- z systemu obsługi kożuchów.

W przypadku aluminium wtórnego całkowita emisja do atmosfery pochodzi z emisji:

- powstającej podczas odbioru, składowania, mieszania i pobierania próbek materiału;
- z pieców do wytapiania, podgrzewania i rafinacji z towarzyszącym układem przenoszenia metalu oraz transportu i oczyszczania gorących gazów;

- z systemów chłodzenia i transportu kożuchów i żużlu.

Emisje niezorganizowane mogą być znacznie wyższe od emisji wychwytywanych i emisji ograniczonych; należy je oceniać lokalnie. Emisje takie można oceniać na podstawie skuteczności wychwytu oparów i przez monitorowanie (patrz część 2.7) i efektywność wychwytu z elektrolizerów jest w długim okresie czasu na poziomie > 99%. Charakterystyki nieczyszczonych gazów pochodzących z elektrolizerów przedstawione są w tabeli 5.4; można je wykorzystywać do wskazania możliwego wpływu emisji niezorganizowanych.

W produkcji ołowiu i metali szlachetnych, w której używane są piece obrotowe, stosowane są wydajne i mocne układy okapów odciągowych, które w istotnym stopniu zmniejszają emisje niezorganizowane do atmosfery. Technika ta stosowana jest dla pieców obrotowych do produkcji aluminium. W przypadku niektórych pieców płomiennych stosowane są uszczelnione wózki załadowcze oraz skipy załadowcze, które również w znacznym stopniu zmniejszają emisje niezorganizowane do atmosfery. Techniki te przedstawiono w przykładach, wcześniej w niniejszym rozdziale. W poniższych tabelach zestawiono takie techniki oraz związane z nimi emisje wychwycone i ograniczone.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pyły	1 – 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Zależy od charakterystyki pyłu.
SO_2	Nie dotyczy	Kontrola zawartości siarki w anodach	Celem jest tu zminimalizowanie SO2.
Węglowodory fluorowe	< 0,1 zjawisk anodowych na elektrolizer na dzień	Sterowanie procesem na podstawie baz danych czynnych elektrolizerów	< 0,1 kg/t Al
HF Fluorki ogółem	< 0,2 mg/Nm^3 < 0,5 mg/Nm3	Płuczka wieżowa z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	Dla procesów zintegrowanej produkcji anod – patrz rozdział 12
Uwaga. Tylko wychwytywane emisje. Odpowiadające emisje podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie jest stosowane, wartość ta oznacza średnią w okresie pobierania próbek. W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu należy wziąć pod uwagę charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana.			

Tabela 4.33: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla elektrolizy aluminium pierwotnego.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pyły	1 – 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	
Chlorki, fluorki i kwaśne gazy	SO2 ; 50 + 200 mg-Nm3 Chlorki ; 5 mg-Nm3 Fluorki; 1 mg-Nm3	Wodne lub półsuche alkaliczne płuczki wieżowe.	
NO_x	< 100 mg/Nm3 < 100 – 300 mg/Nm3	Palnik o niskiej emisji NOx Planik tlenowo-paliwowy	Wyższe wartości związane są ze wzbogacaniem tlenem w celu zmniejszenia zużycia energii. W takich przypadkach, zmniejsza się objętość gazu emisja masowa.

Uwaga. Tylko wychwytywane emisje. Odpowiadające emisje podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie jest stosowane, wartość ta oznacza średnią w okresie pobierania próbek. W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana.

Tabela 4.34: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla podtrzymywania temperatury i odgazowania ciekłego metalu z aluminium pierwotnego i wtórnego.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można użyć do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 – 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Za pomocą wysokowydajnych filtrów tkaninowych można uzyskać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich związane jest ze stężeniem pyłów i z proporcjami metali w pyłach.
Chlorki, fluorki i gazy kwaśne	SO_2 < 50 – 200 mg/Nm^3 Chlorki < 5 mg/Nm^3 Fluorki < 1 mg/Nm^3	Płuczka wieżowa wodna lub półsucha alkaliczna.	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 – 300 mg/Nm^3	Palnik niskich NO_x. Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości związane są ze wzbogaceniem tlenu dla zmniejszenia użycia energii. W tych przypadkach, zmniejszane są objętość gazu i emisja masowa.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 – 15 mg/Nm^3 < 5 – 50 mg/Nn^3	Dopalacz. Optymalne spalanie.	Wstępna obróbka wtórnego materiału dla usunięcia powłok organicznych, w razie potrzeby.
Dioksyny	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Wysoko wydajny system usuwania pyłów (tj. filtr tkaninowy), oziębianie po dopalaczu. Dostępne są inne techniki (np. adsorpcja na węglu aktywnym, katalizator utleniający).	
Uwaga. Tylko wychwytywane emisje. Odpowiadające emisje podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe monitorowanie w okresie pracy. W przypadkach, w których ciągłe monitorowanie nie jest stosowane, wartość ta oznacza średnią w okresie pobierania próbek. W przypadku używanego systemu ograniczania zanieczyszczeń, przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazu i pyłu oraz właściwą temperaturę pracy, która będzie stosowana. W przypadku SO_2 i całkowitego usuwania węgla, zróżnicowanie stężeń gazu surowego w procesach okresowych może wpływać na efektywność systemu ograniczania emisji.			

Tabela 4.35: Emisje do atmosfery odpowiadające stosowaniu BAT dla wstępnego przetwarzania materiałów (włączając w to osuszanie wiórów), wytapiania i topienia wtórnego aluminium.

4.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Jest to zagadnienie charakterystyczne dla określonego miejsca; istniejące systemy oczyszczania spełniają wysokie wymagania norm. Wszystkie wody odpadowe należy oczyszczać w celu usunięcia zawiesiny stałej i olejów/smół, zaabsorbowanych gazów kwaśnych (np. dwutlenku siarki, HF, HCI) i należy je zobojętniać w razie potrzeby. Technikami, które należy wziąć pod uwagę są

techniki przedstawione w części 2.9. W wielu instalacjach woda chłodząca i oczyszczona woda odpadowa jest ponownie używana lub recyklingowana w zakresie procesu.

Dla pierwotnego i wtórnego aluminium, całkowite emisje do wody pochodzą z: -

- produkcji tlenku glinu;
- systemu składowania materiałów
- systemu chłodzenia transformatora elektrolizerni;
- systemu płuczek wieżowych, jeżeli jest używany;
- z systemu oczyszczania wód odpadowych i wody odpływowej.

Zużycie wody jest minimalne, gdyż procesy te są zasadniczo suche, oprócz systemów mokrych płuczek wieżowych. W poniższej tabeli przedstawiono stężenia uzyskiwane przy zastosowaniu odpowiednich metod oczyszczania ścieków. Tam, gdzie będzie to odpowiednie, do procesu można zawracać szlamy.

Składniki	Stężenie mg/l	Uwagi
Zawiesina stała	14	Obejmuje instalację do produkcji anod.
ChZT	37	Obejmuje instalację do produkcji anod.
Fluorki	17	Obejmuje instalację do produkcji anod.
Ogółem węglowodory	0,8	Obejmuje instalację do produkcji anod.
Uwaga: - Emisje z instalacji aluminium Dunkirk podane w postaci średnich dziennych podczas pracy instalacji.		

Tabela 4.36: Emisje do wody odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT dla produkcji aluminium pierwotnego z towarzyszącą instalacją do produkcji anod

4.4.5 Pozostałości technologiczne

Zasady minimalizacji i ponownego wykorzystywania pozostałości technologicznych są technikami tworzącymi część najlepszych dostępnych technik BAT.

Technologie produkcji w niniejszym sektorze opracowane zostały w przemyśle w celu zmaksymalizowania wykorzystania większości pozostałości technologicznych pochodzących z urządzeń produkcyjnych oraz do produkcji pozostałości w postaci umożliwiającej ich wykorzystanie w innych technologiach produkcji. Potencjalne końcowe wykorzystanie pozostałości przedstawiono w części 4.2.1.4 i 4.2.2.3. W częściach tych przedstawiono również pewne ilości przykładowe dla określonych instalacji.

- Szczególnymi przykładami są:
- Wykorzystanie SPL w innych technologiach jako surowca lub jako paliwa, jeżeli będzie to możliwe.
- Zminimalizowanie użycia topników, gdzie jest to możliwe.
- Recykling żużlu solnego dla odzyskania części aluminium, soli i tlenków.
- Ponowne wykorzystanie wykładzin pieca, gdzie jest to możliwe.

- Ponowne wykorzystanie w procesie pyłów pofiltracyjnych z produkcji aluminium pierwotnego.
- Jeżeli będzie to możliwe, ponowne wykorzystanie w procesie pyłów pofiltracyjnych z pieców aluminium wtórnego. W razie potrzeby, oczyszczanie takich pyłów pofiltracyjnych przed ich likwidacją w celu zniszczenia dioksyn.

Ilość wytwarzanych pozostałości zależy w znacznym stopniu od surowców, a w szczególności od zawartości sodu w materiałach pierwotnych, zawartości innych metali nieżelaznych (np. Mg) w materiałach wtórnych oraz obecności innych zanieczyszczeń, takich jak materiały organiczne. Z tych względów, emisje do gruntu mogą bardzo zależeć od danej okolicy i materiału oraz od wcześniej przedstawionych czynników. Dlatego też bez wyszczególnienia parametrów surowców nie jest możliwe opracowanie realnej, typowej tabeli z ilościami związanymi z zastosowaniem BAT. Zasady BAT obejmują zapobieganie i minimalizowanie odpadów oraz ponowne wykorzystanie pozostałości, zawsze, gdy jest to możliwe. W praktyce takiej szczególnie efektywny jest przemysł.

Źródło	Możliwości użycia/przetworzenia
Kożuchy Al	Odzyskiwanie.
Pył pofiltracyjny	Ponowne użycie w procesie.
SPL	Substancja do nawęglania, topnik i wykładziny pieca
Cegły	Z pieców anodowych, ponowne użycie.
Stal	Odzyskiwanie.
Pył węglowy (instalacja do produkcji anod)	Ponowne użycie.

Tabela 4.37: Opcje dla pozostałości pochodzących z pieca do wytapiania aluminium pierwotnego

Pozostałości	Pochodzenie	Przetwarzanie	Uwagi dotyczące przetwarzania
Żużel solny	Wytop w obrotowym piecu bębnowym	Odzyskiwanie za pomocą technik kruszenia, rozpuszczania i krystalizacji. Produkcja ponownie używanych substancji, jeżeli będzie to możliwe, granulatu Al, mieszanych soli, Al_2O_3 (i innych tlenków).	Procesy te powinny osiągać wysoki standard w zakresie ochrony środowiska. Należy wychwytywać i oczyszczać emisje niezorganizowane pyłów i gazów takich jak fosfina czy wodór. Celem jest tu zapobieganie składowaniu na wysypisku.
Pył pofiltracyjny	Oczyszczanie gazów wylotowych	Likwidacja ze wstępnym przetworzeniem lub pod ziemią. Częściowo regenerowane przy użyciu żużlu solnego lub stosowane w przemyśle stalowym.	W niektórych krajach zakaz deponowania na powierzchni; można stosować obróbkę cieplną (neutralizacja za pomocą $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 → użycie z żużlem solnym).
Wykładziny pieca	Piec do wytapiania	Potencjalne regenerowanie za pomocą kożuchów; w przeciwnym przypadku ługowanie + składowanie na wysypisku.	W niektórych krajach nie stosuje się likwidacji powierzchni. Stwierdza się wytwarzanie tworzyw wtryskowych.
Kożuchy	Wszystkie piece, w których nie jest używana	Wytapianie w piecu obrotowym. Odzyskiwanie, tabletki stosowane w	Celem jest tu zapobieganie składowaniu na wysypisku.

	sól. Czyszczenie pieca do wytapiania, odlewni.	obrotowym piecu bębnowym, pył kożuchowy używany do odzyskiwania żużlu solnego.	
Uwaga. * przy użyciu pieca z zamkniętą kotliną. ** Produkty niemetalowe (udział tlenków ze złomu Al)			

Tabela 4.38: Opcje dla pozostałości pochodzących z produkcji aluminium wtórnego

4.4.6 Koszty dotyczące technik

Dane dotyczące kosztów zostały opracowane dla wielu różnych technologii i systemów ograniczania emisji. Przedstawiono tu niektóre koszty, gdy były one dostępne dla przykładów przedstawionych wyżej, w niniejszym rozdziale. Dane dotyczące kosztów są w znacznym stopniu uzależnione od określonej okolicy i zależą od wielu czynników; jednakże podane zakresy umożliwiają dokonanie pewnych porównań. Inne dane dotyczące kosztów przedstawione zostały w załączniku do niniejszego dokumentu, co umożliwia dokonanie porównania kosztów technologii i systemów ograniczania emisji w całym przemyśle metali nieżelaznych.

4.5 Nowo powstające techniki

- Ponowne wykorzystywanie pyłów po z produkcji aluminium wtórnego zademonstrowane zostało w Hiszpanii i w Austrii. Pyły i opary pochodzące z pieca obrotowego oczyszczane są za pomocą wodorowęglanu sodu i węgla aktywnego jako środka płuczącego, dla usuwania chlorków wytwarzanych przez topnik solny; tworzy się chlorek sodu. Pył wychwytywany jest za pomocą filtra tkaninowego i może być dodawany z solą wprowadzaną do pieca [tm 145, Winter 1998].
- Do odzyskiwania żelaza z masy Bayera istnieje kilka technologii; nie są one stosowane na skalę przemysłową [tm 212, Notes 1993]. Prowadzone są również badania dotyczące zastosowania masy Bayera w budownictwie, cegłach i betonie.
- Anody obojętne. Rozwój nowych anod nie zawierających węgla, umożliwiających konstruowanie zupełnie nowych elektrolizerów bez jakichkolwiek bezpośrednio zużywających się części i wytwarzających na anodzie tlen zamiast dwutlenku węgla. W ten sposób można uniknąć również emisji WWA pochodzących z procesu. Technologia ta jest na etapie instalacji pilotażowej i nie została jeszcze udokumentowana w wystarczający sposób w pracy testowej.
- Zwilżane katody. Rozwój nowych materiałów na katody i powłoki dla istniejących materiałów katodowych w celu osiągnięcia lepszej wydajności procesu elektrolitycznego. Proces ten jest na etapie rozwoju; zostały one przetestowane w elektrolizerach doświadczalnych.
- Oddzielanie stopu. Techniki rozdzielania złomu aluminiowego na różne rodzaje stopów zostały przetestowane za pomocą lasera i technik prądów wirowych. Korzyścią będzie tu łatwiejszy dobór materiałów do recyklingu i zdolność do łatwiejszej produkcji odpowiednich stopów w zakładach recyklingowych.
- Obrotowe wstrzykiwanie topnika lub gazu dla rafinacji. Umożliwia to lepiej kontrolowane dodawania topników do pieców podgrzewających. Technika ta stosowana jest już w kilku zakładach.
- Katalityczne worki filtrowe dla kontroli uwalniania dioksyn. Katalizator w większym stopniu niszczy dioksyny niż je wychwytuje.
- Zastosowanie elektrycznego pieca łukowego dla przetapiania kożuchów nie zawierających soli.
- Przetwarzanie żużlu solnego w suchym stanie.

- Odzyskiwanie soli za pomocą elektro-dializy zamiast stężania.
- Ciągłe monitorowanie HF w emisjach kominowych dla wykrywania niesprawności systemów ograniczania zanieczyszczeń (płuczka wieżowa z tlenkiem glinu/filtr tkaninowy).

5 Procesy produkcji ołowiu, cynku i kadmu (+Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te)

5.1 Stosowane procesy i techniki

Metale te często występują razem w rudach i koncentratach i stosuje się szereg technik do pozyskiwania i rozdzielania metali. Stan chemiczny (siarczkowy lub tlenkowy) i względna proporcja metali określa, czy stosowana jest metalurgia ogniowa czy metalurgia wodna, czy też ich kombinacja. Niektóre z technik są również stosowane do wtórnych surowców lub do mieszanych surowców pierwotnych i wtórnych [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. W pewnych przypadkach materiały wtórne są oddzielane, a materiały takie jak pasta akumulatorowa wysyłane są do innych zakładów przetwórczych, które mogą je przetwarzać.

5.1.1 Ołów pierwotny

Istnieją dwa podstawowe procesy metalurgii ogniowej do produkcji ołowiu z siarczku ołowiawego lub z mieszanych koncentratów siarczku ołowiawego i siarczku cynkowego: - spiekanie/wytapianie lub bezpośrednie wytapianie. Procesy te mogą być również stosowane do koncentratów z surowcami wtórnymi.

5.1.1.1 Spiekanie/wytapianie w piecu szybowym lub angielskim piecu do wytapiania (Imperial Smelting Furnance (ISF))

Koncentraty ołowiu są mieszane z zawracanymi do procesu drobnymi frakcjami spieku, z materiałem wtórnym i innymi materiałami technologicznymi i grudkowane w bębnach obrotowych. Grudki podawane są na maszynę spiekalniczą z ciągiem górnym lub dolnym i zapalane. Palące się grudki są transportowane nad szeregiem skrzyń powietrznych (komory ssące), przez które wydmuchiwane jest powietrze. Siarka utlenia się na dwutlenek siarki, a reakcja wytwarza ilość ciepła wystarczającą do stapiania i spiekania grudek [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn; tm 102, DFIU Zn 1999].

Spiek jest kruszony i przesiewany w celu uzyskania ziarna wymaganego dla dobrej pracy pieca. Podziarno jest schładzane przez mieszanie z odwodnionym szlamem, pochodzącym z instalacji oczyszczania gazu i zawracane do rejonu mieszania.

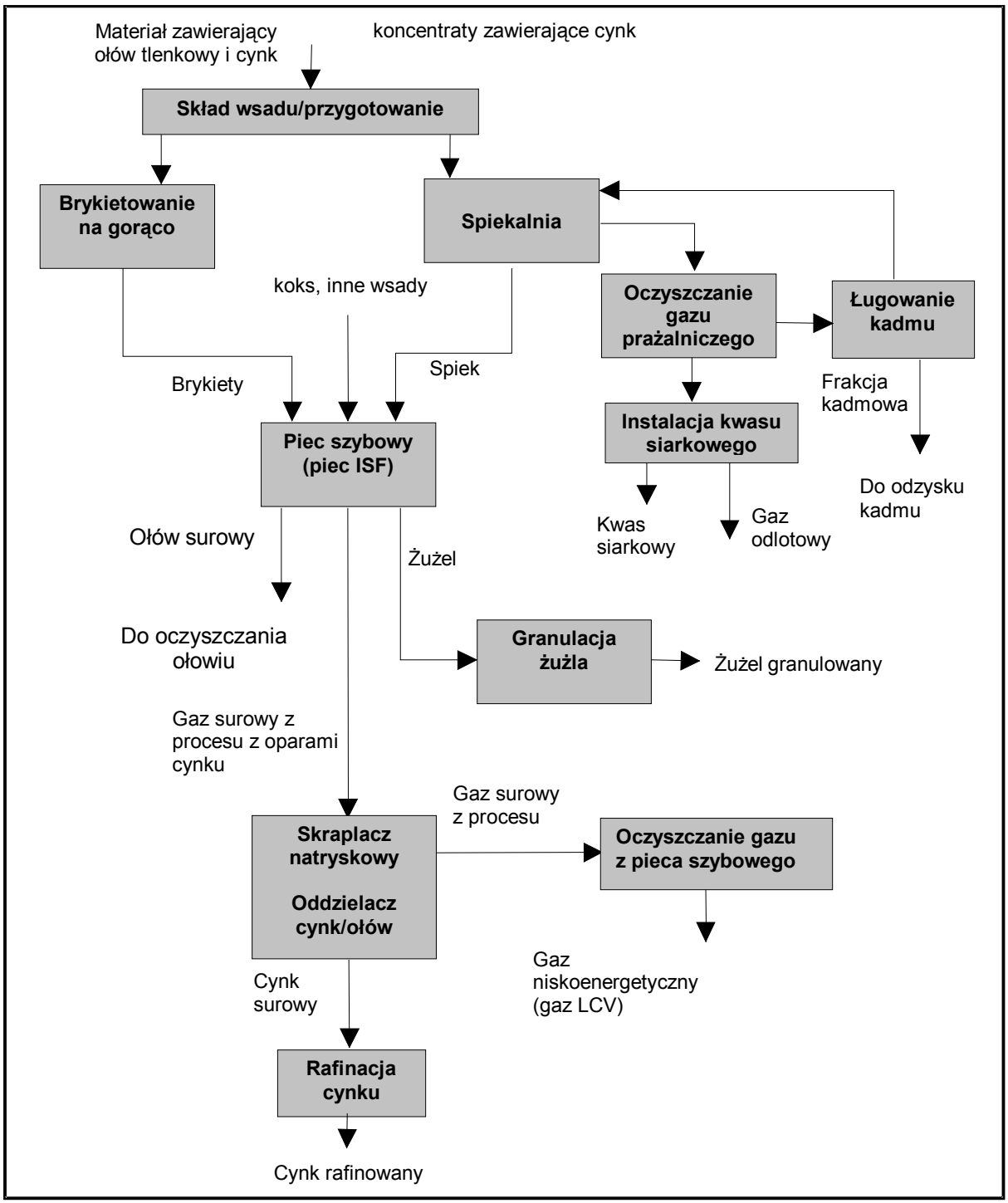
Gazy odlotowe z maszyny spiekalniczej są schładzane i oczyszczane; odzyskuje się z nich dwutlenek siarki w postaci kwasu siarkowego. W gazach odlotowych występują również kadm i rtęć, które są odzyskiwane z tych gazów lub z produkowanego kwasu siarkowego.

Spiek jest ładowany do pieca razem z koksem metalurgicznym. Powietrze i/lub powietrze wzbogacone tlenem jest wdmuchiwane przez dysze pieca i reaguje z koksem wytwarzając tlenek węgla. Wytwarza to ilość ciepła wystarczającą do topienia wsadu. Skała płonna, zawarta we wsadzie piecowym, łączy się z dodawanymi topnikami lub odczynnikami, tworząc żużel.

Tlenek węgla redukuje tlenki metali zawarte we wsadzie. Żużel i ołów zbierają się w garze pieca i są spuszczane w sposób okresowy lub ciągły. Żużel jest schładzany i granulowany przy użyciu wody, lub też schładzany i kruszony, zależnie od jego przeznaczenia lub dalszego wykorzystania.

Dla masowego wytapiania ołowiu i cynku z ich koncentratów i materiału wtórnego stosowany jest specjalnie zaprojektowany piec szybowy: angielski piec wytopowy (ISF). Do tego pieca ładowany

jest gorący spiek i wstępnie podgrzany koks, jak również gorące brykiety. Z tymi surowcami wdmuchiwane jest powietrze, czasami wzbogacone tlenem. W rezultacie redukcji tlenków metali wytwarzany jest nie tylko ołów i żużel, ale również cynk, który jest lotny w temperaturze roboczej pieca i wychodzi z ISF razem z gazami odlotowymi pieca. Gazy zawierają również pewną ilość kadmu i ołowiu.



Rysunek 5.1: Schemat typowego angielskiego procesu wytapiania do produkcji cynku i ołowiu [tm 102, DFIU Zn 1999]

Gazy piecowe przechodzą przez skraplacz natryskowy, w którym ulewa ciekłego ołowiu oziębia gazy i metale są wchłaniane do ciekłego ołowiu. Powstały stop jest chłodzony, gdy cynk wypływa na powierzchnię i jest oddzielany od ołowiu. Cynk rafinowany jest przez destylację i proces ten jest

opisany dalej w tym rozdziale. Ołów jest zawracany do skraplacza rozpryskowego (natryskowego) [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; DFIU Zn 1999].

Za skraplaczem rozpryskowym gazy piecowe niskoenergetyczne (gaz LCV), które zawierają tlenek węgla i wodór, są oczyszczane i spalane celem podgrzania powietrza i koksu.

5.1.1.2 Wytapianie bezpośrednie

Do produkcji surowego ołowiu i żużlu stosuje się kilka procesów do bezpośredniego wytapiania z koncentratów ołowiu i z niektórych materiałów wtórnych. Używane są procesy wytapiania kąpielowego – piece ISA Smelt/Ausmelt (czasami w połączeniu z piecami szybowymi), w UE i na całym świecie stosowane są procesy Kaldo (TBRC) i zintegrowane procesy QSL. Stosowany jest również zintegrowany proces Kivcet oraz proces wytapiania w piecu zawiesinowym. Piece są opisane w punkcie 2.6 niniejszego dokumentu. W piecach ISA Smelt/Ausmelt i QSL stosowany jest wilgotny, grudkowany wsad, a w procesach Kaldo i Kivcet – wsad suchy.

W tym przypadku etap spiekania nie jest wykonywany oddzielnie. Koncentraty siarczku ołowiawego i materiały wtórne są ładowane bezpośrednio do pieca, a następnie topione i utleniane. Wytwarzany dwutlenek siarki jest zbierany, oczyszczany i przetwarzany na kwas siarkowy. Węgiel (wprowadzany przez koks lub gaz) i topniki dodaje się do stopionego wsadu, a tlenek ołowiawy jest redukowany do ołowiu i tworzy się żużel. Pewne ilości cynku i kadmu przechodzą do gazów odlotowych w piecu, ich tlenki są wyłapywane w instalacji oczyszczania gazów odlotowych i odzyskiwane [tm 120 TU Aachen 1999].

We wszystkich tych procesach powstaje bogaty w ołów żużel, natomiast piece QSL i Kivcet posiadają wbudowaną strefę redukcji do obniżania zawartości ołowiu w żużlu do akceptowalnego poziomu, zaś proces Kaldo stosuje przylegający proces przewałowy żużlu. Żużel z procesu QSL, zawierający głównie krzemionkę, jest akceptowany jako materiał budowlany w chwili pisania tego dokumentu. Procesy te charakteryzują się również odzyskiem ciepła i przetwarzaniem dwutlenku siarki na kwas siarkowy. Pył zbierany w instalacji oczyszczania jest zawracany do procesu i może być płukany lub ługowany celem zmniejszenia zawartości halogenków i Zn/Cd w zawracanym pyle [tm 120 TU Aachen 1999].

Przeprowadzenie rozruchu i doprowadzenie do osiągnięcia oczekiwanej wydajności i stopnia przetwarzania zajęło trochę czasu przy wszystkich tych procesach. Kaldo jest procesem dwustopniowym [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999] i dobrze opanowanym. Podaje się, że w procesie QSL pokonano wszystkie początkowe problemy i funkcjonuje on efektywnie. Proces ISA Smelt/Ausmelt funkcjonuje tylko w fazie początkowej wytapiania, w czasie pisania tego dokumentu nie został uruchomiony dla fazy redukcji żużlu. Piec Kivcet funkcjonuje pomyślnie od 1990 r. [tm 120 TU Aachen 1999].

Proces	Zawartość ołowiu w żużlu %	Uwagi
QSL	< 3	Wydajne działanie. Proces rentowny
Kivcet	3 – 5	Pomyślne funkcjonowanie
Ausmelt/ISA Smelt	Brak danych	Uruchomiona tylko faza wytapiania
Piec Kaldo	2 – 4	Wydajne działanie – mieszane Pb/Cu

Tabela 5.1: Procesy bezpośredniego wytapiania

5.1.2 Ołów wtórny

5.1.2.1 Odzysk ołowiu ze złomowanych akumulatorów

Złomowane baterie samochodowe (samochodowe, tradycyjne i rezerwowe) są głównym źródłem wtórnego ołowiu. Typowy skład złomu z akumulatora ołowiowego jest podany w tabeli poniżej [tm 102, DFIU Zn 1999]: -

Składnik	**[% wagowe]**
Składniki ołowiowe (stop) (siatka, bieguny,)	25 – 30
Pasta elektrodowa (drobne cząsteczki tlenku ołowiawego i siarczanu ołowiawego)	35 – 45
Kwas siarkowy (10 – 20% H_2SO_4)	10 – 15
Polipropylen	4 – 8
Inne plastyki (PCW, PE, itd.)	2 – 7
Ebonit	1 – 3
Inne materiały (szkło)	< 0,5

Tabela 5.2: Skład typowego złomu z samochodowego akumulatora ołowiowego

Istnieją dwa główne rodzaje procesu dla odzysku ołowiu z akumulatorów samochodowych [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999]: -

a) Akumulatory są opróżniane z kwasu i w całości ładowane do pieca szybowego (proces Varta).

   Całe akumulatory i topniki są ładowane do pieca przez zamknięcie z uszczelnieniem, a w dmuchu stosowane jest powietrze wzbogacone tlenem. Wytwarzany jest surowy ołów antymonowy wraz z żużlem, którego głównym składnikiem jest krzemionka, oraz kamień ołów/żelazo, z którego ołów może być odzyskiwany w piecu pierwotnego wytapiania [tm 120 TU Aachen 1999].

   Składniki organiczne w gazach odlotowych z pieca są utleniane w dopalaczu, a następnie gazy są schładzane i filtrowane w filtrze tkaninowym. Pył pofiltracyjny jest dechlorowany (odchlorowywany) i zawracany do pieca.

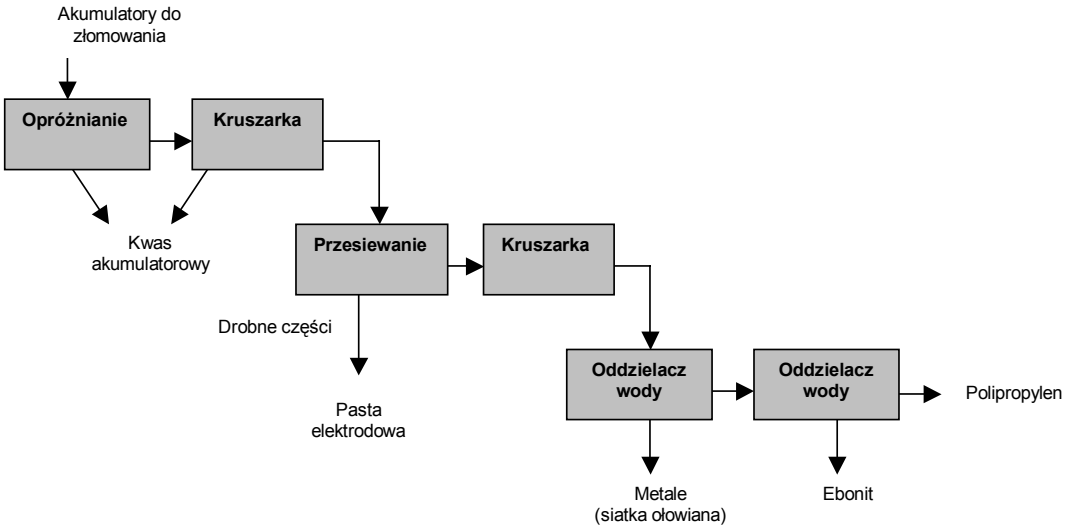
b) Akumulatory są opróżniane z kwasu, rozbijane i rozdzielane na różne frakcje z zastosowaniem odpowiedniego sprzętu automatycznego (procesy MA i CX).

   Zarówno w procesie MA, jak i CX (Engitec) stosowane są młyny młotkowe do kruszenia całych akumulatorów. Następnie skruszony materiał przechodzi przez szereg sit, sortowników mokrych i filtrów, aby uzyskać oddzielne frakcje zawierające składniki metalowe, pastę siarczanową – tlenek ołowiawy, polipropylen, plastyki i gumę nie nadające się do zawracania do procesu oraz rozcieńczony kwas siarkowy [tm 106, Farrell 1998]. W niektórych procesach stosowany jest drugi stopień mielenia przed końcową obróbką frakcji plastykowej. Polipropylen jest zawracany do procesu w takim stopniu, jak to maksymalnie możliwe. Kwas siarkowy spuszczany z akumulatorów jest neutralizowany, jeśli nie ma dla niego lokalnego zastosowania, a produkowany siarczan sodowy może być rekrystalizowany i sprzedawany. Są to opcje w znacznym stopniu zależne od rynku.

Do uporania się z siarką zawartą w materiałach akumulatorów stosowanych jest kilka alternatyw.

- Przed wytapianiem pasta siarczanu ołowiawego może być odsiarczana przez reakcję z węglanem sodowym lub wodorotlenkiem sodowym (w CX i procesach pokrewnych).
- Siarczan ołowiawy może być oddzielany i wysyłany do instalacji zdolnej do obrabiania siarki zawartej w gazach, na przykład w jednym z procesów bezpośredniego wytapiania ołowiu pierwotnego.
- Siarka może być wiązana w żużlu lub w kamieniu Fe/Pb.

Odsiarczanie pasty przed wytapianiem może zmniejszyć ilość wytwarzanego żużlu i – zależnie od stosowanej metody wytapiania – ilość dwutlenku siarki uwalnianego do powietrza.



Rysunek 5.2: Szkic typowego procesu odzysku ze złomowanych akumulatorów [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wytapianie może być przeprowadzane w następujących piecach [tm 102, DFIU Zn 1999]:

- piec z obrotowym trzonem,
- piec płomienny oraz piec szybowy lub elektryczny,
- piec obrotowy,
- piec ISA Smelt,
- piec elektryczny.

Piece obrotowe i płomienne mogą być opalane albo gazem, albo olejem. W kilku instalacjach stosowane jest wzbogacanie tlenem. Wytapianie wykonuje się zazwyczaj w partiach (okresowo), żużel i metal są spuszczane oddzielnie, a partie żużlu są obrabiane dla odzyskania większej ilości ołowiu i dla produkcji żużlu, który jest stabilny. Przeważająca część siarki we wsadzie przechodzi do żużlu, który jest związkiem sodu-żelaza-siarki z małymi ilościami ołowiu i innych metali.

W procesie ISA Smelt odsiarczona pasta i środek redukujący są w sposób ciągły podawane do pieca, a ciekła masa ołowiowa (surówka) jest w sposób ciągły spuszczana. Kiedy naczynie technologiczne (piec) zawiera maksymalną ilość żużlu, dodawane są reduktory i topniki dla

wytworzenia surówki o wysokiej zawartości antymonu i żużla odpadowego [tm 41, Ausmelt 1997; tm 102, DFIU Zn 1999]. Żużel może być również redukowany w oddzielnym piecu.

Elektryczny piec oporowy może być stosowany do kompleksowych materiałów wtórnych z wykorzystaniem otwartej kąpieli żużlowej pokrywanej koksem. Surowce są podawane na wierzch kąpieli, gdzie reagują wytwarzając metal i żużel, które są spuszczane okresowo. Gaz odlotowy zawiera CO i jest spalany, popiół lotny jest zbierany, a cynk odzyskuje się z niego. Piec ten pracuje w trybie kampanijnym na przemian z produkcją wtórnej miedzi w urządzeniu wytapiającym miedź.

Surowy ołów (surówka) produkowany dowolną metodą wytapiania jest oczyszczany metodami opisanymi poniżej.

5.1.2.2 Odzysk ołowiu z innego złomu i pozostałości

Metalowy złom ołowiowy może występować w różnych formach, może być zanieczyszczony plastykiem lub bitumenem i może mieć postać stopu z innymi pierwiastkami, w szczególności z cyną, antymonem i srebrem. Ołów z tego materiału jest zazwyczaj odzyskiwany w wyżej opisanych procesach, ponieważ proste urządzenia wytapiające nie mogą poradzić sobie z częściowo spalonym materiałem zawartym w gazach odlotowych. Do odzyskiwania ołowiu ze złożonych materiałów wtórnych zawierających ołów/miedź i ołów/metale szlachetne stosowany jest również piec elektryczny. Stosuje się dopalanie gazów w celu zniszczenia CO i węglowodorów, łącznie z dioksynami.

Czysty złom jest topiony w specjalnie zaprojektowanych piecach kociołkowych, które są pośrednio ogrzewane olejem lub gazem. Złom ładowany jest z kosza samowyładowczego, umieszczonego nad kociołkiem. Szumowiny o różnym składzie i materiały przypadkowe są zgarniane z powierzchni ciekłego metalu, a następnie przechodzą przez przesiewacz, który rozdziela frakcje drobne i duże. Szumowiny są drobną frakcją i są zawracane jako pozostałość niemetaliczna. Materiałem przypadkowym jest przeważnie metal z wyższą temperaturą topnienia niż ołów; jest on zwykle obrabiany gdzie indziej.

Pozostałości, głównie niemetaliczne, ale często zmieszane z metalowym złomem ołowiowym, są topione z topnikami w piecach obrotowych. Pozostałości zawierające ołów z produkcji czteroalkilu ołowiawego są topione w piecach płomiennych opalanych gazem.

Ołów lub stop ołowiu odzyskiwany ze złomu lub pozostałości jest oczyszczany, w razie konieczności, z zastosowaniem niżej opisanych technik.

5.1.3 Oczyszczanie (rafinacja) ołowiu pierwotnego i wtórnego

Ołów surowy może zawierać różne ilości miedzi, srebra, bizmutu, antymonu, arsenu i cyny. Ołów odzyskiwany ze źródeł wtórnych może zawierać podobne zanieczyszczenia, ale najczęściej dominuje antymon i wapń. Istnieją dwie metody oczyszczania surowego ołowiu: oczyszczanie elektrolityczne i oczyszczanie pirometalurgiczne. Oczyszczanie elektrolityczne stosuje anody z odmiedziowanego ołowiu surowego i katody rozruchowe z czystego ołowiu. Jest to proces kosztowny i rzadko stosowany.

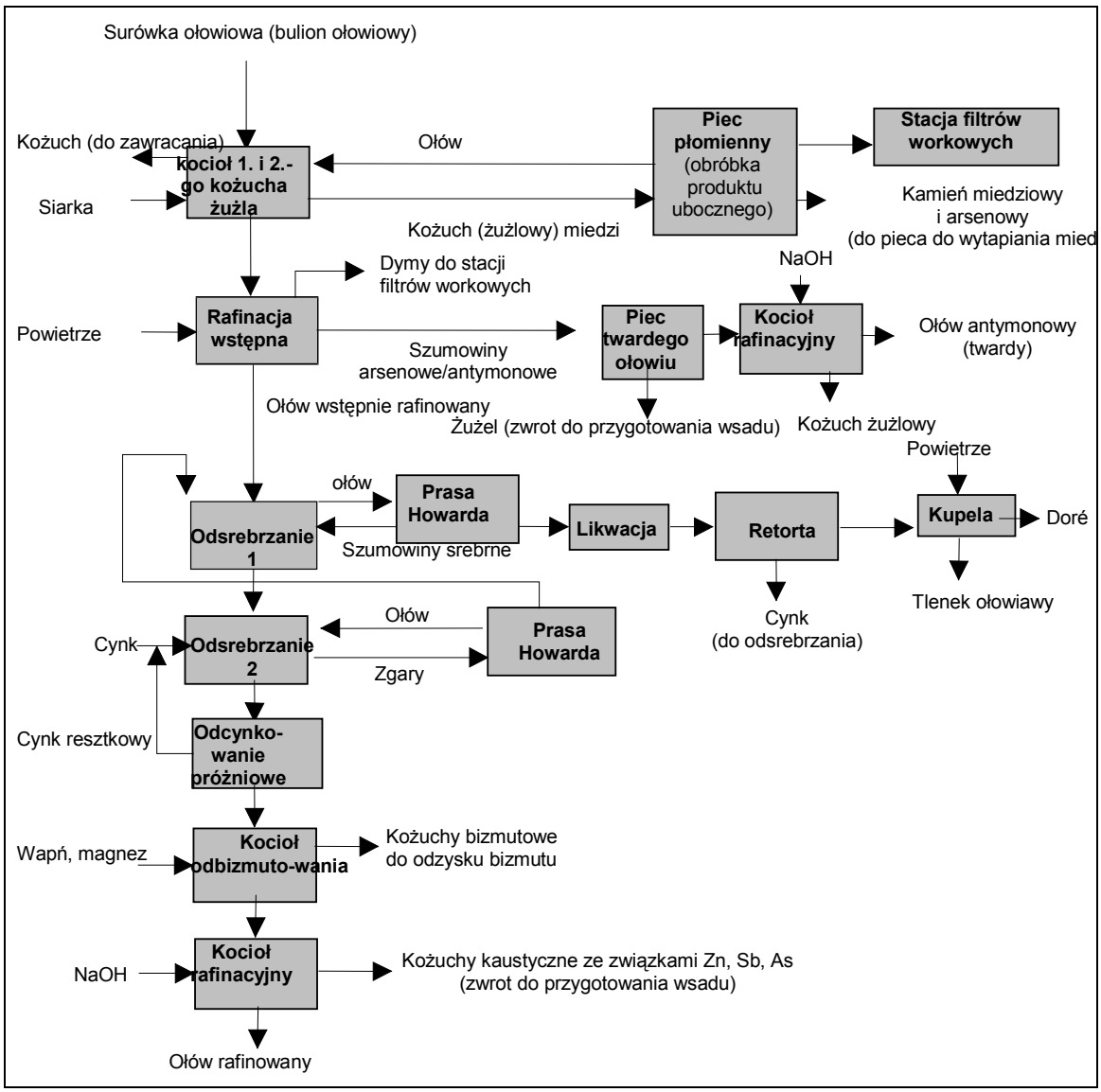
Rafineria pirometalurgiczna (ogniowa) składa się z szeregu kociołków, które są pośrednio ogrzewane olejem lub gazem [tm 4, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Pb 1993, tm 102, DFIU Zn 1999]. Miedź jest pierwiastkiem, który należy usunąć jako pierwszy i jest

oddzielana jako szumowiny siarczkowe. Jeśli metal surowy nie posiada już siarki, to musi być ona dodana w postaci proszku siarkowego lub pirytu. Szumowiny siarczkowe są usuwane z powierzchni metalu przez zgarniacze mechaniczne, które zrzucają je do pojemników.

Arsen, antymon i cyna są usuwane przez utlenianie. W zwykłej metodzie, często określanej jako „wstępna rafinacja ołowiu", stosuje się reakcję z mieszaniną azotanu sodowego i sody kaustycznej, po której następuje mechaniczne zgarnianie dla usunięcia szumowiny tlenkowej. W charakterze środka utleniającego może być również stosowane powietrze/tlen. Zależnie od składu ołowiu surowego, tj. ilości zanieczyszczeń, ciekła mieszanina soli może być granulowana w wodzie, a zanieczyszczenia mogą być oddzielone hydrometalurgicznie.

Odsrebrzanie jest przeprowadzane za pomocą procesu Parkesa, w którym wykorzystuje się preferencyjną rozpuszczalność srebra w cynku. Cynk jest dodawany do ołowiu przy około 470 °C, a następnie mieszaninie umożliwia się schłodzenie do 325 °C. Stop srebro-ołów-cynk oddziela się i tworzy skorupę (kożuch) na powierzchni. Skorupa jest usuwana, a cynk jest oddzielany od srebra przez destylację próżniową. Surówka srebra jest dalej oczyszczana tlenem dla uzyskania srebra surowego. Nadmiar cynku jest usuwany z odsrebrzonego ołowiu przez destylację próżniową, a następnie przez obróbkę sodą kaustyczną.

Bizmut jest usuwany przez obróbkę za pomocą mieszaniny wapnia i magnezu (proces Kroll-Bettertona). Stop wapń-magnez-bizmut tworzy się jako szumowiny na powierzchni ołowiu i jest usuwany przez zgarnianie. Następnie szumowiny są utleniane za pomocą chlorku ołowiawego, gazu chlorowego lub mieszaniny soda kaustyczna/azotan sodowy, a tlenek magnezu/wapnia jest usuwany przez zgarnianie. Stop bizmut-ołów jest odzyskiwany i podlega dalszemu oczyszczaniu (rafinowaniu) dla uzyskania bizmutu.



Rysunek 5.3: Schemat procesów rafinacji ołowiu [tm 102, DFIU Zn 1999]

Czysty ołów jest odlewany na bloki lub wlewki. Opary, szumowiny, glejty ołowiowe i inne pozostałości są zazwyczaj topione w małym piecu szybowym dla produkcji surówki ołowiowej, która jest zawracana do obiegu rafinacyjnego.

5.1.4 Procesy topienia ołowiu i produkcji stopów ołowiu

Topienie ołowiu i produkowanie stopów ołowiu przeprowadza się zazwyczaj w pośrednio ogrzewanych piecach tyglowych lub kociołkowych z zastosowaniem elektryczności, oleju albo gazu. Rafinowany ołów jest topiony w kociołku, do którego dodaje się pierwiastki stopowe. Ważna może być kontrola temperatury kąpieli metalowej. Ołów i stopy ołowiu są zazwyczaj odlewane do kokil żeliwnych [tm 4, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Pb 1993].

Statyczne wlewnice i przenośnikowe maszyny odlewnicze są stosowane do produkcji bloków, kęsisk płaskich i wlewków. Maszyny ciągłego odlewania są stosowane do produkcji prętów do redukcji na druty. Opary są odciągane przy rynnach spustowych i w punktach spuszczania.

5.1.5 Cynk pierwotny (cynk otrzymywany bezpośrednio z rudy)

Cynk może być produkowany z surowców pierwotnych metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. Metody pirometalurgiczne są stosowane w innych częściach świata, ale stopniowo tracą na znaczeniu i nie stosuje się ich w UE dla prostych koncentratów cynku. Decydującymi czynnikami są potrzeba dodatkowego stopnia destylacji dla uzyskania cynku wysokogatunkowego i stosunkowo niska wydajność ekstrakcji cynku. Natomiast proces pirometalurgiczny z angielskim piecem do wytapiania (ISF) jest nadal ważny w UE, ponieważ umożliwia on równoczesną obróbkę złożonych koncentratów ołowiowo-cynkowych i surowca wtórnego, dając możliwy do sprzedaży ołów i cynk. Można w nim również zużywać pozostałości z innych procesów [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

5.1.5.1 Proces pirometalurgiczny (metoda ogniowa)

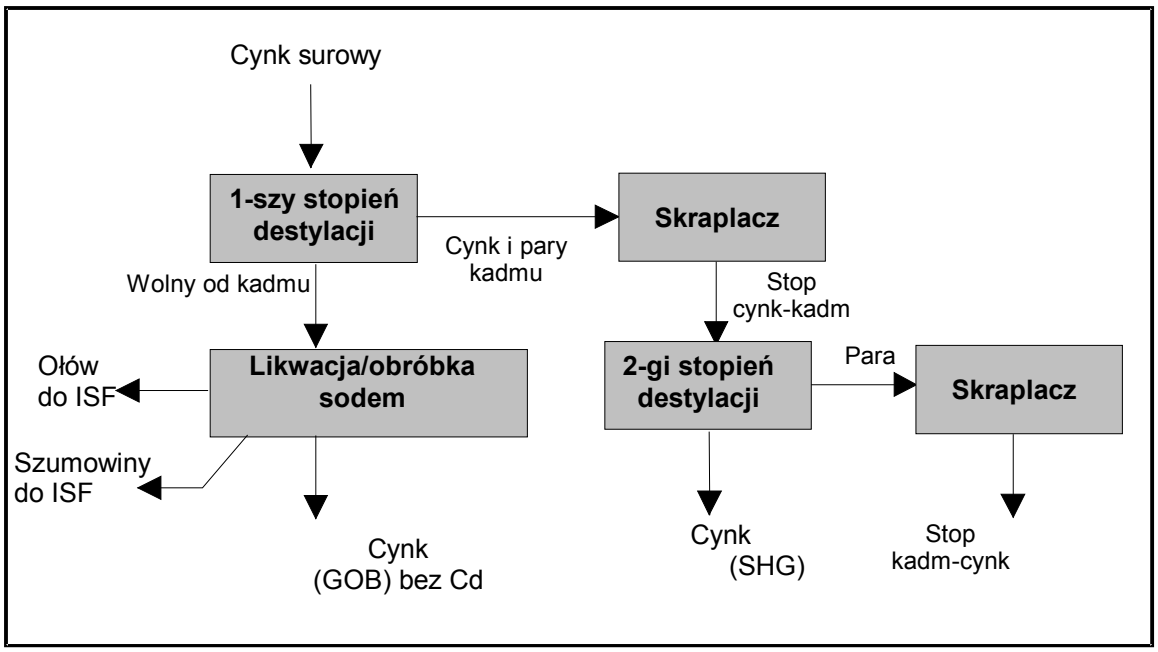
Proces pirometalurgiczny jest stosowany do mieszanych koncentratów cynk/ołów i surowca wtórnego; stosuje się w nim angielski piec do wytapiania, który jest przedstawiony ogólnie powyżej, a szczegółowo zilustrowany w punkcie 2.6. W innych częściach świata stosowany jest piec elektrotermiczny. Cynk produkowany w angielskim piecu do wytapiania (ISF) może zawierać różne ilości kadmu, ołowiu, miedzi, arsenu, antymonu i żelaza, a w procesie stosuje się stopień rafinacji.

Cynk z ISF jest rafinowany przez destylację powrotną w kolumnach zawierających dużą ilość półek ogniotrwałych (destylacja New Jersey). Dolne końce kolumn są ogrzewane zewnętrznie gazem ziemnym. Górne końce nie są ogrzewane i są wystarczająco chłodne, aby skroplić i zawrócić metale o wyższej temperaturze wrzenia, zanim pary przejdą do skraplacza [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. Kolumna destylacyjna New Jersey jest stosowana również do surowców wtórnych zawierających cynk [tm 120 TU Aachen 1999].

Destylacja odbywa się w dwóch etapach; najpierw następuje rozdzielanie cynku i kadmu od ołowiu, a następnie oddzielanie kadmu od cynku. W pierwszym etapie ciekły cynk jest doprowadzany do kolumny, gdzie cały kadm i duża część cynku jest destylowana. Mieszanina jest skraplana i doprowadzana bezpośrednio do drugiej kolumny. Ta kolumna pracuje na nieznacznie niższej temperaturze, aby destylować głównie kadm, który jest skraplany jako stop cynk-kadm. Stop jest przekazywany do rafinerii kadmu. Metal z dna drugiej kolumny jest wysokogatunkowym cynkiem (SHG) o czystości 99,995% [tm 120 TU Aachen 1999].

Metal z destylacji w pierwszym etapie jest cynkiem z zanieczyszczeniami w postaci ołowiu, cyny, arsenu, żelaza, antymonu i miedzi. Ten stop jest schładzany dla rozdzielenia ołowiu, który jest zawracany do skraplacza rozpryskowego ISF i międzymetalowego związku żelaza, cynku i arsenu, który jest zawracany do samego ISF.

Cynk jest często traktowany sodem dla usunięcia resztkowego arsenu i antymonu w postaci arsenków i antymonków, które są zawracane do ISF. Cynk produkowany w ten sposób jest niższego gatunku (GOB), ale jest wolny od kadmu i jest stosowany głównie do cynkowania.



Rysunek 5.4: Schemat destylacji cynk/kadm
[tm 102, DFIU Zn 1999]

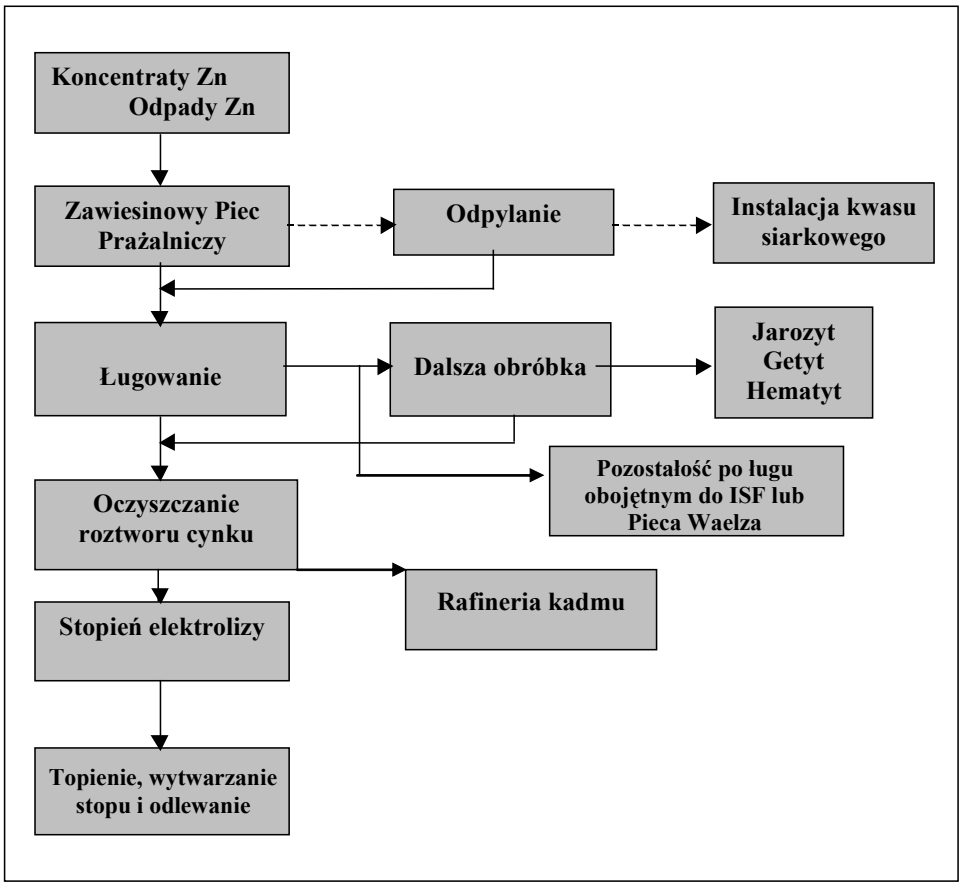
5.1.5.2 Proces hydrometalurgiczny

Proces hydrometalurgiczny jest stosowany do koncentratów siarczków cynku (blendy), tlenków, węglanów lub krzemianów i jest odpowiedzialny za około 80% całkowitej światowej produkcji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Większość urządzeń produkcyjnych UE stosuje proces elektrolityczny, z całkowitą wydajnością produkcyjną 1665000 t/r w 1997 roku.

Koncentraty siarczkowe są najpierw prażone w piecach prażalniczych ze złożem fluidalnym tworząc tlenek cynku i dwutlenek siarki. Prażenie jest procesem egzotermicznym i nie stosuje się żadnego dodatkowego paliwa, wytwarzane ciepło jest odzyskiwane. Tlenek cynkowy (produkt kalcynowany) wychodzi z pieca, jest zbierany i chłodzony. Gazy prażalnicze są oczyszczane z pyłu w gorących filtrach elektrostatycznych (EP), (zebrany pył jest podawany do prażenia). Pozostały pył i metale lotne, takie jak Hg i Se są usuwane w zespole oczyszczania gazu, który obejmuje systemy płuczkowe i mokre filtry elektrostatyczne. Następnie dwutlenek siarki jest przekształcany na kwas siarkowy w konwencjonalnym systemie odzyskiwania. [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999; tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Ługowanie produktu kalcynowanego jest przeprowadzane w szeregu kolejnych stopni ze stopniowo narastającym stężeniem gorącego kwasu siarkowego. Początkowe stopnie nie rozpuszczają znaczących ilości żelaza, ale w dalszych stopniach żelazo jest rozpuszczane. Proces ługowania odbywa się w różnych reaktorach z zastosowaniem otwartych zbiorników, zamkniętych zbiorników i zbiorników ciśnieniowych lub ich kombinacji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Ługowanie może być wstrzymywane (kończone) po obojętnym ługu macierzystym. Pozostałości poługowe są wysyłane do ISF i dodawane do wsadu spiekowego. Cynk, ołów i srebro są odzyskiwane jako metale, siarka jako H_2SO_4. Zamiast ISF może być stosowany piec obrotowy Waelza, ale w takim przypadku konieczna jest absorpcja SO_2.



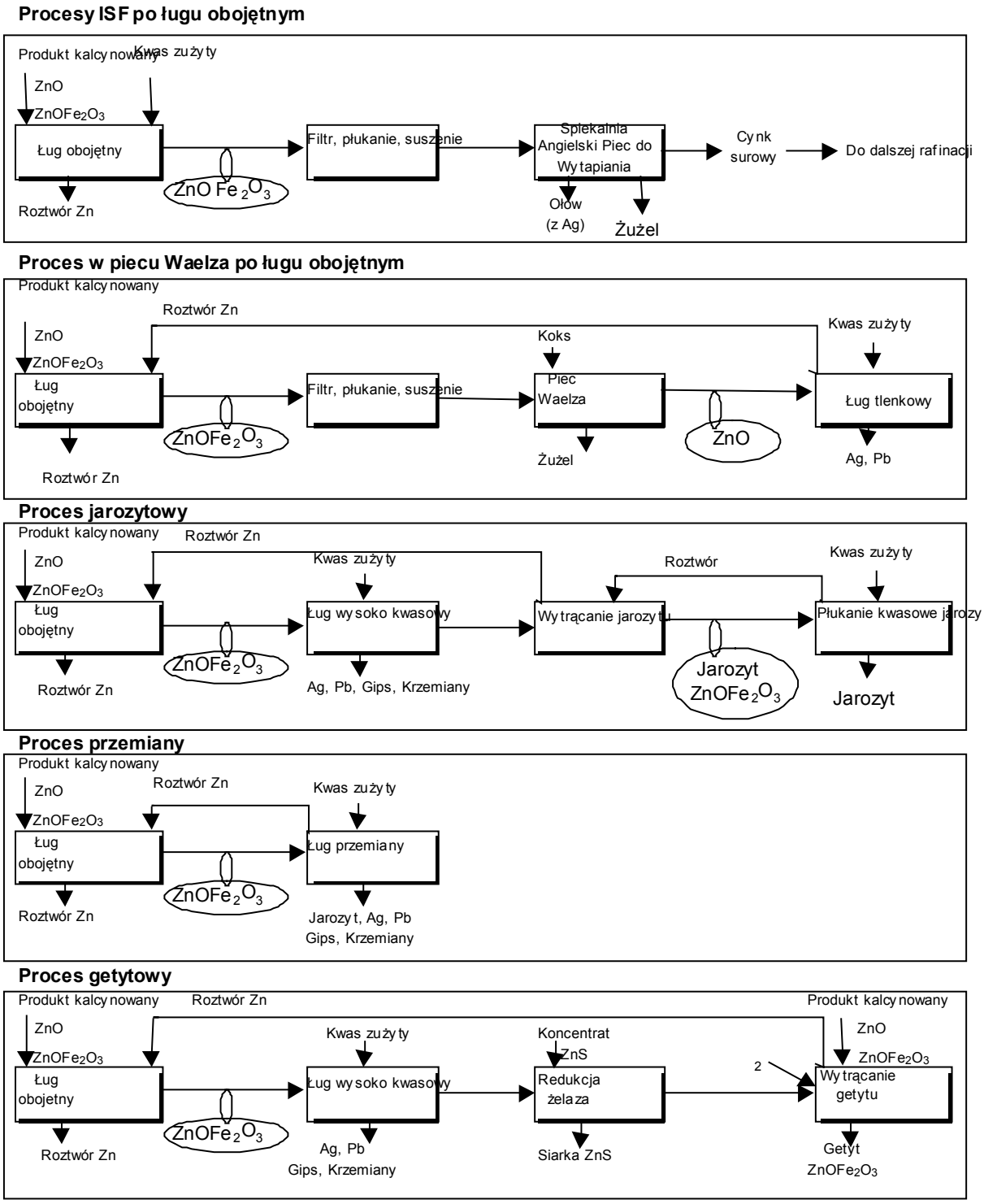
Rysunek 5.5: Schemat hydrometalurgicznego procesu cynkowego

Podczas procesu rozpuszczane są również inne metale, które są usuwane po ługowaniu. Głównym zanieczyszczeniem jest żelazo, które jest wytrącane (wydzielane) w 3 podstawowych formach; jarozyt, getyt lub hematyt. Forma tych wytrąceń jest stosowana do nadawania nazw procesom [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Stopniami wytrącania są: -

- Jako jarozyt stosując amoniak i cynk kalcynowany do neutralizacji. Stosuje się do 3 stopni, w zależności od tego, czy dokonuje się odzysku Ag/Pb. Stosowany jest również proces z pojedynczym stopniem, znany jako „proces przemiany" („Conversion Process").
- Jako getyt stosując siarczek cynku do redukcji wstępnej, tlen do ponownego utleniania i cynk kalcynowany do neutralizacji.
- Jako hematyt stosując dwutlenek siarki lub siarczek cynku do redukcji wstępnej i autoklaw z tlenem do wytrącania. W tym przypadku produkowana jest pozostałość siarkowa, jak również pozostałość żelazowa.

Główne różnice w wytrąconych osadach żelazowych stanowią ich objętość i zdolność filtrowania. Istnieją również istotne różnice w kapitale procesu i kosztach eksploatacyjnych [tm 120 TU Aachen 1999]. Równowaga tych kosztów z kosztami usuwania pozostałości może podlegać wpływom kosztów nie związanych z procesem. Sądzono, że proces hematytowy jest bardzo atrakcyjny, ponieważ ilość pozostałości jest mniejsza, a hematyt jest potencjalnym surowcem dla żelaza. Proces okazał się nie być rentowny, a hematyt nie jest możliwy do przyjęcia dla przemysłu żelaza i stali.

Informowano [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999], że proces jarozytowy jest zdolny do wysokich odzysków cynku nawet przy koncentratach zawierających 10% Fe. Podobne odzyski w procesie getytowym oparte są na niskiej zawartości żelaza w produkcie kalcynowanym (lub ZnO), który jest stosowany dla stopnia wytrącania.



Rysunek 5.6: Uproszczone schematy technologiczne niektórych procesów usuwania żelaza

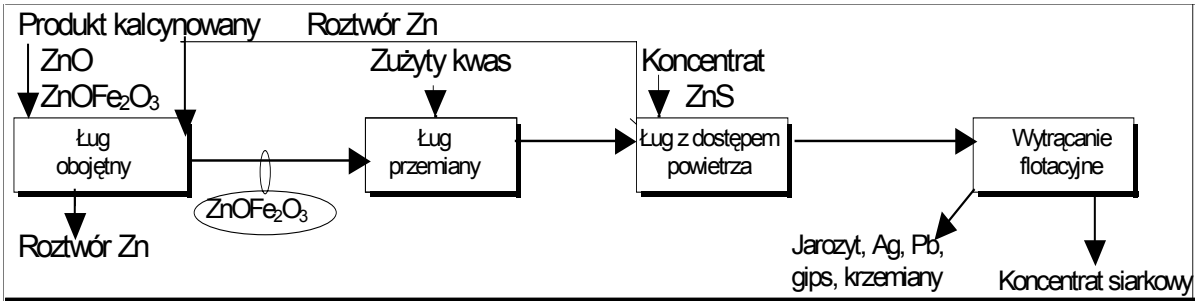
Znane są dwa zastosowania, w których koncentrat jest ługowany bezpośrednio bez prażenia tj. w Korea Zinc i Outokumpu Zinc. W Korea Zinc żelazo jest pozostawione w roztworze podczas ługowania, a następnie jest wytrącane w oddzielnym kroku jako getyt, podczas gdy w Outokumpu żelazo jest wytrącane jako jarozyt równocześnie z ługowaniem siarczków.

Koncentrat razem ze szlamem z procesu przemiany i kwasem z elektrolizy podawane są do reaktorów, gdzie odbywa się ługowanie przez wprowadzenie tlenu do szlamu. Reszta żelaza

rozpuszczonego w roztworze z przemiany i żelaza rozpuszczonego z koncentratu jest wydzielana jako jarozyt:

$3ZnS+3Fe_2(SO_4)_3+(NH_4)2SO_4+9H_2O+1,5O_2=2NH_4[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]+3ZnSO_4+3H_2SO_4+3S$

Koncentrat siarkowy jest oddzielany od szlamu przez flotację i składowany oddzielnie od resztek jarozytu. Ten koncentrat siarkowy nie służy do produkcji H_2SO_4 i jest odpadem niebezpiecznym, podobnie jak getyt i jarozyt. Wyposażenie stosowane w procesie jest prawie takie samo, jak tradycyjne stosowane w metalurgii mokrej cynku. Schemat technologiczny procesu, stosowanego przez firmę Outokumpu Zinc, jest pokazany niżej [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999].



Rysunek 5.7: Proces ługowania koncentratu

Bez względu na to, jaka pozostałość jest produkowana przez różne opcje procesowe, maksymalne usuwanie cynku uzyskuje się przez płukanie pozostałości. Inne rozpuszczalne metale mogą być obrabiane przez wytrącanie jako wodorotlenki lub siarczki. Pozostałości są składowane na hałdach, zazwyczaj na miejscu lub w pobliżu miejsca ich powstawania w sposób, który izoluje je od wody gruntowej lub powierzchniowej. Woda z rejonu składowania jest zazwyczaj zawracana z powrotem do procesu. Opracowywane są technologie eliminujące powstawanie pozostałości w procesie lub przynajmniej zobojętniające je przez wiązanie i jest to omawiane w Nowo Powstających Technikach.

Szlam z końcowego stopnia ługowania jest osadzany, a roztwór przelewowy obrabiany jest w celu usunięcia zanieczyszczeń. Składniki stałe w produkcie dolnym są filtrowane i płukane na filtrze. Placek filtracyjny jest usuwany, a filtrat zawracany do procesu. Stosowane są różne schematy technologiczne, zależnie od czynników takich jak wybór procesu usuwania żelaza i dostępne zintegrowane procesy odzysku zanieczyszczeń.

Na przykład bardziej lub mniej rozległa obróbka pozostałości ługowej jest wykonywana przez dalsze ługowanie lub techniki rozdzielania fizycznego, przed ich usuwaniem [tm 120 TU Aachen]. Odzwierciedla się to w wielkościach odzysku i składzie chemicznym możliwych produktów ubocznych ołowiu lub ołowiu/Ag.

Oczyszczanie roztworu cynkonośnego odbywa się w szeregu kolejnych stopni. Stosowane procesy (technologiczne) zależą od koncentracji różnych metali zawartych w koncentracie i różnią się odpowiednio. Podstawowe procesy wykorzystują pył cynkowy lub proszek do wytrącania zanieczyszczeń takich jak Cu, Cd, Ni, Co i Ti. Wytrącanie Co i Ni pociąga również za sobą stosowanie drugiego odczynnika, takiego jak tlenki As lub Sb. W różnych instalacjach występują zróżnicowane temperatury. Inne odczynniki, takie jak wodorotlenek baru i glioksym etanowy mogą być również stosowane do usunięcia ołowiu i niklu. Droga odzysku dla produktu ubocznego miedzi może wpływać na wybór procesu.

Możliwe jest wywiązanie się wodoru i kontrolowane jest występowanie arsenowodoru lub antymonowodoru. Zbieranie i obróbka uwalnianych gazów zależy od obecności tych gazów, od miejscowej ogólnej techniki, mogą być stosowane operacje na otwartym powietrzu lub w zamkniętym budynku, ale podaje się, że płukanie gazów z reaktorów z zastosowaniem roztworu utleniającego do usuwania arsenowodoru jest najbardziej skuteczne.

Oczyszczany roztwór przechodzi do elektrolizerni, gdzie cynk jest otrzymywany elektolitycznie stosując anody ołowiowane i katody aluminiowe. Cynk osadza się na katodach, a tlen wytwarza się na anodach, gdzie również wytwarzany jest kwas siarkowy i jest zawracany do stopnia ługowania. Podczas tego procesu tworzy się mgła kwasowa i stosowane są różne pokrycia elektrolizerów, aby zminimalizować to zjawisko. Powietrze pomieszczenia elektrolizerów może być pozbawiane mgły, a mgła kwasowa może być odzyskiwana. Podczas elektrolizy wytwarzane jest ciepło, które jest usuwane przez obieg wody chłodzenia, który może być zaprojektowany na optymalny bilans wodny procesu, ale również może być dalszym źródłem mgły.

Katody, które są wytwarzane, mogą być obciągane automatycznie lub ręcznie, następnie są one topione w piecach elektrycznych i wytwarzane są stopy [tm 120 TU Aachen 1999]. Mała część produkowanego cynku jest rozdrabniana na proszek cynkowy lub pył dla stopni oczyszczania. Te proszki/pyły mogą być produkowane z zastosowaniem powietrza, wody lub rozpylania odśrodkowego strumienia ciekłego cynku lub przez skraplanie pary cynkowej w atmosferze obojętnej.

Jednym z głównych zagadnień w procesie hydrometalurgicznym jest usuwanie lub wykorzystywanie wytrącanego żelaza. Obecnie do tego celu stosowane są specjalnie wyznaczone miejsca, ale wzrasta nacisk na opcję wykorzystywania hałd, ten czynnik omawiany jest później, a opcje poddawane są ocenie. W trakcie opracowania jest kilka podejść umożliwiających stosowanie tych pozostałości. Podejścia te są opisane w Nowo Powstających Technikach.

Ograniczenie procesu tylko do ługowania obojętnego jest metodą alternatywną, która może być stosowana dla uniknięcia produkcji tych trudnych do obróbki odpadów. W tym przypadku żelazo pozostaje w pozostałości ługowej razem ze znaczną ilością cynku. Ta pozostałość jest stosowana jako wsad dla procesu pirometalurgicznego do odzysku cynku, ołowiu, srebra, siarki oraz do przeprowadzenia żelaza do żużlu.

5.1.6 Cynk wtórny

W przybliżeniu 30 % rocznego zużycia cynku w Europie stanowi cynk wtórny lub inaczej cynk zawracany. W przybliżeniu 50 % tego wtórnego cynku jest zawracane w obrębie przemysłu odbiorców lub użytkowników. Dotyczy to w szczególności sektora cynkowania i mosiądzu; złom powstający z produkcji lub przetwarzania wyrobów może być zawracany prawie natychmiast. Złom i pozostałości, które są właściwe i znaczące dla przemysłu wtórnego cynku obejmują: -

- pył z wytwarzania stopów miedzi,
- pozostałości z przemysłu odlewania kokilowego,
- popioły, kożuchy powierzchniowe i twardy cynk (z dna wanny)z przemysłu cynkowania,
- stare pokrycia dachowe i inne materiały z blachy cienkiej,
- nieżelazna frakcja z rozdrabniania starych samochodów i innych produktów zawierających głównie stal,
- pył z wytwarzania stali w łukowych piecach elektrycznych i z wytwarzania żeliwa,
- pozostałości z chemicznego stosowania cynku i spalonych opon.

Droga procesu, stosowanego do odzysku cynku, zależy od formy i koncentracji cynku oraz od stopnia zanieczyszczenia [tm 120 TU Aachen 1999].

5.1.6.1 Procesy ogólne

Stosowane jest rozdzielanie fizyczne, topienie i inne wysokotemperaturowe techniki obróbki. Chlorki są usuwane, a pozostałości stosowane są do produkcji cynku metalicznego lub stopów do ponownego stosowania oraz do produkcji zanieczyszczonego metalu lub tlenku, które będą dalej rafinowane w procesach cynku pierwotnego. Alternatywnie mogą one być dalej obrabiane w celu produkowania z nich technicznych gatunków tlenku cynkowego, proszków lub pyłu [tm 120 Tu Aachen 1999; tm 206 TGI 1999].

Bardzo często szczegóły procesu są poufne, natomiast przykładami tych specyficznych obróbek są:
-

- Popioły z cynkowni, które powstają przy cynkowaniu elementów, drutu i rur, są zasadniczo mieszanką cynku metalicznego i tlenku cynkowego, zanieczyszczonych chlorkiem amonu i chlorkiem cynku. Są one rozdrabniane w młynie kulowym celem uwolnienia faz. Rozdzielanie jest realizowane przez omiatanie młyna strumieniem powietrza w celu wydmuchiwania niemetalicznych składników, które są następnie zbierane przez filtr tkaninowy. Alternatywnie w młynie instalowane jest sito, które przepuszcza drobną frakcję niemetaliczną, ale zatrzymuje grubą frakcję metaliczną. W każdym z tych przypadków frakcja metaliczna jest wyładowywana z młyna, topiona i odlewana na wlewki na sprzedaż, do powtórnego użytku lub do dalszej obróbki.

- Dolny produkt odpadowy (zwany również cynkiem twardym lub cynkiem handlowym) jest stopem żelazocynkowym, zawierającym również trochę ołowiu, który (cynk twardy) tworzy się i gromadzi na dnie w piecach podgrzewających i zbiornikach, stosowanych do cynkowania jednostkowego (nieciągłego). Mogą powstawać zatory, do których usuwania stosowane są automatyczne systemy. Szumowiny górne (kożuch) są stopem cynk-żelazo-aluminium, generowanym w procesie ciągłego cynkowania ogniowego. Szumowiny lub materiały zgarniane z powierzchni i inne pozostałości z przemysłu odlewania kokilowego zawierają mieszaninę cynku metalicznego i tlenku cynkowego, z małą ilością lub bez żadnych chlorków. Wszystkie podsumowane wyżej schematy obróbki stosują się do tych materiałów. To samo dotyczy pokryć dachowych lub materiałów z blachy cienkiej, jak również pozostałości z chemicznych zastosowań cynku lub wyrobów cynkowych.

- W wyniku przeróbki złomowanych samochodów w szeregu instalacji wytwarzane są rozdrobnione pozostałości. Po usunięciu frakcji niemetalicznej, frakcja nieżelazna jest oddzielana od innych wyrobów na bazie stali za pomocą rozdzielania magnetycznego. Następnie stosowane są techniki rozdzielania ciężkich mediów i inne techniki, po czym następuje selektywne topienie dla odzyskania cynku.

  Pozostałości (resztki) są topione w dwóch stopniach w piecu płomiennym opalanym gazem. W pierwszym stopniu ołów jest topiony w 340 °C, następnie spuszczany i odlewany na wlewki. W drugim stopniu temperatura jest podnoszona do 440 °C, cynk jest wytapiany, spuszczany i odlewany na wlewki. Alternatywny proces stosuje się w pośrednio opalanym piecu obrotowym z perforowanym wyłożeniem wewnętrznym. Cynk jest topiony i wypływa przez perforację wyłożenia do pieca podgrzewającego, z którego jest odlewany na wlewki. Zawsze konieczna jest dalsza rafinacja.

Z pozostałości produkowany jest również tlenek cynkowy, zwłaszcza z pyłu z elektrycznych pieców łukowych wytapiających stal. Mogą być stosowane piece obrotowe Waelza i piece przewałowe żużlu.

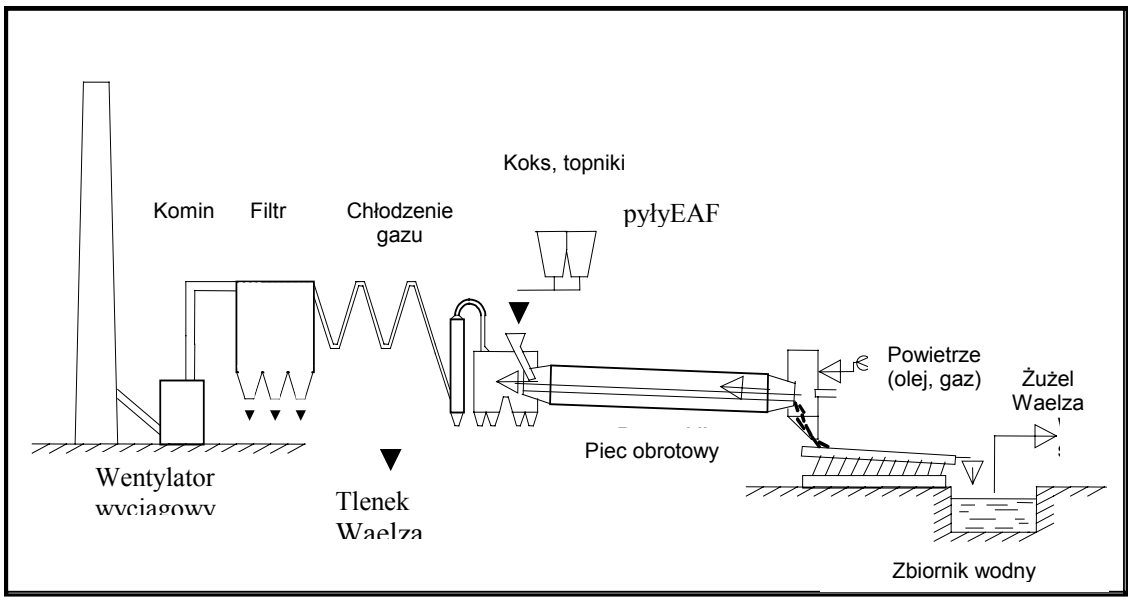
5.1.6.2 Piece obrotowe Waelza

Proces jest przeznaczony do rozdzielania cynku (i ołowiu) od innych materiałów przez redukowanie, przeprowadzanie w stan lotny i ponowne utlenianie cynku (i ołowiu) [tm 102, DFIU Zn 1999; tm 120 TU Aachen 1999].

Do silosów ładowany jest pył, inne surowce wtórne i miał koksowy. Materiały są mieszane i mogą być również grudkowane. Następnie materiał ten jest przesyłany bezpośrednio do systemu wsadowego pieca obrotowego lub do magazynowania pośredniego. Do kontroli ilości materiałów redukujących (koks), odpowiednio do zawartości cynku w surowcach i do ilości topników dla wymaganej jakości żużlu, może być stosowane wyposażenie wagowe.

Normalna temperatura robocza w piecach obrotowych Waelza wynosi około 1200 °C. Wewnątrz pieca obrotowego materiały są najpierw suszone, a następnie ogrzewane przeciwprądem gorącego gazu i kontaktują się ze ścianami wyłożonymi materiałami ogniotrwałymi. Zależnie od nachylenia, długości i prędkości obrotowej średni czas przebywania materiału w piecu obrotowym wynosi od 4 do 6 godzin. Cynk, ołów i inne ciężkie metale są redukowane w mocno redukcyjnej atmosferze złoża stałego. Cynk i ołów odparowują do atmosfery gazowej; chlorki i alkalia (zależnie od zasadowości żużlu) odparowują razem z ciężkimi metalami. Ponieważ w piecu obrotowym jest nadmiar powietrza, pary metalu są utleniane. Mieszane tlenki są wyciągane z pieca obrotowego razem z gazami technologicznymi i rozdzielane w systemie oczyszczania gazu.

System obróbki (oczyszczania) gazu typowo składa się z komory osadowej do usuwania grubego pyłu, który jest wyprowadzany mechanicznie, stopnia chłodzenia do chłodzenia gazu wodą i filtra elektrostatycznego do usuwania tlenków Waelza. Stosowane jest również chłodzenie powietrzne, instalowane przed filtrem tkaninowym. Tam, gdzie jest to potrzebne, stosowane są techniki do minimalizowania i usuwania dioksyn; techniki te są opisane w punkcie 2.8.

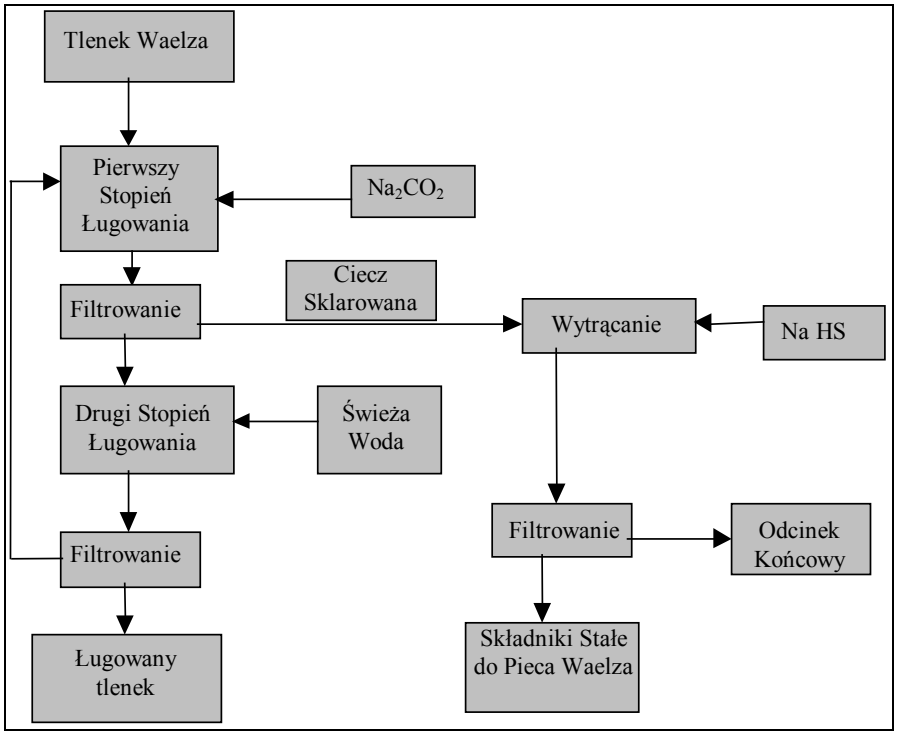


Rysunek 5.8: Piec obrotowy Waelza

Żużel wytwarzany w piecu obrotowym jest wyładowywany ciągle z końca pieca do systemu chłodzenia. Po chłodzeniu, przesiewaniu i kruszeniu, żużel może być stosowany w budownictwie lądowym np. do budowy dróg. Ponadto, żużel może być przydatny jako topnik do produkcji klinkieru cementowego lub jako źródło żelaza w hutnictwie żelaza i stali.

Tlenek Waelza, który jest wytwarzany, może być przerabiany na szereg sposobów. Najbardziej podstawowym procesem jest brykietowanie na gorąco lub spiekanie na sprzedaż do priometalurgicznych zakładów cynkowych np. do angielskiego procesu wytapiania. Jeśli zawartość tlenku jest wysoka, można również stosować kalcynowanie (prażenie) do przeprowadzenia ołowiu w stan lotny.

Tlenek Waelza może być również ługowany w procesie dwustopniowym z zastosowaniem węglanu sodowego w pierwszym stopniu i wody w drugim stopniu, do usuwania chlorku, fluorku, sodu, potasu i siarki. Oczyszczony produkt końcowy jest suszony i może być stosowany jako materiał wsadowy dla procesu elektrolizy cynku.



Rysunek 5.9: Proces ługowania Tlenku Waelza

5.1.6.3 Procesy przewałowe żużlu

Procesy te są również stosowane do odzysku cynku z pozostałości. Pył z elektrycznego pieca łukowego, większość żużli z operacji wytapiania ołowiu i inne pozostałości z redukcji cynku, zawierają ołów i cynk, które zostaną utracone, jeśli pyły itd. nie będą obrabiane dalej. Materiały te mogą być przeprowadzane w tlenki metodą przewałową, ze źródłem węgla (pierwiastek) takim jak węgiel, do odzysku ołowiu i cynku i do zwiększenia ciepła z procesu [tm 120 TU Aachen 1999].

Paleniska cyklonowe lub piece typu konwertorowego są stosowane do podnoszenia temperatury powyżej 1200 °C w celu przeprowadzania metali w stan lotny a następnie tworzenia tlenków, które są później odzyskiwane z gazów w stopniu filtracyjnym. Piec cyklonowy pracuje na powietrzu wzbogacanym tlenem, natomiast konwertor pracuje na powietrzu podstechiometrycznym. Ciepło

jest wytwarzane w nadmiarze i jest odzyskiwane w kotle odzysknicowym, przy czym wytwarzana jest elektryczność. Wytwarzany żużel jest stosowany do celów budowlanych.

5.1.7 Procesy topienia i wytwarzania stopów cynku

Topienie i wytwarzanie stopów jest przeprowadzane zazwyczaj w pośrednio opalanych piecach tyglowych lub piecach indukcyjnych, przy czym stosowana jest kontrola temperatury dla zapewnienia, że cynk nie jest przeprowadzany w stan lotny z tworzeniem oparów. Paliwem jest zazwyczaj gaz albo olej. Palnik gazowy lub olejowy może być umieszczony na zewnątrz tygla jako rurowy grzejnik zanurzeniowy [tm 13, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998].

W obu przypadkach kontrola temperatury jest bardzo ważna, ponieważ temperatura odlewania nie może przekraczać 450 °C dla większości składników stopowych w celu uniknięcia straty metalu przez parowanie.
Dodatki stopowe są zazwyczaj dodawane w postaci stałej, natomiast w pewnych operacjach dodawane jest ciekłe aluminium z sąsiadującego pieca do wytapiania.

Jeśli stopy produkowane są z zanieczyszczonych surowców, potrzebne są topniki do pochłaniania zanieczyszczeń. Standardowy stosowany topnik zawiera chlorek cynkowy, chlorek magnezowy i sześciofluorokrzemian sodu. Skutkiem stosowania tego topnika jest emisja gazowego czterofluorku krzemu, który jest usuwany przez płukanie wodne. Czterofluorek krzemu rozkłada się na fluorowodór, który jest pochłaniany przez medium płuczkowe.

5.1.8 Procesy odlewania cynku

Cynk jest topiony w piecach elektrycznych, przy czym stosowana jest kontrola temperatury dla zapobiegania tworzenia się oparów. Powierzchnia kąpieli cynkowej jest okresowo zgarniana w celu usuwania z niej składników stałych („szumowiny”: tlenek cynkowy i chlorek cynkowy). Często dodawany jest topnik w celu zmniejszenia straty cynku w „szumowinach”. Szumowiny mogą być zawracane w obrębie ISF lub do pieca prażalniczego w elektrolitycznym procesie cynkowym.

Metal jest zazwyczaj odlewany do trwałych wlewnic, które są zwykle wykonane z żeliwa. Stosowane są stacjonarne lub przenośnikowe maszyny ciągłego odlewania.

Wlewnice statyczne i przenośnikowe maszyny odlewnicze są stosowane do produkcji bloków i wlewków. Maszyny ciągłego odlewania są stosowane do odlewania prętów przeznaczonych do redukcji na druty.

5.1.9 Produkcja pyłu cynkowego

Pył cynkowy jest wytwarzany jako produkt dla innych procesów przemysłowych i jako odczynnik do stosowania podczas oczyszczania cieczy sklarowanej po ługowaniu. Ciekły cynk, produkowany według technik naszkicowanych powyżej, jest rozpylany pod ciśnieniem przez dyszę rozpylającą, a następnie gwałtownie ochładzany w atmosferze obojętnej dla wytwarzania pyłu [tm 120 TU Aachen]. Do wytwarzania pyłu może być również stosowane powietrze, woda lub rozpylanie odśrodkowe. Pył jest usuwany w systemie filtrów workowych i doprowadzany do procesu lub pakowany.

5.1.10 Kadm

5.1.10.1 Produkcja kadmu z procesów ołowiu i cynku

Kadm jest wytwarzany jako produkt uboczny z wielu procesów odzysku metalu, głównymi źródłami są produkcja cynku i ołowiu [tm 120, TU Aachen 1999].

W angielskim piecu do wytapiania (ISF), kadm jest odzyskiwany dwiema oddzielnymi drogami. Część kadmu podąża za cynkiem i jest w końcu odzyskiwana jako skropliny z drugiego stopnia destylacji. Reszta kadmu jest odzyskiwana z pyłu piecowego, z sekcji oczyszczania gazu, która jest zainstalowana przed instalacją kwasu siarkowego. Jest on ługowany kwasem siarkowym, a następnie wyciągany z tej cieczy sklarowanej.

Osady cementacyjne kadmowe, odzyskiwane z oczyszczania roztworów cynku, są również rafinowane hydrometalurgicznie. W tym procesie osady cementacyjne są ługowane w kwasie siarkowym, roztwór jest oczyszczany, a kadm metaliczny jest pozyskiwany elektrolitycznie. Oczyszczony roztwór $ZnSO_4$ jest zawracany do głównego obiegu cynku.

Kadm jest również odzyskiwany jako roztwór chlorku kadmowego, w procesie wymiany jonowej. Roztwór jest kierowany do bębna zanurzonego, zawierającego wysokogatunkową taśmą cynkową, która inicjuje reakcję wymiany, dającą w wyniku produkcję gąbki kadmowej i cieczy chlorku cynkowego. Gąbka, która może być również produkowana z roztworów siarczanu, jest topiona z płatkami sody kaustycznej (wodorotlenek sodowy), dla usuwana pozostałego cynku, a produkt jest odlewany i sprzedawany lub, jeśli jest zanieczyszczony, wysyłany do dalszej rafinacji kadmu. Kadm może być również odzyskiwany jako węglan i do jego odzysku mogą być stosowane techniki elektrolitycznego pozyskiwania metalu.

W rafinerii kadmu kadm z obu dróg pozyskiwania jest łączony i destylowany w wysokiej temperaturze. Skropliny są kadmem zawierającym 1% cynku, a odciek jest wysokogatunkowym cynkiem. Destylowany kadm jest topiony z sodą kaustyczną i azotanem sodowym w celu usunięcia pozostałego cynku. Kadm odzyskiwany metodami hydrometalurgicznymi jest obrabiany w podobny sposób, ale stosowany jest również stopień destylacji próżniowej.

5.1.10.2 Produkcja kadmu z baterii

Innym głównym źródłem kadmu są baterie Ni-Cd z recyklingu. Istnieje kilka inicjatyw utylizacyjnych i poprzez nie baterie są dostarczane do przemysłu celem automatycznego sortowania i odzysku. Baterie Ni-Cd są najpierw obrabiane cieplnie w celu usunięcia powłok plastykowych i otwarcia obwodów baterii. Później otwarte baterie są ogrzewane w zamkniętej retorcie dla przeprowadzenia kadmu w stan lotny, a następnie skraplania kadmu, który jest później odlewany do wlewnic. Pozostałości niklu i żelaza są wówczas zawracane do obiegu. Każdy ze stopni procesu stosuje ekstrakcję wysokiej jakości i systemy do usuwania pyłu, metali i lotnych związków organicznych (VOC), takich jak dioksyny. Proces jest suchy i odizolowany od układu odwadniającego.

5.1.11 Produkcja innych metali (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi)

Czasami w koncentratach, które służą do produkcji cynku i ołowiu, występują inne metale. Mają one tendencję do koncentrowania się w żużlu, szumowinach, pyłach piecowych i pozostałościach wytwarzanych podczas przetwarzania i te pozostałości składają się na wsad dla tych metali.

Procesy odzyskiwania mogą być skomplikowane i wiele z nich ma charakter poufny. Procesy te łączą kilka technik takich jak ługowanie, cementację, ekstrakcję rozpuszczalnikową, chlorowanie, elektrolityczne pozyskiwanie metalu i destylację próżniową. Po tych technikach mogą następować techniki rafinowania strefowego i rozrostu kryształów do produkcji ultra czystych metali.

5.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Głównymi zagadnieniami środowiskowymi przemysłu cynku i ołowiu są zanieczyszczenia powietrza i wody i wytwarzanie niebezpiecznych odpadów. Instalacje najczęściej posiadają swoje własne oczyszczalnie i zwykle praktykowane jest zawracanie oczyszczonych ścieków do obiegu. Wiele odpadów jest ponownie wykorzystywanych, ale głównym zagadnieniem jest pozostałość po ługowaniu, która ma duży wpływ na środowisko [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Niektóre lokalne aspekty, takie jak hałas, odnoszą się do przemysłu. Z powodu niebezpiecznego charakteru niektórych odpadów stałych i ciekłych istnieje również znaczne ryzyko zanieczyszczania gleby.

Poniższe tabele podają zestawienia wsadu i produkcji dla niektórych instalacji ołowiu i cynku w Europie.

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Surowce pierwotne	125000	Cynk	100000
Surowce wtórne	125000	Surówka ołowiowa	35000
Koks	100000	Kwas siarkowy	125000 - 200000
		Żużel z pieca ISF	70000
		Węglan kadmowy	brak danych

Tabela 5.3: Dane dla wsadu i produkcji instalacji ISP (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Ołowiowa pasta akumulatorowa i inne	82000	Ołów	90000
Koncentraty ołowiu	40000	Kwas siarkowy	25000
Zawracane pyły piecowe	34000	Żużel	10000
Topniki	3500	Pozostałość rtęciowa	20
Węgiel lub koks	7100	Pył piecowy (zawracany do pieca)	34000
Tlen	13300		

Tabela 5.4: Dane dla wsadu i produkcji pieca ISA Smelt (plan i dane wstępne) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Materiały zawierające ołów	130000	Surówka ołowiowa	90000
Topniki (kamień wapienny,…)	20000	Żużel	50000
Azot	12500	Kwas siarkowy	60000
Tlen	46000	Srebro w sztabach z domieszką złota	250
Węgiel (pył)	12000	Kalomel	2 – 5
Gaz ziemny	1300	Węglan kadmowo-cynkowy	100 – 150

Tabela 5.5: Dane dla wsadu i produkcji dla instalacji QSL (1997) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad			Produkcja		
Materiały topione	*[t/t Pb]*	2,12	*Produkty*		
Złom akumulatorowy	[%]	63	Ołów i stopy ołowiu	[t/t Pb]	1
Inne materiały topione	[%]	21	Pasta akumulatorowa	[t/t Pb]	0,5
Surówka, złom ołowiowy	[%]	16	Związki polipropylenowe	[t/t Pb]	0,07
Odczynniki	[t/t Pb]	0,14	*Pozostałości*		
Stalowe wióry wiertarskie	[%]	46	Resztki plastyku	[t/t Pb]	0,10
Koks naftowy	[%]	32	Żużel	[t/t Pb]	0,23
Soda	[%]	22	Inne Gazy odlotowe (spaliny)	[Nm³/t Pb]	70000
Inne: Energia elektryczna	[MWh/t Pb]	0,26			
Gaz ziemny	[MWh/t Pb]	1,19			
Wióry polipropylenowe (PP) (zewnętrzne)	[t/t Pb]	0,04			

Tabela 5.6: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego bez odsiarczania (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad			Produkcja		
Materiały topione	*[t/t Pb]*	1,41	*Produkty*		
Złom akumulatorowy	[%]	79,0	Ołów i stopy ołowiu	[t/t Pb]	1
Inne materiały topione	[%]	3,8	Siarczan sodowy	[t/t Pb]	0,096
Surówka, złom ołowiowy	[%]	16,6	Wióry polipropylenowe	[t/t Pb]	0,051
Piec spopielający pył piecowy	[%]	0,6	*Pozostałości*		
Odczynniki	[t/t Pb]	0,307	Resztki plastyku	[t/t Pb]	0,108
:-NaOH	[%]	49,8	Żużel metalurgiczny	[t/t Pb]	0,18
Stalowe wióry wiertarskie	[%]	9,4	*Inne* Gazy odlotowe	[Nm³/t Pb]	37000
Koks naftowy	[%]	17,6			
Soda	[%]	23,1			
Inne Energia elektryczna	[MWh/t Pb]	0,20			
Gaz ziemny	[MWh/t Pb]	0,73			
Para wodna	[MWh/t Pb]	0,84			

Tabela 5.7: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego z odsiarczaniem (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Złom akumulatorowy	65000	Ołów rafinowany i stopy	28000
Płyty akumulatorowe	4000	Pasta akumulatorowa	32500
Złom ołowiowy	6000	Polipropylen drobnoziarnisty	2750
		Ebonit i separatory	3500
		Żużel	3300

Tabela 5.8: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z usuwaniem pasty (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[na tonę surówki ołowiowej]	Produkcja	[na tonę surówki ołowiowej]
Zużyte akumulatory suche	1100 kg	Surówka ołowiowa	1000 kg
Inny złom ołowiowy, odpad	320 kg	Pyły piecowe	32 kg
Topniki (kamień wapienny)	14 kg	Nadmiar żużlu	50 kg
Koks (koks odlewniczy)	109 kg	Żużel zwrotny	500 kg
Inne wsady (żelazo)	67 kg	Gaz odlotowy	18200 Nm³
Węglan ołowiawy (z obróbki pyłów piecowych)	40 kg	Kamień żelazowy/ołowiowy	140 kg
Żużel (zwrotny)	500 kg		
Tlen	43 Nm³		
Gaz ziemny	15 Nm³		
Energia elektryczna	107 kWh		

Tabela 5.9: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z topieniem całych akumulatorów (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Materiał	Opis
Wsad	Koncentraty (50 - 55% Zn)
Produkty	Cynk (99,9%) Kadm Kwas siarkowy
Odpady	Getyt lub jarozyt 30-40 000 t/r Neutralizowany szlam kwaśny (odpad specjalny lub zawracany do obiegu)
Produkty pośrednie	Pozostałość Pb/Ag 12000 t/r Osady cementacyjne Pozostałość Ługu Obojętnego
Typowa produkcja	Zn 100 000 t/r Kwas siarkowy 175 000 t/r Kadm 300 t/r

Tabela 5.10: Typowe dane dla zakładu elektrolizy cynku. Prażenie-ługowanie-oczyszczanie-elektroliza
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Metal %	Koncentrat Zn	Pozostałość ługu obojętnego*	Osad cementacyjny-miedziowy*	Pozostałość Pb/Ag*	Jarozyt**	Getyt**
Zn	53	16 - 27	5,9	5,8	2 - 6	4 - 9
Fe	7,3	15 - 35		9	20 - 32	31 - 43
Pb	1,6	3,6		10 - 25	< 2	< 2
S	32	3 - 11		4	10 - 13	2 - 5
Cu	0,6	0,3 – 2,4	55	0,1	< 0,2	< 0,3
Cd	0,24	0,1 – 0,3	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1
Ag	0,016	0,036		0,115	< 0,01	< 0,01
SiO_2	1,7	4,0		12		
Uwaga. *Skład może się zmieniać w szerokim zakresie zależnie od koncentracji wsadu i rodzaju procesu. **Ilości zależą od zawartości Fe we wsadzie.						

Tabela 5.11: Typowy skład wsadu i produktów dla zakładu elektrolizy cynku

Wsady	t/r	Produkcja	t/r
Pozostałości Zn (pył z pieca łukowego itd.)	90000	Tlenek Waelza	33000
Koksik	25000	Żużel	70000
Piasek krzemionkowy	13000	Gaz z pieca obrotowego (m^3/r)	30000
Węglan sodowy	3300	Woda oczyszczona (m^3/r)	150000
NaHS (m^3/r)	11		
Woda przemysłowa (m^3/r)	300000	Tlenek oczyszczony	30000
Gaz ziemny (Th 000/r)	7900	Cynk	19500
Energia elektryczna MWh/r	5700		
Olej napędowy (m^3/r)	440		

Tabela 5.12: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza z zastosowaniem procesu dwustopniowego ługowania tlenku

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Pozostałość retortowa, sucha	27700	Tlenek Waelza	17000
Nośnik cynku, suchy (pył z pieca łukowego,…)	33700	Żużel	48200
Koksik	10800	Czysty gaz [Nm^3/r]	*70000 – 90000*
Krzemionka	7500		
Zmiotki, gruz	2100		
Powietrze [Nm^3/h]	*5000 – 10000*		
Wapno	1000		
Energia elektryczna [MWh/r]	*4620*		
Gaz ziemny [Nm^3/r]	*92000*		

Tabela 5.13: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza (1996/97) [tm 102, DFIU Zn 1999]

5.2.1 Energia

Zapotrzebowanie na energię dla różnych procesów cynku i ołowiu jest znacznie zróżnicowane. Zależy ono od jakości wsadu i produktów, od wykorzystywania ciepła utajonego lub ciepła odpadowego i od produkcji produktów ubocznych. Dwie poniższe tabele podają średnie zapotrzebowania na energię dla różnych procesów.

Proces	Energia elektryczna kWh/t Pb	Koks kg/t Pb	Węgiel kg/t Pb	Gaz ziemny Nm^3/t Pb	Olej opałowy l/t Pb	O_2 Nm^3/t Pb	Żelazo kg/t Pb
Piec szybowy, Pb pierwotny	180 - 300	150 - 225		50 - 70			120 - 170
Piec szybowy, Pb wtórny	50	100 - 140		35	1		65 - 110
Piec obrotowy wtórny z systemem CX i produkcją Na_2SO_4	160		60	65		90	30
QSL	*		100	20		330	
Kivcet	250*	105			25	450	
TBRC	450 - 550	40			30	140	
* W całości lub częściowo pokryty przez wykorzystanie ciepła odpadowego							

Tabela 5.14: Zapotrzebowanie na energię w różnych procesach ołowiu

Proces	Energia odniesiona do:-	Energia elektryczna kWh/t	Koks kg/t	Gaz ziemny Nm^3/t
Elektroliza cynku	t cynku	4100		
ISF i destylacja NJ	t cynku t metalu	1050 750	1100 785	220 160
Piec obrotowy Waelza	t ługowanych odpadów organicznych	200	850	20
Żużel przewałowy	t żużlu	150	250	

Tabela 5.15: Zapotrzebowanie energii przez różne procesy produkcji cynku

5.2.2 Emisja do powietrza

Emisje mogą powstawać w procesie albo jako emisje kominowe, albo jako krótkotrwałe emisje, zależnie od wieku instalacji i stosowanej technologii. Emisje kominowe są zazwyczaj kontrolowane ciągle lub okresowo i zgłaszane.

Głównymi emisjami do powietrza z produkcji cynku i ołowiu są:
- dwutlenek siarki (SO_2), inne związki siarki i kwaśne mgły;
- tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu;
- metale i ich związki;
- pył;
- lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny.

Inne zanieczyszczenia uważa się za mało istotne dla przemysłu, częściowo ponieważ nie występują one w procesie produkcyjnym, a częściowo dlatego, że są one natychmiast zobojętniane (np. chlor) lub występują w bardzo małych stężeniach. Emisje są w dużym stopniu związane z pyłem (z wyjątkiem kadmu, arsenu i rtęci, które mogą być obecne w fazie parowej)
[tm 101, NL Zn 1998]

Źródłami emisji z procesu są:-

- prażenie (większość emisji występuje podczas nieplanowanego postoju);
- inna obróbka wstępna (rozbijanie akumulatorów);
- transport i obróbka materiałów;
- wytapianie i rafinowanie;
- ługowanie i oczyszczanie;
- elektroliza;
- odlewanie;
- instalacja kwasu siarkowego.

Składnik	Prażenie spiekanie wytapianie	Ługowanie i oczyszczanie	Elektroliza	Rozbijanie akumulatorów	Odlewanie itd.	Instalacja kwasu siarkowego
Tlenki siarki	••*	•	•• (kwaśna mgła)	•	•	•••
Tlenki azotu	•*				•	•
Pył i metale	•••*	•	•	•••	•••	
Lotne składniki organiczne i dioksyny	•(••)**				•*	
Uwaga: ••• bardziej istotne ……..• mniej istotne *Bezpośrednie emisje ze stopni prażenia lub wytapiania są oczyszczane i/lub przetwarzane w stopniach oczyszczania gazu i w instalacji kwasu siarkowego; pozostałe emisje dwutlenku siarki i tlenków azotu z instalacji kwasu siarkowego są nadal istotne. Krótkotrwałe lub niewyłapywane emisje z tych źródeł są również znaczne. Wtórne wytapianie pasty akumulatorowej jest źródłem SO_2. ** Dioksyny i lotne składniki organiczne mogą występować, jeśli stosowane materiały wtórne zawierają dioksyny lub są zanieczyszczone materiałami organicznymi. Lotne składniki organiczne mogą być również obecne podczas procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosowanych do produkcji Ga, Ge itd.						

Tabela 5.16: Znaczenie potencjalnych emisji do powietrza z produkcji ołowiu, cynku i kadmu

Oprócz emisji z procesów występują emisje niezorganizowane. Głównymi źródłami emisji niezorganizowanych są [tm 101, NL Zn 1998]:

- pył ze składowania i obróbki koncentratów (10 t/r);
- nieszczelności w piecach prażalniczych i piecach do wytapiania;
- pył z gazów odlotowych z kadzi do ługowania i oczyszczania (1 t/r);
- gazy odlotowe z chłodni kominowych zespołów ługowania i oczyszczania (0,7 t/r);
- gazy odlotowe z chłodni kominowych procesu elektrolizy (0,8 t/r);
- pył z gazów odlotowych z pieców odlewniczych (1,8 t/r);
- różne (0,7 t/r).

Chociaż emisje niezorganizowane są trudne do pomiaru i oszacowania, istnieją pewne metody, które były stosowane z powodzeniem (część 2.7). Następująca tabela podaje niektóre dane dotyczące emisji oparte na ulepszeniu procesu ołowiowego po przeniesieniu go z pieca szybowego do pieca ISA Smelt [tm 102, DFIU Zn 1999] i ilustruje potencjalnie wysoki poziom emisji krótkotrwałej.

Emisje	Instalacja konwencjonalna (1990) [kg/r]			Instalacja ISA Smelt (1997) [kg/r]			Stopień redukcji [%]		
	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem
Ołów	5236	19555	24791	911	540	1451	83	97	94,1
Kadm	330	242	572	3,81	0,24	4,05	99	> 99	99,3
Antymon	151	309	460	25,8	1,77	27,52	83	> 99	94
Arsen	77,6	141,5	219,1	4,03	1,55	5,58	95	99	97,5
Tal	21,9	16,1	38	1,27	< 0,01	1,27	94	> 99	96,7
Rtęć	16,7	0,4	17,1	0,87	< 0,01	0,87	95	> 97	95
Dwutlenek siarki [t/r]	*7085*	-	*7085*	*140,4*	-	*140,4*	98	-	98
Uwaga: Wstępne dane dla instalacji ISA Smelt. Produkcja ołowiu w 1990 - 96724t; 1997 - 86941t.									

Tabela 5.17: Wpływ ulepszeń instalacji na emisje krótkotrwałe

5.2.2.1 Dwutlenek siarki i inne związki siarki

Głównymi źródłami emisji dwutlenku siarki są krótkotrwałe emisje ze stopni utleniania, bezpośrednie emisje z instalacji kwasu siarkowego i emisje siarki szczątkowej we wsadzie piecowym. Dobre odsysanie i dobre uszczelnienie pieców zapobiega krótkotrwałym emisjom, a gazy zbierane ze stopni utleniania są doprowadzane do instalacji oczyszczania gazu, a następnie do instalacji kwasu siarkowego.

Po oczyszczaniu gazu z pyłu dwutlenek siarki zawarty w gazie i pochodzący ze spiekania, prażenia lub bezpośredniego wytapiania jest przetwarzany na trójtlenek siarki (SO_3). Sprawność tego procesu leży najczęściej pomiędzy 95 a 99,8%, zależnie od stosowanej instalacji kwasu siarkowego (pojedyncza lub podwójna absorpcja) i koncentracji dwutlenku siarki w gazie doprowadzanym i od jego zmienności lub stabilności. W gazie odlotowym mogą być emitowane koncentracje SO_2 od 200 do 2300mg./Nm^3. Niewielka ilość SO_3 nie jest pochłaniana i jest emitowana razem z SO_2. Podczas uruchamiania i zatrzymywania mogą być sytuacje, kiedy słabe gazy emitowane są bez przemiany. Zdarzenia te muszą być rozpoznane dla indywidualnych instalacji, wiele firm dokonało istotnych ulepszeń kontroli procesu dla zapobiegania tym emisjom lub ich redukcji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]

Spiek ołowiu i niektóre surowce wtórne zawierają siarkę szczątkową i siarczany. Podawano [tm 129, Madelin 1991], że 10% zawartości siarki w koncentracie ołowiu pozostaje w materiale spiekanym, który jest ładowany do pieców. Podobnie, zawartość siarczanu w złomie akumulatorowym może być znaczna, zależnie od sposobu jego obróbki wstępnej i od tego, czy w złomie znajduje się pasta akumulatorowa. W większości przypadków siarka jest trwale skoncentrowana w żużlu lub w innych produktach ubocznych. Stopień utrwalania zależy od stosowanych topników i innych metali skojarzonych z procesem, na przykład może być wytwarzany kamień miedziowy, kiedy koncentraty Pb/Cu są obrabiane razem. Kamień Pb/Fe jest produkowany w warunkach redukujących, kiedy dodawane są wióry powstające przy toczeniu. W innych przypadkach SO_2 może być emitowany i może wymagać dalszej obróbki.

Podczas elektrolizy odbywa się emisja aerozoli (rozcieńczony kwas siarkowy i siarczan cynkowy) do hali. Emisje te opuszczają pomieszczenie elektrolizerów przez (naturalną) wentylację lub ulatują z chłodni kominowych. Emisje są małe w porównaniu z emisjami z instalacji kwasu siarkowego, ale ponieważ mają one postać aerozolu, mogą być obrabiane w eliminatorach mgły lub w urządzeniach odpylających [tm 101, NL Zn 1998]. Niektóre procesy stosują przykrycia elektrolizerów takie jak pianka lub kulki plastykowe dla redukcji tworzenia mgły [tm 139, Finland

Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]. Niedawno zmodyfikowano jedną instalację dla poprawy prażenia i aby zbierać emisje niezorganizowane z całego procesu. Emisje dwutlenku siarki zostały zmniejszone z 3000 do 1200 g na tonę produkowanego metalu. Emisje z innych procesów są podane niżej.

Proces	Produkt	Produkcja metalu ogółem tony na rok	Produkowany dwutlenek siarki g/t metalu
Prażenie & elektroliza	Cynk	105000 do 235000	2500 do 5500
Piec ISF i spiekalnia	Cynk + ołów	100000 Zn 45000 Pb	5000 - 9000
QSL	Ołów	90000	1000
ISA	Ołów	90000	7500
Akumulatory w całości	Ołów	35000	7800
Akumulatory – odsiarczona pasta	Ołów	35000 do 40000	1070 do 2000
Akumulatory – bez pasty	Ołów	35000	3200
Akumulatory + dodatkowa pasta	Ołów	10000	210 (system FGD)
Piec szybowy do wytapiania ołowiu i spiekalnia	Ołów	110000 Pb	10000 – 45000
Akumulatory – proces MA	Ołów	33000	6600

Tabela 5.18: Produkcja dwutlenku siarki z różnych procesów cynku i ołowiu

Mgły z kruszarek akumulatorów mogą być również odpowiedzialne za podobne emisje. Emisje z pieców do wytapiania, w których stosuje się materiał pochodzący z akumulatorów, zawierają SO_2, którego stężenie zależy od tego, czy pasta jest wytapiana lub czy najpierw jest odsiarczana, lub też czy jest związana z żużlem. Typowe zwartości wynoszą 50-500 mg Nm^3 [tm 102, DFIU Zn 1999].

5.2.2.2 Tlenki azotu

Stopnie prażenia i wytapiania są potencjalnymi źródłami tlenków azotu (NO_x). NO_x mogą być tworzone ze składników azotowych obecnych w koncentratach lub jako cieplne NO_x. Wytwarzany kwas siarkowy może pochłaniać dużą część NO_x i dlatego może to wpływać na jakość kwasu siarkowego. Jeśli po stopniach prażenia występują wysokie poziomy NO_x, to może być konieczna obróbka gazów z procesu prażenia ze względu na jakość produktu i ochronę środowiska. Inne piece, które stosują palniki tlenowo-paliwowe mogą również wykazywać redukcję zawartości NO_x. Zakres dla wszystkich procesów wynosi 20 do 400 mg/Nm^3.

5.2.2.3 Pył i metale

Pyły pochodzące z procesów prażenia i wytapiania są potencjalnymi źródłami bezpośrednich i krótkotrwałych emisji niezorganizowanych, pyłu i metali. Gazy są zbierane i oczyszczane w procesach oczyszczania gazu w instalacji kwasu siarkowego. Pył jest usuwany i zawracany do procesu.

Gazy ze skraplaczy rozpryskowych w piecu ISF, z kolumn destylacyjnych i z punktów spuszczania są również potencjalnymi źródłami pyłu. W tych punktach potrzebne jest dobre odsysanie i

obniżanie zapylenia w celu zapobiegania krótkotrwałym emisjom. Obróbka żużlu i chłodzenie również powoduje powstawanie pyłu. Zakres emisji pyłu z tych odpylanych źródeł wynosi < 1 do 20 mg/Nm^3. Żużle i szumowiny produkowane podczas odzysku ołowiu z akumulatorów mogą zawierać Sb; kiedy te pozostałości stają się mokre, są potencjalnymi źródłami emisji stybiny, która jest gazem trującym.

Proces	Produkt	Produkcja (tony)	Ilość gramów cynku w pyle na tonę metalu	Ilość gramów ołowiu w pyle na tonę metalu
Prażenie	Cynk	130000 Zn	10	
Prażenie	Cynk	215000 Zn	45	
Prażenie	Cynk	235000 Zn	45	
Prażenie	Cynk	105000Zn	11	
Piec ISF i spiekalnia	Cynk +ołów	100000 Zn 45000 Pb	30 - 90	5 – 40
QSL	Ołów	90000 Pb	7,2	10 – 20
ISA Smelt	Ołów	90000Pb	-	10 - 30
Akumulatory w całości	Ołów	35000 Pb		< 15
Akumulatory – odsiarczona pasta	Ołów	40000 Pb		10
Akumulatory – pasta na sprzedaż	Ołów	35000 Pb		5 - 25
Akumulatory + dodatkowa pasta	Ołów	10000 Pb		5 – 25
Akumulatory – proces MA	Ołów	33000	-	20
Piec szybowy do wytapiania ołowiu i spiekalnia	Ołów	110000 Pb	< 20	60 - 130
Prażenie	Ołów	21000 Zn	70	2

Tabela 5.19: Masa metali unoszonych w pyle z niektórych procesów europejskich (tylko kontrolowane emisje)

Odpowietrzanie kadzi w operacjach ługowania i oczyszczania może powodować emisję pyłu i metali. Ze stopni oczyszczania cynku może być emitowany arsen. Kadm może być emitowany ze stopni destylowania i instalacji technologicznych kadmu.

Emisje aerozoli występują w pomieszczeniach elektrolizerów i kruszarek akumulatorów i mogą zawierać metale. Zakres emisji mgły i pyłu z tych źródeł wynosi od 0,1 do 4 mg/Nm^3.

Procesy topienia, wytwarzania stopów i pyłu cynkowego są potencjalnymi źródłami emisji pyłu i metali. Istnieją informacje, że zakres emisji pyłów wynosi od 200 do 900 mg/Nm^3 w surowym gazie [tm 101, NL Zn 1998; tm 102 DFIU Zn 1999]. Stosowane są systemy zbierania gazów odlotowych i odpylania, a zawartości pyłu w oczyszczonym gazie są poniżej 10 mg pyłu/Nm^3 [tm 102, DFIU Zn 1999].

Metale są zawarte w emitowanych pyłach; cynk stanowi w przybliżeniu 50% tych metali. Przy topieniu, wytwarzaniu stopów i odlewaniu czystego cynku kadm i ołów nie występują w pyle.

5.2.2.4 Lotne składniki organiczne i dioksyny

Tworzenie dioksyn w strefie spalania i w sekcji chłodzenia systemu oczyszczania gazów odlotowych (synteza de-novo) może być możliwa w niektórych procesach, zwłaszcza, jeśli składniki plastykowe znajdują się w materiałach wtórnych ładowanych do procesu. Okazało się, że dioksyny są również obecne w niektórych pyłach z pieców obrotowych Waelza stosujących pył z pieca łukowego.

5.2.3 Emisje do wody

Metale i ich związki oraz materiały w zawiesinie są głównymi zanieczyszczeniami emitowanymi (zrzucanymi) do wody. Metale te to Zn, Cd, Pb, Hg, Se, Cu, Ni, As, Co i Cr [tm 26, PARCOM 1996; 28, WRC 1993 tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Innymi istotnymi substancjami są fluorki, chlorki i siarczany

- metale;
- materiały w zawiesinie;
- chlorki, fluorki, siarczany.

Możliwymi ściekami są:

- ściek z płuczek wodnych;
- ściek z mokrych filtrów elektrostatycznych;
- ściek ze stopnia usuwania rtęci;
- ściek ze stopnia kruszenia akumulatorów i sortowania;
- ściek z granulacji żużlu;
- ściek z różnych procesów hydrometalurgicznych;
- odciek z płukania anod i katod;
- woda przeciekowa z pomp;
- operacje ogólne, łącznie z czyszczeniem sprzętu, podłóg, itd.;
- zrzuty z obiegów wody chłodzenia;
- woda deszczowa z powierzchni (zwłaszcza z rejonów składowania) i z dachów.

Ścieki ze stopni oczyszczania gazów z pieca do wytapiania i prażenia zawiesinowego są najważniejszymi źródłami ścieków. Innymi źródłami ścieków są ścieki z elektrolizy, kruszenia akumulatorów i oczyszczania plus inne źródła.

5.2.3.1 Ścieki z instalacji odpylania

Najczęściej stosowane są systemy mokrego oczyszczania gazu z zawracaniem cieczy do obiegu. Kontrolowane upusty (zrzuty) utrzymują zawiesinę stałą i rozpuszczone sole w pewnych zadanych granicach. Zrzuty są oczyszczane albo oddzielnie, albo w oczyszczalni głównej ścieków w celu usunięcia składników stałych i rozpuszczonych substancji przed zrzuceniem na zewnątrz zakładu. Przeznaczenie rozdzielanego materiału zależy od pochodzenia ścieków.

Płuczki wodne po procesie prażenia pracują na roztworze kwasowym nasyconym SO_2. Płuczka usuwa fluorki, chlorki, większość rtęci i selenu i pewne cząsteczki, które przechodzą mechaniczne

oczyszczanie gazu. Ażeby uniknąć kumulacji substancji zanieczyszczających, pewna ilość cieczy musi być ciągle upuszczana z płuczki. Rozpuszczony w tej cieczy SO_2 jest usuwany podczas jej oczyszczania przed zrzuceniem.

Mokre filtry elektrostatyczne również produkują kwaśną ciecz płuczkową. Jest ona zawracana do obiegu po filtrowaniu. Pewna ilość cieczy musi być zrzucana z tego obiegu, ażeby zapobiegać kumulacji substancji zanieczyszczających. Ta upuszczana ciecz jest oczyszczana i analizowana przed zrzuceniem [tm 101, Personal Discussions 1998].

W operacji usuwania rtęci stosowana jest wanna kontaktowa gaz-ciecz, w której ciecz zawiera odczynnik wiążący się z rtęcią i usuwający ją. Często stosowany jest chlorek rtęciowy ($HgCl_2$), który reaguje z rtęcią metaliczną z gazu tworząc osad stały Hg_2Cl_2 (tak zwany „kalomel"). Stosunkowo czysta ciecz jest zrzucana jako ściek do dalszego oczyszczania. Stały Hg_2Cl_2 jest sprzedawany dla odzysku rtęci lub obrabiany w celu ponownej produkcji chlorku rtęciowego. Następująca tabela podaje skład cieczy do oczyszczania gazu przed oczyszczaniem.

Składnik	**Stężenie** (w roztworze)	**Skład** zawiesiny stałej
Części stałe		250 – 1500 mg/l
Siarczan Chlorek Fluorek	13 – 25 g/l 1,3 – 1,8 g/l 0,3 – 0,5 g/l	
Rtęć Selen Arsen Cynk Kadm Ołów	0,1 - 9 mg/l 0,1 - 50 mg/l 5 – 95 mg/l 0,1 - 2.5g/l 1 – 95 mg/l 1 – 13 mg/l	5 – 30% zawiesiny stałej 10 – 60% zawiesiny stałej < 0,05% zawiesiny stałej 2 – 6% zawiesiny stałej 5 – 50% zawiesiny stałej

Tabela 5.20: Typowe ścieki z oczyszczania gazu

5.2.3.2 Odzysk z akumulatorów

W operacjach kruszenia i płukania akumulatorów produkowane są ścieki, które są kwaśne i zawierają ołów i inne metale w zawiesinie i w roztworze. Ścieki te są zobojętniane, a woda jest zawracana do procesu. Jeśli to możliwe, kwas jest stosowany gdzie indziej. Część ścieków jest zazwyczaj upuszczana z systemu w celu regulacji koncentracji rozpuszczonych soli.

Procesy te zanieczyszczają również wodę powierzchniową; w konsekwencji woda ta jest również oczyszczana i ponownie wykorzystywana. Powszechną praktyką jest zrzucanie wody upustowej z tego obiegu zamkniętego po dalszym oczyszczaniu i analizie. Zanieczyszczanie powierzchni i dróg jest minimalizowane przez częste zmywanie dróg, terenów utwardzonych i platform i przez dobrą praktykę oczyszczania wycieków.

Jakość i ilość ścieków zależy od stosowanego procesu, od składu surowców stosowanych w procesie i od praktyk stosowanych przez operatorów (przedsiębiorców). Powszechne jest ponowne wykorzystywanie wody technologicznej i deszczowej.

5.2.3.3 Ściek upustowy elektrolitu

Elektrolit może być upuszczany z elektrolizerów celem regulowania kumulacji zanieczyszczeń np. magnezu, które mogą mieć negatywny wpływ na pracę elektrolizerów. W produkcji cynku przepływ w elektrolizerach należy do tego samego zamkniętego obiegu wodnego, co stopnie ługowania i oczyszczania. Kwas siarkowy wytwarzany podczas elektrolizy jest doprowadzany do stopnia ługowania, a pozostała ciecz jest oczyszczana i doprowadzana do elektrolizy [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Ten upust ścieków z obiegu elektrolizy-ługowania-oczyszczania jest bardzo kwaśny i zawiera wysokie stężenia cynku i zawiesiny stałej. Wielkość upustu zależy w znacznym stopniu od składu koncentratów cynku stosowanych w procesie prażenia. Składniki, które mają skłonność do kumulowania się w obiegu, zwłaszcza magnez, określają wielkość upustu i wymaganą obróbkę.

5.2.3.4 Różne źródła

Elektrody stosowane podczas elektrolizy muszą być płukane okresowo w celu usuwania materiału osadzanego na ich powierzchni. Na powierzchni anod tworzy się dwutlenek manganu w wyniku reakcji tlenu z rozpuszczonym manganem. Po płukaniu anod mangan jest oddzielany od wody płuczącej do zewnętrznego ponownego wykorzystania.

	Ścieki	Przepływ	Główne składniki [mg/l]					
Proces	**[m³/r]**	**[m³/h]**	**Pb**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**ChZT***
Elektroliza		40 - 200	0,01 – 0,5	0,001 – 0,3		0,01 – 6,0		
Piec ISP		380 - 420	0,05 – 0,5	0,005 – 0,035	0,005 – 0,1	0,05 – 1,0		
Piec obrotowy Waelza z instalacją ługowania tlenku	150000	25	< 0,2	< 0,15	< 0,5	< 3,0	< 2,0	
Piec obrotowy Waelza	60000	9 - 10	0,3 – 0,5	0,05 – 0,2		0,8 – 1,0		
Proces CX + piec obrotowy	190000	12.7	0,12 – 1,4	0,06 – 0,09	0,05 – 0,5	0,14 – 1,6	0,1 – 0,7	13 - 225
Proces MA + piec obrotowy	124000		0,02	0,07	< 0,0005	0,27	0,09	
Akumulatory w całości	150000	40	0,4	0,01	< 0,001	0,01	< 0,05	96
Piec szybowy	17000		< 0,2	< 0,1		< 0,3		
QSL	90000	10	0,1	< 0,05	< 0,05	0,3	< 0,05	20
CX + Piec obrotowy + rafineria Pb	46800		0,3	0,03	0,037			83
Proces Ausmelt	110000	13	0,01 – 0,09	0,001 – 0,01	0,001 – 0,1	0,01 – 0,2		50 – 200

* chemiczne zapotrzebowanie tlenu

Tabela 5.21: Typowe analizy ścieków

Katody są oczyszczane po usunięciu cynkowych lub ołowiowych blach cienkich. Ścieki z cieczy płuczącej anody i katody są kwaśne i zazwyczaj zawierają miedź, cynk, ołów i zawiesinę stałą [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Zespół technologiczny	Operacja/źródło	Opcje stosowania/oczyszczania
Ogólnie	Woda deszczowa z dróg, składów, dachów, Zmywanie dróg Oczyszczanie platform,…	Oczyszczalnia ścieków/ponowne wykorzystanie Oczyszczalnia ścieków Recyrkulacja, oczyszczalnia ścieków
Rozdzielanie akumulatorów	Rozlania	Stosowane do odsiarczania/ oczyszczalnia ścieków
Odsiarczanie pasty akumulatorowej	Rozlania	Stosowane w procesie odsiarczania/ oczyszczalnia ścieków
Operacja wytapiania i topienia	Woda chłodząca z pieca, maszyn i sprzętu	Recyrkulacja
Granulacja żużlu	Ścieki z mokrego elektrofiltra Woda granulacyjna	Recyrkulacja, oczyszczalnia ścieków Recyrkulacja
System oczyszczania gazu	Skropliny z chłodzenia gazu, mokry elektrofiltr, Skropliny z usuwania rtęci Przeciek	Usuwanie zawieszonych pyłów i ponowne użycie jako wsad, oczyszczalnia ścieków Po usuwaniu rtęci do oczyszczalni ścieków Recyrkulacja
Instalacja kwasu siarkowego	Sprzęt instalacji wody chłodzącej Przeciek	Recyrkulacja Oczyszczalnia ścieków
Instalacja kadmu	Roztwór po usuwaniu kadmu Przeciek	Oczyszczalnia ścieków Albo do usuwania kadmu albo do oczyszczalni ścieków
Składowisko wsadu	Woda powierzchniowa (deszcz/zmywanie)	Oczyszczalnia ścieków
Spiekalnia	Płuczka (chłodzenie drobnego spieku)	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczanie gazu prażalniczego	Mokre oczyszczanie gazu	Oczyszczalnia ścieków
Ługowanie kadmu	Ługowanie kadmu	Oczyszczalnia ścieków
Piec ISF	Oczyszczanie gazu Oczyszczanie gazu z koksowej komory grzewczej	Oczyszczalnia ścieków Recyrkulacja
Granulacja żużlu	Ścieki granulacyjne	Recyrkulacja, oczyszczalnia ścieków
Prażenie/oczyszczanie gazu prażalniczego	Mokre oczyszczanie gazów prażalniczych	Oczyszczalnia ścieków
Ługowanie	Operacje ogólne łącznie z mokrym oczyszczaniem gazu	Zawracanie do ługowania
Oczyszczanie	Operacje ogólne	Zawracanie do ługowania
Elektroliza	Oczyszczanie elektrolizerów anod i katod	Zawracanie do ługowania
Wszystkie zespoły technologiczne	Konserwacja	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczalnia ścieków	Oczyszczanie ścieków	Ponowne wykorzystanie do pewnych zastosowań/zrzucanie

Tabela 5.22: Podsumowanie Potencjalnych Źródeł Ścieków i Opcji

Woda chłodząca z granulacji żużlu jest zazwyczaj zawracana do systemu obiegu zamkniętego.

5.2.4 Pozostałości i odpady z procesów

Produkcja metali jest związana z wytwarzaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości specyficzne dla procesu są podane niżej.

Pozostałości stałe pochodzące z różnych procesów i stopni oczyszczania mogą mieć jedno z trzech możliwych przeznaczeń:

- Zawracanie do procesu lub do operacji poprzedzających proces;
- Obróbka za procesem dla odzysku innych metali;
- Końcowe usuwanie, w razie potrzeby po oczyszczaniu celem zapewnienia, że usuwany materiał jest bezpieczny.

Ważne są następujące powstające odpady stałe: -

Elektrolityczna produkcja cynku jest jednym ze źródeł odpadów stałych w przemyśle metali nieżelaznych. Stosunkowo duże ilości odpadów stałych na bazie żelaza powstają w procesie ługowania. Jarozyt i getyt są klasyfikowane jako odpad niebezpieczny z powodu zawartości dających się ługować pierwiastków takich jak Cd, Pb i As. W procesach ługowania i oczyszczania oraz w stopniach elektrolizy cynku i oczyszczania ołowiu wytwarzane są również inne odpady stałe bogate w metal. Są one zazwyczaj bogate w konkretny metal i są zawracane do odpowiedniego procesu produkcyjnego.

Piece ISF lub piece bezpośredniego wytapiania są również znaczącymi źródłami żużli stałych. Żużle te były poddawane wysokim temperaturom i najczęściej zawierają niskie poziomy dających się ługować metali, w konsekwencji mogą one być stosowane w budownictwie.

Pozostałości stałe powstają również w wyniku oczyszczania ścieków. Głównym odpadem jest gips ($CaSO_4$) i wodorotlenki metali, które są wytwarzane w instalacji zobojętniania ścieków. Odpady te uważa się za mające wpływ na środowisko przy tych technikach oczyszczania, ale wiele z tych odpadów jest zawracanych do procesu pirometalurgicznego w celu odzyskania metali.

Pyły lub szlamy z oczyszczania gazów są stosowane jako surowce do produkcji innych metali takich jak Ge, Ga, In, As itd. lub mogą być zawracane do pieca do wytapiania, lub też do obiegu ługowania dla odzysku ołowiu i cynku.

Pozostałości zawierające Hg/Se powstają przy obróbce wstępnej strumieni rtęci lub selenu ze stopnia oczyszczania gazu. Ten strumień odpadu stałego wynosi około 40 – 120 t/r w typowej instalacji. Hg i Se mogą być odzyskiwane z tych pozostałości w zależności od zapotrzebowania rynkowego.

5.2.4.1 Pozostałości z ługowania

Odpady stałe na bazie żelaza (getyt, jarozyt lub hematyt) powstające w procesie ługowania, są największymi odpadami w kategoriach ilościowych, zależnie od stosowanego procesu. Skład tych odpadów jest podany w następującej tabeli [tm 101, NL Zn 1998].

Proces	Fe%	Zn%	Pb%	Cu%	Cd%
Hematyt (z bezpośrednim ługowaniem)	65 - 67	< 0,2	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Hematyt (bez bezpośredniego ługowania)	59	1	0,01	0,02	0,02

Getyt	40 - 42	5 - 9	< 2	< 0,3	< 0,1
Paragetyt	40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Typowy jarozyt	20 - 30	2 - 6	0.2 - 6	< 0,2	0,05 – 0,2
Jarozyt z niską zawartością substancji zanieczyszczającej	32	0,3	0,1	0,2	0,001
Dorjarozyt	26	1	4	0,08	0,05

n.a. = brak danych

Tabela 5.23: Przykład składów różnych rodzajów pozostałości [tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Typowo pozostałości te wynoszą: -

- Jarozyt – 0,35 do 0,80 tony na tonę produkowanego cynku
- Getyt - 0,3 do 0,35 tony na tonę produkowanego cynku
- Hematyt – 0,2 tony na tonę produkowanego cynku

Procesy hematytowe nie były w stanie konkurować pod względem ekonomicznym, ponieważ proces jest znacznie bardziej skomplikowany i droższy w eksploatacji. Ponadto okazało się, że hematyt nie jest do zaakceptowania jako surowiec w innych przemysłach.

Po filtrowaniu i płukaniu w szlamie są nadal pewne metale dające się ługować. Pozostałość może być obrabiana do postaci mniej zdolnej do ługowania za pomocą procesu neutralizacji i obróbki siarczkiem. Usuwanie tych pozostałości może stanowić znaczny koszt, ponieważ do ich składowania stosowane są specjalnie skonstruowane stawy z wykładziną lub odizolowane tereny. Szczególną uwagę poświęca się uniemożliwieniu przecieków z tych stawów do wody gruntowej [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. W tym procesie jest znaczny wpływ przeciwsobny mediów w porównaniu z procesami, które są zdolne do produkowania obojętnej pozostałości.

Jak informowano wcześniej w 5.1.5.2, pozostałości ługowania mogą być przetwarzane w piecu ISF lub w piecu obrotowym Waelza.

Pirometalurgiczna obróbka tych pozostałości jest również praktykowana w Korei do produkcji nie dającego się ługować żużlu i dających się odzyskiwać tlenków metali [tm 41 & 43, Ausmelt 1997], informowano o problemach z kumulacją substancji zanieczyszczającej [Zn Expert response to 1st Draft, 1998]. Inne rozwiązania są raportowane w Nowych Technikach.

5.2.4.2 Żużle i pozostałości pirometalurgiczne

Żużle z procesów pieca szybowego, pieca ISF, bezpośredniego wytapiania i pieca obrotowego Waelza zawierają zwykle bardzo niskie zawartości metali dających się ługować. Dlatego nadają się one najczęściej do stosowania w budownictwie [tm 102, DFIU Zn 1999]. Ilość powstającego żużlu wynosi od 10 do 70% ciężaru produkowanego metalu w zależności od stosowanych surowców.

Żużle z instalacji przerobu akumulatorów stanowią 13 do 25 % ciężaru produkowanego ołowiu. Mogą się one nadawać do zastosowań budowlanych zależnie od zdolności zawartych w nich metali do ługowania. Na zdolność do ługowania mają wpływ stosowane topniki i warunki robocze [tm 102, DFIU Zn 1999]. Stosowanie topników na bazie sodu (Na_2CO_3) do wiązania siarki w żużlu powoduje wzrost ilości metali dających się ługować. Te żużle i szumowiny z procesów odzysku akumulatorów mogą zawierać Sb. Jest on zazwyczaj odzyskiwany, natomiast składowanie w warunkach wilgotnych może powodować emisję stybiny.

Państwa Członkowskie stosują szereg znormalizowanych badań zdolności do ługowania, które są specyficzne dla danego kraju.

Składnik	Eluat (zgodnie z DEVS4) [mg/l]
Zn	0,02 – 0,1
Pb	0,005 – 0,1
As	0,001 – 0,02
Fe	0,05 – 0,2
Cu	< 0,001 – 0,05
pH	7 – 11

Tabela 5.24: Wartości eluatu żużlu granulowanego z pieca ISF
[tm 102, DFIU Zn 1999]

	Eluat (zgodnie z DEVS4)
Składnik	**Żużel Waelza (mg/l)**
Zn	0,05
Pb	0,02
As	0,008
Cr_{tot}	0,002
Ni	0,005
Fe	0,5
Cu	0,05
F	1
Cl	5
pH	9,9

Tabela 5.25: Wartości eluatu dla kwaśnego żużlu Waelza
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Składnik	Eluat (zgodnie z DEVS4) (mg/l)
As	0,05
Cd	0,001
Cu	0,005
Pb	0.02 – 0.2
FeO	< 0.,05

Tabela 5.26. Wartości eluatu dla żużlu z procesu QSL
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Krok rafinacji	Produkt stały	Opcje stosowania (obróbki)
Usuwanie szumowin/odmiedziowanie	Szumowiny miedziane	Dalsze przetwarzanie dla odzysku miedzi i ołowiu
Wstępna rafinacja ołowiu (proces Harrisa/rafinacja tlenowa)	Żużle Harrisa Żużel antymonowy	Obróbka hydrometalurgiczna dla odzysku metalu. Obróbka pirometalurgiczna dla odzysku metalu.
Odsrebrzanie	Kożuch cynk-srebro	Odzysk metali szlachetnych
Odcynkowanie	Cynk metaliczny	Ponowne stosowanie do odsrebrzania
Odbizmutowanie	Kożuch bizmutowy	Odzysk bizmutu
Usuwanie metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych	Szumowiny zawierające tlenek	Zawracanie do wewnętrznego obiegu jako topnik

	Mg-Ca	
Wykańczanie	Szumowiny kaustyczne	Zawracanie do wewnętrznego obiegu

Tabela 5.27: Materiał stały z rafinacji surówki ołowiowej

Szumowiny i części stałe, usuwane podczas topienia i rafinacji cynku i ołowiu, zawierają metale, które nadają się do odzysku.

5.2.4.3 Inne materiały

Zakłady przeróbki akumulatorów produkują również polipropylen ze skruszonych obudów akumulatorowych. Całkowita zawartość plastyku wynosi od 11 do 20% ciężaru produkowanego ołowiu [tm 102, DFIU Zn 1999]. Istnieje szereg urządzeń do przetwarzania plastyków zaprojektowanych na ten konkretny materiał, które produkują polipropylen kulkowy dla przemysłu motoryzacyjnego. Efektywne płukanie frakcji polipropylenowej i rozdzielanie innych składników plastykowych, takich jak ebonit czy PCW jest istotne dla produkcji wyrobów w obrębie specyfikacji.

Następujące tabele podają opcje stosowania lub obróbki dla pozostałości produkowanych przez kilka procesów.

Krok produkcyjny	**Produkt lub pozostałość**	**Ilość kg/t Zn**	**Opcja stosowania lub obróbki**
Ługowanie/ elektroliza			
Piec prażalniczy/ instalacja kwasu siarkowego	Kwas siarkowy Para wodna Produkt Hg Szlam kwaśny	1750 2000 0,3 – 0,8 < 0,5	Sprzedaż Przemiana energii Sprzedaż Kontrolowane usuwanie lub zawracanie do prażenia
Ługownia	Pozostałość obojętnego ługu Getyt lub jarozyt Koncentrat PbAg Końcowa pozostałość, jeśli usuwany jest koncentrat Pb/Ag	500 - 600 300 – 650 40 - 120 150	Do pieca ISF, do pieca obrotowego Waelza, lub do gorącego ługowania kwasowego Kontrolowane usuwanie Odzysk Ag Kontrolowane usuwanie
Oczyszczanie	Kadm Cementytacja Cu	2 - 4 do 10	Sprzedaż Sprzedaż
Oczyszczanie ścieków	Wytrącany szlam	10*	Usuwanie lub do pieca do wytapiania Pb-/Zn
Piec ISF			
Spiekalnia/ instalacja kwasu siarkowego	Kwaśny szlam Produkt Hg	0,25 0,15	Kontrolowane usuwanie Zależnie od składu,

	Pył piecowy Kwas siarkowy	200 1300	sprzedaż lub do kontrolowanego usuwania Do instalacji Cd Sprzedaż
Instalacja dla kadmu	Węglan kadmowy Siarczek talowy Pozostałość ługowa	18 0,25 180	Sprzedaż Kontrolowane usuwanie Do spiekalni
Angielski piec do wytapiania (ISF)	Żużel z pieca ISF	600 - 900	Sprzedaż lub kontrolowane usuwanie**
Oczyszczanie ścieków	Szlam wytrącany	30	Zawracanie na spiekalnię
Destylacja New Jersey			
Likwacja	Ołów Cynk twardy	15*** 25 - 50***	Rafinowanie Pb lub do ISF Zawracanie do pieca ISF
Usuwanie As	Szumowiny	< 1 - 5*	Zawracanie do pieca ISF
Oczyszczanie gazu odpadowego	Pył piecowy	10	Zawracanie na spiekalnię

Uwaga. *Wartość szacunkowa ** Zależnie od jakości i przepisów. *** Ilość może się zmieniać w zależności od wsadu.

Tabela 5.28: Pozostałości z procesów cynkowych [tm 120, TU Aachen 1999]

Krok produkcyjny	Produkt lub pozostałość	**Ilość kg/t Pb**	Opcja stosowania lub obróbki
Instalacja przewałowa żużlu			
Proces przewałowy żużlu	Żużel Kamień Para wodna	700 2,5 - 25 2500	Materiał budowlany wodoodporny Do pieca do wytapiania Cu Przemiana energii
Proces akumulatorowy – krótki piec obrotowy			
Fizyczna obróbka akumulatorów	Na_2SO_4 (CX) Pasta akumulatorowa (MA) Polipropylen Pozostałe plastyki	140 500 70 - 80 100 - 130	Sprzedaż Do pierwotnego pieca do wytapiania Sprzedaż Usuwanie lub spopielanie
Wytapianie	Żużel Pył piecowy	150 - 200 25 - 60	Usuwanie Po obróbce z powrotem do pieca do wytapiania

			Pb
Rafinowanie (oczyszczanie)	Szumowiny	60 - 90	Do pierwotnego pieca do wytapiania
Ścieki	Szlam wytrącony		Zawracanie do pieca do wytapiania
Proces akumulatorowy – piec szybowy			
Przygotowanie wsadu	Zużyty kwas	100	Stosowanie zewnętrzne lub zobojętnianie
Piec szybowy	Kamień FePb Żużel Pył piecowy	< 150 50 500 < 50	Sprzedaż do zakładu z piecem do pierwotnego wytapiania PbCu Budowa dróg Żużel zwrotny Zewnętrzne/ wewnętrzne zawracanie do procesu
Rafinacja	Szumowiny	80	Sprzedaż do odzysku metalu
Piec szybowy pierwotnego ołowiu			
Maszyna spiekalnicza Instalacja H_2SO_4	Pył piecowy Spiek zwrotny H_2SO_4 Kalomel Szlam kwaśny	do 100 do 3000 600	Po ługu Cd zwrot do maszyny spiekalniczej Zwrot do maszyny spiekalniczej Sprzedaż Sprzedaż lub do kontrolowanego usuwania
Instalacja Cd	Osad CdZn		Sprzedaż
Piec szybowy	Żużel Pył piecowy	500 + 600 zwrot do 80	 Zwrot do maszyny spiekalniczej
Oczyszczanie ścieków	Szlam	3	Częściowo zwrot do maszyny spiekalniczej

Tabela 5.29: Pozostałości z procesów ołowiowych [tm 120, TU Aachen 1999]

Krok produkcyjny	Produkt lub pozostałość	Ilość kg/t Pb	Opcja stosowania lub obróbki
Proces Kivcet			
Piec do wytapiania	Żużel Pył piecowy I Pył piecowy II Para wodna	700 110 100 1300	Kontrolowane usuwanie Zwrot do pieca do wytapiania Do ługowania cynku Przemiana energii
Instalacja H_2SO_4	H_2SO_4 Kalomel Szlam kwaśny	1100 < 0,10 0,5	Sprzedaż Sprzedaż Kontrolowane usuwanie
Oczyszczanie wody	Szlam		
Proces Kaldo			
TBRC (Kaldo)	Żużel	350	Do przewału

	Pył piecowy Para wodna	160 700	Zwrot do pieca do wytapiania Przemiana energii
Instalacja H_2SO_4	H_2SO_4 Kalomel Szlam kwaśny	500	Sprzedaż
Oczyszczanie wody	Szlam		
Proces QSL			
Piec do wytapiania	Żużel Pył piecowy Para wodna	440 60 1300	Budowa dróg Zwrot do pieca do wytapiania po ługowaniu Cd Przemiana energii
Instalacja H_2SO_4	H_2SO_4 Kalomel Szlam kwaśny	720 0,02 – 0,05 0,5	Sprzedaż Sprzedaż Zwrot do pieca do wytapiania
Instalacja Cd	Osad CdZn	1,1	Sprzedaż
Oczyszczanie wody	Szlam		Zwrot do pieca do wytapiania
Piec ISA Smelt/Ausmelt			
Piec do wytapiania	Żużel pierwotny Żużel końcowy Pył piecowy Szumowiny Pył ZnO Para wodna	600 275 250 125 50	Zwrot do pieca do wytapiania* Zwrot do pieca do wytapiania lub do ługowni Zwrot do pieca do wytapiania * Do pieca do wytapiania cynku Przemiana energii
Instalacja H_2SO_4	H_2SO_4 Szlam kwaśny Osad Hg	350 < 1 0,2	Sprzedaż Zwrot do pieca do wytapiania Produkcja kalomelu
Ługowanie pyłu	Osad CdZn Pozostałość ołowiowa	1,1 40	Do pieca do wytapiania cynku Zwrot do pieca do wytapiania
Oczyszczanie wody	Szlam	< 5	Zwrot do pieca do wytapiania
Uwaga. * Specjalne kampanie do redukcji żużlu			

Tabela 5.30: Pozostałości z procesów bezpośredniego wytapiania ołowiu [tm 120, TU Aachen 1999]

5.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszym rozdziale przedstawiono szereg technik służących zapobieganiu lub ograniczaniu emisji i pozostałości, jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Przytoczone przykłady przedstawiają techniki o dużej efektywności w zakresie ochrony środowiska. To, jakie techniki przedstawiane są jako przykładowe zależy od informacji dostarczanych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE oraz od oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. Podstawowe techniki przedstawione w rozdziale 2 jako „powszechnie stosowane procesy" wiążą się w dużym stopniu z technologiami stosowanymi w opisywanym sektorze i wpływają na sposób kontroli i obsługi procesu głównego i procesów związanych.

Istotną kwestią jest również kontrola parametrów roboczych pieca i zapobieganie niezorganizowanym emisjom z pieców i z procesów spuszczania i odlewania. W opisywanym sektorze mają również zastosowanie techniki stosowane przez inne sektory, a zwłaszcza te, które są związane ze stosowaniem systemów odzysku siarki.

To, jakie techniki mogą być brane pod uwagę w danej lokalizacji zależy w dużym stopniu od surowców dostępnych na miejscu, a w szczególności od rodzaju i zmienności koncentratu lub surowców wtórnych, ponieważ metale, które w nich się znajdują mogą stanowić istotny czynnik przy wyborze odpowiedniego procesu. W przypadku niektórych procesów wykorzystywane jest jedno ustalone źródło surowca, jednakże większość zakładów w Europie zaopatruje się w koncentrat na otwartym rynku i musi zachowywać elastyczność w przetwarzaniu szeregu różnych surowców. W podobny sposób standardy dotyczące systemów zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowanych w przemyśle na całym świecie odzwierciedlają lokalne, regionalne i dalekosiężne standardy jakości środowiska, co utrudnia bezpośrednie porównanie poziomów emisji osiągniętych w różnych kombinacjach procesów. Możliwe jest natomiast oszacowanie, jakie wyniki mogą zostać osiągnięte przy zastosowaniu konkretnego procesu, w którym wykorzystywane są odpowiednie, nowoczesne urządzenia ograniczające emisje.

Opisane powyżej procesy są stosowane do szerokiego zakresu surowców o zmiennej ilości i składzie i są reprezentatywne dla procesów stosowanych na całym świecie. Techniki zostały opracowane i wdrożone przez firmy działające w opisywanym sektorze z uwzględnieniem tej zmienności. Kryterium przy wyborze techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej stanowią stosowane surowce, ich ilość, obecne zanieczyszczenia, wytwarzany produkt oraz koszt recyklingu i operacji oczyszczania [tm 120 TU Aachen 1999]. Kryteria te są więc specyficzne dla konkretnego miejsca. Przedstawione powyżej podstawowe procesy odzysku stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę w przypadku procesów odzysku połączonych z odpowiednimi etapami ograniczania zanieczyszczeń. Techniki, które należy wziąć pod uwagę na kolejnych etapach zbierania i ograniczania zanieczyszczeń oraz inne aspekty obsługi i kontroli procesu zostały omówione w częściach 2.6, 2.7 i 2.8.

5.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy obróbki wstępnej

Surowcami są koncentraty, surowce wtórne, topniki i paliwo. Inne ważne materiały to: produkty, kwas siarkowy, żużle, szlamy i pozostałości technologiczne. Ważnymi aspektami są: zapobieganie ucieczkom pyłów i przeciekom materiału mokrego, zbieranie i obróbka pyłów i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i roboczych procesów transportu i podawania wsadu. Następujące zagadnienia są specyficzne dla tej grupy procesów:

Potencjalnie pylisty charakter koncentratów i topników oznacza, że mogą być konieczne zamknięte systemy składowania, transportu i obróbki. Pył generowany w operacjach kruszenia sprawia, że w procesach tych może być konieczne zbieranie i odpylanie. Woda granulacyjna może natomiast wymagać sedymentacji lub innego oczyszczania przed jej odprowadzeniem.

Koncentraty są mieszane z topnikami w celu przygotowania wsadu o ustalonym, mniej więcej stałym składzie. Dlatego też powszechną praktyką jest pobieranie próbek i analiza w celu scharakteryzowania koncentratów i oddzielnego składowania poszczególnych koncentratów tak, aby można było sporządzić optymalną mieszankę do wytapiania.

Mieszanki wsadowe mogą być przygotowywane przy użyciu systemów zasobników dozujących, w których stosowane są wagi taśmowe lub systemy pracujące na zasadzie pomiaru ubytku ciężaru. Końcowe mieszanie i ujednorodnianie może odbywać się w mieszalnikach, grudkownikach lub w systemach przenośnikowych i dozujących. W przypadku materiału pylistego stosowane są systemy obudowanych przenośników lub pneumatyczne układy transportowe. Jeśli proces wymaga suchego wsadu, mogą być stosowane suszarki obrotowe z gorącym gazem lub parowe suszarki wężownicowe, przy czym parowe suszarki wężownicowe wykorzystują ciepło odpadowe z innych części procesu pod warunkiem, że bilans cieplny pozwala na to. W związku z tym wybór suszarki i związanego z nią etapu odpylania zależy od lokalnych uwarunkowań, takich jak niezawodność zasilania parą wodną. Filtry tkaninowe lub ceramiczne osiągają lepsze sprawności usuwania pyłu niż filtry elektrostatyczne stosowane na tym etapie procesu.

Kwas produkowany podczas procesu może być magazynowany w zbiornikach o podwójnych ścianach lub w zbiornikach umieszczonych w obudowach odpornych chemicznie. Obróbka kwaśnych szlamów pochodzących z instalacji kwasu siarkowego i słabego kwasu z systemów płuczkowych, które nie mogą być wykorzystane w zakładzie, zależy od lokalnych wymagań dotyczących przetwarzania lub usuwania tych materiałów.

Szlamy i inne pozostałości metaliczne, które są przeznaczone do odzysku na zewnątrz zakładu mogą być magazynowane w beczkach lub w inny odpowiedni sposób w zależności od materiału. Szlamy produkowane podczas procesu i przeznaczone do usuwania na miejscu powinny być w możliwie największym stopniu oczyszczane z cynku i innych metali przez płukanie, a następnie odwadniane. Urządzenia, w których gromadzone są usuwane szlamy powinny być całkowicie zamknięte i zabezpieczone przed wyciekiem. Urządzenia te podlegają lokalnej kontroli i lokalnym przepisom. Woda ze zbiorników szlamowych może być zawracana do procesu.

Wykorzystywanych jest wiele rodzajów surowców wtórnych, począwszy od pyłów drobnoziarnistych, a skończywszy na dużych pojedynczych elementach. Zawartość głównego metalu oraz innych metali i zanieczyszczeń jest różna w zależności od rodzaju materiału. Akumulatory są powszechnym źródłem ołowiu i mogą zawierać kwas, dlatego też przy ich składowaniu i transporcie należy uwzględnić zawartość kwasu i możliwość powstawania kwaśnych mgieł. Akumulatory (baterie) niklowo-kadmowe są zwykle suche, ale surowce wtórne mogą zawierać także inne baterie, które stwarzają ryzyko przecieku elektrolitu, co powinno być brane pod uwagę przy stosowanej metodzie składowania i rozdzielania. Dlatego też techniki stosowane do magazynowania, transportu i obróbki wstępnej będą zależeć od wielkości materiału i stopnia zanieczyszczenia. Czynniki te zmieniają się w zależności od miejsca, a techniki omawiane w części 2.4 będą stosowane przy uwzględnieniu lokalnych uwarunkowań oraz konkretnych materiałów. Do opisywanej grupy metali mają zastosowanie następujące zagadnienia:

- Składowanie surowców zależy od charakteru opisywanych powyżej materiałów. Miałkie pyły składowane są w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach. Surowce wtórne,

które zawierają składniki rozpuszczalne w wodzie są magazynowane pod przykryciem. Materiał niepylisty, nierozpuszczalny (z wyjątkiem baterii/akumulatorów) może być składowany w otwartych stosach, a duże elementy mogą być składowane osobno pod gołym niebem.

- Do produkcji spieku lub do usuwania obudów lub powłok oraz do oddzielania innych metali często stosowane są etapy obróbki wstępnej. Techniki takie jak mielenie i szlifowanie stosowane są razem z dobrym odsysaniem pyłu i urządzeniami obniżania emisji. Produkowany drobny pył może być obrabiany dla odzysku innych metali. W tym celu stosowane są techniki pneumatyczne lub inne techniki rozdzielania na zasadzie różnicy gęstości.

- Drobne pyły mogą być składowane i transportowane w sposób, który zapobiega emisji pyłu. Są one często mieszane i spiekane w celu zapewnienia odpowiedniego wsadu dla pieca o stałym składzie.

Materiał	**Składowanie**	**Transport**	**Obróbka wstępna**	**Uwagi**
surowce pierwotne				
węgiel lub koks	przykryte składowiska, silosy	kryte przenośniki w przypadku węgla/koksu niepylącego, pneumatyczny		
paliwo i inne oleje	zbiorniki lub beczki w utwardzonych rejonach	zabezpieczone rurociągi lub system ręczny		
topniki	zamknięte (silos)	obudowane przenośniki ze zbieraniem pyłu, pneumatyczny	mieszanie z koncentratami lub innym materiałem,	
koncentraty	zamknięte	obudowany (zamknięty) ze zbieraniem pyłu lub pneumatyczny	mieszanie przy użyciu przenośników, suszenie lub spiekanie	
surowce wtórne				
pył miałki	zamknięte lub w beczkach	zamknięty przenośnik lub transport pneumatyczny		pył z elektrycznego pieca łukowego
pył gruboziarnisty (surowiec lub żużel granulowany)	przykryte składowiska	ładowarka mechaniczna		w razie konieczności zbieranie oleju
materiał kawałkowy (surowiec lub żużel)	pod gołym niebem	ładowarka mechaniczna		zbieranie oleju w razie potrzeby
całe elementy	pod gołym niebem lub przykryte składowiska	ładowarka mechaniczna		zbieranie oleju w razie potrzeby
akumulatory/baterie - akumulator kwasowy	przykryte składowiska	ładowarka mechaniczna i przenośnik	kruszenie lub ładowanie w całości	zbieranie kwasu, ponowne użycie, jeśli to możliwe.

- baterie Ni/Cd	szczelne beczki lub pojemniki	ładowarka mechaniczna i przenośnik	usuwanie plastyku i piroliza	rozdzielanie Fe i Ni
produkty i pozostałości				
kwasy: - kwas odpadowy kwas jako produkt	 zbiorniki kwasoodporne zbiorniki kwasoodporne		użycie w procesie lub zobojętnianie, sprzedaż	
produkty - katody, wlewki i gąski surówki - pył	przykryty plac betonowy, beczki lub worki	ładowarka mechaniczna		
pozostałości technologiczne do odzysku	przykryte lub zamknięte w zależności od tworzenia się pyłu	w zależności od warunków		odpowiedni system odprowadzania, możliwość hydrolizy Sb i As
odpady do usuwania	przykryte lub zamknięte składowiska lub szczelne beczki w zależności od materiału	w zależności od warunków		odpowiedni system odprowadzania

Tabela 5.31: Składowanie, metody transportu i obróbki wstępnej dla ołowiu, cynku i kadmu

- Spiekanie jest stosowane do przygotowywania koncentratów dla niektórych procesów wytapiania. W tym celu mogą być stosowane maszyny spiekalnicze z ciągiem do góry i z ciągiem w dół, a także opracowane ostatnio opracowane procesy z użyciem stalowej taśmy spiekalniczej. Zbieranie oparów i gazów jest istotną kwestią, a proces spiekania z ciągiem do góry jest łatwiejszy do zastosowania przy wyłapywaniu oparów. Gazy zawierają dwutlenek siarki, którego zawartość będzie obniżana przez jego odzysk w dalszych procesach. Zawartość dwutlenku siarki jest zazwyczaj niska i zmienna, co wpływa na konstrukcję instalacji kwasu siarkowego.

- Koncentraty cynku są prażone przed obróbką hydrometalurgiczną. Piece prażalnicze ze złożem fluidalnym (zawiesinowym) są stosowane prawie powszechnie i wymagają dobrych systemów wyciągowych oraz systemów do usuwania prażonego produktu. Gazy są oczyszczane w zintegrowanych procesach odpylania i odzysku dwutlenku siarki.

5.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego ołowiu

Procesami wytapiania ołowiu, które należy wziąć pod uwagę, są [tm 120 TU Aachen 1999]:

- Dla mieszanych koncentratów cynku i ołowiu po spiekaniu – angielski piec do wytapiania wyposażony w skraplacz rozpryskowy i kolumnę destylacyjną New Jersey do oczyszczania i rozdzielania cynku i kadmu. Etapy spiekania powinny być wyposażone w dobry system zbierania gazu.

- Dla koncentratów ołowiu i niektórych surowców wtórnych – piec szybowy i piec elektryczny po spiekaniu, prażeniu lub wytapianiu koncentratów. Procesy bezpośredniego wytapiania, które stosują technologie Kaldo, ISA Smelt/Ausmelt, QSL lub Kivcet.
- Dla mieszanych koncentratów miedzi i ołowiu – piec elektryczny po prażeniu koncentratu w piecu prażalniczym ze złożem zawiesionowym.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
Piec szybowy 110000 t/r Pb	pół zamknięte	stabilne osiągi metalurgiczne	starsza technologia - wymaga nowoczesnego sterowania procesem	podwójne zamknięcie dzwonowe w leju zasilającym lub zimna obsługa gardzieli
Angielski piec do wytapiania 100000 t/r Zn 40000 t/r Pb	zamknięte (szczelnie)	stabilne osiągi metalurgiczne, stosowanie gazu niskokalorycznego	starsza technologia - wymaga nowoczesnego sterowania procesem	podwójne zamknięcie dzwonowe (stożkowe) w leju zasilającym
ISA Smelt/Ausmelt 90000 t/r PB	zamknięte lub pół zamknięte	surowce pierwotne i wtórne	etap redukcji żużlu nie przekazany do eksploatacji	wysoka zawartość SO_2 w gazie odlotowym, mieszany produkt Cu/Pb
QSL 90000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne, proces jest teraz niezawodny	częsta wymiana dysz piecowych	proces zintegrowany z odzyskiem energii, wysoka zawartość SO_2 w gazie odlotowym
Kivcet 90000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne, nie stwierdzono niezawodności procesu	wysoka zawartość ołowiu w żużlu	proces zintegrowany z odzyskiem energii, wysoka zawartość SO_2 w gazie odlotowym
Piec Kaldo 65000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne	kosztowny	mieszane materiały Cu/Pb

Tabela 5.32: Przegląd pieców do wytapiania pierwotnego ołowiu

System ograniczania zanieczyszczeń, który należy wziąć pod uwagę dla procesów pierwotnego wytapiania obejmuje odpylanie i usuwanie innych metali, a następnie odzyskiwanie dwutlenku siarki. Odzysk dwutlenku siarki jest zwykle realizowany przez jego przemianę na kwas siarkowy w procesie dwukontaktowym z czterema lub więcej przejściami, a czasami stosowany jest katalizator z domieszką cezu. Można zastosować przemianę części SO_2 na ciekły SO_2, przy której pozostały SO_2 jest przetwarzany na kwas siarkowy. Stosowanie instalacji jednokontaktowej lub procesu dla gazów odlotowych z niską zawartością SO_2 (WSA) jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę przy strumieniach gazu odlotowego z niską zawartością dwutlenku siarki.

Przed przemianą gazy są schładzane (z odzyskiem ciepła/energii) i oczyszczane. W tym celu stosowana jest kombinacja chłodni i elektrofiltrów gorących lub kombinacja płuczek (promieniowych lub strumieniowych) i mokrych filtrów elektrostatycznych. Instalowane są także systemy odzyskiwania rtęci, w których stosowane są techniki omawiane w części 2.8.

Stalowe taśmy spiekalnicze z ciągiem do góry lub w pełni obudowane taśmy z ciągiem w dół są technikami, które należy wziąć pod uwagę. Spiekanie na stalowych taśmach spiekalniczych ma kilka zalet w przypadku pewnych grup metali i może minimalizować ilość gazów, redukować emisje krótkotrwałe (niezorganizowane) i umożliwiać odzysk ciepła.

5.3.3 Piece do wytapiania wtórnego ołowiu

Zakres materiałów wtórnych, zmienna zawartość metalu oraz stopień zanieczyszczenia doprowadziły do opracowania szeregu pieców do wytapiania dla materiałów wtórnych. Piec szybowy, piec ISA Smelt, piec TBRC, piec elektryczny i piec obrotowy są stosowane dla szerokiego zakresu materiałów [tm 120 TU Aachen 1999]. Wyżej wymienione piece są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

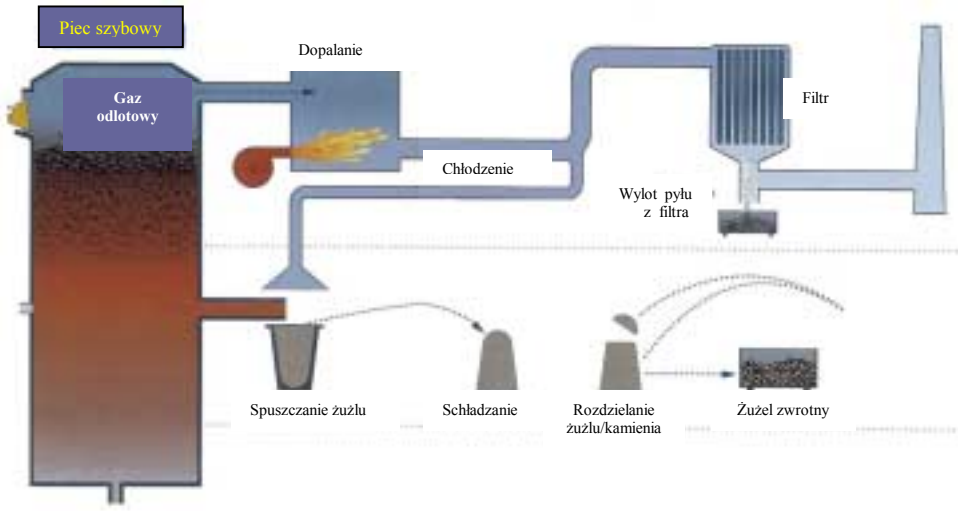
Kilka z technik opisanych w częściach 2.6, 2.7, i 2.8 ma zastosowanie do wyciągania oparów i ograniczania zanieczyszczeń oraz do systemów sterowania procesem stosowanych przez te piece. W momencie sporządzania niniejszych dokumentów techniki te nie były stosowane rutynowo we wszystkich instalacjach. Systemem, który uważa się za odpowiedni do wdrożenia jest system sterowania procesem dla niektórych pieców szybowych.

Gazy z pieców do wytapiania wtórnego zawierają dwutlenek siarki w ilościach zależnych od źródła materiału. Odsiarczanie pasty akumulatorowej może być potrzebne szczególnie wtedy, gdy pasta nie jest obrabiana oddzielnie w piecu do pierwotnego wytapiania lub jeśli siarka nie może być wiązana w kamieniu ołów/żelazo albo w żużlu z zastosowaniem topników na bazie sodu lub innych topników, które mogą spełniać taką samą funkcję. Jeśli siarka nie jest związana, może być potrzebny system płuczkowy. Gazy mogą zawierać znaczne ilości bardziej lotnych metali, takich jak antymon, kadm itp. Etapy ograniczania emisji dla wytapiania wtórnego obejmują chłodzenie gazu (z odzyskiem ciepła/energii), oddzielanie cząsteczek gruboziarnistych, w razie potrzeby, oraz filtrowanie tkaninowe. Usuwanie dwutlenku siarki i dopalanie może być potrzebne w zależności od składu gazów piecowych (np. lotnych związków organicznych i dioksyn). Zbierane pyły są zawracane do procesu w celu odzyskiwania metali.

W zależności od stosowanego surowca, w poszczególnych przypadkach mogą występować znaczne koncentracje materiału organicznego (łącznie z dioksynami). Na przykład pył z elektrycznego pieca łukowego będzie miał wysoką zawartość dioksyn, a wsad w postaci całych akumulatorów (lub po niepełnym rozdzieleniu) będzie dostarczał znacznych ilości węgla organicznego i chlorowanego materiału z tworzyw sztucznych. W tych przypadkach może być potrzebne dopalanie lub adsorpcja węgla oraz skuteczne odpylanie.

PRZYKŁAD 5.01 STOSOWANIE DOPALACZA

Opis: - Stosowanie dopalacza, systemu chłodzenia i filtra tkaninowego do usuwania lotnych związków organicznych (VOC), metali i pyłu z gazów odlotowych pieca. Prezentowanym przykładem jest część systemu odzysku kwasowych akumulatorów ołowiowych, w których produkty pirolizy składników z tworzyw sztucznych stosuje się jako paliwo w dopalaczu. System ograniczania zanieczyszczeń zawiera dopalacz do niszczenia lotnych związków organicznych.



Rysunek 5.10: System dopalacza stosowanego przy piecu do wytapiania pracującym na wsadzie w postaci całych akumulatorów/baterii

Główne korzyści dla środowiska: - Niszczenie lotnych związków organicznych i odzysk energii z gazów odlotowych. Usuwanie pyłu i metali z gazu odlotowego pozwala na zawracanie pyłu pofiltracyjnego do pieca.

Dane eksploatacyjne: -

Substancja w gazie odlotowym (65000 m^3/h)	**Zawartość**
pył [mg/Nm^3]	< 1,0
ołów [mg/Nm^3]	< 0,5
kadm [mg/Nm^3]	< 0,05
węgiel$_{całkowity}$ [mg/Nm^3]	< 10
dwutlenek siarki [mg/Nm^3]	< 500
tlenek azotu (NO_x jako NO_2) [mg/Nm^3]	< 50
tlenek węgla [mg/Nm^3]	< 50
chlorowodór (HCl) [mg/Nm^3]	< 5
fluorowodór (HF) [mg/Nm^3]	< 0,5
PCDD/PCDF (Σ TE, NATO) [ng TE/Nm^3]	< 0,1

Tabela 5.33: Poziomy zanieczyszczeń w gazie odlotowym po dopalaniu

Ilość gazu odlotowego wynosi do 65000 Nm^3/h. Emisje takie jak pył, tlenek węgla i dwutlenek siarki są kontrolowane w sposób ciągły. Do kanału gazu odlotowego może być wdmuchiwany wodorotlenek wapniowy w celu zapobiegania szczytowym emisjom dwutlenku siarki. Pył z filtra tkaninowego ma zawartość ołowiu do 65% wagowych i może być zawracany z powrotem do pieca do wytapiania jako materiał wsadowy po usunięciu chloru. Aby było to możliwe, pył pofiltracyjny jest obrabiany zewnętrznie w procesie hydrometalurgicznym w celu uzyskania węglanu ołowiawego. Węglan ołowiawy jest zawracany i ładowany jako wsad do pieca szybowego.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Pozytywny skutek: redukcja emisji, wykorzystywanie związków organicznych w charakterze paliwa. Ze względu na stratę elementów z tworzyw sztucznych i koszt energii wymiany proces ten może być potencjalnie negatywny.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych na ten temat, ale dane dotyczące podobnego systemu znajdują się w załączniku na temat kosztów. Obecnie funkcjonuje rentownie kilka instalacji.

Możliwość zastosowania: - Większość pieców z wysokim obciążeniem związkami organicznymi.

Przykładowe zakłady: - Niemcy, Belgia i Szwecja.

Bibliografia: - [tm 102, DFIU Zn 1999, tm 120, TU Aachen 1999]

W poniższej tabeli przedstawiono zestawienie zalet i wad pieców do wtórnego wytapiania dla różnych materiałów.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
piec obrotowy	zamknięte podczas pracy, okapturzony rejon ładowania	stabilny, dobrze ustalony	zakres surowców, możliwe emisje niezorganizowane	zintegrowana strefa ładowania i spuszczania, wzbogacanie tlenem
Ausmelt/ISA Smelt	integralne okapturzenie, system zamkniętego ładowania	wysoka wydajność wytapiania, szeroki zakres surowców	nadal w rozwoju	wzbogacanie tlenem
piec szybowy	zamknięte przez podwójny stożek lub drzwi	stabilny proces, szeroki zakres surowców	systemy sterowania procesu wymagają rozwoju	dopalacz dla materiału organicznego i CO
piec elektryczny	zamknięte	mała ilość gazu odlotowego	ograniczenia w zakresie wsadu	dopalacz dla materiału organicznego i CO
piec obrotowy TBRC	system zamknięty	kompaktowy, wysoka wydajność wytapiania, obrót daje wysokie tempo reakcji	kosztowny	wzbogacanie tlenem
Uwaga. We wszystkich przypadkach przy eksploatacji systemów ograniczania zanieczyszczeń należy brać pod uwagę surowce i ich obróbkę wstępną. Dopalanie, usuwanie dwutlenku siarki, chłodzenie gazu i usuwanie pyłu (filtr tkaninowy) będą stosowane w różnych kombinacjach w zależności od zastosowanej obróbki wstępnej.				

Tabela 5.34: Przegląd pieców do wytapiania wtórnego

Porównanie technik przetwarzania złomowanych akumulatorów zostało przeprowadzone w celu oceny głównych rodzajów procesu. Istnieje równowaga pomiędzy odzyskiem polipropylenu z obudów i wykorzystaniem zawartości tworzyw sztucznych jako paliwa w procesie, przy czym energia zawarta w obudowie akumulatora musi być oczywiście porównana z kosztem energii na wykonanie tworzywa sztucznego i wypraski. Na te procesy wpływają jednakże warunki lokalne, np. istnienie lokalnego rynku zbytu na polietylen i inne tworzywa sztuczne oraz możliwość lokalnego wykorzystania kwasu i ciepła, a także czynniki dalekosiężne, takie jak potencjalne skutki emisji dwutlenku siarki. Czynniki te muszą być rozważane z uwzględnieniem uwarunkowań lokalnych.

Innymi czynnikami, który muszą zostać określone na poziomie lokalnym są: odsiarczanie pasty akumulatorowej, możliwości wiązania (utrwalania) siarki w kamieniu Pb/Fe lub w żużlu oraz możliwe urządzenia do wytapiania pasty akumulatorowej w innej instalacji. Biały żużel produkowany przez stosowanie topników na bazie sody może nie nadawać się do lokalnego usuwania. Dostępne są inne topniki do wiązania siarki w żużlu, które pozwalają na uniknięcie

składników rozpuszczalnych, ale szczegółowe informacje na ich temat nie były dostępne w czasie pisania tych informacji.

5.3.4 Obróbka żużlu

Etapy przewału i redukcji żużlu, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki, stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Na ostateczny wybór procesu będą wpływać konkretne materiały wsadowe. Należy również wziąć pod uwagę te spośród technik omawianych w części 2.8, które są odpowiednie dla procesu.

5.3.5 Rafinacja ołowiu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretna zawartość innych metali będzie wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy wziąć pod uwagę także techniki omawiane w rozdziale 2, a w szczególności kontrolę temperatury kotłów i zbieranie oparów oraz systemy ograniczania zanieczyszczeń. Kotły rafinacyjne nie są uważane za odpowiednie do topienia złomu ołowiowego, który jest zanieczyszczony materiałami organicznymi.

5.3.6 Cynk pierwotny

Kolumna destylacyjna New Jersey jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę dla pirometalurgicznej produkcji cynku pierwotnego stosowanej w połączeniu z angielskim piecem do wytapiania (ISF) dla mieszanych koncentratów ołowiu i cynku.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
elektrolityczne otrzymywanie cynku	zamknięty piec prażalniczy	udowodnione osiągi	wytrącony osad żelaza	
angielski piec do wytapiania (ISF) 100000 t/r Zn 40000 t/r Pb	zamknięte	stabilne osiągi metalurgiczne		stosowanie gazu niskokalorycznego
kolumna destylacyjna New Jersey 20000 do 100000 t/r Zn	zamknięte	zintegrowany z ISF dla produkcji cynku, udowodnione osiągi.	problemy z zatykaniem	potrzebne sterowanie procesu i wykrywanie wibracji

Tabela 5.35: Przegląd pieców do wytapiania pierwotnego cynku

Procesy hydrometalurgiczne są bardzo ważne w produkcji cynku. Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT [tm 120 TU Aachen 1999]. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Jak podano wcześniej, proces getytowy oparty jest na niskiej zawartości żelaza w produkcie prażonym (lub ZnO) stosowanym do wytrącania, podczas gdy proces jarozytowy może dawać dobre odzyski cynku nawet przy wysokiej

zawartości żelaza (do 10%) [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]. W obu przypadkach potrzebne jest efektywne płukanie wytrąconego żelaza. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny również być rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami.

Ponieważ procesy hydrometalurgiczne obejmują etapy ługowania i elektrolityczne, należy rozpatrzyć odpowiednie usuwanie materiału ługowanego i zużytego elektrolitu. Trzeba także wziąć pod uwagę podłączenie reaktorów i filtrów do odpowiednich płuczek lub urządzeń usuwających mgłę w celu zapobiegania emisji aerozoli. Właściwymi technikami są w tym przypadku techniki omawiane w punkcie 2.9 służące do zapobiegania emisjom do wody, na przykład przez zainstalowane w nich systemy odprowadzania. W miarę możliwości należy stosować techniki do zobojętniania pozostałości jarozytu lub getytu.

5.3.6.1 Rafinacja chemiczna

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy również wziąć pod uwagę techniki omawiane w rozdziale 2, jak na przykład usuwanie arsyny i stybiny przez płukanie gazów ze stopni obróbki chemicznej środkiem utleniającym w postaci nadmanganianu potasu.

5.3.6.2 Elektrolityczne otrzymywanie metali

Technikami, które należy wziąć pod uwagę są procesy elektrolitycznego otrzymywania metali, które charakteryzują się optymalnymi wymiarami elektrolizerów (rozmieszczenie, ilość elektrolizerów, itd.) i stosowaniem aluminiowych katod. Zmechanizowane (i automatyczne) zbieranie katod i ściąganie osadzonego na nich metalu, jak również udoskonalone sposoby wykrywania zwarcia są warte rozważenia w zależności od skali eksploatacji.

W procesie elektrolitycznego otrzymywania metali wytwarzane są gazy, które są wydzielane na anodzie i które powodują powstawanie kwaśnej mgły, która musi być zbierana i usuwana. Do tego celu stosowane jest odsysanie (wyciąganie) mgły, a zbierana mgła jest zawracana do procesu. Płukanie zbieranych gazów nie pozwala na ponowne użycie mgły i przyczynia się do powstawania ścieków. W celu ograniczania ilości tworzonej mgły stosowane są pokrywy elektrolizerów. Można stosować warstwy kulek organicznych lub plastykowych.

PRZYKŁAD 5.02 ZBIERANIE I OBRÓBKA MGŁY ELEKTROLITOWEJ

Opis: Zbieranie gazów znad elektrolizerów lub powietrza wentylacyjnego z elektrolizerni w celu usuwania z nich mgły elektrolitowej.

Główne korzyści dla środowiska: Usuwanie kwaśnej mgły, która w przeciwnym razie byłaby emitowana do lokalnego środowiska. Poprawa warunków na stanowisku roboczym.

Dane eksploatacyjne: Brak danych. Subiektywne porównanie z niezmodyfikowaną instalacją wykazuje znaczną poprawę wewnątrz i na zewnątrz elektrolizerni.

Skutki oddziaływania na środowisko: Skutek pozytywny uzyskuje się przez odzyskiwanie kwasu, który może być zawracany do procesu. Koszt energii dla wentylatorów.

Aspekty ekonomiczne: Nie zostały oszacowane, ale proces jest rentowny w wielu instalacjach.

Możliwość zastosowania: Wszystkie procesy elektrolitycznego otrzymywania metali.

Przykładowe zakłady: Hiszpania.

Bibliografia: [tm 106, Farrell 1998]

Elektrolit powinien być chłodzony, a ciepło odzyskiwane w miarę możliwości. Powietrze chłodzące powinno być oczyszczane z kwaśnej mgły.

Procesy i techniki używane do kontroli, zbierania mgły i usuwania kwaśnego gazu mogą być stosowane zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach.

Systemy odprowadzania do stacji zamkniętych zbiorników oraz odzysk zużytego elektrolitu są również technikami, które należy wziąć pod uwagę.

5.3.7 Cynk wtórny

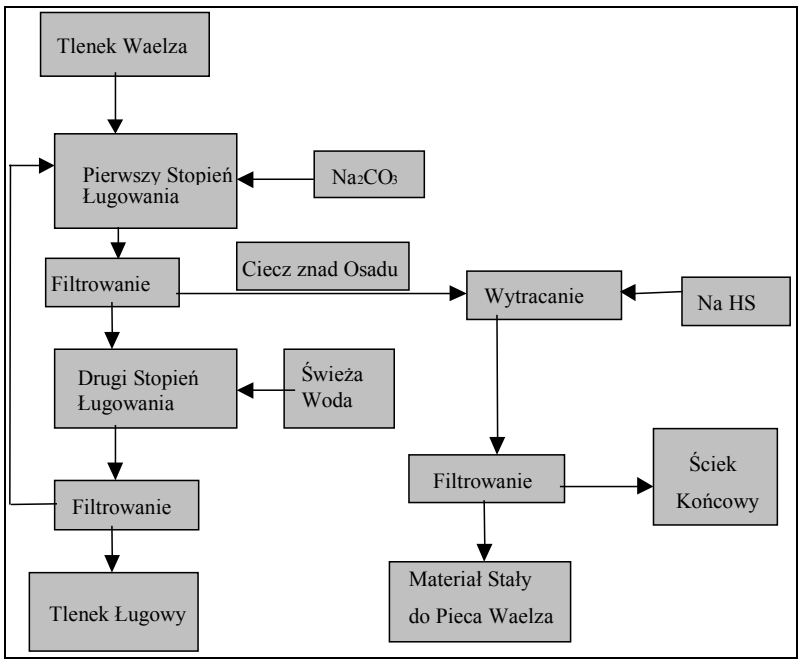
Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy wziąć pod uwagę również techniki omawiane w rozdziale 2.

5.3.7.1 Piece (obrotowe) Waelza i piece przewałowe żużlu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

PRZYKŁAD 5.03 PŁUKANIE TLENKU WAELZA

Opis: - Tlenek Waelza może być również ługowany w procesie dwustopniowym, w którym do usuwania fluorku, chlorku, sodu, potasu i siarki w pierwszym stopniu stosowany jest węglan sodowy, a w drugim woda. Oczyszczany produkt końcowy jest suszony i może być stosowany jako materiał wsadowy dla procesu elektrolizy cynku.



Rysunek 5.11: Schemat obiegu płukania tlenku Waelza

Główne korzyści dla środowiska: - ogólnie pozytywne efekty, wiązanie zanieczyszczeń w żużlu piecowym lub szlamie z oczyszczania ścieków; koszt energii procesu.

Dane eksploatacyjne:

Składnik	Niepłukany tlenek Waelza	Płukany tlenek Waelza
Zn %	55 - 60	60 - 68
Pb %	7 - 10	8 - 11
S %	0,5 - 1	< 0,15
F %	0,2 - 0,5	< 0,15
Cl %	4 - 8	< 0,15
K_2O %	1 - 3	< 0,15

Tabela 5.36: Efekt płukania

Składnik	Ścieki po oczyszczaniu za pomocą NaHS
Zn mg/l	0,1 – 0,2
Pb mg/l	0,05 – 0,15
Cd mg/l	0,01 – 0,15

Tabela 5.37: Ścieki z procesu płukania

Skutki oddziaływania na środowisko: Pozytywne przez uproszczenie stosowania tlenku Waelza w stopniu ługowania/elektrolizy.

Aspekty ekonomiczne: Nie zostały oszacowane, ale proces jest stosowany, a jego eksploatacja jest ekonomicznie rentowna.

Możliwość zastosowania: Większość pieców Waelza.

Przykładowe zakłady: Hiszpania, Niemcy.

Bibliografia: [tm 95, Borja Garcia-Egocheaga 1998]

Procesy te powinny być rozpatrywane również z uwzględnieniem technik opisanych w rozdziale 2, a w szczególności technik dotyczących zapobiegania tworzenia dioksyn i niszczenia dioksyn.

Procesy i techniki do ługowania tlenku Waelza nadają się do stosowania zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach.

5.3.8 Kadm i inne metale

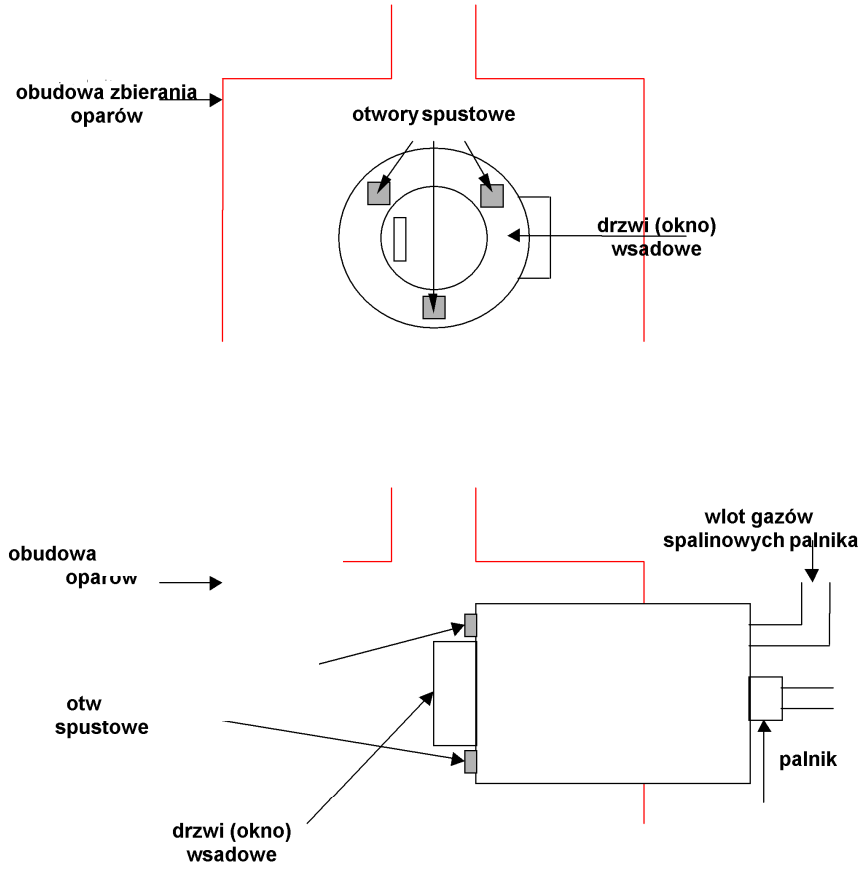
Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu i stosowane w razie potrzeby oddzielanie talu. Procesy te powinny być rozpatrywane również z uwzględnieniem technik opisanych w rozdziale 2. Lotne związki organiczne i nieprzyjemne zapachy mogą występować również podczas procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosowanej do produkcji Ga, Ge itp.

5.3.9 Zbieranie i ograniczanie emisji oparów/gazów

Techniki omawiane w punkcie 2.7 i 2.8 tego dokumentu, służące do usuwania SO_2, lotnych związków organicznych, dioksyn i pyłu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla różnych etapów procesu stosowanego w produkcji metali tej grupy. Należy również rozważyć stosowanie wtórnych kołpaków. Konstrukcja systemu okapturzenia kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji obsługi pieca, a także sposób, w jaki zmienia się źródło gazów procesowych podczas cyklu technologicznego. Może to być osiągnięte przez zastosowanie automatycznego systemu inteligentnego sterowania, naprowadzania urządzenia odciągowego na [illegible]e oparów w momencie ich występowania podczas cyklu bez ponoszenia dużych kosztów na zainstalowanie odciągów stacjonarnych.
Stosowanie kołpaków dla spuszczania i odlewania jest również techniką, którą należy wziąć pod uwagę. Opary powstające przy spuszczaniu będą się składać głównie z tlenków tych metali, które występują w procesie wytapiania. Konstrukcja systemu okapturzenia kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji obsługi pieca oraz sposób, w jaki zmienia się źródło gazów procesowych podczas cyklu technologicznego. Poniżej przedstawiono przykład koincydencyjnego tego samego kołpaka, stosowanego podczas ładowania i spuszczania.

PRZYKŁAD 5.04 ZBIERANIE OPARÓW

Opis: Jedna strefa ładowania i spuszczania dla pieca obrotowego.



Rysunek 5.12: Jeden system zbierania gazów odlotowych

Zużycie wykładziny pieca może oznaczać, że otwory spustowe po stronie drzwi wsadowych mogą nie spuszczać całego metalu.

Główne korzyści dla środowiska: Łatwiejsze zbieranie oparów z pojedynczego punktu.

Dane eksploatacyjne: Brak danych.

Oddziaływanie na środowisko: Pozytywny efekt – dobra sprawność zbierania przy mniejszym poborze mocy.

Aspekty ekonomiczne: Niski koszt modyfikacji. Eksploatowanych jest kilka rentownych instalacji.

Możliwość zastosowania: Wszystkie piece obrotowe.

Przykładowe zakłady: Francja, Wielka Brytania, Niemcy.

Bibliografia: [tm 106, Farrell, 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Istnieje kilka zagadnień specyficznych dla danego miejsca, które będą musiały zostać wzięte pod uwagę. Niektóre z nich zostały omówione wcześniej w niniejszym rozdziale. Technologie procesów omawianych w tym rozdziale w połączeniu z odpowiednimi technikami ograniczania zanieczyszczeń mogą spełniać surowe wymagania w zakresie ochrony środowiska.

Stosowany odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda obróbki
rozpuszczalniki, lotne związki organiczne (dla In, Ga itd.)	lotne związki organiczne (VOC)	skraplanie, węgiel aktywny, filtr biologiczny
chlor, HCl (dla In, Ga itd.)	Cl_2	zbieranie, system płuczki kaustycznej
kwas azotowy (dla In, Ga itd.)	NO_x	utlenianie i pochłanianie, zawracanie, system płuczki
amoniak (dla In, Ga itd.)	NH_3	odzysk, system płuczki
tlenki antymonu lub arsenu	stybina lub arsyna	utlenianie i pochłanianie w systemie płuczki

Tabela 5.38: Metody obróbki chemicznej dla składników gazowych

5.3.10 Instalacje kwasu siarkowego

Dwutlenek siarki wytwarzany podczas etapów wytapiania, spiekania i prażenia może mieć poważny wpływ na środowisko i jest usuwany z gazów w instalacji kwasu siarkowego albo poprzez odzysk w postaci dwutlenku siarki. Różne procesy stosowane do usuwania dwutlenku siarki zostały opisane w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu i muszą być oceniane w odniesieniu do koncentracji dwutlenku siarki produkowanego na etapach spiekania, prażenia lub wytapiania. Stosowany proces zależy również od zapotrzebowania lokalnych rynków na ciekły dwutlenek siarki, a najczęściej stosowanym procesem jest przetwarzanie na kwas siarkowy. Istnieje kilka czynników, które wpływają na produkcję kwasu siarkowego, a niektóre z nich są specyficzne dla opisywanej grupy metali. Wszystkie one są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Stosowanie wzbogacania tlenem w niektórych piecach do bezpośredniego wytapiania daje w rezultacie wysoką zawartość dwutlenku siarki i chociaż później ta zawartość jest rozcieńczana do poziomu poniżej 14% do przemiany, to redukcja ilości gazu pozwala na znaczne oszczędności w zakresie wielkości kanałów, dmuchaw i instalacji ograniczającej zanieczyszczenia. Innym czynnikiem istotnym w przypadku mocnego gazu jest możliwość wykorzystania nadmiaru ciepła zawartego w gazie, szczególnie po etapach katalizy, które są silnie egzotermiczne. Późniejsze rozcieńczanie gazu zapewnia również obecność wystarczającej ilości tlenu dla procesu katalitycznego.

Innym czynnikiem wpływającym na zawartość dwutlenku siarki jest niska i zmienna ilość gazów z niektórych spiekalni. Te różnice w zawartości SO_2 muszą być uwzględniane w konstrukcji instalacji kwasowej na etapach płuczki i wymiany ciepła oraz przy wyborze katalizatora. Jak podano wcześniej, obecnie dostępny jest większy wybór katalizatorów i katalizatory z domieszką tlenku cezu mogą pozwolić na poprawienie osiągów. Przy gazie słabym może zachodzić potrzeba dodawania ciepła do gazów dla utrzymania właściwej temperatury w przejściach katalizatora.

Osiągi metalurgicznej instalacji kwasowej zależą od osiągów sekcji oczyszczania gazu. Jeśli system oczyszczania nie jest efektywny w usuwaniu zanieczyszczeń z przychodzącego gazu, to osiągi sekcji kontaktowej ulegną pogorszeniu. Chociaż konstrukcja systemów mokrego oczyszczania gazu może się różnić w dużym stopniu, wszystkie systemy posiadają następujące wspólne wymagania i cechy charakterystyczne:

- Zanieczyszczenia stałe muszą być usuwane tak, aby końcową jakość gazu odpowiadała <1mg pyłu/Nm^3 (optycznie przeźroczysty).
- Zawartość trójtlenku siarki w gazie musi być obniżona do poziomu 15-25 mg/Nm^3.

- Fluorki i chlorki muszą być usuwane w celu zapobiegania uszkadzaniu obmurza wieży i katalizatora aparatu kontaktowego.
- Gaz musi być schładzany do temperatury spełniającej bilans cieplny wody instalacji kwasowej. Temperatura zależy od koncentracji SO_2 w gazie i stężenia produkowanego kwasu. Gaz z 4-6% SO_2 wymaga schłodzenia do temperatur poniżej 30 ^oC, podczas gdy gaz z zawartością znacznie powyżej 10% może tolerować temperatury gazu w przybliżeniu 35-40 ^oC przy produkowaniu kwasu o stężeniu 98,5%

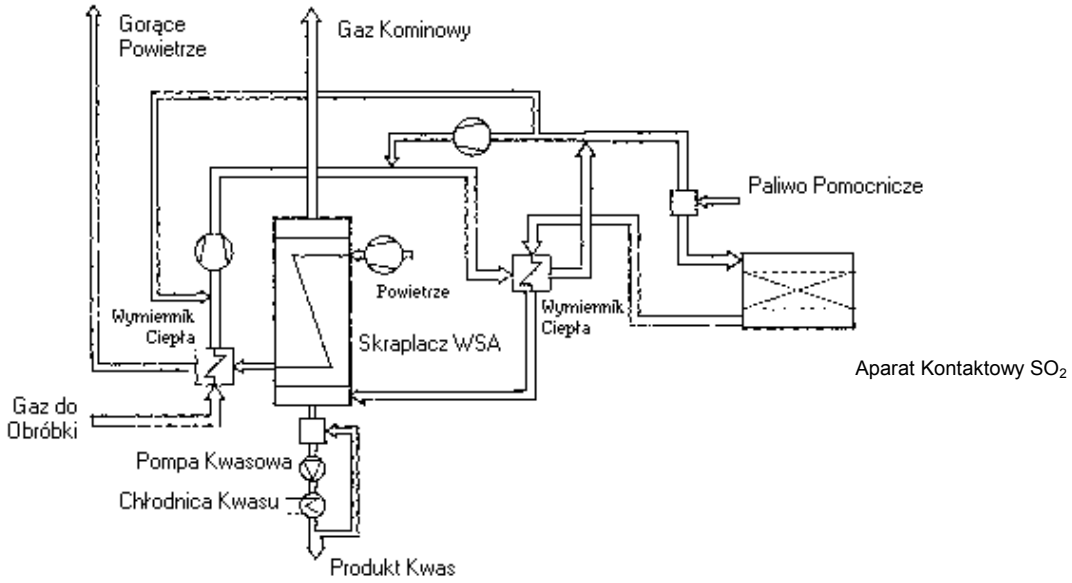
Dla tych procesów najczęściej podaje się stopień przemiany dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, który może wynosić 98,5 do 99,8 % dla gazów produkowanych z różnych procesów. Jednakże istnieje kilka czynników, które wpływają na stopień przemiany i które muszą być uwzględniane na poziomie lokalnym. Czynnikami tymi są:

- Czystość gazu wejściowego dla ograniczania zatruwania katalizatora.
- Moc i konsystencja gazu wejściowego. Gazy o większej mocy i bardziej zgodnych stężeniach SO_2 umożliwiają osiąganie wyższych sprawności przemiany. Jest to spowodowane częściowo zgodnym chłodzeniem gazu warstwy pośredniej, jakie może być osiągane przy występowaniu niewielkich zmian koncentracji.
- Wybór katalizatora. Katalizatory domieszkowane tlenkiem cezu dają wyższe stopnie przemiany pod warunkiem, że kontrolowane są inne czynniki w celu zapobiegania zatruwaniu. Rutynowe (programowe) zmiany katalizatora mogą umożliwiać udoskonalenia katalizatora podczas konserwacji, ale aby były one w pełni efektywne muszą im towarzyszyć ulepszenia w innych dziedzinach.
- Prawidłowa temperatura gazu wejściowego, prawidłowa zawartość tlenu i prawidłowy bilans wodny (patrz wyżej).
- Efektywna regulacja stanów gazu, w szczególności temperatury, pomiędzy przejściami przez katalizator.

Dlatego też stopnie przemiany zmieniają się z czasem i wartości stanu ustalonego mogą być mylące, jednakże poniższe przykłady ilustrują osiągi, jakie mogą być uzyskiwane przez dobrze zaprojektowane instalacje pracujące z gazem wejściowym o różnych cechach.

PRZYKŁAD 5.05 PROCES KWASU SIARKOWEGO Z MOKREGO GAZU (WSA) DLA GAZU ODLOTOWEGO Z NISKĄ ZAWARTOŚCIĄ SO_2

Opis: - Proces nadaje się do obróbki gazów odlotowych z niskimi zawartościami SO_2. Do 99,3% SO_2 jest przekształcane katalitycznie na SO_3, który reaguje z wodą w gazie tworząc gazowy kwas siarkowy. Kwas jest skraplany w skraplaczu WSA. Bilans cieplny i niska wrażliwość na bilans wodny oznaczają, że nie jest potrzebne żadne dodatkowe spalanie siarki. Katalizatorem stosowanym w technologii WSA jest katalizator wanadowy aktywny sodem i potasem w postaci wyciskanych pierścieni 10 i 20 mm.



Rysunek 5.13: Schemat procesu WSA

Główne korzyści dla środowiska: - Przemiana SO_2 na kwas siarkowy redukuje emisje SO_2 i w konsekwencji powstawanie kwaśnego deszczu.

Dane eksploatacyjne: - Dane typowych osiągów instalacji WSA są przedstawione w poniższej tabeli.

	Prażenie ołowiu
Przepływ Nm^3/h	100000
T na wlocie, ^oC	30 – 35
T na wylocie, ^oC	105
H_2O na wlocie, % objętościowe	5,5
O_2 na wlocie, % objętościowe	14,2
Zawartość SO_2, % objętościowe	2,0 – 3,5
Przemiana %	99
SO_3 w czystym gazie mg/Nm^3	< 28
Produkt H_2SO_4, % wagowe	> 97,5
Temperatura produktu ^oC	21
Produkcja kwasu, t/d	~ 290
Zużycie energii (elektryczność i paliwo) kWh/t	200 – 300 (przy 2,7 % SO_2)
Zużycie wody chłodzącej Gcal/h/tonę kwasu	0,25 ($\Delta T = 5\ ^oC$)

Tabela 5.39: Osiągi systemu WSA

Oddziaływanie na środowisko: - Proces WSA nie generuje żadnych produktów odpadowych lub ścieków i nie stosuje się w nim żadnych absorbentów lub innych chemikaliów.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji pracuje rentownie.

Możliwość zastosowania: - Proces WSA może być zastosowany we wszystkich nowych i istniejących instalacjach, zwłaszcza dla pieców prażalniczych molibdenitu i ołowiu, gdzie zawartość SO_2 jest niższa niż 5-6%.

Przykładowe zakłady: - Francja.

Bibliografia: - [tm/165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm/166. Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm/167, Bendixen, Haldor Topsøe,1997], [tm/ SADACI 1999]

PRZYKŁAD 5.06 INSTALACJA KWASU SIARKOWEGO PRACUJĄCA PRZY ZMIENIAJĄCYCH SIĘ WARUNKACH GAZOWYCH.

Opis: - Oczyszczanie gazu i sekcja płukania. Instalacja dwukontaktowa kwasu siarkowego, 4 przejścia. Słaby kwas do zobojętniania ~ 12-15 m^3/h z 5% H_2SO_4.

Główne korzyści dla środowiska: - Wysoki stopień przemiany dla dwutlenku siarki. Na najnowszej instalacji osiągnięto ponad 99,6%.

Dane eksploatacyjne:

Stany wejściowe (wielkości mierzone):		
Objętość gazu odlotowego:	34200	Nm^3/h
SO_x	685	mg/Nm^3
SO_3	28	mg/Nm^3
NO_x (jako NO_2)	114	mg/Nm^3
CL^- (jako HCl)	1,1	mg/Nm^3
F^- (jako HF)	Niewykrywalne	
Średnie stężenie:-		
Cd	0,02	mg/Nm^3
Hg	niewykrywalne	
Tl	niewykrywalne	
As	< 0,05	mg/Nm^3
Se	niewykrywalne	
Sb	niewykrywalne	
Pb	0,17	mg/Nm^3
Cu	0,25	mg/Nm^3
PCDD/PCDF	niewykrywalne	

Tabela 5.40: Osiągi procesu kwasu siarkowego

Oddziaływanie na środowisko: - Pozytywny efekt - Redukcja głównych emisji dwutlenku siarki przez przemianę na kwas siarkowy, odzysk ciepła z gazów i ciepła powstającego podczas przemiany.

Aspekty ekonomiczne: - Kilka instalacji pracuje rentownie. Patrz również załącznik dotyczący kosztów.

Możliwość zastosowania: - Gazy odlotowe z pieca prażalniczego lub z pieca do wytapiania. Ten proces może być również zastosowany w większości istniejących instalacji.

Przykładowe zakłady: - Niemcy.

Bibliografia: - [tm 102, DFIU Zn 1999]

Innym ważnym czynnikiem przy stosowaniu mocnych (stężonych) gazów w instalacji kwasu siarkowego jest zawartość resztkowego SO_2 w gazach zrzucanych do atmosfery. Większość instalacji europejskich pracuje przy sprawności przemiany w zakresie 99,5 do 99,8%. Procent sprawności przemiany nie obejmuje okresów czasu podczas operacji uruchamiania i zatrzymywania i podczas awarii.

5.3.11 Sterowanie procesem

Zasady sterowania procesem omawiane w części 2.6 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej Grupie. Niektóre z tych pieców i procesów mają możliwości poprawy przez zastosowanie wielu z tych technik. Szczególną uwagę należy poświęcić pomiarom i regulacjom temperatury dla pieców i kotłów stosowanych do topienia metali w tej grupie, tak aby zapobiegać generowaniu oparów lub aby je minimalizować.

Procesy i techniki sterowania pieca i kontroli temperatury topienia nadają się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach.

5.3.12 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca, podaje się, że istniejące systemy oczyszczania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane celem usunięcia z nich rozpuszczonych metali i składników stałych. W niektórych przypadkach stosowany jest proces dwustopniowego wytrącania ze stopniem wodorotlenkowym, po którym następuje stopień siarczkowy dla zapewnienia usuwania ołowiu i kadmu [tm 171, Steil & Hahre 1999]. Techniki podane w punkcie 2.9 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie stosowane lub zawracane w obrębie procesów.

5.3.13 Pozostałości procesu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki, są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami.

5.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla produkcji ołowiu i cynku są pyły, opary metalowe, lotne związki organiczne (łącznie z dioksynami), zapachy, SO_2, inne gazy kwaśne, ścieki, pozostałości takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;

- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko; główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z artykułem 2 ust. 11 i załącznikiem 4 dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia tych wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości - poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam, gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np. okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanych i obsługiwanych instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie artykułem 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągnąć lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do

ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały być określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

W niniejszym podsektorze na najlepsze dostępne techniki BAT ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane tu podejście jest opisane poniżej.

Przede wszystkim wybór procesu zależy w dużej mierze od surowców, które są dostępne w konkretnym miejscu. Najważniejszymi czynnikami są ich skład, obecność innych zawartych w nich metali, rozkład ich wielkości (łącznie z potencjałem tworzenia pyłu) i stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym. Surowcami mogą być materiały pierwotne dostępne z jednego lub z wielu źródeł, surowce wtórne o zmieniającej się jakości lub kombinacja surowców pierwotnych i wtórnych.

Po drugie proces powinien być możliwy do stosowania z najlepszymi systemami zbierania i ograniczania gazu. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą zależeć od charakterystyk procesów głównych, na przykład przy pewnych procesach unika się przewożenia kadzi i dlatego są one łatwiejsze do uszczelnienia. W innych procesach może być możliwa łatwiejsza obróbka materiałów zawracanych, co ogranicza większy wpływ na środowisko przez zapobieganie usuwaniu odpadów.

Oprócz tego wzięto pod uwagę zagadnienia wody i odpadów, w szczególności minimalizację odpadów i możliwość ponownego wykorzystania pozostałości i wody w obrębie procesu lub przez inne procesy. Energia zużywana przez procesy jest również czynnikiem, który jest brany pod uwagę przy wyborze procesów.

W związku z tym wybór BAT w ogólnym znaczeniu jest skomplikowany i zależy od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT mają głównie wpływ surowce dostępne na miejscu i wymagana wydajność instalacji i dlatego zagadnienia te są specyficzne dla konkretnego miejsca. Pewne procesy pierwotne mają możliwość przyjmowania i przetwarzania niektórych surowców wtórnych.

Zalecaną metodologię, którą zastosowano w niniejszym opracowaniu, można streścić w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie określonej technologii w przemyśle i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału wsadowego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału wsadowego i inne materiały w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji. – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna wydajność wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i efektywnych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i ograniczania emisji. Odpowiadające im emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

W czasie sporządzania niniejszego dokumentu pracowało kilka kombinacji technologii i ograniczania emisji spełniających wymagania najwyższych standardów środowiskowych oraz wymagania najlepszych dostępnych technik BAT. Technologie takie różnią się pod względem wydajności, jaką można osiągnąć oraz materiałów, które można zastosować; przedstawiono tu kilka kombinacji. We wszystkich technologiach maksymalizowane jest ponowne użycie pozostałości i minimalizowanie emisji do wody. Ekonomiczność tych technologii jest różna. Niektóre z nich wymagają pracy na wysokim poziomie wydajności w celu osiągnięcia ekonomicznej pracy, a inne są niezdolne do uzyskania wysokich poziomów wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem metalurgicznym, będą dawać w rezultacie wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano we wstępie ogólnym do niniejszego dokumentu, w rozdziale tym proponuje się techniki i emisje, które są uważane zazwyczaj za zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt wyjściowy osiągów bazujących na najlepszych dostępnych technikach BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia, takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesem instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na osiągi, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych osiągów instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca.

5.4.1 Składowanie i transport materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapów transportu i składowania materiałów są podane w części 2.17 niniejszego dokumentu i mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

5.4.2 Wybór procesu

Nie jest możliwe wyciągnięcie wniosku, że pojedynczy proces może być zastosowany do tej grupy metali. Techniki dla następujących stopni procesu są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla dostępnych surowców.

5.4.2.1 Wytapianie pierwotnego ołowiu

Biorąc pod uwagę metodologię, następujące techniki są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji ołowiu, jeśli są stosowane z odpowiednimi technikami zbierania i ograniczania zanieczyszczeń.

Dobre systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń oraz odzysk energii stosowany do tych procesów oferują korzyści w zakresie oszczędności energii, kosztów, wydajności i łatwej modyfikacji.

Gazy ze spiekania, prażenia i procesów bezpośredniego wytapiania powinny być obrabiane w celu usuwania pyłu i lotnych metali, w celu odzysku ciepła lub energii i dwutlenku siarki odzyskiwanego lub przetwarzanego na kwas siarkowy, zależnie od rynków lokalnych dla dwutlenku siarki.

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Proces Kaldo TBRC (Całkowicie zamknięty)	Koncentrat Pb i wtórny Pb (większość gatunków).	Suchy wsad, zmienny dwutlenek siarki. Eksploatowany w kompleksowej instalacji z innymi piecami do wytapiania Cu.
Angielski piec do wytapiania (ISF) i Destylacja New Jersey	Koncentraty Zn/Pb.	Wsad spiekany. Potrzebny zamknięty stopień spiekania.
QSL	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec Kivcet	Koncentrat Cu/Pb i materiał wtórny.	Suchy wsad
Piec Kaldo	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec ISA Smelt	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec szybowy	Złożone ołowionośne materiały pierwotne i wtórne	Potrzebny jest proces sterowania o wysokich osiągach, systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń. Potrzebny jest zamknięty stopień spiekania lub połączony z innym piecem.

Tabela 5.41: Piece do wytapiania pierwotnego ołowiu uważane za BAT

5.4.2.2 Wytapianie wtórnego ołowiu

Przy produkcji ołowiu z surowców wtórnych musi być brana pod uwagę zmienność materiału wsadowego na poziomie lokalnym i to będzie wpływać na kombinację pieców i towarzyszących im stosowanych systemów zbierania i ograniczania zanieczyszczeń. Procesami, które są uważane za BAT są: - piec szybowy (z dobrym sterowaniem procesu), ISA Smelt/Ausmelt, piec elektryczny i piec obrotowy.

Piec elektryczny z łukiem zakrytym jest stosowany do mieszanych materiałów miedzi i ołowiu. Jest to szczelnie zamknięte urządzenie i dlatego jest czystsze od innych pieców, pod warunkiem, że system wyciągowy gazu jest odpowiednio zaprojektowany i zwymiarowany. W czasie pisania niniejszego dokumentu piec elektryczny jest stosowany do materiału wtórnego zawierającego siarkę i jest połączony z instalacją kwasu siarkowego. Podaje się, że objętość produkowanego gazu jest mniejsza niż w innych piecach i dlatego wielkość instalacji ograniczania zanieczyszczeń mogła być mniejsza.

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Piec łukowy z zakrytym łukiem	Materiały Cu/Pb	Piec szczelnie zamknięty, mniejsze objętości gazu.
Piec ISA Smelt	Wtórne (większość	Musi być zainstalowany stopień obróbki

	gatunków)	żużlu.
Piec obrotowy	Większość materiałów wtórnych	Procesy przelotowe mogą oferować elastyczność dla różnych materiałów.
Piec szybowy	Całe akumulatory	Wysoka sprawność energetyczna. Wymaga sterowania o wysokich osiągach, dopalacza ograniczającego zanieczyszczenia i monitoringu emisji.
Tygle i kotły do topienia	Czysty ołów i tylko czysty złom	Potrzebna jest kontrola temperatury w kotłach.

Tabela 5.42: Piece do wytapiania wtórnego ołowiu uważane za BAT

5.4.2.3 Procesy rafinowania ołowiu

Stopnie rafinacji, które są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT to techniki wyszczególnione jako techniki stosowane; kombinacja procesów rafinacyjnych będzie zależeć od metali zawartych w surówce ołowiowej.

Usuwanie i oddzielanie miedzi zawartej w szumowinie siarczkowej. Arsen, antymon i cyna są usuwane przez utlenianie za pomocą mieszaniny azotanu sodowego i sody kaustycznej; po tym procesie następuje mechaniczne zgarnianie szumowiny tlenkowej. Do utleniania może być również stosowana mieszanka powietrze/tlen. Odsrebrzanie za pomocą procesu Parkera i usuwanie cynku przez destylację próżniową. Usuwanie bizmutu przez obróbkę za pomocą mieszanki wapnia i magnezu w procesie Kroll-Betterton.

Powinny być stosowane procesy z wydajnymi systemami zbierania pierwotnych i w razie potrzeby, wtórnych oparów. Szczególnie ważna jest kontrola temperatury kotłów rafinacyjnych dla zapobiegania powstawaniu oparów ołowiu a ogrzewanie pośrednie jest skuteczniejsze w osiąganiu tego celu.

5.4.2.4 Cynk pierwotny

Wszystkie systemy prażenia i systemy odzysku siarki oraz procesy hydrometalurgiczne omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe, które są dostępne dla przedsiębiorcy, będą wpływać na ostateczny wybór procesu, a zwłaszcza na sposób, w jaki żelazo będzie wytrącane. W połączeniu z tymi procesami, pod uwagę należy również wziąć odpowiednie techniki do kontrolowania i usuwania arsyny i stybiny.

5.4.2.4.1 Oczyszczanie elektrolitu

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Szczególna uwaga powinna być poświęcona ocenie możliwości (potencjału) emisji arsyny i stybiny podczas stopni oczyszczania elektrolitu z usuwaniem arsyny i stybiny przez płukanie gazów ze stopni oczyszczania chemicznego, za pomocą środka utleniającego takiego jak nadmanganian potasu.

5.4.2.5 Cynk wtórny

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT, pod warunkiem, że stosowane jest dobre sterowanie procesem i dobre systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń. Procesy obejmują:

- Fizyczne rozdzielanie, topienie i inne techniki obróbki wysokotemperaturowej, po których następuje usuwanie chlorków.

- Stosowanie pieców Waelza, pieców cyklonowych lub konwertorów do podwyższania temperatury w celu przeprowadzenia metali w stan lotny, a następnie utworzenia tlenków, które są później odzyskiwane z gazów w stopniu filtrowania.

Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami, w szczególności kontrola (regulacja) temperatury w piecu oraz systemy zbierania oparów i ograniczania zanieczyszczeń.

5.4.2.6 Kadm i inne metale

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Odpowiednie techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również wzięte pod uwagę w połączeniu z tymi procesami, w szczególności transport, składowanie, obróbka wstępna i systemy zbierania oparów i ograniczania zanieczyszczeń. Ponieważ te metale i ich związki są szczególnie toksyczne, należy z dodatkową uwagą podejmować decyzje o wyborze procesu, systemów kontroli i ograniczania zanieczyszczeń.

5.4.2.7 Inne stopnie procesu

5.4.2.7.1 Elektrolityczne otrzymywanie metali

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Odpowiednie techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami, w szczególności zapobieganie, zbieranie i odzyskiwanie mgieł z elektrolizerni.

Stopień procesu	Technika	Uwagi
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Stała katoda, redukcja generowania mgły w elektrolizerze	Zbieranie mgły zawraca kwas do procesu.
Proces przewałowy żużlu i piec obrotowy Waelza	Podawane wyżej metody zdolne do produkowania wyrobu do bezpośredniego użytku	Odzysk energii. Niszczenie dioksyn.
Kruszenie akumulatorów	Proces 2-stopniowy dla umożliwienia rozdzielenia stopni i zminimalizowania zanieczyszczania frakcją plastykową.	Zbieranie i ponowne wykorzystywanie kwasu akumulatorowego. Zbieranie mgieł.

Tabela 5.43: Podsumowanie innych stopni procesu uważanych za Najlepsze Dostępne Techniki

5.4.2.8 Zbieranie gazu i ograniczanie zanieczyszczeń

Stosowane systemy zbierania oparów mogą wykorzystywać systemy uszczelniające piec i mogą być zaprojektowane tak, aby utrzymywać odpowiednie podciśnienie w piecu, które zapobiega przeciekom i emisjom niezorganizowanym. Mogą być stosowane systemy, które zachowują uszczelnienie pieca lub używają kołpaka. Przykładami są dodatki materiałów podawane przez otwory w kołpaku, dodatki podawane przez dysze piecowe lub lance i stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w systemach podawania wsadu. Inteligentny system zbierania oparów, zdolny do dostrajania odsysania oparów do ich źródła i czasu trwania emisji oparów, będzie zużywał mniej energii.

Najlepszymi dostępnymi technikami dla systemów oczyszczania gazów i oparów są takie systemy, które stosują chłodzenie i odzysk energii, przed filtrem tkaninowym jeśli to możliwe w praktyce, z wyjątkiem sytuacji, kiedy są one wykonane jako część produkcyjna kwasu siarkowego, które to zagadnienie jest omawiane niżej. Zastosowanie mają filtry tkaninowe, w których stosowane są nowoczesne materiały o wysokich osiągach w dobrze zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one systemami wykrywania rozerwań worków i metodami bezpośredniego (automatycznego) oczyszczania.

Systemy odzysku siarki i związane z nimi stopnie odpylania i odzysku metali są systemami opisanymi w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu; produkcja kwasu siarkowego jest najczęściej stosowaną techniką, chyba, że istnieją lokalne rynki dla dwutlenku siarki. Stopień oczyszczania gazu, jaki jest stosowany przed instalacją kwasu siarkowego, będzie zawierał kombinację elektrofiltrów suchych, płuczek mokrych, systemu usuwania rtęci i elektrofiltrów mokrych. Czynniki, które wpływają na procesy omawiane w tym punkcie, są opisane wyżej w rozdziale o technikach, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT.

Systemy granulacji żużlu wymagają płuczki zwężkowej gazu lub elektrofiltra mokrego z powodu wysokiej zawartości pary wodnej. Gazy z procesu ISF również muszą być poddawane płukaniu mokremu tak, ażeby gazy były schładzane przed ich stosowaniem jako paliwo.

Stopień procesu	Składnik w gazie odlotowym	Opcja ograniczania zanieczyszczeń
Transport surowców	Pyły i metale	Prawidłowe składowanie. Zbieranie gazu i filtr tkaninowy.
Obróbka wstępna surowców (mechaniczne usuwanie powłoki/zdzieranie) (termiczne usuwanie powłoki)	Pyły i metale Materiał organiczny*	Odpowiednia obróbka wstępna Zbieranie gazu i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie pyłu węglowego i odpowiednie chłodzenie gazu
Prażenie pierwotne i wytapianie. Spiekanie	Pył, metale i dwutlenek siarki. Hg	Stosowanie procesem, zbieranie gazu, oczyszczanie gazu (suchy i mokry elektrofiltr itd.), chłodzenie i instalacja kwasu siarkowego.
Piec ISF	CO, opary metali	Płukanie mokre (dla chłodzenia gazu) przed jego użyciem jako gaz niskokaloryczny.
Granulacja żużlu	para, pył, H_2S, SO_2,	Elektrofiltr mokry, płuczka
Wytapianie wtórne	Pyły i metale Materiał organiczny* Dwutlenek siarki**	Sterowanie procesem i zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie pyłu węglowego i odpowiednie chłodzenie gazu. Płukanie, jeśli to konieczne.
Rafinacja chemiczna	Mgła i metale (As, Sb)	Sterowanie procesem i zbieranie gazu z użyciem płuczki utleniającej.

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne związki organiczne i zapachy	Obudowa, Skraplacz. Węgiel lub filtr biologiczny w razie potrzeby
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Kwaśne mgły	Zbieranie gazu i płukanie/usuwanie mgły.
Rafinacja cieplna	Pył i metale Dwutlenek siarki**	Sterowanie procesem. Zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Płukanie w razie potrzeby.
Topienie, wytwarzanie stopu, odlewanie i produkcja pyłu	Pył i metale Materiał organiczny*	Sterowanie (prowadzenie) procesem, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie węgla i odpowiednie chłodzenie gazu.
Procesy przewałowe żużlu i pieca Waelza	Pył i metale Materiał organiczny*	Sterowanie procesem. Zbieranie gazu, chłodzenie gazu i filtr tkaninowy lub elektrofiltr mokry jeśli stosowane jest gaszenie mokre Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie węgla i odpowiednie chłodzenie gazu
Uwaga. * Materiały organiczne obejmują lotne związki organiczne (VOC) podawane jako węgiel całkowity (z wyjątkiem CO), dioksyny i CO, dokładna zawartość zależy od zawartości organicznej w stosowanych surowcach.** Dwutlenek siarki może być obecny jeśli stosowane są surowce (np. pasta akumulatorowa) i paliwa zawierające siarkę i siarka nie jest wiązana w żużlu lub kamieniu.		

Tabela 5.44: Podsumowanie opcji ograniczania składników zanieczyszczających zawartych w gazie odlotowym

Systemy zbierania oparów odpowiadają najlepszej praktyce przedstawionej ogólnie w punkcie 2.7. Systemy ograniczania zanieczyszczeń, które są uważane za BAT dla składników prawdopodobnie występujących w gazach odlotowych, są podsumowane w następującej tabeli. W surowcach mogą występować różnice, które wpływają na zakres składników lub stany fizyczne pewnych składników, takie jak wielkość i własności fizyczne produkowanego pyłu, które powinny być oceniane lokalnie.

5.4.2.9 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do powietrza obejmują wyłapywane/ograniczane emisje z różnych źródeł, plus niezorganizowane lub niewyłapywane emisje z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze działające systemy zapewniają skuteczne usuwanie zanieczyszczeń, a informacje dostępne w czasie pisania tego dokumentu wskazują, że te niezorganizowane emisje mogą być największym źródłem ogólnych emisji.

Dla wszystkich procesów ogólne emisje do powietrza bazują na emisjach z:
- Transportu i składowania materiałów, ze stopni suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania.
- Procesów przewałowych żużlu i z pieca Waelza.
- Stopni rafinacji chemicznej, rafinacji cieplnej i elektrolitycznego otrzymywania metali.
- Stopni topienia, wytwarzania stopów, destylacji, odlewania itd.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo istotne i mogą być prognozowane ze skuteczności wyłapywania gazu z procesu i przez monitoring środowiska (patrz punkt 2.7).

Następujące tabele zestawiają techniki i skojarzone z nimi emisje.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Gaz odlotowy z niską zawartością SO_2 (~ 1 – 4%)	> 99,1	Jednokontaktowa instalacja gazu siarkowego lub WSA (zawartość SO_2 w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego)	Dla gazów o niskiej zawartości SO_2. Połączona z suchą lub półsuchą płuczką dla ograniczania emisji i produkcji gipsu jeśli dysponuje się rynkiem dla jego zbytu.
Gaz odlotowy z wysoką zawartością SO_2 (> 5%)	Współczynnik przemiany > 99,7%	Dwukontaktowa Instalacja kwasu siarkowego (Zawartość SO_2 w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego). Usuwacz mgły może być odpowiedni dla końcowego usuwania SO_3.	Bardzo niskie poziomy dla innych zanieczyszczeń zawartych w powietrzu będą osiągane dzięki intensywnemu oczyszczaniu gazu przed instalacją kontaktową (płukanie mokre, elektrofiltr mokry i w razie potrzeby usuwanie rtęci dla zapewnienia wysokiej jakości produkowanego H_2SO_4.
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.45: Emisje do powietrza z wytapiania pierwotnego, prażenia i spiekania, odpowiadające stosowaniu BAT w sektorze ołowiu i cynku

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Kwaśne mgły	< 50 mg/Nm³	Usuwacz mgły (eliminator mgły) Mokra płuczka alkaliczna.	Usuwacz mgły będzie umożliwiał ponowne użycie zbieranego kwasu.
Arsyna, stybina	< 0,5 mg/Nm³	Płuczka utleniająca	
Lotne związki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 5 mg/Nm^3	Obudowa, skraplacz, węgiel lub filtr biologiczny	
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.46: Emisje do powietrza z rafinacji chemicznej, elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Substancja zanieczyszczająca	Zakres skojarzony ze stosowaniem BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy (Potrzebna jest kontrola temperatury w kotłach do topienia lub tyglach dla zapobiegania przechodzeniu metali w stan lotny)	W filtrach tkaninowych o wysokich osiągach można uzyskiwać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	Palnik z niskimi NO_x. Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem dla redukcji stosowanej energii. W tych przypadkach redukowana jest objętość gazu i masa emisji.
Całkowity węgiel organiczny jako C (jeśli jest obecny)	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Dopalacz. Zoptymalizowane spalanie.	
Dioksyny (jeśli występują)	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Wysokosprawny system usuwania pyłu (tj. filtr tkaninowy), dopalacz, za nim gaszenie. Dostępne są inne techniki (np. pochłanianie na węglu aktywnym, katalizator utleniania)	Może być potrzebna obróbka czystego gazu odpylanego dla osiągnięcia niskich poziomów.
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.47: Emisje do powietrza z topienia czystego materiału, wytwarzania stopów i produkcji pyłu cynkowego

Substancja zanieczyszczająca	Zakres skojarzony ze stosowaniem BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy, elektrofiltr mokry. (Elektrofiltr mokry może mieć zastosowanie do gazów z granulacji lub z mokrego gaszenia gazu)	W filtrach tkaninowych o wysokich osiągach można uzyskiwać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
SO_2	< 50 - 200 mg/Nm^3	Mokra płuczka alkaliczna. Półsucha płuczka alkaliczna i filtr tkaninowy.	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	Palnik z niskimi NO_x. Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem dla

			redukcji stosowanej energii. W tych przypadkach redukowana jest objętość gazu i masa emisji.
CO i pary metali	Nie emitowane	Płuczka wodna	Do chłodzenia i oczyszczania gazów z pieca ISF przed stosowaniem jako paliwo.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Dopalacz. Zoptymalizowane spalanie.	Wstępna obróbka materiału wtórnego dla usuwania powłok organicznych, jeśli to konieczne
Dioksyny	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Wysokosprawny system usuwania pyłu (to jest filtr tkaninowy) dopalacz a za nim gaszenie (np. pochłanianie na węglu aktywnym, wdmuchiwanie węgla/wapna)	
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza. Dla usuwania SO_2 lub węgla całkowitego zmiana zawartości w gazie surowym podczas procesów okresowych może wpływać na osiągi systemu ograniczania zanieczyszczeń.			

Tabela 5.48: Emisje do powietrza z obróbki wstępnej materiałów z wytapiania wtórnego, rafinacji cieplnej, topienia, z procesów przewałowych żużlu i pieca Waelza

Zawartość metali w pyle różni się w dużym stopniu w zależności od procesu. Ponadto dla podobnych pieców istnieją istotne różnice spowodowane stosowaniem różniących się surowców. Dlatego w niniejszym dokumencie nie mówi się szczegółowo o konkretnie osiągalnych emisjach do powietrza dla wszystkich metali.

Pewne metale mają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i dlatego muszą być ograniczane dla spełniania konkretnych lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych norm jakości powietrza. Uważa się, że niskie koncentracje ciężkich metali uzyskuje się przy stosowaniu nowoczesnych systemów ograniczania zanieczyszczeń o wysokich osiągach, takich jak membranowy filtr tkaninowy, pod warunkiem, że temperatura robocza jest prawidłowa, a cechy gazu i pyłu są uwzględniane w projekcie. Zagadnienie jest specyficzne dla konkretnego miejsca, ale następująca tabela podaje pewne wskazanie odnośnie wpływów na zawartość metali w pyle, które będą napotykane lokalnie.

Składnik	Piec prażalni-czy cynku ze złożem zawiesinowym	Rafinacja cynku	Proces ISF	Procesy bezpośredniego wytapiania ołowiu	Procesy ołowiu wtórnego	Rafinacja ołowiu
Pb%	0,2 – 2	0,15 – 0,86	10 – 15	30 – 50	20 - 55	14 – 83
Zn%	50 – 60	52 – 76	20 – 50	3 – 5	0,01 - 10	3 – 28
Sb%	brak danych	brak danych	brak danych	–	0,1 - 40	brak danych
Cd%	0,2	0,02 – 0,7	0,5	3 – 5	0,01 - 10	brak danych
As%	0,004	0,01 – 0,1	brak danych	5 - 10	0,01 - 3	brak danych

Tabela 5.49: Zawartość metali w pyłach z różnych procesów produkcji ołowiu i cynku [tm 25, DFIU 1996]

5.4.3 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca. Podaje się, że istniejące systemy oczyszczania odpowiadają wysokim standardom. Stosowanie wytrącania przy użyciu siarczków lub kombinowanego strącania za pomocą wodorotlenku/siarczku ma zwłaszcza zastosowanie do metali omawianych w tym rozdziale [tm 171, Steil/Hahre 1999]. Wszystkie ścieki będą oczyszczane w celu usunięcia z nich metali, składników stałych i olejów/smół. Adsorbowane gazy kwaśne (np. dwutlenek siarki, HCl) powinny być ponownie wykorzystywane lub zobojętniane, jeśli to konieczne. Techniki wyszczególnione w punkcie 2.9 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie stosowane lub zawracane do obiegu w obrębie procesów.

Dla pierwotnej i wtórnej produkcji metali zawartych w tej grupie ogólne emisje do wody pochodzą z:

- Obróbki żużlu lub systemu granulacji.
- Systemu oczyszczania gazu odpadowego.
- Systemu ługowania i oczyszczania chemicznego.
- Oczyszczalni ścieków.
- Odwadniania powierzchni.

Następująca tabela podaje emisje do wody odpowiadające stosowaniu BAT, po oczyszczaniu ścieków. Podane dane mogą nie mieć przeniesienia na wszystkie instalacje.

	Główne składniki [mg/l]				
	Pb	**As**	**Hg**	**Cd**	**Zn**
Woda z procesu	<0,1	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2
Uwaga: Emisje do wody odpowiadające BAT są oparte na kwalifikowanej próbce losowej lub na próbce ogólnej z 24 godzin. Zakres oczyszczania (obróbki) ścieków zależy od źródła ich pochodzenia i od metali zawartych w ściekach.					

Tabela 5.50: Podsumowanie skojarzonych emisji do wody dla niektórych procesów

5.4.4 Pozostałości z procesów

Wykorzystywanie lub zawracanie do obiegu żużli, szlamów i pyłów pofiltracyjnych traktuje się jak część procesów. Stosowana metoda strącania żelaza (getyt lub jarozyt) zależy od warunków lokalnych i składu koncentratu. Powinno być wzięte pod uwagę efektywne płukanie i strącanie metali dających się ługować jako siarczki przed usuwaniem. Rozpuszczalność pozostałości powinna być kontrolowana z użyciem standardowego testu ługowalności. Usuwanie odpadów powinno spełniać wymagania przedstawione w dyrektywie na temat składowania.

Procesy produkcyjne w tym sektorze zostały opracowane przez przemysł w celu maksymalnego ponownego wykorzystywania większości pozostałości z procesów z jednostek produkcyjnych lub aby produkować pozostałości w postaci, która umożliwia ich stosowanie w innych procesach produkcyjnych przemysłu metali nieżelaznych. Przegląd potencjalnych zastosowań końcowych dla pozostałości jest podany wcześniej w tym rozdziale i pewne przykłady ilościowe są również podane dla konkretnych instalacji.

Ilość generowanych pozostałości zależy w dużej mierze od surowców, w szczególności od zawartości żelaza w materiałach pierwotnych, od zawartości innych metali nieżelaznych w materiałach pierwotnych i wtórnych i od obecności innych substancji zanieczyszczających, takich jak materiały organiczne. Dlatego emisje do gleby są bardzo specyficzne dla konkretnego miejsca i materiału i zależą od czynników omawianych wcześniej. Z tego powodu nie jest możliwe opracowanie realistycznej, typowej tabeli ilości, które są skojarzone ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT bez wyszczególniania specyfikacji surowców. Zasady najlepszych dostępnych technik BAT obejmują zapobieganie odpadom i minimalizowanie oraz ponowne wykorzystywanie pozostałości ilekroć jest to możliwe. Należy brać pod uwagę generowanie arsyny i stybiny przy działaniu wody lub pary wodnej na niektóre pozostałości.

Przemysł jest szczególnie efektywny w tych działaniach. Opcje wykorzystywania i obróbki/oczyszczania dla niektórych pozostałości z produkcji ołowiu i cynku są podane w tabelach 5.29 do 5.30.

5.4.5 Koszty związane z technikami

Dane kosztów zostały opracowane dla szeregu odmian procesu i systemów ograniczania zanieczyszczeń. Dane kosztów są bardzo specyficzne dla konkretnego miejsca i zależą od szeregu czynników, ale podane zakresy mogą umożliwiać dokonanie pewnych porównań. Dane są zawarte w załączniku do tego opracowania, tak aby można było porównać koszty procesów i systemów ograniczania zanieczyszczeń w całym przemyśle metali nieżelaznych.

5.5 Nowo powstające techniki BAT

- Koncentraty cynku z nowych kopalń i z proponowanych opracowań rozwojowych stwarzają zarówno szanse, jak również wyzwania dla klasycznych pieców do wytapiania. Te drobno pokruszone koncentraty często charakteryzują się niską zawartością żelaza, podwyższoną zawartością krzemionki, wysokim manganem i poziomami pierwiastków takich jak german, które mogą być powodem trudności. Nowa technologia przetwarzania, potrzebna do sprostania tym zmianom obejmuje: - odwadnianie i transport ultramiałkiego koncentratu, nowatorskie systemy transportowe, obiegi ługu krzemionkowego, elektrolizery do usuwania manganu i przetapianie wstępne [tm 101, NL Zn 1998]. Koncentraty te nie są dostępne dla wszystkich

producentów, a wymagana nowa technologia do ich obróbki może generować inne pozostałości, które są trudne do zagospodarowania.

- Przepisy ochrony środowiska dotyczące usuwania pozostałości stałych mogą stanowić bodziec do zmiany obróbki pozostałości żelaza przez chemiczne wiązanie resztek żelaza w formie cementu (np. Jarofix) lub w formie innego materiału takiego jak reakcja getytu z żużlami żelaza (glina palona porowata). Oba procesy zwiększają ilość produkowanego materiału i będą efektywne tylko wtedy, gdy materiały nadają się do stosowania w budownictwie lądowym.

- Podaje się, że procesy ługowania, bazujące na chlorku, do odzysku cynku i ołowiu, są na etapie demonstracyjnym [tm 206, TGI 1999].

- Została zademonstrowana obróbka cieplna jarozytu i getytu z zastosowaniem procesów Ausmelt i Outokumpu [tm 41, Ausmelt 1997; tm 101 NL Zn 1998]. Cynk i inne metale lotne są przeprowadzane w stan lotny i odzyskiwane, produkowany żużel mógłby być przydatny do procesów budowlanych. Procesy nie okazały się być zdolne do rentownego funkcjonowania jako ogólna metoda obróbki pozostałości.

- Informowano o przetwarzaniu jarozytu i szlamu ściekowego w autoklawie w 260 ^{o}C [tm 214, Vaartjes 1999]. Dostępne są ograniczone dane i nie podaje się, czy proces jest rentowny. Celuloza w szlamie ściekowym jest źródłem energii, a produktem jest stopiony materiał. Podaje się, że cynk, ołów i srebro są koncentrowane i sprzedawane, a produkt kamienny stosowany w budownictwie.

- Zademonstrowano również przetapianie jarozytu i getytu, ale proces ten nie okazał się ekonomiczny.

- Wdmuchiwanie miałkiego materiału przez dysze pieca szybowego było stosowane z pozytywnym wynikiem; redukuje ono transport materiału pylistego i energię angażowaną w zawracanie miału na spiekalnię.

- Parametry sterowania, takie jak temperatura, są stosowane dla pieców wytapiających i kotłów i redukują ilość cynku i ołowiu, jaka może być odparowywana z procesu.

- Systemy sterowania piecem z innych sektorów mogą być dostępne dla pieca szybowego i dla pieca ISF.

- Proces EZINEX opiera się na ługowaniu amoniakiem/chlorkiem amonowym, po którym następuje cementacja i elektroliza. Proces ten opracowano dla bezpośredniej obróbki pyłów z elektrycznego pieca łukowego (EAF) i jedna instalacja jest w eksploatacji. Może on być stosowany dla bogatszego wsadu cynku wtórnego [tm 120, TU Aachen 1999]

- Proces BSN został uruchomiony w listopadzie 1998 roku i obrabia grudkowany pył z pieca łukowego przez suszenie i klinkierowanie, po którym następuje redukcja, przeprowadzanie w stan lotny i ponowne utlenianie w celu produkowania ZnO. Twierdzi się, że proces nie generuje żadnego odpadu [tm 120, TU Aachen 1999]

- Piec firmy Outokompu o nazwie Flash Smelting Furnance (do wytapiania zawiesinowego) był stosowany na bazie demonstracyjnej do produkcji ołowiu przez bezpośrednie wytapianie. Informowano również o stosowaniu pieców obrotowych Waelza do tego celu. Literatura zawiera wiele innych potencjalnych przykładów, które nie zostały jeszcze opracowane poza skalę doświadczalną.

6 Procesy wytwarzania metali szlachetnych

6.1 Stosowane procesy i techniki

Metale szlachetne można umieścić w trzech grupach: metale grupy srebra, złota i platyny (PGM). Najważniejszymi źródłami tych metali są rudy metali szlachetnych, produkty uboczne uzyskiwane przy przetwarzaniu innych metali nieżelaznych (zwłaszcza szlamy anodowe z produkcji miedzi, pozostałości z ługowania i surowy metal z produkcji cynku i ołowiu) i materiał zawracany do obiegu. Wiele surowców podlega dyrektywie o odpadach niebezpiecznych i ma to wpływ na systemy transportu, dostarczania i obsługi oraz awizowania. Procesy produkcyjne są wspólne dla surowców pierwotnych i wtórnych i dlatego są one opisane razem.

Opracowano szereg procesów, które wykorzystują własności chemiczne tych metali. Chociaż są one stosunkowo obojętne, to ich reaktywność zmienia się, a różne stopnie utlenienia metali w ich związkach umożliwiają stosowanie rozmaitych metod rozdzielania [tm 5&19 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993]. Na przykład czterotlenki rutenu i osmu są lotne i mogą być łatwo rozdzielane przez destylację. Wiele z procesów stosuje bardzo reaktywne odczynniki lub produkuje toksyczne produkty, czynniki te są brane pod uwagę przez stosowanie odpornych na uszkodzenia systemów ograniczających i uszczelnionych zbiorników ściekowych. Głównym powodem instalowania takich systemów jest wysoka wartość metali.

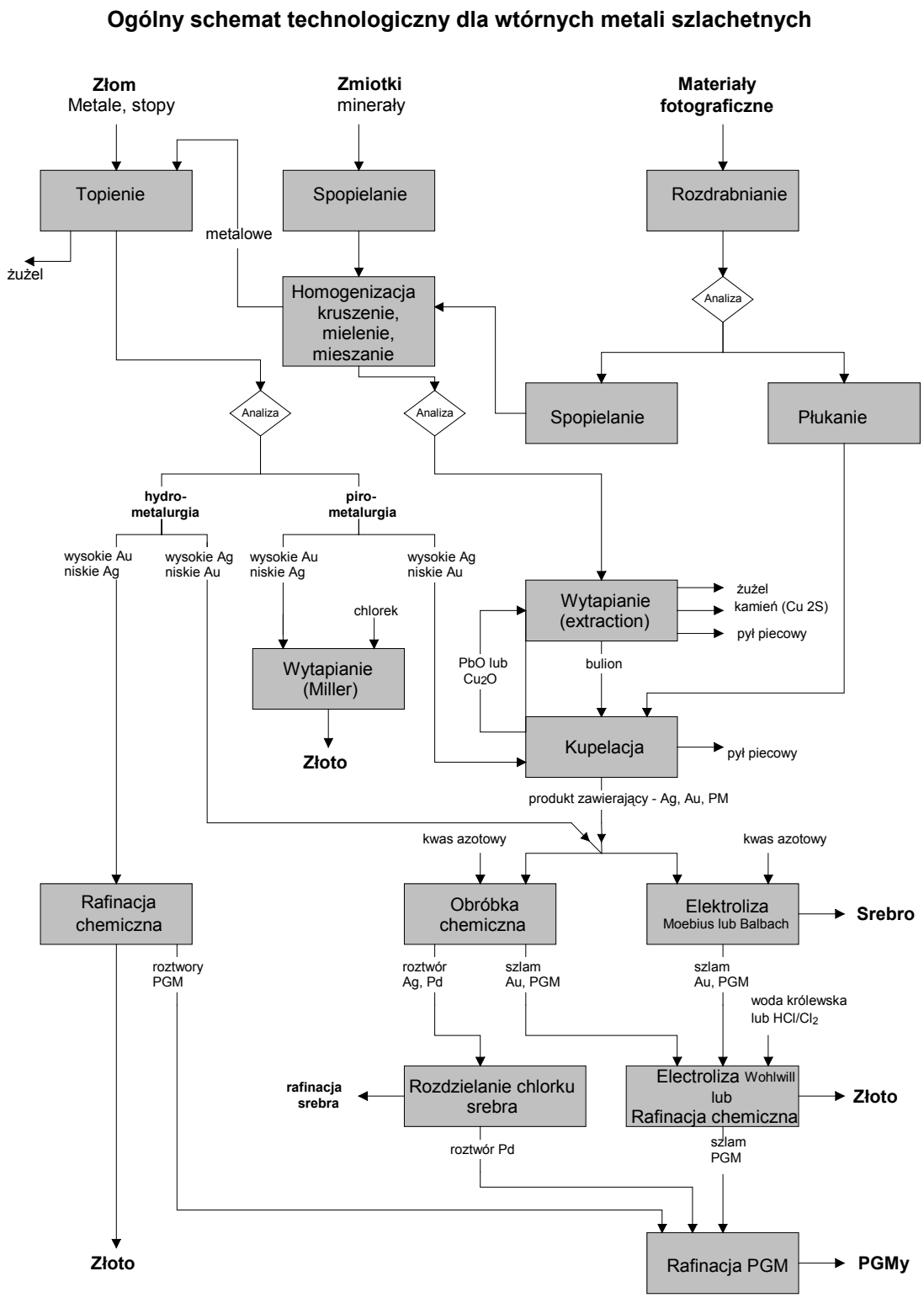
Wiele z procesów jest poufnych w skali technicznej i dostępne są tylko bardzo szkicowe opisy. Procesy są zwykle przeprowadzane w różnych kombinacjach by odzyskać metale szlachetne obecne w konkretnym materiale wsadowym. Cena ustalona za odzysk metali szlachetnych jest stała i nie zależy od wartości metalu. W związku z tym proces przetwarzania musi być tak zaprojektowany, by uwzględnić dokładne pobieranie próbek i analizę materiału jak również jego odzysk. Pobieranie próbek jest realizowane po fizycznym przetworzeniu materiału lub też próbki są pobierane ze strumieni bocznych podczas normalnego przetwarzania. Istnieje ponad 200 typów surowców dostępnych dla przemysłu i zazwyczaj surowce te są klasyfikowane w pięciu rodzajach homogenizacji.

Kategoria homogenizacji	Rodzaj surowca	Komentarz
Materiał pierwotny	Katalizatory, przygotowane zmiotki, roztwory.	Bezpośrednio do procesu
Zmiotki	Minerał + metal, wysokotopliwe katalizatory węglowe.	Spopielanie, prażenie i wzbogacanie wstępne
Złom	Materiał niskotopliwy.	
Materiał poddawany rozdrabnianiu	Taśmy filmowe, złom elektroniczny.	
Materiał do rozpuszczania	Materiał, który jest rozpuszczany w kwasie, CN, NaOH itd.	

Tabela 6.1: Kategorie homogenizacji dla pobierania próbek

Charakterystyka surowca jest oparta na najbardziej niejednorodnych punktach wejściowych, na schemacie technologicznym przetwarzania (rys. 6.1) i jest niezależna od metali szlachetnych zawartych w materiale. Surowce są zwykle opróbowywane zgodnie z tą charakterystyką i podaje się, że większość firm stosuje ten schemat. Próbki są poddawane obróbce w celu rozpuszczenia zawartości metali szlachetnych lub w celu wyprodukowania próbki w formie nadającej się do

analizy. Czasami zajmuje to cały lub część rzeczywistego procesu odzyskiwania i dlatego w procesie pobierania próbek stosowane są systemy ograniczające.

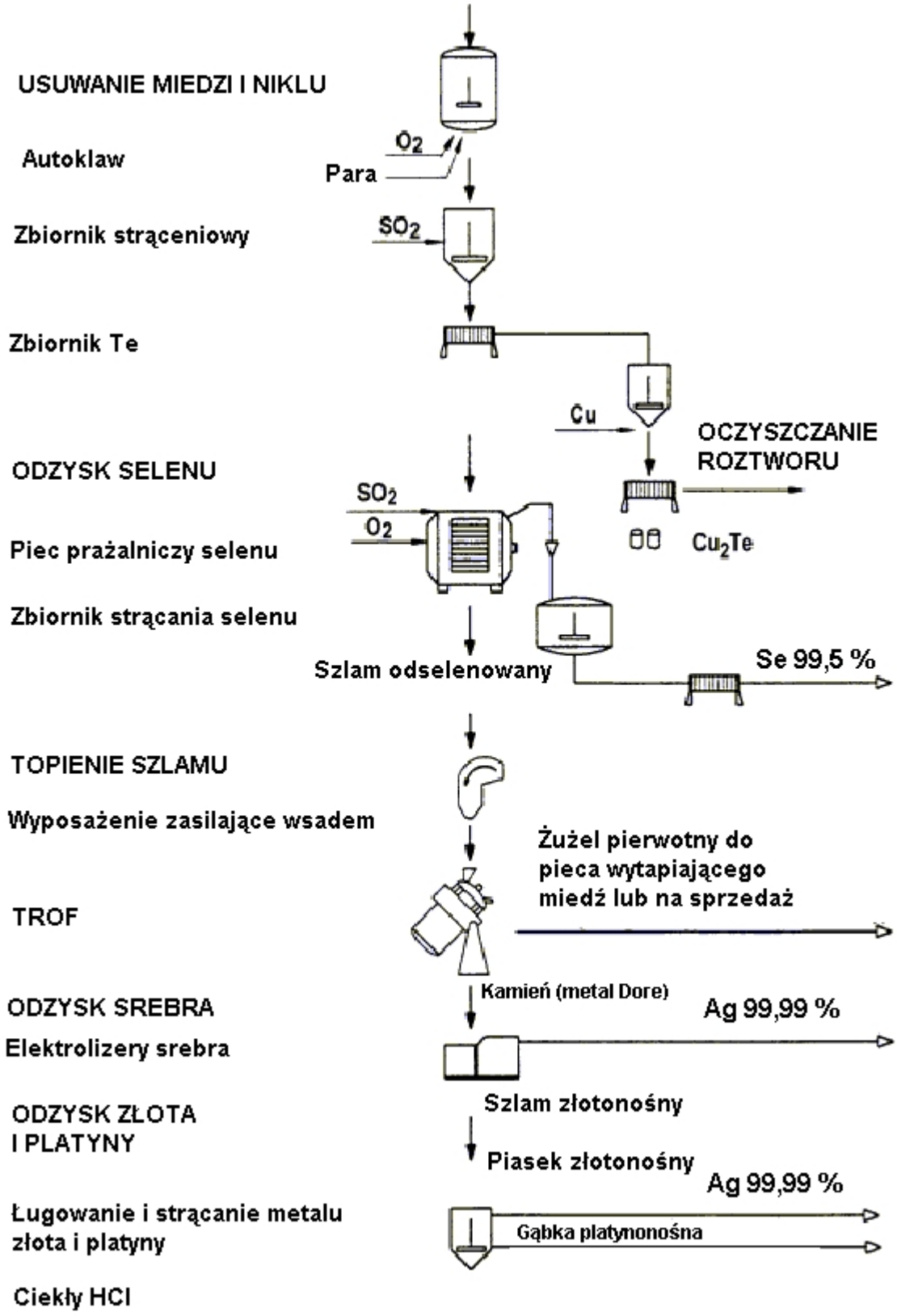


Rysunek 6.1: Ogólny schemat technologiczny dla odzysku metalu szlachetnego.

Istnieje również potrzeba szybkiego przetwarzania tych materiałów i odzwierciedla się to w celowo zawyżonej zdolności produkcyjnej w tym sektorze. Rozbudowane opróbowywanie i analiza umożliwia również dokonanie optymalnego wyboru kombinacji procesu.

Szlamy anodowe z elektrolitycznego oczyszczania miedzi są istotnym źródłem metali szlachetnych i dlatego szlamy te są obrabiane dla usunięcia i odzyskania metali szlachetnych razem z innymi metalami takimi jak selen i tellur. Szczegóły procesu zależą od proporcji obecnych metali.

Stosowane są procesy pirometalurgiczne lub hydrometalurgiczne i w pewnych przypadkach w proces wkomponowane są stopnie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Poniższy rysunek stanowi przykład ogólny.



Rysunek 6.2: Przykład schematu technologicznego dla obróbki szlamu anodowego.

6.1.1 Srebro

Podstawowymi źródłami srebra są złom (np. biżuteria, monety i inne stopy), koncentraty, szlamy anodowe (lub z elektrofiltra), filmy fotograficzne, papiery i szlamy, popioły, zmiotki, i inne pozostałości [tm 5&19, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]

6.1.1.1 Materiały fotograficzne

Filmy fotograficzne, papiery i szlamy są spopielane okresowo, partiami w piecach z pojedynczym trzonem lub w sposób ciągły w piecach obrotowych w celu produkcji popiołu o dużej zawartości srebra. Mniejsze firmy przetwarzające materiały z recyklingu stosują piece skrzynkowe. Wsad posiada taką wartość opałową, że paliwo jest potrzebne tylko podczas uruchomienia procesu. Opalany dopalacz, zainstalowany w oddzielnej komorze, jest stosowany do spalania częściowo spalonych produktów w gazie odlotowym; ponadto zainstalowany jest system filtra i płuczki kaustycznej. Popiół jest odzyskiwany i obrabiany razem z innym materiałem srebrnonośnym, gazy są filtrowane a zbierany pył jest również obrabiany dla odzysku srebra.

Stosowany jest również chemiczny proces z odpędzaniem rozpuszczalnika, w którym sole srebra są ługowane z warstwy emulsji. W procesie tym odpadowy film fotograficzny jest traktowany roztworem tiosiarczanu, który może również zawierać enzymy. Srebro jest odzyskiwane z kąpieli ługującej przez elektrolityczne otrzymywanie metali, a zubożony elektrolit jest zawracany do stopnia ługowania. Plastykowa warstwa filmu fotograficznego teoretycznie może być odzyskiwana, ale materiał wsadowy zawiera zwykle pewne ilości papieru, takiego jak koperty i to może powstrzymywać odzysk i powodować powstawanie strumienia odpadów [tm 5, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993].

Srebro jest odzyskiwane z roztworów odpadowych z przemysłu fotograficznego i innych przemysłów, przez chemiczne strącanie w postaci siarczków w celu utworzenia proszku, który jest suszony, topiony i oczyszczany. Alternatywnie, roztwory tiosiarczanu srebra są poddawane elektrolizie przy 2 woltach w celu wytwarzania siarczku srebra, który jest nierozpuszczalny (w praktyce osiąga 5 – 10 ppm Ag w roztworze).

6.1.1.2 Popioły, zmiotki, itd.

Popioły, zmiotki, płytki z obwodami drukowanymi, spieczony materiał drobnoziarnisty, szlamy i inne materiały zawierające miedź i metale szlachetne, są mieszane i topione w piecach elektrycznych, w piecach szybowych, w piecach obrotowych lub płomiennych albo w konwertorach obrotowych z dmuchaniem górnym (TBRC). Ołów lub miedź stosowane są jako kolektor dla srebra i innych metali szlachetnych, zaś prąd elektryczny, koks, gaz lub olej jako paliwo oraz w celu stworzenia atmosfery redukującej. W pewnych przypadkach wybrany odpad plastykowy może być użyty jako paliwo i wówczas stosuje się odpowiednie dopalanie, aby zapobiec emisji związków organicznych takich jak lotne części organiczne (VOC) i dioksyny. Do zbierania składników niemetalicznych z materiałów wsadowych dodawane są topniki tworzące żużel, z którego usuwane są składniki niemetaliczne. Okresowo piec działa z użyciem naboju żużlowego w celu odzyskania z żużlu wszelkich metali szlachetnych przed granulacją lub zlewaniem żużlu przed jego usuwaniem, obróbką w celu zubożenia lub wykorzystania.

Srebro i inne metale szlachetne, produkowane w piecu do wytapiania są zbierane w ciekłym ołowiu lub miedzi. Stop ołowiu jest przesyłany do pieca kupelacyjnego, gdzie ołów jest utleniany na glejtę ołowiową (tlenek ołowiu) z użyciem powietrza lub tlenu. Stop miedzi jest obrabiany w podobny

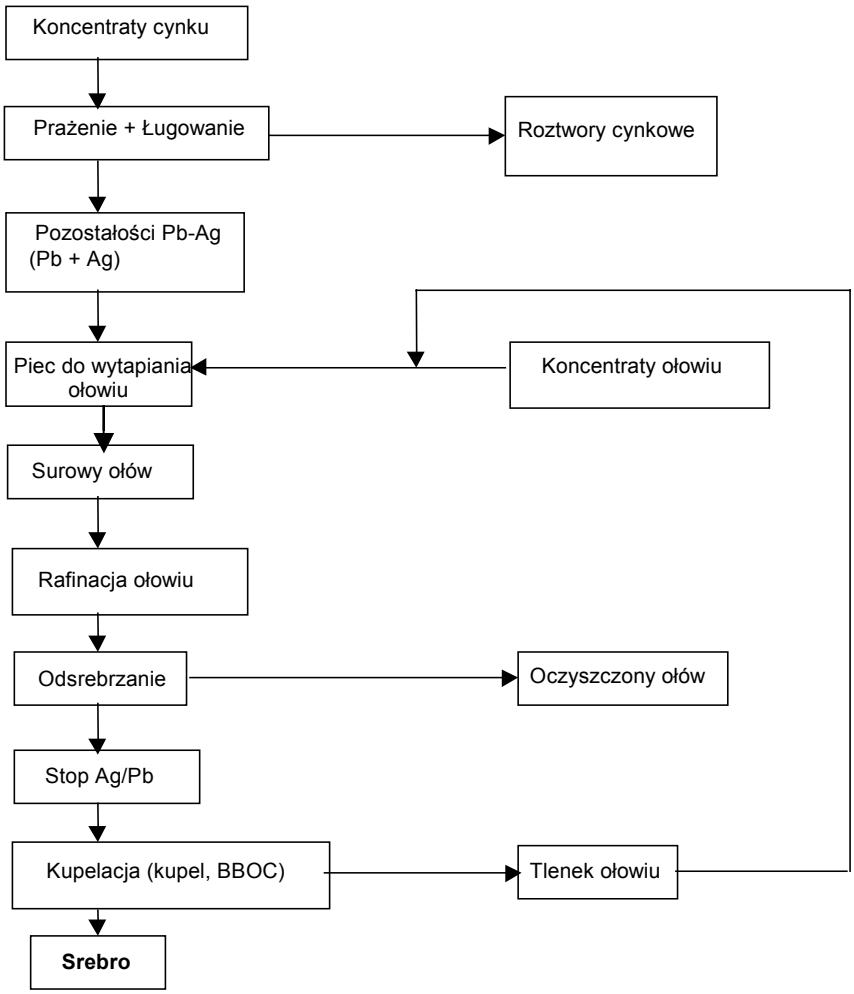
sposób w celu uzyskania tlenku miedzi. [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]
Te materiały zawierające metale szlachetne mogą być również obrabiane w podstawowych urządzeniach do wytapiania metali. Metale są wówczas odzyskiwane z ołowiu, Cu lub z procesu Ni.

6.1.1.3 Odzysk z produkcji metalu podstawowego

Elektrolityczna rafinacja anod miedzianych produkuje szlamy, których skład zależy od materiałów wsadowych i procesów stosowanych w piecu do wytapiania miedzi. Szlamy anodowe zawierają najczęściej znaczące ilości srebra, złota i platynowców, i są one sprzedawane ze względu na wartość zawartych w nich metali szlachetnych [tm 47 do 52, Outokumpu 1997] lub odzyskiwane na miejscu w piecu do wytapiania [tm 92 Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999].

Procesy obróbki zmieniają się zależnie od składu szlamów a przykład jest pokazany na powyższym rysunku 6.2. Stopnie mogą obejmować usuwanie miedzi i niklu (i głównej części telluru) przez ługowanie kwasem (pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym ciśnieniem przy użyciu O_2), prażenie dla usunięcia selenu, jeśli nie został on usunięty przez odparowanie podczas wytapiania. Wytapianie jest wykonywane z użyciem topników w postaci krzemionki i węglanu sodu do produkcji metalu Dore w piecach płomiennych, elektrycznych, TBRC lub BBOC. Metal Dore (kamień) (srebro lub złoto) jest metalem, który został skoncentrowany do postaci zawierającej ponad 60 % metalu [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]. Do odzyskiwania metali szlachetnych ze szlamu anodowego stosowana jest hydrometalurgia i stopnie ekstrakcji rozpuszczalnikowej, na przykład procesy Kennecott i Phelps Dodge.

W hydrometalurgicznej produkcji cynku metale szlachetne, jeśli są obecne w koncentracie, są wzbogacane w pozostałość poługową Pb/Ag, która może być dalej przetwarzana w piecu do wytapiania ołowiu. Podczas wytapiania ołowiu i oczyszczania metale szlachetne koncentrują się w stopie PB-Zn-Ag.



Rysunek 6.3: Odzysk srebra z produkcji cynku i ołowiu

Dalsza obróbka może obejmować usuwanie głównej ilości ołowiu i cynku przez likwidację i destylację próżniową oraz końcową kupelację w piecu płomiennym, TBRC, TROF, kupeli lub kupeli z tlenem dmuchanym przez dennicę (BBOC).Ołów jest utleniany na glejtę ołowiową (tlenek ołowiu) przy użyciu powietrza i tlenu. Niektóre instalacje, które eksploatują rafinerie miedzi i ołowiu, łączą fazy wzbogaconego metalu szlachetnego, z linii ołowiu i miedzi, podczas stopnia kupelacyjnego.

W oczyszczaniu niklu metale szlachetne są odzyskiwane z produktu ubocznego miedzi. W rafinacji cynku w piecu szybowym do wytapiania cynku – ołowiu metale szlachetne mogą być odzyskiwane z produktu ołowiowego. Złoto i platynowce są również odzyskiwane z tych materiałów, procesy różnią się stosownie do ilości pożądanych metali i innych metali towarzyszących np. selenu.

6.1.1.4 Oczyszczanie

Anody rafinowane w elektrolizerach Moebiusa lub Balbach-Thuma przy użyciu katod tytanowych lub ze stali nierdzewnej w zakwaszonym elektrolicie azotanu srebra. Prąd stały stosowany między elektrodami powoduje rozpuszczanie jonów srebra z anody, ich wędrówkę i osadzanie w postaci kryształów srebra na katodach. Kryształy są stale zdrapywane z katod, usuwane z elektrolizerów, filtrowane i płukane. Szlamy z elektrolizerów są obrabiane ze względu na zawartość w nich złota i platynowców.

Kryształy srebra mogą być topione w piecu tyglowym i odlewane partiami na wlewki handlowe lub ziarna do walcowania. Mogą one być ciągle odlewane na pręty handlowe do walcowania na blachę cienką i taśmę. Srebro jest również odlewane na kęsy do wyciskania na pręty do późniejszego przeciągania na druty.

Srebro produkowane przez wytapianie i wysokogatunkowe pozostałości srebrne z procesów wytwarzania mogą być oczyszczane przez rozpuszczanie w kwasie azotowym. Powstały roztwór jest oczyszczany albo przez rekrystalizację w postaci azotanu srebra nadającego się do stosowania w przemyśle fotograficznym albo przez elektrolizę na srebro rafinowane do topienia i odlewania na sztaby srebrne.

6.1.2 Złoto

Podstawowymi źródłami złota są zanieczyszczone złoto z eksploatacji górniczych, złom przemysłowy, biżuteryjny, dentystyczny i zmiotki. Złoto jest odzyskiwane razem ze srebrem ze szlamów anodowych z elektrooczyszczania miedzi i innych materiałów przy użyciu wyżej opisanych procesów. Materiały złomowe mogą zawierać znaczące ilości cynku, miedzi i cyny.

6.1.2.1 Proces Millera

Proces Millera może być stosowany do obróbki wstępnej materiału. W tym procesie materiały wsadowe są topione w pośrednio ogrzewanym tyglu lub w elektrycznym piecu indukcyjnym, podczas gdy chlor gazowy jest wdmuchiwany do kąpieli. W temperaturze roboczej około 1000^{o}C złoto jest jedynym obecnym metalem, który nie reaguje i nie tworzy stabilnych - ciekłych lub lotnych chlorków. Ciekły chlorek srebra wypływa na powierzchnię kąpieli. W charakterze topnika stosowany jest boraks, który pomaga w zbieraniu i zgarnianiu chlorków metali. Cynk znajdujący się we wsadzie jest przekształcany na chlorek cynku, który, wraz z lotnymi chlorkami metali jest wyciągany do płuczki gazu [tm 5, HIMP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]

Proces Millera jest wykonywany tak, aby produkować albo złoto o czystości 98 %, które jest odlewane na anody do elektrorafinacji albo złoto o czystości 99,5 %, które jest odlewane na sztaby złota.

6.1.2.2 Elektrorafinacja

Złote anody są rafinowane w elektrolizerach Wohlwilla zawierających katody ze złotej folii lub tytanu. Stosowanym elektrolitem jest kwaśny roztwór chlorku złota utrzymywany w temperaturze około 70^{o}C.
Prąd stały, przykładany między elektrodami, powoduje rozpuszczanie jonów złota z anod, które wędrują i osadzają się na katodach dając produkt zawierający 99,99 % złota.

6.1.2.3 Inne procesy

Złoto jest również odzyskiwane i rafinowane przez rozpuszczanie materiałów wsadowych w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym/chlorze. Po rozpuszczeniu następuje strącanie złota o wysokiej czystości, nadającego się do topienia i odlewania. W przypadku, gdy materiał wsadowy zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń metalicznych może być wprowadzony stopień ekstrakcji

rozpuszczalnikowej przed stopniem strącania złota. Procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej i strącania są również stosowane do odzyskiwania złota z kąpieli powstających podczas produkcji platyny.

Złoto jest również usuwane ze stałych i ciekłych roztworów cyjanku takich jak kąpiele galwanizacyjne. Roztwory cyjanku sodu lub potasu mogą być stosowane do usuwania złota z powierzchniowego materiału powłokowego takiego jak styki elektroniczne lub materiały platerowane. Złoto jest odzyskiwane z roztworów cyjanku przez elektrolizę. Cyjanki reagują z kwasami tworząc HCN i dlatego stosuje się dokładną segregację tych materiałów. Środki utleniające, takie jak nadtlenek wodoru lub podchloryn sodu jak również hydroliza wysokotemperaturowa, są stosowane do niszczenia cyjanków.

6.1.3 Platynowce

Platynowce to platyna, pallad, rod, ruten, iryd i osm. Podstawowymi surowcami są koncentraty wytwarzane z rud, kamieni i szlamów z operacji produkcji niklu i miedzi. Materiały wtórne takie jak zużyte katalizatory chemiczne i zużyte katalizatory samochodowe, złom elektroniczny i elektryczny stanowią również istotne źródła. Platynowce mogą występować w wyżej opisanych szlamach anodowych i są oddzielane od złota i srebra za pomocą całego szeregu procesów hydrometalurgicznych. Wsad niskogatunkowy może być rozdrabniany i mieszany, natomiast metaliczne materiały wsadowe są najczęściej topione w celu uzyskania jednorodnego produktu dla pobierania próbek.

Podstawowymi etapami odzyskiwania platynowców są [tm 5&19, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]:

- Obróbka wstępna wsadu, pobieranie próbek i analiza;
- Rozpuszczanie, rozdzielanie i oczyszczanie platynowców np. przez strącanie, ekstrakcję ciecz/ciecz lub destylację czterotlenków;
- Odzysk platyny, palladu, rodu i irydu przez redukcję (wodór), ekstrakcję ciecz/ciecz lub procesy elektrolityczne;
- Rafinacja platynowców na przykład za pomocą technik hydrometalurgicznych takich jak zastosowanie związków amono-chlorowych do wytwarzania gąbki czystego metalu przez pirolizę.

Opracowano specjalne procesy dla katalizatorów opartych na węglu, stosujące spopielanie przed stopniem rozpuszczania. Katalizatory i szlamy, bazujące na proszku, są obrabiane partiami, często w skrzyniowych piecach sekcyjnych. Do suszenia i zapłonu katalizatora stosowane jest bezpośrednie ogrzewanie płomieniowe, po zapaleniu pozwala się na naturalne spalanie katalizatora. Dopływ powietrza do pieca jest kontrolowany tak, aby modyfikować warunki spalania a ponadto stosowany jest dopalacz.

Katalizatory reformowania lub uwodorniania mogą być obrabiane przez rozpuszczanie bazy ceramicznej w wodorotlenku sodu lub kwasie siarkowym. Przed ługowaniem wypalany jest nadmiar węgla i węglowodorów. Platynowce z katalizatorów samochodowych mogą być zbierane oddzielnie w piecach plazmowych, elektrycznych lub konwertorach dla Cu lub Ni [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]. Mniejsi przedsiębiorcy stosują otwarte koryta do wypalania katalizatorów przez samozapłon lub prażenie, procesy te mogą być niebezpieczne, a do oczyszczania oparów i gazów może być stosowane zbieranie oparów i dopalanie.
Oczyszczanie platynowców jest skomplikowane i może zajść konieczność powtórzenia poszczególnych stopni procesu dla osiągnięcia wymaganej czystości. Ilość i kolejność stopni zależy również od usuwanych zanieczyszczeń i konkretnej mieszanki platynowców do rozdzielenia z

każdej jednej partii wsadu. Przetwarzanie materiałów wtórnych takich jak zużyte katalizatory chemiczne i samochodowe, złom elektryczny i elektroniczny, w piecach do wytapiania podstawowego metalu lub w specjalnym wyposażeniu generuje ostatecznie pozostałości lub osady wytrącone bogate w platynowce.

6.2 Obecne poziomy emisji i zużycia

Rafinerie metali szlachetnych są złożonymi sieciami procesów głównych i pomocniczych. Stosowane surowce bardzo się różnią pod względem jakości i ilości i dlatego stosowane wyposażenie posiada rozmaite wydajności i zastosowania. Często stosowane są wielozadaniowe reaktory i piece a kroki przetwarzania są powtarzane. Dlatego nie jest możliwe rozpoznanie pojedynczych kroków technologicznych i ich przyczynku do emisji i zużycia.

Pewne ogólne zasady mają zastosowanie do emisji i zużycia w tym sektorze: -

- Średnio 10-krotna ilość materiału musi być obrabiana, aby wyizolować metale szlachetne. Koncentracje zmieniają się od < 1 % do prawie czystego metalu.
- Stosowane są wysokoenergetyczne techniki np. piece elektryczne. Energię odzyskuje się, jeżeli odzysk opłaca się
- Pozostałości zawierające metale podstawowe są sprzedawane dla odzysku.
- Wiele obróbek chemicznych obejmuje stosowanie cyjanku, chloru, kwasu solnego i kwasu azotowego. Odczynniki te są ponownie wykorzystywane w obrębie procesów, ale ostatecznie wymagają utleniania lub neutralizacji za pomocą sody kaustycznej i wapna. Szlamy z oczyszczania ścieków są dokładnie nadzorowane w celu ustalenia zawartości metali, które są odzyskiwane w miarę możliwości.
- Do ekstrakcji ciecz-ciecz stosuje się rozmaite rozpuszczalniki organiczne.
- Stosowane są rozmaite środki utleniające i redukujące.
- Kwaśne gazy takie jak tlenki chloru lub azotu są odzyskiwane dla ponownego wykorzystania.
- Ilości gazów bardzo się zmieniają zależnie od cyklu. Mała skala użycia procesów umożliwia zazwyczaj ograniczanie gazów. Stosuje się lokalną wentylację wyciągową.

6.2.1 Obiegi materiałów zawracanych w przemyśle metali szlachetnych

Jedną z cech charakterystycznych przemysłu metali szlachetnych jest potrzeba utrzymywania małych objętości roztworów, aby zmniejszyć straty metali szlachetnych lub ich związków. W konsekwencji istnieje w eksploatacji kilka zamkniętych obiegów do odzyskiwania materiałów, które są przedstawione niżej.

6.2.1.1 Obiegi niemetalowe

Kwas solny i kwas azotowy są stosowane głównie do rozpuszczania metali. Kwas siarkowy jest stosowany w mniejszym stopniu jako część roztworów płuczkowych do pochłaniania amoniaku i elektrolitu w kąpielach proszku srebrnego. Inne materiały są stosowane jako odczynniki lub są obecne w materiałach wsadowych.

a) Obieg kwasu solnego

W procesach, na które składa się rozpuszczanie stosowany jest kwas solny (HCl), w połączeniu z nadmiarem chloru. Przez wykorzystanie parowania i zbierania w wodzie otrzymywany jest kwas

azeotropowy (w stężeniach około 20 % wagowych). Jest on stosowany w różnych częściach rafinerii.

b) Obieg kwasu azotowego
Srebro i pallad są często rozpuszczane w kwasie azotowym, HNO_3. Znaczną ilość tlenków azotu (NO i NO_2) w gazach odlotowych można wychwycić za pomocą tlenu lub nadtlenku wodoru w specjalnych płuczkach kaskadowych. Długi czas osadzania potrzebny do utleniania małych ilości NO i redukcja pochłaniania gazu przez reakcje egzotermiczne mogą stwarzać problemy. Dlatego konieczne są płuczki chłodzące i kombinowane dla osiągnięcia wartości granicznych i uniknięcia brązowych dymów z komina. Kwas azotowy powstały w pierwszej płuczce posiada zazwyczaj stężenia około 40 % wagowych i może być ponownie wykorzystywany w kilku procesach.

c) Obieg chloru

Chlor jest stosowany w procesach mokrych do rozpuszczania metali i na etapach suchego chlorowania w podwyższonych temperaturach do rafinacji tych metali. W obu przypadkach stosowane są obiegi zamknięte, np. z zastosowaniem U-rur z wodą do produkcji roztworów podchlorynu. Podchloryn jest stosowany również jako utleniacz w roztworach płuczkowych dla różnych procesów oczyszczania (rafinacji).

d) Obieg chlorku amonu

Amoniak i chlorek amonu (salmiak) są stosowane w odzyskiwaniu platynowców. Stosunkowo słaba rozpuszczalność salmiaku, NH_4Cl, w odparowanych roztworach w temperaturze pokojowej umożliwia ponowne wykorzystanie wytrąconych krystalicznych osadów tej soli.

e) Obieg tlenku glinowego

Katalizatory kontaktowe na bazie tlenku glinowego Al_2O_3, są obrabiane w rafineriach metali szlachetnych w dużych ilościach, na przykład katalizatory reformowania z przemysłu oczyszczania oleju. Katalizatory są rozpuszczane w sodzie kaustycznej powyżej 200 ^oC pod ciśnieniem a powstały roztwór glinianu jest sprzedawany po oddzieleniu metali szlachetnych jako pomoc strącająca w oczyszczaniu wody. Alternatywnie glinian może być zawracany do przemysłu tlenku glinowego przez proces BAYER (rozpuszczanie boksytu). Podobnie wrażliwe są obiegi zewnętrzne z roztworami siarczanu glinu, które powstają, gdy katalizatory są rozpuszczane w kwasie siarkowym.

6.2.1.2 Obiegi bez metali szlachetnych

Rafinerie metali szlachetnych przetwarzają wiele materiałów zawierających miedź, ołów, cynę, wolfram, ren, kadm, rtęć i inne metale specjalne. Dla rozdzielania wszystkich tych metali ustalone zostały specjalne procesy, które produkują koncentraty dla zewnętrznych zakładów metalurgicznych metali nieszlachetnych.

a) Miedź

Stosowanie miedzi jako materiału nośnego dla metali szlachetnych staje się coraz ważniejsze a po procesach wytapiania pozostają tlenki miedzi. W stopniach hydrometalurgicznych miedź może być strącana przez sodę kaustyczną, NaOH, i/lub wapno, CaO. Pozostałości miedzi mogą być odzyskiwane w rafinerii miedzi lub przekształcane na siarczan i pozyskiwane elektrycznie, jeśli ich ilość to uzasadnia.

Do usuwania śladów miedzi, zwłaszcza w obecności chelatów jak amoniak konieczne jest strącanie za pomocą siarczków lub nieszkodliwych związków merkaptowych (np. TMT, 15 % roztwór trój-merkapto-triazyny)

b) Ołów

Obiegi ołowiu były znane od wieków średnich w oczyszczaniu srebra. Proces jest nadal stosowany w ekstrakcji oczyszczającej. Ciekły ołów jest dobrym rozpuszczalnikiem dla metali szlachetnych, zwłaszcza przy nadmiarze srebra. Ołów wzbogacony metalami szlachetnymi jest utleniany w piecach lub konwertorach za pomocą tlenu, wytwarzając prawie ilościowe rozdzielenie ołowiu i innych metali nieszlachetnych. Powstałe tlenki są redukowane przez węgiel np. w piecu szybowym, a ołów jest produkowany i ponownie stosowany w procesie. Nadmiar ołowiu jest sprzedawany do rafinerii ołowiu.

c) Cyna

Cyna jest oddzielana jako metal w roztworze lub jako osad wodorotlenku.

d) Wolfram i inne metale

Dla niektórych metali pochodzących z procesów galwanicznych metale podstawowe takie jak stopy niklu, wolfram, molibden mogą być zawracane do obiegu przez odpędzanie cyjanku.

e) Ren

Dla renu stosowane są wymienniki jonowe. Po oczyszczaniu i strącaniu w postaci soli amonu, NH_4ReO_4, jest ona jednym z produktów rafinerii metali nieżelaznych.

f) Kadm

W ostatnich latach zmalała zawartość kadmu w stopach specjalnych np. w stopach lutowniczych i w lutowniach twardych. Kadm jest wzbogacony w pyłach piecowych specjalnych kampanii i wysyłany do zewnętrznych zakładów metalurgicznych.

g) Rtęć

Rtęć w małych koncentracjach może stanowić część specjalnych materiałów np. amalgamatu dentystycznego, proszków lub szlamów, pozostałości z urządzeń bateryjnych, specjalnych filmów polaroid. Dla tego rodzaju materiału destylacja wysokotemperaturowa, być może w połączeniu z niską próżnią, jest pierwszym krokiem odzysku. Średnie stężenia destylowanych złomów i zmiotek są poniżej 0,1 % wagowego granic stężenia rtęci.

Te obiegi i rozdzielanie związków metali nieszlachetnych przyczyniają się do uniknięcia zanieczyszczenia i optymalizacji opłacalności.

6.2.2 Emisje do powietrza

Głównymi emisjami do powietrza z produkcji metali szlachetnych są:
- dwutlenek siarki (SO_2) i inne gazy kwaśne (HCl);
- tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu;
- metale i ich związki;
- pył;

- chlor;
- amoniak i chlorek amonu;
- lotne składniki organiczne i dioksyny.

Znaczenie substancji emitowanych z głównych źródeł jest podane w następującej tabeli.

Składnik	Spopielanie lub wytapianie	Ługowanie i oczyszczanie	Elektroliza	Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Destylacja
Dwutlenek siarki i HCl	••	•	•		
Lotne składniki organiczne	•	•••		•••	•••
Dioksyny	••				
Chlor		•••	••		
Tlenki azotu	••	••			
Pył i metale	•••*	•	•	•	•
Uwaga. ••• bardziej istotny……• mniej istotny Emisje niezorganizowane lub niewytapywane z tych źródeł są również istotne.					

Tabela 6.2: Znaczenie możliwych emisji do powietrza z produkcji metali szlachetnych

Źródłami emisji z procesu są:
- spopielanie;
- inna obróbka wstępna;
- piece do wytapiania i topienia;
- ługowanie i oczyszczanie;
- ekstrakcja rozpuszczalnikowa;
- elektroliza;
- końcowy stopień odzysku lub przetwarzania;

Produkcja (tony)	Ilość kilogramów pyłu na tonę metalu	Ilość kilogramów tlenków azotu na tonę metalu	Ilość kilogramów dwutlenku siarki na tonę metalu
2155	58	154	232
1200	4,5	68	3,1
2500	2	7	9
1110	18		
102	127	21	

Tabela 6.3: Emisje do powietrza z zakresu dużych procesów

6.2.2.1 Pył i metale

Generalnie mogą być one emitowane z pieców do spopielania, pieców i kupeli jako emisje niezorganizowane lub emisje zbierane i ograniczane. Ważnym czynnikiem w zapobieganiu emisjom niezorganizowanym jest uszczelnienie pieca i wtórne zbieranie emisji z rynien spustowych; niektóre piece stosują elektrody wydrążone, przez które podawane są dodatki materiałów; poprawia to szczelność pieca. Popiół z pieców do spopielania jest zwykle gaszony a utrzymanie uszczelnienia wodnego jest ważnym czynnikiem w redukcji emisji niezorganizowanych. W piecach do spopielania, pracujących okresowo i stosujących otwarte koryta lub skrzynki występują problemy z ograniczeniem pyłu i popiołu. Zbierane emisje są zwykle

oczyszczane w filtrach ceramicznych lub tkaninowych, w elektrofiltrach lub w mokrych płuczkach [tm 164, Bobeth 1999].

6.2.2.2 Dwutlenek siarki

Gazy te powstają ze spalania siarki zawartej w surowcu lub w paliwie lub są wytwarzane na etapach trawienia kwasem. Dla minimalizowania emisji można stosować kontrolę wsadu, zaś mokre lub półsuche płuczki są stosowane, kiedy zawartość dwutlenku siarki w gazie odlotowym uzasadnia ich użycie. Podczas elektrolitycznego otrzymywania metali mogą być generowane mgły elektrodowe i gazy. Gazy mogą być zbierane i ponownie wykorzystywane a mgły można usuwać z gazu i zawracać do procesu.

6.2.2.3 Chlor i HCl

Gazy te mogą być tworzone w procesach trawienia, elektrolizy i oczyszczania. Chlor jest często stosowany w procesie Millera i na etapach rozpuszczania przy użyciu mieszaniny kwasu solnego/chloru. Chlor jest odzyskiwany do ponownego wykorzystania wszędzie tam, gdzie jest to możliwe np. przy użyciu zamkniętych (uszczelnionych) elektrolizerów dla złota i metali szlachetnych. Do usuwania resztek chloru i HCl stosowane są płuczki (skrubery).

Obecność chloru w ścieku może prowadzić do tworzenia organicznych związków chloru, jeśli rozpuszczalniki itd. są również obecne w mieszanym ścieku.

6.2.2.4 Związki azotu

Tlenki azotu są produkowane w pewnym stopniu podczas procesów spalania i w znacznych ilościach podczas trawienia z zastosowaniem kwasu azotowego. Przy wysokich zawartościach tlenków azotu w gazie, gaz jest oczyszczany z nich w płuczkach, tak, że może być odzyskiwany kwas azotowy; różne utleniacze są stosowane do pobudzania przemiany i odzysku w postaci kwasu azotowego.

Resztkowe tlenki azotu z gazów odlotowych pieca mogą być usuwane za pomocą środków katalitycznych takich jak kataliza selektywna lub kataliza nieselektywna, jeśli stale występują bardzo wysokie koncentracje NO_x. [tm 164, Bobeth 1999].

Wybór technik ograniczania zależy głównie od zmienności koncentracji (stężenia) NO_x.

6.2.2.5 Lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny

Lotne składniki organiczne mogą być emitowane z procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Mała skala procesów umożliwia zazwyczaj uszczelnienie lub obudowanie reaktorów, dobre zbieranie emisji i odzysk przy użyciu skraplaczy. Zebrane rozpuszczalniki są ponownie wykorzystywane.

Związki węgla organicznego, jakie mogą być emitowane na etapach wytapiania, mogą zawierać dioksyny powstałe ze złego spalania oleju i plastyku we wsadzie i z syntezy de-novo, jeśli gazy nie są schładzane wystarczająco szybko. Może być stosowana obróbka (oczyszczanie) złomu w celu usunięcia zanieczyszczenia organicznego, ale zwykle do obróbki produkowanych gazów stosowane są dopalacze; po dopalaniu następuje szybkie chłodzenie. W przypadkach, gdzie nie jest możliwa

obróbka gazów odlotowych pieca w dopalaczu, gazy mogą być utleniane przez dodawanie tlenu nad strefę topienia. Możliwe jest również rozpoznanie zanieczyszczenia organicznego surowców wtórnych tak ażeby można było zastosować najlepszą kombinację pieca i ograniczania by zapobiec emisjom dymu i oparów i towarzyszących im dioksyn. Związki organiczne, łącznie z dioksynami, mogą być rozkładane przez utlenianie katalityczne, często w reaktorach wspólnych.

	Procesy spopielania	**Procesy pirometalurgiczne**	**Procesy hydrometalurgiczne**
Zakres produkcji	200 – 1000 kg/d	150 – 1200 t/r	20 – 600 t/r
Pył mg/Nm^3	2 – 10	4 – 10	
Tlenki azotu mg/Nm^3	50 – 150	~200	1 – 370
Dwutlenek siarki mg/Nm^3	1 – 25	10 – 100	0,1 – 35
CO mg/Nm^3	10 - 50	80 - 100	
Chlorek mg/Nm^3	2 - 5	< 30	0,4 - 5
Cl_2 mg/Nm^3		< 5	2 - 5
Fluorek mg/Nm^3	0,03 – 1,5	2 - 4	
TOC mg/Nm^3	2 – 5	2 - 20	
Dioksyny ng ITE/Nm^3	< 0,1	< 0,1	
HCN mg/Nm^3			0,01 - 2
NH_3 mg/Nm^3			0,2 - 4

Tabela 6.4: Emisje do powietrza z zakresu małych procesów [tm 164, Bobeth 1999]

6.2.3 Emisje do wody

Procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne stosują znaczące ilości wody chłodzącej. Kąpiele z obiegów ługowania są zwykle recyrkulowane w układach zamkniętych. Inne źródła wody technologicznej są przedstawione w poniższej tabeli. Zawiesina stała, związki metali i oleje mogą być emitowane z tych źródeł do wody.

Wszystkie ścieki są oczyszczane w celu usunięcia rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej. Stosowane jest strącanie jonów metali w postaci wodorotlenków lub siarczków, może być również stosowane strącanie dwustopniowe. Wymiana jonowa jest odpowiednia dla niskich koncentracji i ilości jonów metali. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane do obiegu w obrębie procesów.

Opracowane specjalne techniki dla procesów metali szlachetnych do odtruwania azotynu (redukcja) i cyjanku (hydroliza) w ściekach [tm 164, Bobeth 1999]

Źródło emisji	**Zawiesina stała**	**Związki metalu**	**Olej**
Odwadnianie powierzchni	•••	••	•••
Woda chłodząca do bezpośredniego chłodzenia.	•••	•••	•
Woda chłodząca do pośredniego chłodzenia.	•	•	
Woda do gaszenia	•••	••	
Ługowanie (jeśli obieg nie jest zamknięty)	•••	•••	•
Elektrolityczne otrzymywanie metali (jeśli obieg nie jest zamknięty)		•••	
Systemy płuczkowe	•••	•••	
Uwaga. ••• bardziej istotna……• mniej istotna			

Tabela 6.5: Znaczenie możliwych emisji do wody z produkcji metali szlachetnych

Produkcja t/r	Ścieki [m³/h]	Główne składniki [mg/l]					
		Ag	Pb	Hg	Cu	Ni	COD
2155	10	0,1	0,5	0,05	0,3	0,5	400
1200	2		< 1	< 0,05	< 2	< 5	
2500	100	0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,3	< 0,02	250
1110			3,9 kg/r	0,05 kg/r	194 kg/r	24 kg/r	
102			1260 kg/r		2750 kg/r	1640 kg/r	

(COD = chemiczne zapotrzebowanie tlenu)

Tabela 6.6: Emisje do wody z 5 dużych procesów

Inne potencjalne emisje mogą obejmować jony amonu, chlorku i cyjanku zależnie od indywidualnych etapów procesu. Nie przedłożono żadnych danych ilościowych dla tych składników.

6.2.4 Pozostałości i odpady technologiczne

Produkcja metali jest związana z generowaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze specyficzne pozostałości z procesu są wyszczególnione niżej. Większość pozostałości produkcyjnych jest zawracana w obrębie procesu lub wysyłana do innych wyspecjalizowanych zakładów dla odzyskania metali szlachetnych. Pozostałości zawierające inne metale np. Cu, są sprzedawane innym producentom dla odzysku. Końcowe pozostałości najczęściej stanowią placki filtracyjne zawierające wodorotlenki.

Roczny odpad do usunięcia [tony]	Charakterystyka odpadu
1000	Wodorotlenek żelaza, 60 % wody, (Kat. 1 odpadu przemysłowego)
1000	Placek pofiltracyjny ze ścieków
350	Placek pofiltracyjny ze ścieków

Tabela 6.7: Przykład ilości odpadów

6.2.5 Wykorzystanie energii

Energia resztkowa z procesów spopielania może być wykorzystana w różny sposób zależnie od konkretnych okoliczności lokalnych. Elektryczność może być produkowana, jeśli wytwarzana moc wynosi 0,5 MW/h.

6.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Niniejszy rozdział przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości jak również techniki zmniejszające całkowite zużycie energii. Są one ogólnie dostępne. W celu zademonstrowania tych technik podane są przykłady, które ilustrują dobre wyniki ochrony środowiska. Techniki podane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczonej przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny przez Europejskie Biuro IPPC w Sewilli. Techniki ogólne opisane w rozdziale 2 „procesy wspólne” stosuje się, w dużym stopniu, do procesów w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki procesy główne i pomocnicze są kontrolowane i prowadzone. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, zwłaszcza techniki związane ze zbieraniem, ponownym wykorzystaniem i płukaniem rozpuszczalników organicznych, tlenków azotu i chloru w postaci gazowej.

Stosowanie kołpaków do spuszczania i odlewania jest również techniką, którą należy wziąć pod uwagę. Opary przy spuszczaniu i odlewaniu będą się składać głównie z tlenków metali, które występują w procesie wytapiania. Konstrukcja systemu kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji pieca oraz sposób zmiany źródła gazów procesowych podczas cyklu technologicznego.

Opisane wyżej procesy stosowane są do przetwarzania szerokiego zakresu surowców o zmieniającej się ilości i składzie i są również reprezentatywne dla procesów stosowanych na całym świecie. Firmy działające w tym sektorze opracowały techniki uwzględniające tę zmienność. Wybór techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej jest zależny od stosowanych surowców,. ich ilości, istniejących zanieczyszczeń, wytwarzanego produktu oraz kosztów recyklingu i operacji oczyszczania. Dlatego czynniki te są charakterystyczne dla konkretnego miejsca. W związku z tym naszkicowane wyżej podstawowe procesy odzysku stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę w procesach odzyskiwania.

6.3.1 Składowanie surowców

Składowanie surowców zależy od opisanego wyżej charakteru materiału. Miałkie pyły składuje się w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach. Surowce wtórne zawierające składniki rozpuszczalne w wodzie są składowane pod przykryciem. Materiały niepylące, nierozpuszczalne (z wyjątkiem baterii) składowane są w stosach pod gołym niebem a duże pozycje indywidualne również pod gołym niebem. Materiały reaktywne i łatwopalne są składowane oddzielnie z rozdzieleniem materiałów zdolnych do wzajemnego reagowania z sobą.

Materiał	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks.	Otwarte na szczelnej podłodze i ze zbieraniem wody, przykryte nawy, silosy.	Przykryte przenośniki jeśli materiał jest niepylący. Pneumatyczny		
Paliwo i inne oleje.	Zbiorniki lub beczki w rejonach obwatowanych.	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny.		
Topniki.	Zamknięty silos jeśli topnik pyłotwórczy	Przenośniki w osłonie zamkniętej ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Mieszanie z koncentratami lub innym materiałem.	
Koncentraty.	Zamknięte. Beczki, worki jeśli koncentraty pyłotwórcze.	Zamknięty ze zbieraniem pyłu. Zamknięty przenośnik lub pneumatyczny	Mieszanie z zastosowaniem przenośników. Suszenie lub spiekanie.	
Karty elektroniczne	Przykryte nawy, skrzynie	Zależnie od materiału	Mielenie + separacja na zasadzie różnicy gęstości, spopielanie	Plastyki mogą być źródłem ciepła
Pył miałki	Zamknięte, jeśli pył jest lotny	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny	Mieszanie, Grudkowanie	
Pył gruby (surowiec lub żużel granulowany)	Przykryte nawy	Ładowarka mechaniczna	Prażenie w celu usunięcia lotnych składników organicznych (VOC)	Zbieranie oleju w razie konieczności
Film, zmiotki katalizatorów	Beczki, duże worki, bele	Zależnie od materiału	Spopielanie, prażenie	
Materiał platerowany	Beczki, skrzynie	Zależnie od materiału	Usuwanie powłoki platerowej za pomocą	

			CN lub kwasu azotowego	
Materiał kawałkowy (surowiec lub żużel)	Otwarte (pod gołym niebem)	Zależnie od materiału		Zbieranie oleju w razie konieczności
Całe pozycje	Otwarte lub przykryte nawy	Zależnie od materiału	Rozdrabnianie (mielenie)	Zbieranie oleju w razie konieczności
Materiały reaktywne	Oddzielne składowanie (odizolowane)	Zależnie od materiału	Kruszenie lub ładowanie w całości	Zbieranie kwasu
Kwasy: - Kwas odpadowy Kwas odzyskany	 Zbiorniki kwasoodporne. Zbiorniki kwasoodporne.		 Sprzedaż lub neutralizacja. Sprzedaż.	
Produkty – Katody, kęsy i wlewki. Pręty i druty.	Otwarty obszar z betonowym podłożem lub składowisko przykryte.			
Pozostałości procesowe do odzysku.	Przykryte lub zamknięte zależnie od tworzenia się pyłów.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odwadniania
Odpady do usuwania.	Przykryte lub zamknięte nawy, duże worki lub szczelne beczki, zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odwadniania

Tabela 6.8: Transport i obróbka wstępna materiału

6.3.2 Procesy produkcyjne metali

Jak napisano wyżej istnieje wiele możliwych procesów i kombinacji procesów stosowanych do odzyskiwania metali szlachetnych. Dokładna kombinacja zależy od surowców i osnowy, która zawiera metale. Poniższa tabela przedstawia ogólne etapy procesów, możliwe problemy i techniki do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT dla tych procesów.

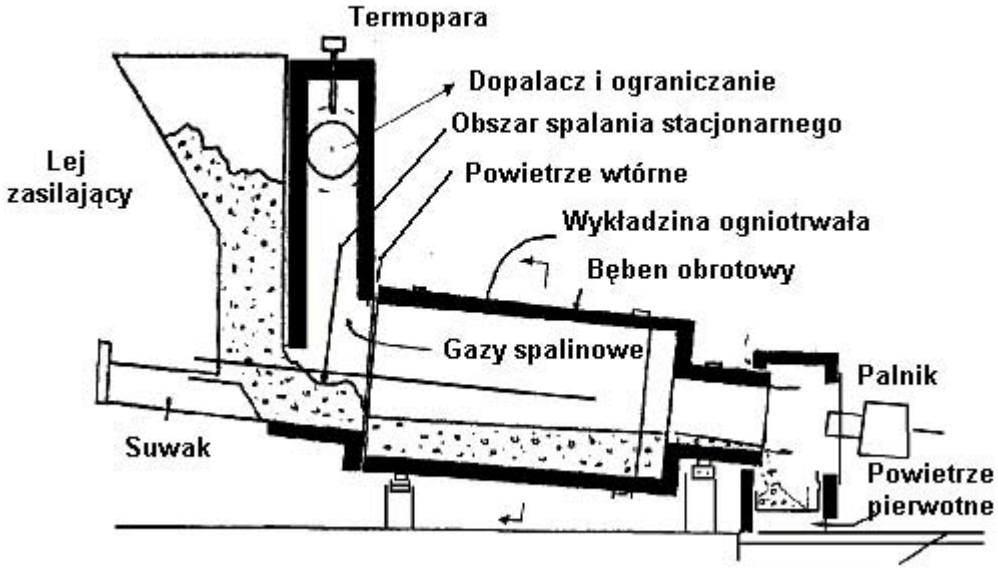
Proces	Możliwy problem	Techniki do wzięcia pod uwagę	Uwagi
Spopielanie	Pył, lotne składniki organiczne (VOC), dioksyny, SO_2, NO_x	Sterowanie procesu, dopalacz i filtr tkaninowy.	Piec obrotowy jeśli nie bardzo mała skala.
Kruszenie, mieszanie lub suszenie	Pył	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Grudkowanie	Pył	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Wytapianie i usuwanie selenu/przeprowadzanie w stan lotny	Pył, metale, lotne składniki organiczne, NO_x i SO_2	Ograniczanie, zbieranie gazu i usuwanie pyłu. Płuczka (skruber)	Płuczka lub elektrofiltr mokry dla odzysku selenu.
Kupelacja	Tlenek ołowiu	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	Stosować kroki technologiczne jak dla miedzi
Trawienie kwasem	Kwaśne gazy. Rozlania kwasu.	Ograniczanie, zbieranie gazu i system odzysku/płukania	Patrz również tabela 6.11
Oczyszczanie (rafinacja)	Kwaśne gazy, NH_3 Rozlania kwasu	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	Patrz również tabela 6.11
Utlenianie lub redukcja	Składniki chemiczne Rozlania chemikalii	Ograniczanie, zbieranie gazu i płukanie/oczyszczanie	Patrz również tabela 6.11
Topienie, wytwarzanie stopów i odlewanie	Pył i metale	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne składniki organiczne	Ograniczanie, zbieranie gazu i odzysku/pochłanianie	Patrz również tabela 6.11
Rozpuszczanie	HCl, Cl_2, NO_x	Ograniczanie, zbieranie gazu	Patrz również tabela

		i system odzysku/płukania	6.11
Destylacja		Ograniczanie, zbieranie gazu i system odzysku/płukania	Patrz również tabela 6.11

Tabela 6.9: Techniki do wzięcia pod uwagę dla etapów produkcyjnych metali.

PRZYKŁAD 6.0 SPOPIELANIE MATERIAŁU FOTOGRAFICZNEGO

Charakterystyka: - stosowanie pieca obrotowego z dobrym systemem sterowania, zbierania gazu i oczyszczania gazu. Obracanie i sterowanie procesu umożliwia dobre mieszanie materiału i powietrza.



Rysunek 6.4: Piec do spopielania dla filmu fotograficznego

Główne korzyści dla środowiska: - łatwiejsze zbieranie gazów spalania, dopalanie i oczyszczanie gazów w porównaniu ze statycznymi lub skrzynkowymi piecami do spopielania.

Dane eksploatacyjne: - brak danych.

Skutki oddziaływania na środowisko: - skutek pozytywny – dobra skuteczność zbierania przy zmniejszonym zużyciu energii, wykorzystując ciepło spalania filmu, w porównaniu z podobnymi systemami.

Aspekty ekonomiczne: - szacunkowy nakład inwestycyjny 450 000 funtów sterlingów dla instalacji o wydajności 500 kg/h (dane 1998).

Możliwość zastosowania: - spopielanie wszystkich materiałów fotograficznych.

Przykładowe zakłady: - Zjednoczone Królestwo Wielkiej Brytanii i Irlandii Północnej

Bibliografia: - [tm 005, HIMP 1993], [tm 106, Farrell, 1998]

Piec	Stosowane procesy	Zalety	Wady
Piec szybowy	Wytapianie	Ustalone (znane).	System sterowania wymaga rozwoju. Możliwe jest wdmuchiwanie miałkiego materiału przez dysze.
Piec obrotowy	Wytapianie	Duża szybkość wytapiania przy stosowaniu tlenu. Obracanie powoduje dobre mieszanie.	Proces nieprzelotowy. (nieciągły)
Piec elektryczny (oporowy, indukcyjny, łukowy)	Wytapianie	Małe ilośći gazu. Warunki redukujące. Wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę.	Koszt energii
ISA Smelt	Wytapianie	Zakres materiałów. Odzysk z innymi metalami np. Cu	Minimalna wielkość.
Piec płomienny	Wytapianie i kupelacja	Ustalone. Procesy są łączone.	Proces nieprzelotowy
Piec obrotowy z dmuchaniem od góry lub przechyło-obrotowy piec z paliwem tlenowym (TROF)	Wytapianie lub kupelacja	Kompaktowy, łatwy do obudowania zamkniętego. Łączy procesy.	Może być drogi. Proces nieprzelotowy.
Prażak z gazem obiegowym	Prażenie selenu, wytapianie	Lepsza wymiana ciepła	
Kupela z tlenem dmuchanym przez dennicę.	Kupelacja	Niskie zużycie paliwa. Wysoki odzysk i duża szybkość procesu. Wznoszące się gazy są płukane przez ciekłą warstwę glejty ołowiowej	Proces nieprzelotowy
Kupela	Kupelacja		Bardzo mocno polega na zbieraniu spalin

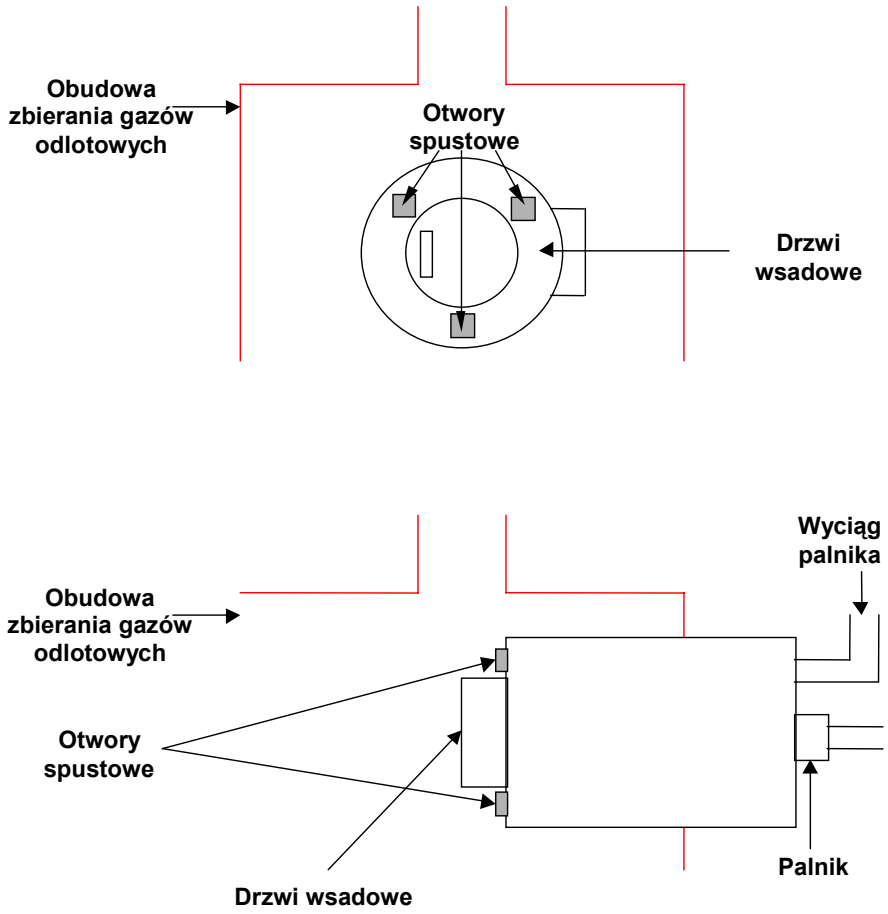
Tabela 6.10: Piece do wytapiania i kupelacji

6.3.3 Zbieranie spalin/gazów i ograniczanie

Techniki omawiane w punkcie 2.7 niniejszego dokumentu są technikami do wzięcia pod uwagę dla różnych stopni procesu stosowanych w produkcji metali szlachetnych itd. Stosowanie kołpaków (okapów) wtórnych dla rynien, wlewnic i drzwi wsadowych jest również techniką do wzięcia pod uwagę. Procesy zazwyczaj wiążą się z działaniem na małą skalę a zatem techniki takie jak uszczelnienie reaktora i ograniczanie mogą być stosunkowo łatwe i tanie do wdrożenia

PRZYKŁAD 6.02 ZBIERANIE GAZÓW ODLOTOWYCH

Charakterystyka: - Jedna strefa ładowania i spuszczania dla pieca obrotowego.



Rysunek 6.5: Jeden system zbierania gazów odlotowych

Zużycie wykładziny pieca może oznaczać, ze otwory spustowe przy końcu drzwi wsadowych mogą nie pozwalać na spuszczanie całego metalu.

Główne korzyści dla środowiska: - łatwiejsze zbieranie gazów odlotowych z pojedynczego punktu.

Dane eksploatacyjne: - brak danych

Skutki oddziaływania na środowisko: - skutek pozytywny – dobra skuteczność zbierania przy zmniejszonym zużyciu energii w porównaniu z podobnymi systemami.

Aspekty ekonomiczne: - niski koszt modyfikacji, zdolność przeżycia ekonomicznego w kilku instalacjach. Rozwiązanie rentowne w kilku instalacjach).

Możliwość zastosowania: - wszystkie piece obrotowe

Przykładowe instalacje - Francja, Zjednoczone królestwo WB i IP

Bibliografia: - [tm 106, Farrell, 1998]

Istnieje kilka zagadnień specyficznych dla miejsca, które będą mieć zastosowanie, a niektóre z nich są omawiane wcześniej w tym rozdziale. Zasadniczo technologie procesów omawiane w niniejszym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem, będą spełniać surowe wymagania ochrony

środowiska. Niżej prezentowane są techniki do usuwania składników z niektórych gazów odlotowych.

Stosowany odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda oczyszczania
Rozpuszczalniki, lotne składniki organiczne	Lotne składniki organiczne (VOC), zapach	Ograniczanie, skraplanie. Węgiel aktywny, biofiltr.
Kwas siarkowy (+siarka w paliwie lub surowcu)	Dwutlenek siarki	System płuczki mokrej lub półsuchej.
Woda królewska	NOCl, NO_x	System płuczki kaustycznej
Chlor, HCl	Cl_2	System płuczki kaustycznej
Kwas azotowy	NO_x	Utleniać i absorbować, zawracać do obiegu, system płuczki
Na lub KCN	HCN	Utleniać nadtlenkiem wodoru lub podchlorynem
Amoniak	NH_3	Odzysk, system płuczki
Chlorek amonu	Aerozol	Odzysk przez sublimację, system płuczki
Hydrazyna	N_2H_4 (być może rakotwórcza)	Płuczka lub węgiel aktywny
Borowodorek sodu	Wodór (niebezpieczeństwo wybuchu)	Unikać, jeśli to możliwe, przy przetwarzaniu platynowców (zwłaszcza Os, Ru)
Kwas mrówkowy	Formaldehyd	System płuczki kaustycznej
Chloran sodu/HCl	Tlenki Cl_2 (niebezpieczeństwo wybuchu)	Kontrola końcowego punktu procesu
Podchloryn jest niedozwolony w pewnych Regionach.		

Tabela 6.11: Chemiczne metody oczyszczania dla niektórych składników gazowych

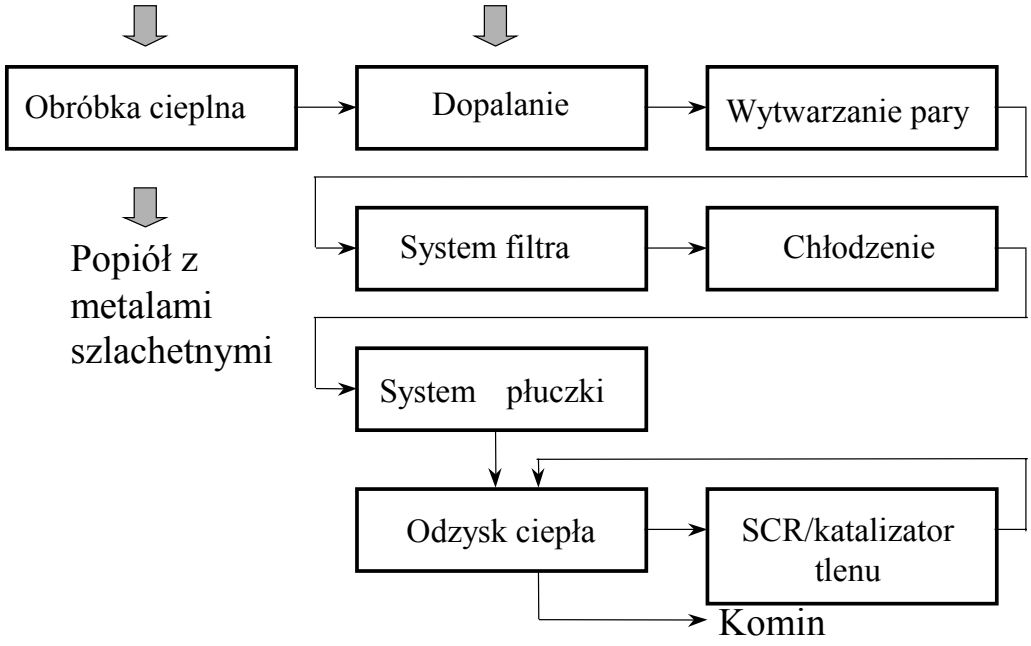
W przemyśle stosowane są również piece do topienia. Stosowane są piece elektryczne (oporowe, indukcyjne, łukowe) i piece opalane gazem/olejem. Przy piecach indukcyjnych nie są produkowane gazy spalania i dzięki temu unika się zwiększenia wielkości instalacji ograniczającej.

Procesy hydrometalurgiczne są bardzo ważne w pewnych procesach produkcyjnych. Ponieważ procesy hydrometalurgiczne angażują stopień ługowania i elektrolizy, to generowane gazy, takie jak HCl, muszą być odzyskiwane lub obrabiane. Musi być również stosowane odpowiednie usuwanie materiału po ługowaniu i zużytego elektrolitu. Techniki omawiane w punkcie 2.9 dotyczące zapobieganiu emisjom do wody, na przykład przez ograniczanie systemów ściekowych są odpowiednie tak jak techniki do odzyskiwania lotnych składników organicznych i techniki stosowania łagodnych rozpuszczalników.

PRZYKŁAD 6.03 STOSOWANIE SCR i SNCR

Charakterystyka: - stosowanie SCR lub SNCR w procesach metali szlachetnych.

ZMIOTKI PALIWO



Główne korzyści dla środowiska: - usuwanie NO_x

Dane eksploatacyjne: - brak danych.

Skutki oddziaływania na środowisko: - stosowanie odczynników i energii.

Aspekty ekonomiczne: - zdolne do ekonomicznego przeżycia w jednej instalacji.

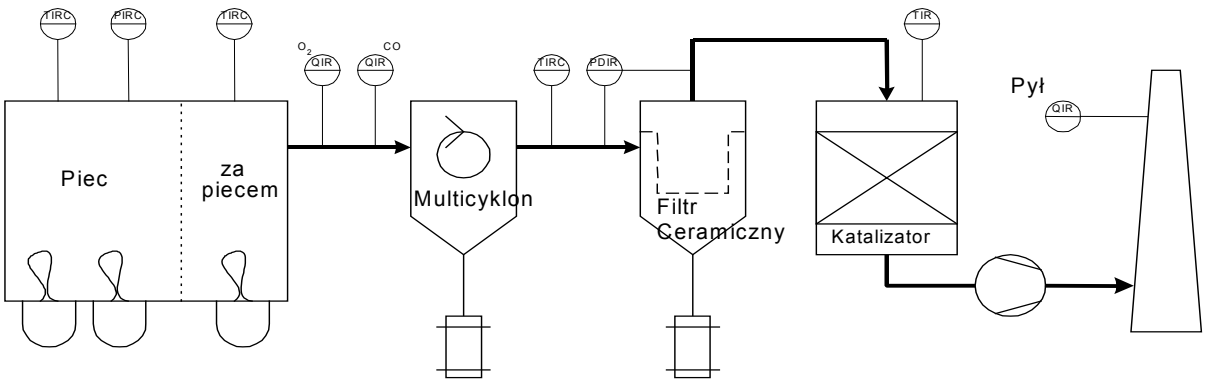
Możliwość zastosowania: brak danych

Przykładowe instalacje: - Niemcy

Bibliografia: - [odpowiedź niemiecka na drugą wersję wstępną Dokumentu]

PRZYKŁAD 6.04 KATALITYCZNE NISZCZENIE DIOKSYN

Charakterystyka: - stosowanie reaktora katalitycznego do usuwania dioksyn.



rumień odpadowego: 800 m^3/h

St powietrza

Filtr ceramiczny

Czysty gaz: <10 mg (pyłu)/m^3

Katalizator

dioksyna/furan: < 0,1 ng/m^3

Powierzchnia filtracyjna:	24 m^2	objętość:	170 l
Spadek ciśnienia:	15 hPa	max. Przepływ:	1500 m^3/h
Temperatura:	max. 400 °C	czas pobytu:	> 0,25 s

Główne korzyści dla środowiska: - usuwanie dioksyn.

Dane eksploatacyjne: - osiągnięto < 0,01 ng/Nm^3.

Skutki oddziaływania na środowisko: - zwiększone zużycie energii.

Aspekty ekonomiczne: - zdolność do ekonomicznego przeżycia w jednej instalacji.

Możliwość zastosowania: brak danych

Przykładowe instalacje: Niemcy

Bibliografia: - [odpowiedź niemiecka na drugą wersję wstępną Dokumentu]

6.3.4 Sterowanie procesu

Zasady sterowania procesu omówione w punkcie 2.7 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej Grupie. Niektóre z pieców i procesów mogą być ulepszone przez zastosowanie wielu z tych technik.

PRZYKŁAD 6.05 STEROWANIE PROCESU DLA PIECA MILLERA

Charakterystyka: - W procesie Millera złoto jest topione przy około 1000°C a chlor gazowy jest przedmuchiwany przez kąpiel. Zanieczyszczenia metaliczne tworzą chlorki i żużel lub są wyprowadzane w gazach odlotowych. Początkowe pobieranie chloru jest wysokie i nadmiar chloru może być łatwo emitowany. Ręczne regulowanie dodatku chloru jest trudne. Tworzenie większości chlorków metali jest egzotermiczne i prowadzenie ciągłego pomiaru temperatury może być stosowane do regulowania szybkości dodawania chloru.

Główne korzyści dla środowiska: - zapobieganie emisji chloru

Dane eksploatacyjne: - informowano, że uwalnianie wolnego chloru do powietrza było < 1 ppm za płuczką venturi i mokrym elektrofiltrem.

Skutki oddziaływania na środowisko: - pozytywne – zapobieganie nadmiernemu zużyciu chloru.

Aspekty ekonomiczne: - nie są oszacowane, ale koszty są niskie, znana jest eksploatacja ze zdolnością do przeżycia ekonomicznego.

Możliwość zastosowania: - wszystkie procesy Millera.

Przykładowe zakłady: - Zjednoczone Królestwo WB i IP.

Bibliografia: - [tm 005, HMP 1993].

6.3.5 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla miejsca, informuje się, że istniejące systemy oczyszczania posiadają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane w celu usuwania

rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej, odpady zawierające cyjanek i roztwory muszą być również oczyszczane. Linie wody zasilającej i linie ścieków mogą być rozdzielone. Techniki podane w punktach 2.9 i 6.2.3 są technikami do wzięcia pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczane ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane w obrębie procesów.

6.3.6 Ogólne techniki

- Scharakteryzowanie surowców przed ich odbiorem tak ażeby można było rozpoznać nieprzewidziane domieszki i zanieczyszczenia i żeby można było wziąć pod uwagę trudności z transportowaniem, składowaniem i przetwarzaniem i aby w razie potrzeby przekazać materiał innemu zakładowi przetwarzającemu.
- Pobieranie próbek i analiza surowców tak szybko jak to możliwe tak ażeby aspekty handlowe mogły być potwierdzone i opcje procesu określone dla konkretnego surowca.
- Systemy obsługi surowców minimalizujące wycieki cieczy i emisje pyłów. Do składowania i podczas transportu powinny być stosowane solidne opakowania.
- Składowanie surowców w zamkniętych budynkach, jeśli jest taka konieczność, z oddzielnym składowaniem materiałów reaktywnych.
- Etapy obróbki wstępnej dla filmu fotograficznego i papieru przy zastosowaniu pieca obrotowego i dopalacza razem z systemem gaszenia popiołu, którego konstrukcja ma wysoki standard HCl Może być konieczne wypłukiwanie HCl z gazu odlotowego i usuwanie z niego pyłu. W przypadku surowca, który zawiera mniejsze ilości papieru należy stosować procesy ługowania oparte na triosiarczanie sodu i enzymach.
- Stopnie obróbki wstępnej dla katalizatorów i mniejszych ilości materiału, zawierającego platynowce, w skrzynkowych piecach do spopielania z użyciem dopalacza, gdzie to jest konieczne, i filtrów tkaninowych, płuczki itd., które są profesjonalnie zaprojektowane i skonstruowane oraz mają wysoki standard, tak ażeby nie mogły występować przecieki. Odzysk ciepła w formie produkcji energii lub rekuperacji powinien być praktykowany jeśli to możliwe.
- Obróbka wstępna małych ilości materiału w piecach do spopielania ze szczelnymi skrzynkami przy użyciu profesjonalnie zaprojektowanego wyposażenia do zbierania i ograniczania łącznie z dopalaczami gdzie to konieczne.
- Stosowanie technik takich jak kalcynowanie lub ługowanie/rozpuszczanie, gdzie to możliwe, do odzysku materiału nośnego katalizatora. Materiał mógłby być odzyskiwany i stosowany jako materiał szlifierski, sole glinowe, żużel obojętny lub materiał nośny katalizatora.
- Stosowanie sprawdzonych procesów odzysku i rafinacji metali szlachetnych w połączeniu ze sprawdzonymi, skutecznymi systemami ograniczania, które są dostępne dla przedsiębiorcy i które osiągają standardy środowiskowe podane w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu. Stosowanie raczej miedzi niż ołowiu w obiegu wytapiania.
- Systemy ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosujące rozpuszczalniki nietoksyczne tak dalece jak jest to możliwe. Stosowanie systemów ograniczania i odzysku lotnych składników organicznych.
- Kontrola działania pieca w celu optymalizacji warunków roboczych. Kluczowymi parametrami są temperatura w różnych punktach pieca i systemu obsługi gazu, stężenia tlenu i tlenku węgla oraz ciśnienie w systemie. Parametry te powinny być stosowane do sterowania tempa podawania materiału wsadowego w maksymalnie możliwym stopniu.
- Sterowanie procesów stopni chemicznych i hydrometalurgicznych i instalacji ograniczania stosując właściwe metody tak, ażeby było możliwe utrzymywanie warunków roboczych na optymalnym poziomie i alarmowanie stanów, które wykraczają poza dozwolony zakres roboczy.
- Zbieranie i ponowne wykorzystywanie gazów kwaśnych takich jak HCl, HNO_3 i Cl_2. Obróbka CN w strumieniach gazu.

- Profesjonalna konstrukcja systemów zbierania i ograniczania pyłu, kwaśnego gazu, CN, lotnych składników organicznych i par metali. Eksploatowanie tych systemów w celu zapobiegania i redukcji emisji do środowiska. Osiągalne poziomy emisji są podane dalej.
- Stosowanie ograniczonych systemów ściekowych instalacji gdzie to możliwe. Ścieki mają być oczyszczane stosownie do ich zawartości i analizowane przed zrzucaniem. Ciecze płuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przez zrzucaniem.
- Analiza odpadów przed ich przekazaniem w inne miejsca tak ażeby można było stosować prawidłowe usuwanie lub prawidłowy przebieg odzysku.
- Operatorzy instalacji powinny być szkoleni i instruowani w zakresie prawidłowych procedur roboczych i parametrów kontrolnych.
- Stosowanie dobrej praktyki konserwacji/utrzymania ruchu dla instalacji technologicznych, systemów ograniczania i innych procesów pomocniczych. Dla tych systemów powinien być przyjęty system kontroli.

6.3.7 Wykorzystanie energii

Ponowne wykorzystanie energii lub wytwarzanie elektryczności są technikami do wzięcia pod uwagę pod warunkiem, że lokalne specyficzne warunki pozwalają na realizację tego w sposób ekonomiczny.

6.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument". Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla produkcji metali szlachetnych są lotne składniki organiczne, pyły opary, dioksyny, zapachy, No_x, inne gazy kwaśne takie jak chlor i SO_2, ścieki, pozostałości takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na

uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

Na najlepsze dostępne techniki ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane tu podejście jest opisane niżej.

Po pierwsze, wybór procesu zależy w dużej mierze od surowców, które są dostępne w konkretnym miejscu. Najważniejszymi czynnikami są ich skład, obecność innych zawartych w nim metali, rozkład ich wielkości (łącznie z potencjałem do tworzenia pyłu) i stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym. Surowcami mogą być materiały pierwotne dostępne z jednego lub z wielu źródeł, surowce wtórne o zmieniającej się jakości lub kombinacja surowców pierwotnych i wtórnych.

Po drugie proces powinien się nadawać do stosowania z najlepszymi systemami zbierania gazu i ograniczania. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą zależeć od charakterystyk procesów głównych, na przykład pewne procesy unikają przewożenia kadzi i dlatego są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne procesy mogą być zdolne do łatwiejszej obróbki materiałów zawracanych i dlatego ograniczają większy wpływ na środowisko przez zapobieganie usuwaniu odpadów.

Po trzecie wzięto pod uwagę zagadnienia wody i odpadów, w szczególności minimalizację odpadów i możliwość ponownego wykorzystania pozostałości i wody w obrębie procesu lub przez inne procesy. Energia zużywana przez procesy jest również czynnikiem, który jest brany pod uwagę przy wyborze procesów.

W związku z tym wybór najlepszych dostępnych technik BAT w ogólnym znaczeniu jest skomplikowany i zależy od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na wybór tych technik mają głównie wpływ surowce dostępne na miejscu i wymagana wydajność instalacji i dlatego zagadnienia te są specyficzne dla konkretnego miejsca. Pewne procesy pierwotne mają możliwość przyjmowania i przetwarzania niektórych surowców wtórnych, co stanowi ich zaletę.

Następujące punkty podsumowują zalecaną metodologię zastosowaną w tej pracy: -

- Czy proces jest sprawdzony przemysłowo i niezawodny?
- Czy są ograniczenia we wsadzie, który może być przetwarzany?
- Rodzaj wsadu i inne metale zawarte w nim (np. Cu, Pb, Zn) wpływają na wybór procesu.
- Czy są ograniczenia poziomu produkcji? - np. czy ekonomiczna jest maksymalna czy minimalna wydajność.
- Czy do procesu mogą być zastosowane najnowsze i najskuteczniejsze techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń?
- Czy proces i kombinacje środków ograniczających mogą osiągać najniższe poziomy emisji? Możliwe do osiągania emisje są przytaczane później.
- Czy istnieją inne aspekty, na przykład aspekty związane z bezpieczeństwem procesów?

W czasie pisania tego dokumentu kilka procesów i kombinacji środków ograniczających jest w stanie pracować według najwyższych standardów środowiskowych i spełniać wymagania BAT. Procesy różnią się pod względem wydajności i materiałów, jakie mogą być stosowane i dlatego włączonych jest kilka kombinacji. Wszystkie procesy maksymalizują ponowne wykorzystywanie pozostałości i minimalizują emisje do wody. Procesy różnią się pod względem ekonomiczności. Niektóre procesy muszą pracować z wysoką wydajnością aby były ekonomiczne w eksploatacji, podczas gdy inne nie są zdolne do osiągania wysokich wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT i jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem metalurgicznym, będą dawać w wyniku wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano we wstępie ogólnym do niniejszego dokumentu, ten rozdział proponuje techniki i emisje, które są uważane zazwyczaj za zgodne z BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt wyjściowy wyników bazujących na najlepszych dostępnych technikach BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesu instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na wyniki, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub przez jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych wyników instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca. Przykłady podane w rozdziale dotyczącym technik do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT podają koncentracje związane z istniejącymi procesami. [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

6.4.1 Składowanie i transport materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapów transportu i składowania materiałów są podane w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

6.4.2 Wybór procesu

Nie jest możliwe postawienie wniosku, ze pojedynczy proces może być zastosowany do tej grupy metali. Procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne, które są stosowane obecnie tworzą podstawę najlepszych dostępnych technik BAT ale dodatkowo w połączeniu z nimi powinny być stosowane czynniki ogólne i techniki zbierania oparów i ograniczania, opisane wyżej i w rozdziale 2.

Stosowanie cyklu miedziowego do wytapiania metali szlachetnych posiada niższy potencjał dla emisji ołowiu do wszystkich mediów środowiskowych i powinno być wykorzystywane jeśli pozwala na to kombinacja surowców, wyposażenia i produktów.

6.4.2.1 Procesy obróbki wstępnej

Procesy obróbki wstępnej są opisane wcześniej w tym rozdziale i są przeznaczone do obróbki i pobierania próbek przychodzących materiałów. Wdrożono szeroki zakres procesów dla wielu stosowanych materiałów i nie jest możliwe wybranie pojedynczego procesu obróbki wstępnej. Dlatego zasadami najlepszych dostępnych technik BAT dla obróbki wstępnej są sposób w jaki materiały są transportowane i przekazywane, sposób w jaki proces jest ograniczany i kontrolowany oraz stosowanie stabilnego skutecznego ograniczania dla stosowanych materiałów i odczynników.

Zagadnienia te są omówione w punktach 2.3 do 2.10. Metody obróbki chemicznej dla niektórych produktów reakcji są przedstawione w tabeli 6.11.

6.4.2.2 Piece do procesów pirometalurgicznych

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Piec Millera	Stop złota.	Indukcyjny lub opalany olejem napędowym. Kontrola temperatury lub dozowanie chloru. Skuteczne systemy zbierania.
Piec kupelacyjny. BBOC	Stopy srebra (z Cu, Pb).	Stosując lancę tlenową w piecu płomiennym lub BBOC zużywa się mniej energii i uzyskuje wyższy stopień odzysku.
TBRC i TROF	Mieszane koncentraty, szlamy i materiały wtórne.	Z materiałami miedź/ołów. Piec w osłonie zamkniętej.
Piec szybowy	Zmiotki, popioły i koncentrat.	Wymaga nowoczesnego sterowania, dopalacza i skutecznego ograniczania. Może być konieczne usuwanie

		kwaśnego gazu.
Prażak z gazem obiegowym.	Szlamy anodowe	Usuwanie selenu i odzysk.
Piec obrotowy	Popioły i koncentrat.	Stosowane jest paliwo tlenowe. Przez cały proces konieczne jest zbieranie oparów (gazów spalania)
Piec elektryczny	Popioły i koncentrat.	Piec uszczelniony. Wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę. Mogą być mniejsze ilości gazu.
Piec ISA Smelt	Mieszane koncentraty i materiały wtórne	Z materiałami miedź/ołów.

Tabela 6.12: Opcje pieców dla metali szlachetnych

6.4.2.3 Procesy hydrometalurgiczne

Zasadniczo technologie procesów omawiane w tym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem, będą spełniać surowe wymagania ochrony środowiska. Podany jest przykład zbierania chloru gazowego, który powstaje na anodzie podczas elektrolitycznego otrzymywania metali, ługowania i rafinacji. Inne techniki posiadają ograniczanie par rozpuszczalnika stosując zamknięte reaktory ekstrakcji rozpuszczalnikowej i zbieranie i ponowne wykorzystywanie rozpuszczalników i innych materiałów. Szczególnie odpowiednie jest stosowanie zamkniętych obiegów zbierania opisanych w 6.2 podobnie jak metod obróbki chemicznej dla produktów reakcji przedstawionych w tabeli 6.11. Znaczenie składników lotnych związków organicznych zależy od stosowanego rozpuszczalnika, składniki te mogą być wyznaczone tylko lokalnie.

6.4.3 Zbieranie gazu i ograniczanie

Stosowane systemy zbierania oparów/gazów odlotowych powinny wykorzystywać systemy uszczelniające pieców lub reaktorów i powinny być zaprojektowane na utrzymanie odpowiedniego podciśnienia, które zapobiega przeciekom (ucieczkom) i emisjom niezorganizowanym. Powinny być stosowane systemy, które utrzymują szczelność pieca lub sprawność ruchową kołpaka. Przykładami są wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę, przez dysze piecowe lub lance oraz stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w systemach zasilania wsadem. Wtórne zbieranie gazów odlotowych jest drogie i zużywa dużo energii, ale jest konieczne w przypadku niektórych pieców. Stosowany system powinien być systemem inteligentnym zdolnym do nakierowywania się na wyciąganie oparów u źródła i wyciąganie ich przez czas trwania emisji.

Najlepsze dostępne techniki dla systemów oczyszczania gazów i oparów są technikami, które stosują chłodzenie i odzysk ciepła przed filtrem tkaninowym, jeśli jest to wykonalne. Zastosowanie mają filtry tkaninowe, które stosują nowoczesne wysokowydajne materiały w dobrze zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one systemami wykrywania rozerwania worka i metodami bezpośredniego czyszczenia.
Oczyszczanie gazu dla procesu wytapiania lub spopielania powinno obejmować etap usuwania dwutlenku siarki i/lub dopalanie, jeśli uważa się to za konieczne ażeby uniknąć lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych problemów jakości powietrza lub, jeśli mogą występować dioksyny.

Etap procesu	Składnik w gazie odlotowym	Operacja ograniczania
Transport/składowanie surowców	Pył i metale	Prawidłowe składowanie. Zbieranie pyłu i filtr tkaninowy w razie potrzeby
Obróbka wstępna surowców	Pył i metale	Prawidłowa obróbka wstępna. Zbieranie gazu i filtr tkaninowy.
Spopielanie zmiotek i filmów	Materiał organiczny*	Prowadzenie procesu, dopalanie, prawidłowe chłodzenie gazu i filtr tkaninowy.
Prażenie i wytapianie	Pył i metale	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu,

	Tlenek węgla i materiał organiczny*. Dwutlenek siarki	chłodzenie i filtr tkaninowy. Dopalacz, wdmuchiwanie węgla. Płukanie, w razie potrzeby.
Prażenie selenu	Pył i metale Dwutlenek siarki	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i usuwanie pyłu. Płukanie i elektrofiltr mokry.
Rozpuszczanie i oczyszczanie chemiczne	Mgła, metale i kwaśne gazy. Inne gazy.	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu z płuczką utleniającą. Patrz tabela 6.11
Destylacja	Chlor, brom i czterotlenki	Zamknięty obszar. Pochłaniacz/skraplacz i płuczka.
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne składniki organiczne i zapach	Ograniczanie, skraplacz. Filtr węglowy lub biofiltr, w razie potrzeby.
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Kwaśne mgły	Zbieranie gazu i płukanie/usuwanie mgły.
Oczyszczanie cieplne (proces Millera)	Pył i metale. Chlor.	Prowadzenie procesu. Zbieranie gazu, płukanie i elektrofiltr mokry.
Topienie, wytwarzanie stopów i odlewanie.	Pył i metale. Materiał organiczny*	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Prowadzenie procesu, dopalanie i prawidłowe chłodzenie gazu.
Obróbka żużlu i kupelacja	Pył i metale.	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy.
Uwaga. * Materiał organiczny może zawierać lotne związki organiczne (VOC) podawane jako węgiel całkowity (bez CO) i dioksyny.		

Tabela 6.13: Opcje ograniczania uważane za najlepsze dostępne techniki

Systemy odzysku kwaśnego gazu i rozpuszczalnika i towarzyszące im stopnie odzysku pyłu i metalu są systemami opisanymi w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu. Systemy zbierania oparów/gazów odlotowych powinny odpowiadać najlepszej praktyce przedstawionej w technikach opisanych w punkcie 2.7. Wykorzystywanie lub recykling kwasów, żużli, szlamów i pyłów pofiltracyjnych jest uważane za część procesów.

Inne systemy ograniczania są brane pod uwagę jako mające zastosowanie dla innych części procesu, a ich przegląd jest przedstawiony w powyższej tabeli.

6.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do powietrza obejmują emisje zbierane/ograniczane z różnych źródeł, oraz emisje niezorganizowane lub nie wyłapywane z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze prowadzone systemy skutecznie usuwają zanieczyszczenia i informacja posiadana w czasie pisania tego dokumentu wskazuje, że emisje niezorganizowane mogą wnosić największy udział do emisji całkowitych.

Dla wszystkich procesów emisje do powietrza są oparte na emisjach z:

- procesów transportu i składowania, suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania materiałów.
- procesów żużlowych lub wydzielania oparów z kąpieli metalu.
- procesów oczyszczania chemicznego, cieplnego i z procesów elektrolitycznego otrzymywania metali.
- procesów topienia, wytwarzania stopów, odlewania itd.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo znaczące i można je prognozować na podstawie skuteczności zbierania oparów oraz oszacować przez monitoring (patrz punkt 2.7). Można je wyrażać w gramach na rok lub w gramach na tonę produkowanego metalu. Emisje zbierane (zorganizowane) można również wyrażać w tych jednostkach lub, co ważniejsze, w jednostkach stężenia.

Dla większości parametrów opisujących emisje do powietrza będą mieć zastosowanie dane przytoczone w punkcie 2.8 dla różnych rodzajów ograniczania (np. osiągalny zakres emisji pyłów dla filtra tkaninowego), inne czynniki takie jak koncentracja metalu są ich pochodnymi. Następujące tabele zawierają przegląd emisji zorganizowanych (zbieranych) i niezorganizowanych do powietrza.

Substancja zanieczyszczająca	**Zakres odpowiadający stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT**	**Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów**	**Uwagi**
Strumienie gazu odlotowego z niską zawartością SO_2 (~ 1 – 4%)	> 99,1	Jednokontaktowa instalacja kwasu siarkowego lub WSA, (zawartość SO_2 w gazie zrzucanym zależy od mocy gazu wejściowego)	Dla gazów SO_2 o niskiej koncentracji. Łączone z płuczką suchą lub półsuchą dla redukcji emisji SO_2 i produkcji gipsu jeśli istnieje rynek na niego.
Strumienie gazu odlotowego z wysoką zawartością SO_2 (> 5%)	współczynnik przemiany > 99,7%	Dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego (zawartość SO_2 w gazie zrzucanym zależy od mocy gazu wejściowego). Do końcowego usuwania SO_3 może nadawać się eliminator mgły.	bardzo niskie poziomy innych polutantów powietrza będą osiągane dzięki intensywnemu oczyszczaniu gazu przed instalacją kontaktową (płuczka mokra, elektrofiltr mokry i, w razie potrzeby, usuwanie rtęci dla zapewnienia dobrej jakości produktu tj. H_2SO_4
Uwaga. Tylko emisje zbierane (zorganizowane). Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 6.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z kompleksowych procesów metalurgicznych stosowanych do odzysku metali szlachetnych w połączeniu z produkcją miedzi i ołowiu

Substancja zanieczyszczająca	**Zakres odpowiadający stosowaniu BAT**	**Techniki które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów**	**Uwagi**
Kwaśne mgły Kwaśne gazy SO_2 Amoniak	< 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³ < 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³	Eliminator mgły Płuczka mokra alkaliczna/utleniająca. Płuczka mokra alkaliczna Płuczka kwaśna	Eliminator mgły umożliwi ponowne wykorzystanie zbieranego kwasu
Chlor, brom, czterotlenki	< 2.0 mg/Nm³	Płuczka utleniająca	
NO_x	< 100 mg/Nm³	Płuczka utleniająca	Odzysk kwasu azotowego po którym następuje usuwanie

			śladów. Zakres nie jest osiągalny w przypadkach gdzie stosowana jest woda królewska.
Lotne składniki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Ograniczanie, skraplacz, filtr węglowy lub biofiltr	
Uwaga. Tylko emisje zbierane (zorganizowane). Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 6.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z ekstrakcji chemicznej i oczyszczania, z elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej dla odzysku metali szlachetnych

Substancja zanieczyszczająca	**Zakres odpowiadający stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT**	**Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów**	**Uwagi**
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy Filtr ceramiczny	Wysokowydajne filtry tkaninowe mogą obniżać zawartości ciężkich metali do bardzo niskich poziomów. Koncentracja ciężkich metali jest związana z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
Chlorki, fluorki i kwaśne gazy	SO_2 < 100 mg/Nm^3 Chlorki < 5 mg/Nm^3 Fluorki < 1 mg/Nm^3	Mokra lub półsucha płuczka alkaliczna.	
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	Palnik z niskimi NO_x , SCR lub SNCR Palnik tlenowo-paliwowy	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem mającym na celu redukcję zużycia energii. W tych przypadkach zmniejszona jest objętość i masa emisji
Całkowity węgiel organiczny (TOC)jako C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Dopalacz. Optymalne spalanie.	W razie potrzeby obróbka wstępna materiału wtórnego w celu usunięcia powłok organicznych.
Dioksyny	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm^3	Wysokowydajny system usuwania pyłu (tj. filtr tkaninowy), dopalacz po którym następuje chłodzenie. Do dyspozycji są inne techniki (np. adsorpcja przez węgiel aktywny, katalizator utleniania).	Do osiągania niskich poziomów konieczna jest obróbka czystego, odpylonego gazu.
Uwaga. Tylko emisje zbierane (zorganizowane). Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza. Dla usuwania SO_2 lub węgla całkowitego zmienność koncentracji w gazie surowym podczas procesów okresowych (nieciągłych) może wpływać na skuteczność systemu ograniczania.			

Tabela 6.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z obróbki wstępnej materiałów (łącznie ze spopielaniem) takich jak prażenie, kupelacja, wytapianie, oczyszczanie cieplne i topienie, dla odzysku metali szlachetnych

Emisje metali w dużym stopniu zależą od składu pyłu produkowanego przez procesy. Skład zmienia się w szerokim zakresie i podlega wpływom a) procesu, który jest źródłem pyłu i b) surowców, które są przetwarzane. Na przykład pył produkowany przez piec do wytapiania jest całkowicie inny niż pył produkowany podczas spopielania. W związku z tym zawartość metalu w pyle może się bardzo różnić miedzy procesami. Ponadto dla podobnych pieców istnieją znaczące różnice z powodu zmieniających się surowców. Dlatego w tym dokumencie nie wyszczególnia się dokładnie konkretnie osiągalnych koncentracji dla wszystkich metali emitowanych do powietrza. Zagadnienie jest specyficzne dla konkretnego miejsca.

Niektóre metale posiadają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i dlatego muszą być redukowane w celu spełnienia właściwych lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych norm jakości powietrza. Uważa się, że niskie koncentracje ciężkich metali są związane ze stosowaniem wysokowydajnych, nowoczesnych systemów ograniczania takich jak membranowy filtr tkaninowy, pod warunkiem że temperatura robocza jest prawidłowa i że w projekcie są uwzględnione charakterystyki gazu i pyłu.

6.4.4 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla danego miejsca. Wszystkie ścieki będą oczyszczane w celu usunięcia zawiesiny stałej, metali, olejów/smół, pochłoniętych składników, i neutralizowane w razie potrzeby.

Dla produkcji pierwotnej i wtórnej ogólne emisje do wody pochodzą z:
- obróbki popiołu lub systemu gaszenia
- procesu elektrolitycznego otrzymywania metali, z sekcji ługowania i rozpuszczania
- systemu oczyszczania ścieków

Następująca tabela zestawia koncentracje, jakie można osiągać stosując odpowiednie metody oczyszczania ścieków, na przykład strącanie jonów metali w postaci siarczku.

Główne składniki [mg/l]				
Ag	**Pb**	**Hg**	**Cu**	**Ni**
0,02	0,05	0,01	0,3	0,03
Uwaga: - Odpowiadające zakresy są dziennymi lub godzinowymi średnimi zależnie od metody pomiaru.				

Tabela 6.17: Emisje do wody odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

6.4.5 Pozostałości procesu

Wykorzystanie lub recykling żużli i pozostałości uważa się za część procesu. Procesy produkcyjne w tym sektorze zostały opracowane przez przemysł w celu zmaksymalizowania ponownego wykorzystywania większości pozostałości procesu z jednostek produkcyjnych lub w celu wytwarzania pozostałości w postaci, która umożliwia ich zastosowanie w procesie i innych procesach produkcyjnych metali nieżelaznych.

Emisje do gleby są bardzo specyficzne dla miejsca i materiału i zależą od czynników omawianych wcześniej. Dlatego nie jest możliwe opracowanie realistycznej, typowej tabeli ilości odpowiadających stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT bez uszczegółowienia

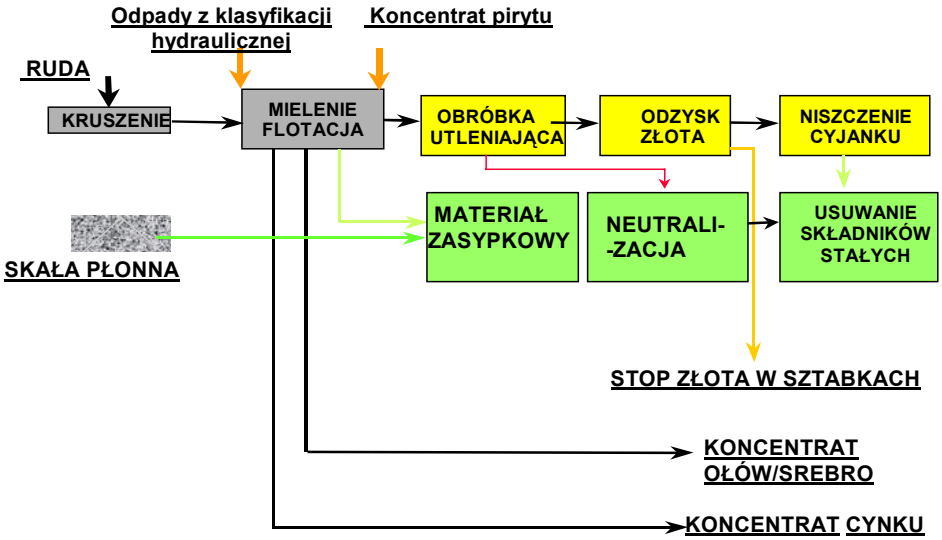
specyfikacji surowców. Zasady BAT obejmują zapobieganie odpadom i ich minimalizacje oraz ponowne wykorzystywanie pozostałości, jeśli jest to wykonalne.

6.4.6 Koszty związane z technikami

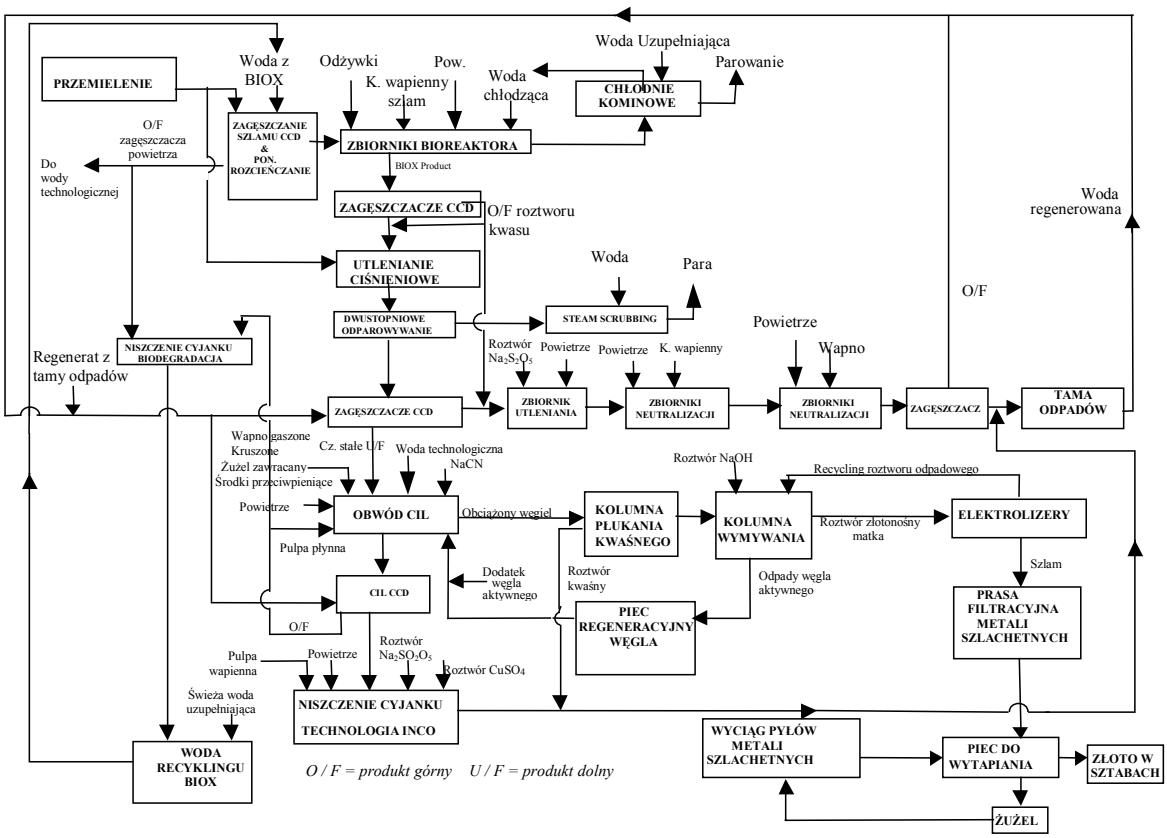
Dane kosztów zostały zebrane dla szeregu odmian procesów i systemów ograniczania. Koszty są bardzo specyficzne dla danego miejsca i zależą od szeregu czynników, ale podane zakresy umożliwiają dokonanie pewnych porównań. Dane są przytoczone w załączniku do tego dokumentu tak ażeby można było porównać koszty w całym przemyśle metali nieżelaznych.

6.5 Nowo powstające techniki

- Proces ”J” nie jest stosowany w Europie, ale może pracować przy mniejszym zapasie złota w porównaniu z innymi procesami rafinacji złota. Stosuje on regenerowalny roztwór jodyny do rozpuszczania zanieczyszczonego złota (< 99,55 %). Złoto jest redukowane przez wodorotlenek potasu, oddzielane, płukane i suszone na proszek zawierający 99,995 % złota. Kąpiel z procesu redukcji jest umieszczana w elektrolizerze gdzie rozpuszczalne zanieczyszczenia i niezredukowane jodki żelaza osadzają się na katodzie i są usuwane dla odzysku w obiegu metali szlachetnych. Następnie roztwór jest przesyłany do elektrolizera membranowego wyposażonego w elektrody obojętne. Roztwór jodyny produkowany w przedziale anodowym i roztwór KOH produkowany w przedziale katodowym, są zawracane do obiegu [tm 5, HIMP PM 1993].
- Proces miedziowy do wytapiania srebra z surowca wtórnego zapobiega emisji związków ołowiu do powietrza. Zostało to zademonstrowane w jednej instalacji w Wielkiej Brytanii i jest to procedura stosowana nieodłącznie w rafineriach miedzi.
- Został zaprojektowany proces do obróbki koncentratu pirytu, który zawiera mikroskopijne cząsteczki złota (< 1 µm) dla produkcji sztabek złota, koncentratu ołów/srebro i koncentratu cynku [tm 216, Gryllia 1999]. Schematy technologiczne obróbki rudy i procesu metalurgicznego są pokazane niżej.



Rysunek 6.6: Schemat technologiczny obróbki rudy



Rysunek 6.7: Schemat technologiczny procesu metalurgicznego

7 Technologie produkcji rtęci

7.1 Stosowane technologie i techniki

W ostatnich latach na rynku rtęci występuje tendencja spadkowa, co ma znaczący wpływ na ten sektor. Produkcja pierwotna z rud odbywa się obecnie na zasadzie kampanii w okresie kilku miesięcy w roku. Produkcji rtęci z towarzyszącej produkcji innych metali nieżelaznych nie można zmniejszyć w taki sposób i producenci miedzi, ołowiu i cynku, którzy wytwarzają rtęć z systemów płuczek wieżowych zainstalowanych przed instalacjami kwasu siarkowego mogą wytwarzać kalomel w procesie Boliden-Norzinka, który można przechowywać lub likwidować. Produkcja rtęci wtórnej z przetwarzania amalgamatu dentystycznego i lamp wykonywana jest obecnie zasadniczo jako usługa usuwania rtęci w celu wytworzenia wsadu nie zawierającego rtęci, dla odzyskania metali szlachetnych lub do likwidacji.

7.1.1 Produkcja pierwotna

7.1.1.1 Produkcja z siarczku rtęciowego (cynober)

W Europie istnieje tylko jeden producent rtęci z siarczku rtęciowego (HgS), ale technologia produkcji podobna jest do technologii innych producentów światowych. Główną różnicą jest wyższa zawartość rtęci w rudzie europejskiej, co oznacza, że ruda nie musi być wzbogacana [tm 70, Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998; tm 71, Kongres ds. Miedzi 1974].

Skały zawierające siarczek rtęciowy (HgS) kruszone są w 2 etapach do –25 mm; pył pochodzący z kruszarek i przenośników oczyszczany jest za pomocą systemu wyciągowego i filtrów workowych. Rozkruszona skała ogrzewana jest do temperatury 750^{o}C w piecach Herreschoffa, które posiadają 8 trzonów i w których stosowane jest paliwo propanowe [tm 206, TGI 1999]. Siarczek rtęciowy jest utleniany, a rtęć i dwutlenek siarki odprowadzane są w strumieniu gazu. Rtęć jest skraplana w układzie zawierającym 32 skraplacze stalowe chłodzone wodą i zbierana. Gazy są zrzucane przez komin po przejściu przez płuczkę wodną, która pochłania pewną ilość dwutlenku siarki. Prażona skała odprowadzana jest z dna pieca i chłodzona na powietrzu; skała ta nie zawiera rtęci i sprzedawana jest jako materiał do budowy dróg.

Skroplona rtęć jest płukana za pomocą sody kaustycznej i siarczku sodu i powstały materiał prasowany jest w filtrze. Rtęć jest destylowana w celu uzyskania 99,9% czystości. Pozostałości z destylacji zawierają 5% rtęci i są grudkowane z cementem i zawracane do pieca dla odzysku [tm 206, TGI 1999].

Woda chłodząca i woda z płuczki wieżowej zawracane są do obiegu. Z systemu dokonuje się upustu, który jest neutralizowany za pomocą sody kaustycznej i traktowany siarczkiem sodu w celu wytrącenia siarczku rtęci. Przed odprowadzeniem do rzeki, ścieki przepuszczane są przez filtr węglowy [tm 70, Grupa ekspertów ds. Rtęci 1998].

7.1.1.2 Produkcja z rud i koncentratów innych metali

Innym istotnym źródłem rtęci pierwotnej jest rtęć odzyskiwana podczas produkcji innych metali nieżelaznych. Podawano, że zawartość rtęci mieści się w przedziale od 0,02 do 0,8 kg na tonę metalu (Cu, Zn lub Pb) [tm120, TU Aachen 1999]. Procesy te służą do usuwania rtęci ze strumieni gazów pochodzących z pieca prażalniczego lub pieca do wytapiania przed produkcją kwasu siarkowego i przedstawione są w punkcie 2.8 i w punktach dotyczących produkcji tych metali [tm 26, PARCOM 1996]. Należy zauważyć, że każda rtęć niewychwycona na etapie usuwania będzie

występować w produkowanym kwasie siarkowym. W większości technologii uzyskuje się zawartość rtęci w kwasie siarkowym na poziomie < 0,1 ppm. Rtęć odzyskuje się zwykle z pozostałości wytwarzanych w różnych procesach płukania [tm 120, TU Aachen 1999].

7.1.2 Produkcja wtórna

Ponadto, kilka firm eksploatuje systemy odzysku rtęci wykorzystując jako surowiec amalgamat dentystyczny i baterie z tlenkiem srebra [tm 16, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Rtęć 1993]. Surowce są zwykle dostarczane w beczkach do szafy odbiorczej wyposażonej w układ odciągowy oparów. Baterie i pasty wprowadzane są do odpowiednich zbiorników w celu dostosowania do retorty pieca. Temperatura retorty jest podwyższana do 700 ^{o}C przez podgrzewanie pośrednie i stosuje się podciśnienie ~100-mm słupka rtęci w celu odprowadzenia rtęci ze złożonego substratu. Cykle podgrzewania trwają do 18 godzin. Gazy przeprowadzane są przez skraplacz stalowy z uszczelnionym systemem chłodzenia. Rtęć jest skraplana w uszczelnionych tyglach i przekazywana okresowo do magazynu.

Podciśnienie można wytwarzać za pomocą różnych środków, np. można zastosować wtryskiwacz wody i pompę z pierścieniem wodnym, co umożliwia stosowanie mokrego materiału wsadowego. Pompy podciśnieniowe tłoczą materiał do układu płuczki wieżowej w celu usunięcia rtęci.

7.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Dane dotyczące emisji i zużycia w technologiach innych metali nieżelaznych, w których wytwarzana jest również rtęć, przedstawione są w odpowiednich rozdziałach dotyczących miedzi i cynku/ołowiu. W procesach tych, w zależności od zawartości rtęci w koncentracie, zasadniczo wytwarza się rtęć lub kalomel w przedziale od 0,02 do 0,8 kg rtęci na tonę wytwarzanego metalu [tm 120, TU Aachen 1999].

7.2.1 Rtęć pierwotna

Istnieją potencjalne emisje rtęci i jej związków, dwutlenku siarki i pyłów do atmosfery oraz do wody. Prażona skała i szlam z oczyszczania ścieków zawierają odpady stałe.

Pora roku	Emisja Hg do atmosfery mg/Nm^3	kg Hg na tonę wytwarzanej Hg	Dwutlenek siarki mg/Nm^3
Zima	10 - 15	5 - 10	
Lato	15 - 20	10 - 20	
Uwaga: Różnica sezonowa spowodowana jest zmianami temperatury w skraplaczach. Brak danych dotyczących SO_2.			

Tabela 7.1: Emisje do atmosfery z produkcji pierwotnej

Rok	Emisja Hg do wody ppb.	Objętość m^3
1993	4	31000
1994	28	11000
1995	66	32500
1996	83	29000
1997	67	45500

Tabela 7.2: Emisje do wody pochodzące z produkcji pierwotnej

7.2.2 Rtęć wtórna

Rok	Hg do atmosfery mg/Nm^3	kg Hg na tonę wytwarzanej Hg	Dwutlenek siarki mg/Nm^3
1997	7	0.002	

Tabela 7.3: Emisje do atmosfery z produkcji wtórnej

Rok	Hg do wody ppb.	Objętość m^3
1997	0.3 g/tonę	

Tabela 7.4: Emisje do wody z produkcji wtórnej

7.2.3 Pozostałości technologiczne

Produkcja metali związana jest z wytwarzaniem wielu produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które wymienione są również w Europejskim Katalogu Odpadów (dyrektywa Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości właściwe dla danej technologii przedstawione są poniżej.

Prażona skała płonna pozbawiona rtęci jest wykorzystywana do celów budowlanych. Stanowi ona ponad 90% ilości surowca.
Szlamy pochodzące z procesu oczyszczania wód odpadowych z produkcji pierwotnej i wtórnej zawierają siarczek rtęci lub kalomel. Do produkcji pierwotnej materiał ten jest grudkowany i zawracany do pieca w celu odzyskania rtęci. Do celów wtórnych nie jest to zawsze możliwe; małe ilości są likwidowane.

7.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W części niniejszej przestawiono wiele technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji oraz pozostałości; przedstawiono tu również techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie z nich są dostępne w handlu. Celem zaprezentowania technik podano przykłady, ilustrujące wysoki poziom ochrony środowiska. Techniki przedstawione jako przykłady zależą od informacji dostarczanych przez przemysł i Państwa Członkowskie UE oraz od oceny Europejskiego

Biura IPPC w Sewilli. Techniki przedstawione w Rozdziale 2 „Powszechnie stosowane technologie" dotyczą w dużym zakresie technologii wykorzystywanych w niniejszym sektorze i wpływają na sposób sterowania i obsługi technologii głównych i związanych.

Przedstawione wyżej procesy są ograniczone pod względem zakresu i stanowią technologie stosowane na całym świecie. Z tego względu są to techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Istnieje kilka technik wykorzystywanych w innych technologiach metali nieżelaznych służących do zmniejszania emisji rtęci i te techniki mają również zastosowanie do stosowane są również do produkcji rtęci z surowców pierwotnych i wtórnych. Techniki przedstawione w Rozdziale 2 „Powszechnie stosowane technologie", które należy wziąć pod uwagę, mają również zastosowanie do systemów transportu/obsługi surowców, sterowania procesu i ograniczania zanieczyszczeń. Hierarchia strategii zapobiegania, osłaniania i wychwytu/ograniczania powinna być zachowywana w możliwie największym stopniu.

Do produkcji rtęci z surowców wtórnych, np. z baterii, mała skala procesu umożliwia ograniczenie sprzętu oraz skraplanie i płukanie gazów.

7.3.1 Emisje do atmosfery

Rtęć jest lotna w temperaturach spotykanych w większości procesów ograniczania emisji i dlatego do jej usuwania stosowane są inne techniki [tm 26, PARCOM 1996]. Poniższe techniki przedstawione są w punkcie 2.8 i służą dla śladowych stężeń rtęci w gazach pochodzących z pieca do wytapiania miedzi, cynku i ołowiu jako części ciągu oczyszczania gazów instalacji kwasu siarkowego. Informowano, że rtęć w gazach ze skraplacza pochodzących z produkcji rtęci z siarczku rtęciowego ma postać drobnego pyłu, wskutek czego może nie być usuwana skutecznie za pomocą niektórych technologii. Dane te należy potwierdzić i dla tego procesu należy wyznaczyć najlepszą metodę usuwania. Podczas utleniania siarczku rtęciowego uwalniany jest również dwutlenek siarki i mogą tu mieć zastosowanie procesy usuwania niskich stężeń przedstawione w punkcie 2.8.

Proces Boliden/Norzinka. Proces ten oparty jest na płuczce mokrej wykorzystując reakcję między chlorkiem rtęci i parami rtęci w celu tworzenia chlorku rtęciowego (kalomelu) wytrącanego z roztworu. Chlorek rtęci można odzyskiwać z kalomelu na etapie chlorowania, a rtęć można odzyskiwać za pomocą elektrolizy. Podaje się, że proces ten ma najniższe koszty kapitałowe i koszty eksploatacji (tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]. Chlorek rtęci jest bardzo toksycznym związkiem rtęci i podczas obsługi tego procesu należy zachować szczególną ostrożność.

Proces tiocyjanianu sodu. Jest to proces płukania mokrego dla wytrącania siarczku rtęci. Tiocyjanian sodu jest regenerowany (odzyskiwany).

Proces Outokumpu. Gazy przemywane są za pomocą 90% kwasu siarkowego w wieży z wypełnieniem, w celu tworzenia siarczanu miedzi, który jest wytrącany i usuwany dla odzysku. W procesie tym usuwany jest również selen.

Spotyka się systemy oparte na reakcji między rtęcią i selenem, ale selen jest również toksyczny i przy likwidacji tych materiałów należy zachować ogromną ostrożność. W procesie Outokumpu za pomocą płuczki wieżowej z kwasem siarkowym usuwana jest rtęć i selen [tm 46, Outokumpu 1984]. Oba te metale można odzyskać z tworzącego się osadu. Bardzo efektywna jest również płuczka z tiosiarczanem sodu. Stosuje się reaktor/płuczkę mokrą podobną do procesu Boliden-Norzink.

Proces Boliden-Norzink jest najszerzej stosowaną techniką usuwania rtęci z emisji do atmosfery. Produkcja kalomelu z chlorku rtęci jest prosta, ale w niektórych technologiach następuje zatrzymanie na tym etapie i akumulowanie kalomelu. Stan taki spowodowany jest obniżającymi się cenami rtęci, co hamuje odzyskiwanie rtęci. W procesie tym emisje rtęci do atmosfery mogą być zredukowane do poziomu 0,05 – 0,1 mg/Nm^3.

Filtr z węglem aktywnym. Filtr adsorpcyjny z węglem aktywnym używany jest do usuwania par rtęci ze strumienia gazu.

Filtr z węglem aktywnym używany jest w wielu przemysłach do zmniejszania emisji rtęci. Nie jest łatwo przewidzieć przebicie się rtęci z filtra, dlatego stosowany jest filtr podwójny, w którym drugi filtr służy do obsługi przebicia. W przypadku wyczerpania się pierwszego filtra, ładowany jest on świeżym węglem, a filtr drugi staje się filtrem prowadzącym. Węgiel można regenerować za pomocą pieca Herreschoffa i odzyskać rtęć. Pod warunkiem stosowania układu z podwójnym filtrem, za pomocą filtrów z węglem aktywnym można zredukować stężenia rtęci do poziomu 0,002 – 0,007 mg/m^3.

Raportuje się, że zastosowanie skraplacza chłodzonego powietrzem poprawia osiągi przez obniżenie temperatury pracy. Brak jest jeszcze danych dotyczących poprawy osiągów.

PRZYKŁAD 7.01: PROCES BOLIDEN-NORZINKA

Opis: - Gaz jest płukany za pomocą wieży z wypełnieniem z roztworem zawierającym $HgCl_2$. Roztwór ten reaguje z rtęcią metaliczną w gazie i wytrąca ją w postaci kalomelu Hg_2Cl_2:

$$HgCl_2 + Hg => Hg_2Cl_2$$

Kalomel usuwany jest z obiegowego roztworu płuczącego i częściowo regenerowany za pomocą chloru gazowego do $HgCl_2$, który jest następnie zawracany na etap wymywania. Upust produktu rtęci wykorzystywany jest do produkcji rtęci lub magazynowany. W procesie Norzinka część wytrąconego osadu, tj. kalomel, poddawana jest elektrolizie w celu uzyskania rtęci metalicznej i chloru gazowego, który reaguje z pozostałym kalomelem tworząc odczynnik, $HgCl_2$, stosowany do płukania.

W procesie alternatywnym stosowany jest tiocyjanian sodu jako czynnik płuczący, a rtęć wytrącana jest w postaci siarczku. Można ją odzyskać w piecu prażalniczym miedzi pierwotnej.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie rtęci z gazów i odzyskiwanie rtęci.

Dane eksploatacyjne: - W przypadku instalacji produkcyjnej ze wsadem rtęci rzędu 400 ppm, wytwarzany jest kwas siarkowy z zawartością rtęci w kwasie na poziomie ~0,1 mg/l (ppm). Poziom ten odpowiada ok. 0,02 mg/Nm^3 w gazie wejściowym do instalacji kwasu siarkowego.

Oddziaływanie na środowisko: - Koszty energii obsługi płuczki wieżowej.

Aspekty ekonomiczne: - Niektóre opublikowane dane dotyczące kosztów wskazują, że koszty inwestycyjne technologii Boliden-Norzinka (i prawdopodobnie również technologii Bolchem) były na poziomie 200000 $ dla ok. 200000 t/r kwasu w roku 1972. Opublikowane koszty eksploatacji były na poziomie 0,5 DM/tonę dla procesu Boliden-Norzinka (1985).

Możliwość zastosowania: - W zależności od zastosowanego odczynnika, w większości systemów do usuwania rtęci.

Przykładowe zakłady: - w Niemczech, Finlandii, Szwecji

Bibliografia: - [tm 139 Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999].

7.3.2 Wody odpadowe (ścieki)

Ścieki pochodzą z układów płukania i podciśnieniowych oraz z rozlań i spływów powierzchniowych. Rtęć usuwana jest generalnie ze ścieków wodnych przez wytrącanie w postaci siarczku rtęci. Jako odczynnik stosowany jest siarczek sodu a pH ścieków jest kontrolowane. Siarczek rtęci jest nierozpuszczalny i jest wytrącany. Do usuwania końcowych wartości śladowych rtęci ze ścieków stosowany jest również węgiel aktywny. Pod warunkiem efektywnego usuwania ciał stałych łatwo jest zredukować emisje do wody do poziomu 0,05 mg/l. W niektórych przypadkach do tego celu stosuje się filtry piaskowe. Szlam i zużyty węgiel pochodzący z produkcji rtęci pierwotnej zawracany jest do pieca [tm 70, Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998].

Inny główny strumień ścieków powstaje podczas usuwania rtęci z gazów odlotowych pochodzących z niektórych pieców prażalniczych. Etap usuwania rtęci obejmuje zbiornik kontaktugazu-cieczy z roztworem chlorku rtęci ($HgCl_2$). Chlorek rtęci reaguje z rtęcią metaliczną zawartą w gazie tworząc stały osad Hg_2Cl_2 („kalomel"). Wytrącony szlam jest usuwany i utleniany za pomocą Cl_2 w celu utworzenia nowego roztworu płuczącego $HgCl_2$. Pewna część szlamu jest odwadniana za pomocą prasy filtracyjnej i sprzedawana w postaci Hg_2Cl_2 w celu odzyskania miedzi lub usuwana jako odpad specjalny.

Ścieki technologiczne są wstępnie oczyszczane lokalnie w celu usunięcia rtęci przez reakcję z pyłem cynku lub za pomocą wytrącenia w postaci HgS przed obróbką w końcowej oczyszczalni ścieków. Siarczek miedzi może być odzyskiwany w procesie pierwotnym.

7.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu zrozumienia treści niniejszej części czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z piątą częścią wstępu: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument". Techniki i związane poziomy emisji i/lub zużycia oraz zakresy poziomów przedstawione w niniejszym rozdziale zostały ocenione w procesie wielokrotnym, składającym się z następujących etapów:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w zakresie niniejszego sektora; którymi dla wytwarzania rtęci są pary rtęci, pyły, spaliny, zapachy, SO_2, inne gazy kwaśne, woda odpadowa, pozostałości, takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- badanie technik najbardziej odpowiednich do rozwiązania kluczowych zagadnień;
- określenie najlepszych poziomów efektywności w zakresie ochrony środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- badanie warunków, w których osiągnięto takie poziomy efektywności; takich jak koszty, skutki dla różnych środowisk, główne cele wdrożenia tych technik;
- dobór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w sensie ogólnym, w pełni zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Na każdym z tych etapów, jak również w sposobie przedstawienia informacji w niniejszym dokumencie, kluczową rolę odegrała ocena ekspertów z Europejskiego Biura IPPC w Sewilli oraz odpowiedniej Technicznej Grupy Roboczej (TWG).

Na podstawie takiej oceny, w części niniejszej przedstawiono techniki oraz w takim zakresie jak to było możliwe, poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które uznano za odpowiednie dla tego sektora jako całości, które w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną efektywność niektórych instalacji w tym sektorze. Przedstawione poziomy emisji i zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT", należy rozumieć jako reprezentujące efektywność środowiskową, jakiej można się spodziewać po zastosowaniu w tym sektorze, przedstawionych technik, pamiętając o właściwym dla nich bilansie kosztów i korzyści. Jednak nie są to wartości graniczne ani emisji ani zużycia i nie należy ich jako takie traktować. W niektórych przypadkach technicznie może być możliwe osiągnięcie korzystniejszych poziomów emisji oraz zużycia, lecz ze względu na wysokość kosztów i oddziaływanie na środowisko, nie są one uważane za właściwe najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora w całości. Jednak poziomy takie można uważać za uzasadnione w przypadkach bardziej szczególnych, w których występują specjalne cele wdrożenia.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT należy postrzegać łącznie ze wszystkimi wyszczególnionymi warunkami odniesienia (np. z okresami uśredniania).

Przedstawioną wyżej koncepcję „poziomów związanych z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" należy odróżniać od pojęcia „osiągalny poziom", używanego w innych częściach niniejszego dokumentu. Poziom przedstawiany jako „osiągalny" przy zastosowaniu określonej techniki lub układu technik, należy rozumieć w ten sposób, że osiągnięcia takiego poziomu można oczekiwać w dłuższym okresie czasu w dobrze konserwowanej i obsługiwanej instalacji lub procesie przy zastosowaniu tych technik.

Tam, gdzie dane takie były dostępne, podano dane dotyczące kosztów razem z opisem technik przedstawionych w poprzedniej części. Daje to ogólne oszacowanie wysokości wymaganych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania określonej techniki będzie silnie uzależniony od konkretnej sytuacji dotyczącej, np. podatków, opłat oraz charakterystyk technicznych określonej instalacji. W dokumencie niniejszym nie jest możliwe dokonanie pełnej oceny takich czynników właściwych dla określonego terenu. Przy braku danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące ekonomicznej opłacalności technik pochodzą z obserwacji istniejących instalacji.

Podstawowe najlepsze dostępne techniki BAT są w niniejszej części traktowane jako punkt odniesienia przy ocenie rzeczywistej efektywności istniejącej instalacji oraz do oceny propozycji dotyczącej nowej instalacji. W ten sposób będą one wspomagać wyznaczenie odpowiednich warunków „opartych na najlepszych dostępnych technikach BAT" dla takiej instalacji oraz w ustanowieniu ogólnych obowiązujących zasad w ramach art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być zaprojektowane w taki sposób, żeby ich skuteczność była równa lub nawet większa od przedstawionych tu podstawowych poziomów najlepszych dostępnych technik BAT. Ponadto uważa się, że, w zależności od technicznej i ekonomicznej możliwości zastosowania takich technik w określonym przypadku, istniejące instalacje mogą zbliżyć się do podstawowych lub wyższych poziomów najlepszych dostępnych technik BAT.

O ile dokumenty referencyjne BAT nie ustanawiają legalnie obowiązujących norm, mają one dostarczyć wytycznych dla przemysłu, Państw Członkowskich oraz społeczeństw na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy zastosowaniu określonych technik. Odpowiednie

wartości graniczne (limity, wartości maksymalne) dla każdego określonego przypadku należy wyznaczyć biorąc pod uwagę cele dyrektywy IPPC oraz uwarunkowania lokalne.

W niniejszym pod-sektorze na najlepsze dostępne techniki BAT wpływa wiele czynników, dlatego konieczne jest wybranie metody badania technik. Przyjęty sposób podejścia przedstawiony jest poniżej.

Przede wszystkim dobór technologii w znacznym stopniu zależy od surowców dostępnych dla danego zakładu na określonym terenie. Najistotniejszymi czynnikami są tu: skład, występowanie innych metali, rozkład ich wielkości (włączając w to zdolność do tworzenia pyłów) oraz stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym.

Po drugie, technologia taka powinna być odpowiednia do zastosowania z najlepszymi dostępnymi systemami wychwytywania i ograniczeń emisji gazów. Zastosowana technologia wychwytu spalin i ograniczania emisji zależeć będzie od właściwości głównych technologii, np. niektóre technologie są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne technologie mogą mieć zdolność do łatwiejszej przeróbki materiałów niższego gatunku i dzięki temu zmniejszać wpływ na środowisko przez zapobieganie likwidacji.

Ostatecznie, pod uwagę wzięto również zagadnienia dotyczące wody i odpadów, w szczególności zminimalizowanie odpadów i zdolność do ponownego użycia pozostałości i wody w zakresie danej technologii lub w innych technologiach. Przy doborze technologii pod uwagę bierze się również energię zużywaną w danych technologiach.

Z tych względów dobór najlepszych dostępnych technik BAT w sensie ogólnym jest złożony i uzależniony od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na najlepsze dostępne techniki BAT wpływają przede wszystkim surowce dostępne na danym terenie i wymagana przepustowość instalacji, tj. problemy charakterystyczne dla określonego terenu.

Zalecana metodologia, która zastosowana została w niniejszym opracowaniu, streszczona jest w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie w przemyśle określonej technologii i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału zasilającego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału zasilającego i inne metale w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna przepustowość wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i efektywnych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i ograniczania emisji. Związane emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

Techniki wychwytu i ograniczania emisji używane wraz w takimi technologiami przedstawione zostały w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT, a ich zastosowanie w układzie z procesem hutniczym spowoduje uzyskanie wysokiego poziomu ochrony środowiska.
Zgodnie z tym, co przedstawiono w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, w części niniejszej zaproponowano techniki i emisje uważane za ogólnie zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami BAT. Celem jest tu przedstawienie podstawowych wskazań poziomów emisji i zużycia, które można uznawać za odpowiedni wzorzec dla wydajności opartej na najlepszych dostępnych technikach BAT. Dokonuje się tego przez podanie osiągalnych poziomów w przedziałach

stosowanych ogólnie dla instalacji nowych i zmodernizowanych. Istniejące instalacje mogą mieć współczynniki, takie jak ograniczenia w zakresie przestrzeni i wysokości, które uniemożliwiają pełne przyjęcie takich technik.

Poziom ten zmieniał się będzie również wraz z upływem czasu, w zależności od stanu urządzeń, ich konserwacji i sterowania technologicznego instalacji ograniczającej emisję. Praca technologii źródłowej wpływać będzie również na wydajność, gdyż istnieje prawdopodobieństwo zmian temperatur, objętości gazu a nawet właściwości materiałów w całym procesie technologicznym lub we wsadzie. Z tych względów osiągalne emisje stanowią tylko podstawę do oceny rzeczywistej efektywność instalacji. Na poziomie lokalnym należy wziąć pod uwagę dynamikę technologii oraz inne problemy właściwe dla danego terenu. W przykładach przedstawionych w części dotyczącej technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT, podane są stężenia dotyczące niektórych istniejących technologii [tm 137 Grupa Ekspertów ds. Cu 1998].

Podstawę najlepszych dostępnych technik BAT stanowią stosowane procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne; razem z nimi należy stosować czynniki przedstawione w rozdziale 2.

7.4.1 Transport i przechowywanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik BAT w zakresie transportu materiałów i etapów przechowywania przedstawione są w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą materiałów niniejszego rozdziału. Ponadto z powodu ciśnienia par rtęci, za najlepsze dostępne techniki BAT uznaje się przechowywanie produktu w uszczelnionych i izolowanych pojemnikach.

7.4.2 Dobieranie technologii

W przypadku produkcji rtęci pierwotnej z siarczku rtęciowego, za najlepszą dostępną technikę BAT uznaje się piec Herreschoffa. Dla innej produkcji, albo z systemów oczyszczania gazów dla innych metali nieżelaznych albo z surowców wtórnych, nie jest możliwe wyciągnięcie wniosku, że pojedynczy proces produkcyjny jest BAT.

7.4.3 Wychwyt i ograniczanie emisji gazów

Stosowane systemy wychwytu gazów lub spalin mogą wykorzystywać systemy uszczelniania pieców i mogą być zaprojektowane dla utrzymania odpowiedniego podciśnienia pieca w celu uniknięcia wycieków i emisji niezorganizowanych.

Najlepszymi dostępnymi technikami dla systemów oczyszczania gazów i spalin są systemy, w których do usuwania rtęci stosowane są najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione w punkcie 2.17. W momencie sporządzania niniejszego dokumentu, efektywność technologii opartych na płuczkach wieżowych była niepewna dla drobnych cząsteczek rtęci, dlatego stwierdza się, że przed zatwierdzeniem najlepszej dostępnej techniki BAT i podaniem związanych z nią emisji, konieczne jest dalsze zbadanie technik przeznaczonych do tego zastosowania. Dla etapów technologicznych, na których wytwarzane są pyły, za najlepszą dostępną technikę BAT uznaje się filtr tkaninowy. Stosuje się tu filtry tkaninowe, w których zastosowano nowoczesne, wysokowydajne materiały we właściwie zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Filtry te charakteryzują się wyposażeniem w systemy wykrywania pęknięć worków i bezpośrednimi metodami czyszczenia.

Systemy odzyskiwania siarki i związane z nimi etapy odpylania i odzyskiwania metalu przedstawione są w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu.

Systemy wychwytu spalin wynikają z najlepszych praktyk przedstawionych w technikach scharakteryzowanych w punkcie 2.7. W poniższej tabeli przedstawione są systemy ograniczania emisji, które brane są pod uwagę jako najlepsze dostępne techniki BAT dla składników, które mogą występować w gazach odlotowych. W przypadku surowców wpływających na zakres składników lub stan fizyczny niektórych składników, taki jak wielkość czy właściwości fizyczne wytwarzanego pyłu, surowce takie należy ocenić lokalnie.

Etap technologiczny	Opcja ograniczania emisji	Składnik gazów odlotowych
Rozdrabnianie i transportowanie rud za pomocą przenośników	Wychwyt pyłów i filtr tkaninowy.	Pył.
Transport materiału wtórnego	Osłonięty transport, płukanie gazów wentylacyjnych.	Pył. Pary Hg. Transport materiałów nie zawierających Hg i materiałów suchych.
Prażenie pierwotne lub wtórne	System skraplacza rtęci i system płuczki wieżowej rtęci.* Usuwanie dwutlenku siarki.	Pył. SO_2. Pary lub mgły Hg. Zależą od wychwytu gazów pochodzących z pieca i skraplaczy.
Transport produktu	Osłonięte stacje napełniania, płukanie gazów wentylacyjnych.	Pary Hg. Zależą od wychwytu gazów z pieców i rynien spustowych –
Uwaga * Informowano, że rtęć zawarta w gazach pochodzących ze skraplaczy z produkcji z siarczku rtęciowego występuje w postaci drobnych cząsteczek i może nie być skutecznie usuwana w niektórych technologiach. W celu uzyskania niezawodnych danych należy wykonać dalsze badania.		

Tabela 7.5: Podsumowanie metod ograniczania emisji składników zawartych w gazach odlotowych.

7.4.3.1 Emisje do atmosfery związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT

Wymienione wyżej techniki w przypadku ich stosowania w odpowiednim układzie mogą zapobiec emisjom do środowiska. We wszystkich procesach całkowite emisje do atmosfery pochodzą z emisji powstających na:

- etapach transportu i składowania, suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania,
- etapach rafinacji, destylacji i pakowania.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można stosować dla osiągnięcia takich poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy.	Do gazów pochodzących z granulacji żużla można

			stosować filtr elektrostatyczny mokry.
SO_2	50 - 200 mg/Nm^3	Mokra i półsucha płuczka wieżowa oraz filtr tkaninowy.	Stężenie gazu surowego i temperatura mogą zmieniać się w szerokim zakresie podczas procesu, co może wpływać na końcową zawartość SO_2.
Rtęć	Do wyznaczenia	Do wyznaczenia	W przypadku występowania cząsteczek rtęci w postaci mgiełki, należy wykonać badania w celu ustalenia najefektywniejszych technik.
Uwaga. Tylko wychwycone emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT przedstawione są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. W przypadkach, w których monitorowanie ciągłe nie jest stosowane, wartość oznacza średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowania systemu ograniczania emisji, przy projektowaniu systemu, pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazów i pyłów oraz zastosowanie odpowiedniej temperatury.			

Tabela 7.6: Emisje do atmosfery pochodzące z procesów rozdrabniania, prażenia rud, destylowania i procesów pomocniczych dla pierwotnej produkcji rtęci.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można stosować dla osiągnięcia takich poziomów	Uwagi
Rtęć	0,02 mg/Nm³	Płuczka rtęci (Boliden, tiosiarczan, itp..)	
Uwaga. Tylko wychwycone emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT przedstawione są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. W przypadkach, w których monitorowanie ciągłe nie jest stosowane, wartość oznacza średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowania systemu ograniczania emisji przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazów i pyłów oraz zastosowanie odpowiedniej temperatury.			

Tabela 7.7: Emisje do atmosfery pochodzące z produkcji wtórnej i produkcji z metali nieszlachetnych odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze rtęci.

Należy zbadać i przedstawić techniki mające zdolność usuwania rtęci drobnocząsteczkowej ze strumienia gazu pochodzącego z układu skraplacza.

Bardzo istotne są emisje niezorganizowane, które można przewidywać na podstawie efektywności wychwytu spalin oraz ocenić za pomocą monitorowania (patrz punkt 2.7).

7.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Emisje do wody stanowią upusty (zrzuty) z systemów płukania i chłodzenia.

Wody odpadowe neutralizowane są za pomocą sody kaustycznej i oczyszczane za pomocą siarczku sodu w celu wytrącenia siarczku rtęci. Przed odprowadzeniem ścieki przechodzą przez filtr węglowy [tm 70, Hg Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998]. Emisje do wody są redukowane do poziomu < 50 ppb rtęci.

7.4.5 Pozostałości technologiczne

Prażona skała nie zawierająca rtęci stosowana jest do celów budowlanych. Inne surowce, które były prażone w celu usunięcia rtęci, np. baterie, stosowane są w procesach odzyskiwania metali szlachetnych.

Szlamy pochodzące z procesów oczyszczania wody odpadowej, zarówno w produkcji pierwotnej, jak i wtórnej, zawierają siarczek rtęci lub kalomel. W przypadku produkcji pierwotnej, materiał ten jest grudkowany i zawracany do pieca w celu odzyskania rtęci. Dla celów wtórnych nie zawsze jest to możliwe i małe ilości są likwidowane.

7.5 Nowo powstające techniki

W opracowaniu jest proces do odzyskiwania rtęci, zintegrowany z produkcją rtęci pierwotnej, który wyeliminuje inne dalsze procesy odzyskiwania rtęci. W momencie opracowywania niniejszego dokumenty nie były jeszcze dostępne szczegółowe informacje.

8 Metale wysokotopliwe

Metale wysokotopliwe są to metale charakteryzujące się wysoką temperaturą topnienia oraz innymi szczególnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, takimi jak wysoka gęstość, obojętność chemiczna, odporność na korozję i oddziaływanie kwasów, itp. Cyrkon posiada nawet zdolności do wychwytu powolnych neutronów, co powoduje, że odgrywa on ważną rolę w budowie energetycznych reaktorów jądrowych. Metale wysokotopliwe wytwarza się zarówno w postaci wlewków metalowych (bloków) za pomocą pieców elektronowych, jak również w postaci proszku metalu służącego jako surowiec dla przeróbki metalurgicznej proszku, takiej jak prasowanie i spiekanie.

8.1 Stosowane technologie i techniki

W poniższych punktach przedstawiono procesy i technologie stosowane w produkcji najpowszechniejszych i najważniejszych metali wysokotopliwych. Produkcja żelazostopów zawierających zwykle te same metale przedstawiona zostanie szczegółowo w następnym rozdziale niniejszego dokumentu.

8.1.1 Chrom

Oprócz stosowania chromu jako składnika stopowego w przemyśle stali, chrom metaliczny jest również szeroko stosowany w innych sektorach przemysłowych. Na przykład, w przemyśle chemicznym chrom potrzebny jest w dużych ilościach do produkcji pigmentów służących do wytwarzania farb i atramentów. Znaczne ilości chromu wykorzystywane są na powłoki galwaniczne, ponieważ w temperaturze pokojowej chrom jest odporny na oddziaływanie wielu materiałów korozyjnych.

Metaliczny chrom można wytwarzać zarówno z rudy chromitu, jak i z koncentratów za pomocą redukcji węglowych i metalotermicznych lub za pomocą elektrolizy z kwasu chromowego. W celu uzyskania kwasu chromowego, ruda chromitowa prażona jest razem z węglanem sodu, po czym następuje proces ługowania za pomocą kwasu siarkowego w celu wytworzenia chromianu sodu, który można następnie przetwarzać na kwas chromowy.

8.1.1.1 Produkcja metalicznego chromu za pomocą redukcji metalotermicznej

W procesie termicznym jako środek redukcyjny stosowany jest węgiel, krzem lub aluminium. Wsad jest automatycznie odważany i wprowadzany do zasobnika w sterowanej komputerowo stacji odważania. Do zapobiegania emisji do atmosfery na stacji stosowane są różne techniki ograniczania emisji. Po załadowaniu wsadu zasobnik transportowany jest do zamkniętego pomieszczenia w celu wymieszania zawartości. W celu zminimalizowania ilości pyłu w miejscu pracy, w pomieszczeniu z mieszarką utrzymywane jest podciśnienie za pomocą wentylatora. Zanieczyszczenia odprowadzane są przez zespół filtrujący do atmosfery. Zasobnik jest w końcu ustawiany na automatycznym pomoście wsadowym przy stacji wytapiania.

Tygiel wytapiający (reakcyjny) przygotowywany jest przez ubicie masy ogniotrwałej wokół środkowej matrycy. Masa doprowadzana jest z leja samowyładowczego za pomocą „narzucarki” i mieszana z wodą. Tygiel wprowadzany jest następnie w drgania w celu zagęszczenia masy. Lej załadowczy wyposażony jest w integralny układ wyciągowy pyłów i układ filtrowania.

Po ubiciu masy w tyglu wytapiającym wewnętrzna powierzchnia pokrywana jest słabym roztworem środka wiążącego

wiążącym i suszona pod kołpakiem opalanym gazem przed przekazaniem do stacji wytapiania. Spaliny z kołpaka osuszającego odprowadzane są do atmosfery przez komin za pomocą naturalnej konwekcji.

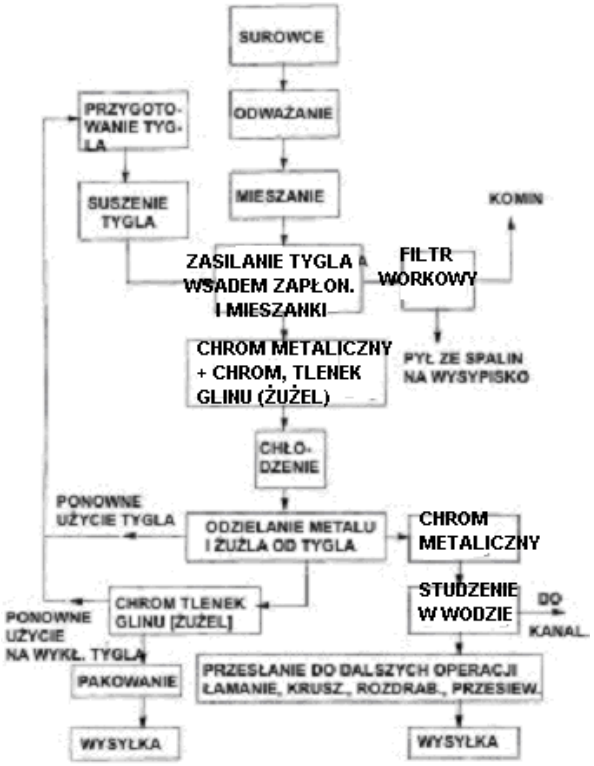
Tygiel wytapiający jest umieszczony wewnątrz komory wytapiania wyposażonej w ruchomy kołpak odciągowy spalin oraz integralną rynnę zasypową umieszczoną nad nim. Mieszanka surowców doprowadzana jest automatycznie z regulowaną szybkością do tygla wytapiającego, gdzie zachodzi reakcja egzotermiczna. Spaliny wytwarzane wskutek reakcji doprowadzane są kanałem do głównej instalacji z filtrem workowym. Po obniżeniu się ilości wydzielanych spalin, z komory wytapiania wyciągana jest mniejsza ilość spalin (wentylatory wyciągowe pracują z mniejszą wydajnością).

Po zakrzepnięciu metalu wskutek tej reakcji tygiel wytapiający jest usuwany i transportowany za pomocą suwnicy na przenośnik chłodzący. Jest on częściowo osłonięty kołpakiem i wentylowany za pomocą szeregu wentylatorów odciągowych odprowadzających opary do atmosfery na zewnątrz budynku. Otwory wlotowe wentylatorów zabezpieczone są za pomocą płyt filtracyjnych z włókna szklanego jednorazowego użytku.

Po usunięciu z przenośnika chłodzącego (za pomocą suwnicy) tygiel wytapiający jest umieszczany na wózku w celu przetransportowania go do komory do wyjmowania bloków. Wewnątrz zamkniętej komory obudowa tygla jest ściągana z zakrzepniętego metalu/żużlu. Odpady wykładziny tygla opadają do leja samowyładowczego i transportowane są na sito wibracyjne. Podczas tych operacji emisje ograniczane są za pomocą urządzeń wyciągowych wyposażonych w filtry z wkładem.

Wyciągnięty blok metal/żużel i obudowa tygla wytapiającego transportowane są za pomocą wózka do przewożenia tygli. Obudowa tygla jest usuwana i zawracana do stacji przygotowania tygla w celu ponownego użycia. Żużel oddzielany jest od „bloku” metalicznego chromu i transportowany do miejsca składowania bloków do wysyłki. Blok jest zdejmowany z wózka i przekazywany do zbiornika chłodzącego, w którym stosowana jest woda do obniżania temperatury bloków do poniżej 100 °C. Para wytwarzana w zbiorniku chłodzącym jest wyciągana przez wentylator i kanałem odprowadzana jest do atmosfery na zewnątrz budynku.

Po ochłodzeniu blok metalu transportowany jest do innych wydziałów w celu oczyszczenia, łamania, rozkruszenia i rozdrobnienia dla uzyskania produktu odpowiedniej wielkości. Materiał pakowany jest zgodnie z wymaganiami klienta. Do pakowania mogą być wykorzystane beczki FIBC oraz worki z tworzywa sztucznego. Schemat technologiczny termicznego procesu chromu przedstawiony jest na poniższym rysunku.

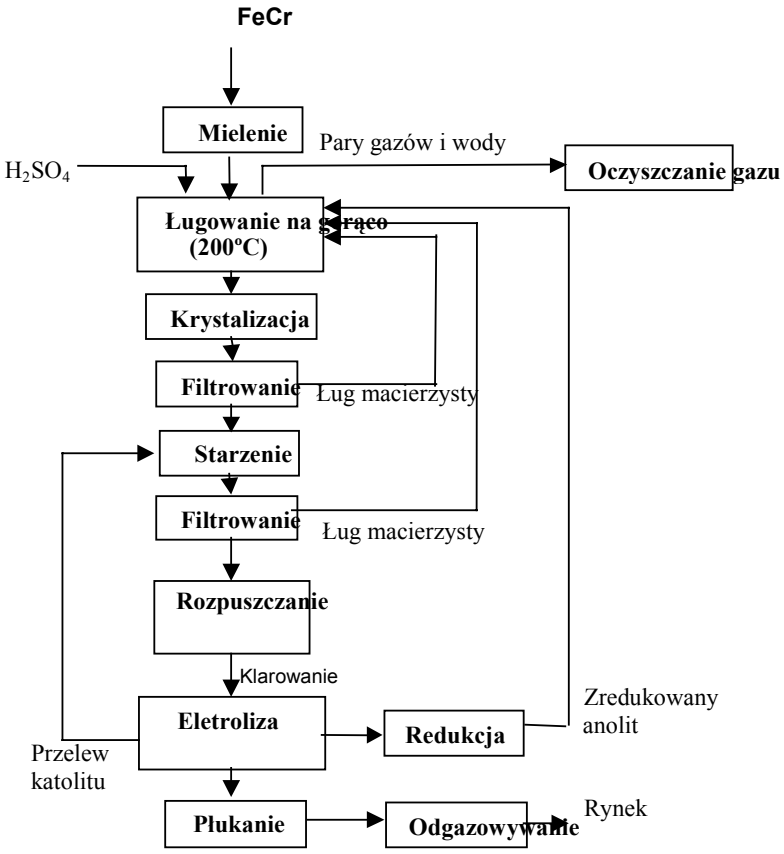


Rysunek 8.1: Produkcja metalicznego chromu w procesie metalo-termicznym.

Redukcja krzemotermiczna nie jest wystarczająco egzotermiczna dla samo-podtrzymania, wskutek czego musi być wykonywana w elektrycznym piecu łukowym. W przypadku stosowania procesu węglotermicznego (karbotermicznego) tlenek chromu jest redukowany za pomocą węgla w elektrycznym piecu łukowym. Metaliczny chrom wytwarzany za pomocą tego procesu zawiera bardzo duże ilości węgla.

8.1.1.2 Produkcja metalicznego chromu w procesie elektrolizy

W procesie elektrolitycznym jako materiał wsadowy stosuje się zwykle żelazochrom, który jest następnie przemieniany na ałun chromu przez rozpuszczenie za pomocą kwasu siarkowego w temperaturach ok. 200 ^{o}C. Po kilku etapach technologicznych przy zastosowaniu starzenia przez filtrację krystalizacyjną oraz po drugiej filtracji i operacji klarowania ałun staje się elektrolitem dla elektrolizera membranowego. Proces ten jest bardzo czuły dla wielu parametrów, z których najważniejsze są: pH, temperatury katolitu, recyrkulacja i gęstość katolitu, gęstość prądu i przygotowanie katody [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Na poniższym rysunku przedstawiono schemat procesu elektrolitycznego przy zastosowaniu żelazochromu jako surowca.



Rysunek 8.2: Produkcja metalicznego chromu za pomocą elektrolizy

Ponieważ zawartość węgla w chromie elektrolitycznym jest czasami zbyt wysoka dla dalszych zastosowań przemysłowych, konieczne jest wprowadzenie dodatkowego etapu odgazowywania. Przed kruszeniem i bębnowaniem ochłodzony metaliczny chrom jest rozłupywany za pomocą łamacza. Wytwarzany żużel można ponownie używać jako wykładzinę ogniotrwałą lub sprzedawać jako materiał ścierny lub ogniotrwały.

8.1.2 Mangan

Mangan metaliczny stosowany jest głównie w przemyśle żelaza, stali i aluminium. Na przykład, w produkcji aluminium, mangan stosowany jest jako składnik stopowy zwiększający twardość metalu. Czysty mangan metaliczny wytwarza się za pomocą kilku procesów [tm 107 Ullmanns 1996], np.:

- w procesie elektrolizy wodnych soli manganu,
- w procesie elektrotermicznego rozkładu rud manganu,
- krzemotermicznej redukcji rud manganu lub żużlu,
- redukcji aluminiotermicznej rud manganu lub żużlu
- destylacji żelazomanganu,
- elektrolizy stopionych soli.

Spośród wyżej wymienionych procesów, najważniejsze są dwa pierwsze. Procesy pozostałe nie są istotne z ekonomicznego punktu widzenia.

8.1.2.1 Elektroliza wodnych soli manganu

Pierwszym etapem w produkcji metalicznego manganu za pomocą elektrolizy wodnych soli manganu jest mielenie rudy manganu. Zmielenie zwiększa czynną powierzchnię i zapewnia odpowiednią reakcyjność w redukcji oraz na następnych etapach ługowania. Po zmieleniu ruda manganu ładowana jest do pieca obrotowego, w którym odbywa się redukcja i kalcynacja. Procesy te wykonywane są w temperaturach ok. 850 – 1000 ^{o}C w atmosferze redukującej. Jako środek redukujący może być stosowane kilka rodzajów węgla, np. antracyt, węgiel, węgiel drzewny oraz olej węglowodorowy lub gaz ziemny. W celu uniknięcia ponownego utlenienia, kalcynowane rudy należy ochłodzić poniżej 100^{o}C.

Następny proces ługowania wykonywany jest za pomocą elektrolitu recyklingowego, głównie kwasu siarkowego. Po wykonaniu ługowania i filtracji z roztworu usuwane jest żelazo przez wytrącanie utleniające. Nikiel i kobalt usuwane są przez wytrącanie siarczku. Oczyszczony elektrolit przetwarzany jest następnie za pomocą SO_2 w celu zapewnienia pokrywania γ-Mn podczas elektrolizy. Elektrolizę wykonuje się w elektrolizerach membranowych [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Katodę wykonuje się zwykle ze stali nierdzewnej lub z tytanu. Do wykonania anody można zastosować stop ołowiowo-wapniowy lub ołowiowo-srebrowy. Po upływie odpowiedniego czasu reakcji katody są usuwane z kąpieli elektrolitycznej. Mangan osadzony na płycie rozruchowej katody usuwany jest mechanicznie, a następnie płukany i suszony. W zależności od końcowego zastosowania, metal jest kruszony w celu uzyskania płatków lub proszku metalu albo granulowany.

8.1.2.2 Elektrotermiczny rozkład rud manganu

Proces elektrotermiczny jest drugim pod względem znaczenia procesem wytwarzania metalicznego manganu na skalę przemysłową. Proces elektrotermiczny jest procesem wieloetapowym. W pierwszym etapie ruda manganu topiona jest tylko z małą ilością reduktora, głównie w celu zmniejszenia zawartości tlenku żelaza. W ten sposób uzyskuje się niskogatunkowy żelazomangan oraz żużel bogaty w tlenek Mn. Żużel jest wstępnie topiony w drugim etapie przy zastosowaniu krzemu w celu wytworzenia krzemo-manganu. Stopiony krzemo-mangan można przetwarzać za pomocą płynnego żużlu z pierwszego etapu w celu uzyskania stosunkowo czystego manganu metalicznego. Na ostatnim etapie można stosować kadź lub kadź potrząsaną. Metaliczny mangan wytwarzany w procesie elektrotermicznym zawiera do 98% Mn.

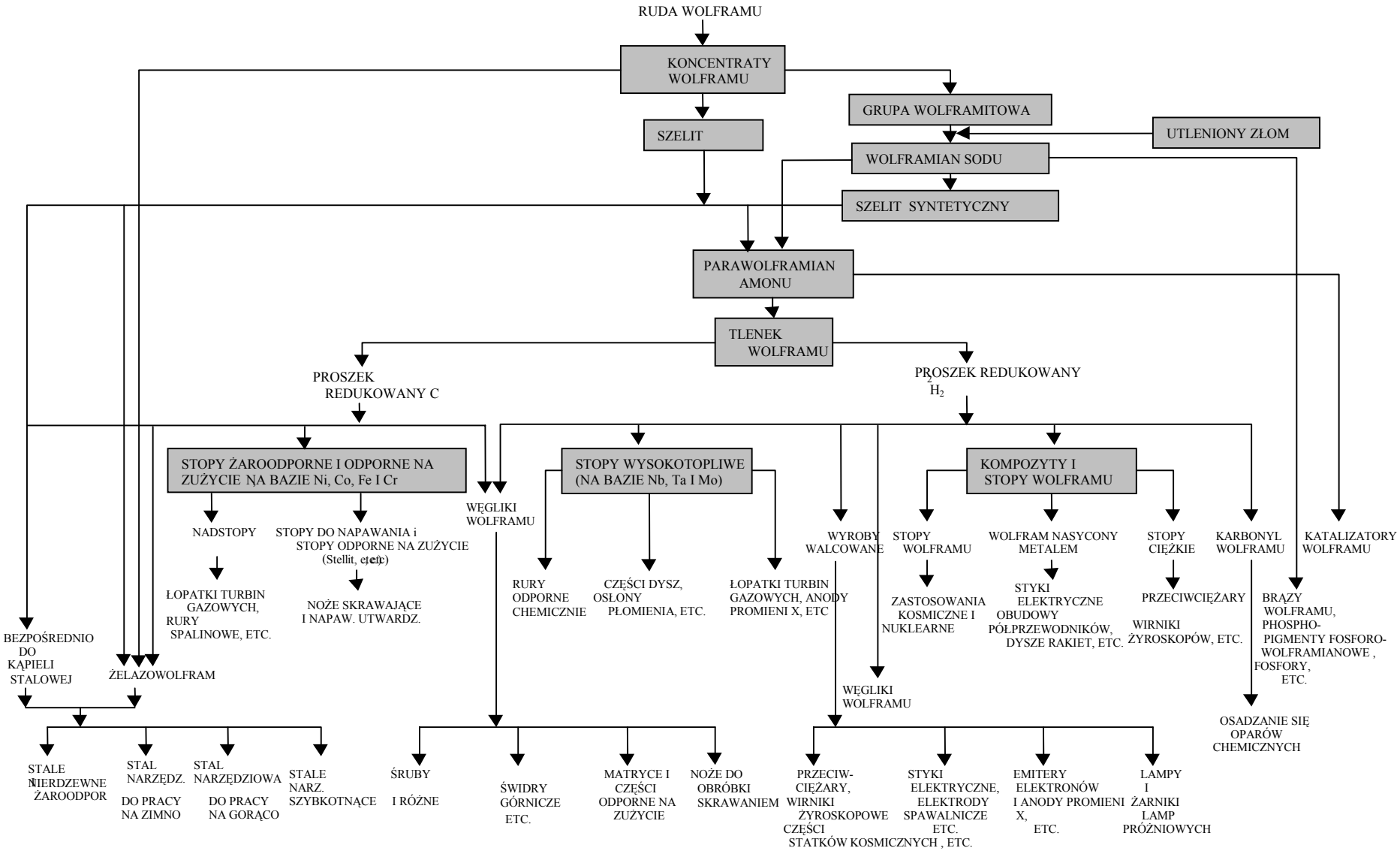
8.1.3 Wolfram

Wolfram jest metalem wysokotopliwym o najwyższej temperaturze topnienia wskutek bardzo wysokiej energii wiązania. Stan taki prowadzi do innych wynikających z tego właściwości, takich jak bardzo niskie ciśnienie par, ściśliwość i rozszerzalność cieplna.

Wolfram wykorzystywany jest w różnych zastosowaniach przemysłowych. W zależności od wymaganej ilości metalu wolfram stosowany jest głównie do wytwarzania stopów twardych oraz proszku węglika metalu, który można przetwarzać za pomocą metod metalurgii proszkowej do produkcji narzędzi ze stopów twardych. Wolfram jest również używany w znacznych ilościach jako składnik stopowy w przemyśle stali, a oprócz tego jest w dużym stopniu wykorzystywany jako składnik stopowy z innymi metalami nieżelaznymi oraz w postaci związków wolframu w przemyśle chemicznym.

Wysoka temperatura topnienia wolframu wyklucza stosowanie technik wytapiania. Z tego względu wzbogacone rudy i koncentraty przetwarzane są hydro-metalurgicznie przy zastosowaniu trawienia

kwasowego lub zasadowego w celu wytworzenia produktu pośredniego w postaci chemicznie oczyszczonej soli. Sól taka poddawana jest następnie kalcynacji na tlenek i redukowana do proszku metalu. Następnie stosowane są techniki metalurgii proszków, w szczególności zagęszczanie i spiekanie, po którym następuje szereg procesów przetwórczych, łącznie z wyciskaniem, kuciem i walcowaniem. Następnie, w celu wytworzenia spieku węglikowego, z kobaltem można połączyć nawęglanie proszku metalu w celu wytworzenia węglika wolframu [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Dzięki dostępnym surowcom wolfram można wytwarzać z materiałów pierwotnych i wtórnych. Na następnym rysunku przedstawiono typowy schemat technologiczny wytwarzania wolframu.


RUDA WOLFRAMU
KONCENTRATY WOLFRAMU
SZELIT
GRUPA WOLFRAMITOWA
UTLENIONY ZŁOM
WOLFRAMIAN SODU
SZELIT SYNTETYCZNY
PARAWOLFRAMIAN AMONU
TLENEK WOLFRAMU
PROSZEK REDUKOWANY C
PROSZEK REDUKOWANY H_2
STOPY ŻAROODPORNE I ODPORNE NA ZUŻYCIE NA BAZIE Ni, Co, Fe I Cr
STOPY WYSOKOTOPLIWE (NA BAZIE Nb, Ta I Mo)
KOMPOZYTY I STOPY WOLFRAMU
WĘGLIKI WOLFRAMU
WYROBY WALCOWANE
STOPY WOLFRAMU
WOLFRAM NASYCONY METALEM
STOPY CIĘŻKIE
KARBONYL WOLFRAMU
KATALIZATORY WOLFRAMU
NADSTOPY
STOPY DO NAPAWANIA i STOPY ODPORNE NA ZUŻYCIE (Stellit, etc)
ŁOPATKI TURBIN GAZOWYCH, RURY SPALINOWE, ETC.
NOŻE SKRAWAJĄCE I NAPAW. UTWARDZ.
RURY ODPORNE CHEMICZNIE
CZĘŚCI DYSZ, OSŁONY PŁOMIENIA, ETC.
ŁOPATKI TURBIN GAZOWYCH, ANODY PROMIENI X, ETC
ZASTOSOWANIA KOSMICZNE I NUKLEARNE
STYKI ELEKTRYCZNE OBUDOWY PÓŁPRZEWODNIKÓW, DYSZE RAKIET, ETC.
PRZECIWCIĘŻARY WIRNIKI ŻYROSKOPÓW, ETC.
BRĄZY WOLFRAMU, PHOSPHO-PIGMENTY FOSFORO-WOLFRAMIANOWE , FOSFORY, ETC.
BEZPOŚREDNIO DO KĄPIELI STALOWEJ
ŻELAZOWOLFRAM
WĘGLIKI WOLFRAMU
OSADZANIE SIĘ OPARÓW CHEMICZNYCH
STALE NIERDZEWNE ŻAROODPOR
STAL NARZĘDZ. DO PRACY NA ZIMNO
STAL NARZĘDZIOWA DO PRACY NA GORĄCO
STALE NARZ. SZYBKOTNĄCE
ŚRUBY I RÓŻNE
ŚWIDRY GÓRNICZE ETC.
MATRYCE I CZĘŚCI ODPORNE NA ZUŻYCIE
NOŻE DO OBRÓBKI SKRAWANIEM
PRZECIW-CIĘŻARY, WIRNIKI ŻYROSKOPOWE CZĘŚCI STATKÓW KOSMICZNYCH , ETC.
STYKI ELEKTRYCZNE, ELEKTRODY SPAWALNICZE ETC.
EMITERY ELEKTRONÓW I ANODY PROMIENI X, ETC.
LAMPY I ŻARNIKI LAMP PRÓŻNIOWYCH

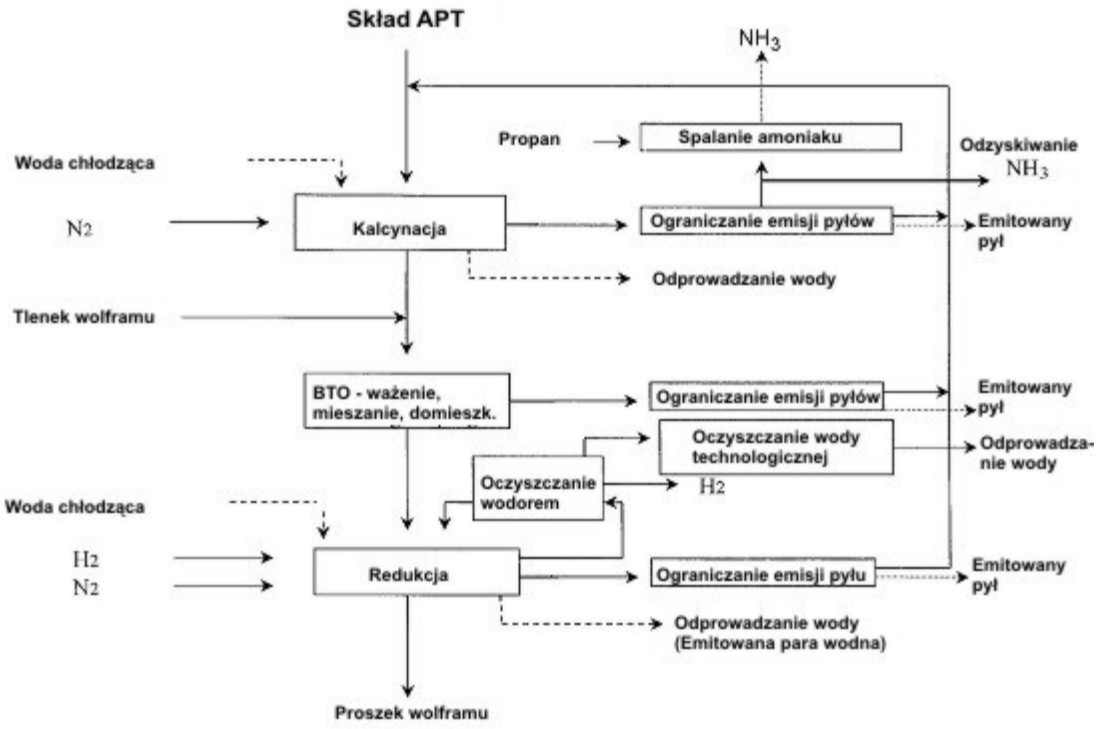
8.1.3.1 Produkcja proszku metalicznego wolframu z surowców pierwotnych

Pierwszym etapem produkcji wolframu wykonywanym zwykle bezpośrednio na terenie kopalni jest kruszenie i rozdrabnianie surowca w celu uwolnienia minerału wolframu z materiału typu skały płonnej. Kolejnym etapem jest produkcja para-wolframianu amonu (APT) za pomocą metod hydrometalurgicznych.

Używane w większości koncentraty szelitu i wolframitu są rozpuszczane za pomocą ługowania ciśnieniowego w celu wytworzenia roztworu wolframu sodu. W procesie ługowania rozpuszczane są również inne składniki, takie jak krzemiany, tiomolibdenian oraz pierwiastki, takie jak As, Sb, Bi, Pb i Co, które należy usunąć z roztworu przez oczyszczanie. Tiomolibdenianu można następnie używać do produkcji molibdenu. Oczyszczony roztwór wolframu sodu przemieniany jest następnie w roztwór wolframu amonu. Proces przemiany roztworu wolframu amonu można przeprowadzić za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub w procesie wymiany jonowej. Na następnym etapie krystalizacji woda i amoniak poddawane są destylacji. W tym samym czasie, w jakim przebiega destylacja zmniejsza się wartość pH i z roztworu krystalizuje się para-wolframian amonu. Stały para-wolframian amonu jest następnie poddawany kalcynacji w piecu obrotowym w celu otrzymania tlenków wolframu.

Dwie postaci tlenkowe stosowane dla produkcji proszku wolframu to tlenki żółte i tlenki niebieskie (WO_3 i W_4O_{11}). Tlenek żółty wytwarzany jest przez podgrzanie para-wolframianu amonu w powietrzu w temperaturach powyżej 250 ^oC. Tlenek niebieski wytwarzany jest gdy etapu kalcynacji jest przeprowadzany z wyłączeniem powietrza w temperaturach od 400 do 800^oC. Zwykle preferowane jest wytwarzanie tlenku niebieskiego ponieważ dzięki niemu na następnym etapie redukcji wymagana jest mniejsza ilość reduktora.

Redukcja tlenków wolframu (niebieskiego lub żółtego tlenku wolframu) na proszek metalicznego wolframu obecnie wykonywana jest zwykle w procesie redukcji wodorem. Do redukcji takiej stosuje się piec obrotowy lub piec przepychowy. W przypadku tego drugiego pieca proszek przeprowadzany jest przez piec w łódkach. Obecnie do produkcji proszku wolframu stosuje się również nowoczesne, automatyczne piece taśmowe. Wodór przepuszczany jest przeciwprądowo w stosunku do tlenków. W piecu, w procesie redukcji wytwarzana jest para wodna. Wodór ulega częściowo recyklingowi. Pył, który może wystąpić odzyskiwany jest za pomocą np. filtrów workowych, mokrej płuczki wieżowej lub podobnych urządzeń. Istotnymi parametrami takiego procesu są: temperatura pieca, ilość tlenków wprowadzanych do pieca w jednostce czasu, szybkość obiegu wodoru oraz głębokość i porowatość złoża lub łódki. Proces produkcji proszku wolframu przedstawiono na następnym rysunku.



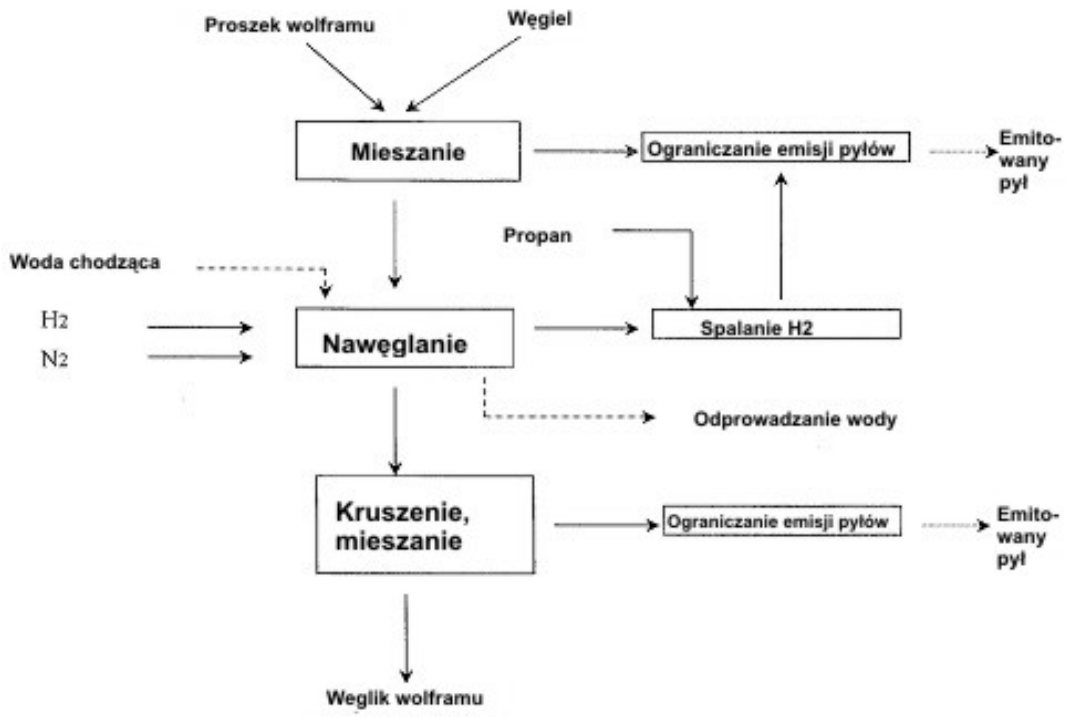
Rysunek 8.4: Produkcja proszku metalicznego wolframu

Większość proszku wolframu przemieniana jest na węglik wolframu. Proszek wolframu mieszany jest z czarnym węglem w stosunku, przy którym po reakcji otrzymuje się monowęglik. Do nawęglania można stosować piece przepychowe i nieprzelotowe.

- **Piece przepychowe**: W przypadku tych pieców mieszanka W i C wprowadzana jest do łódek grafitowych lub tygli i przeprowadzana w sposób ciągły przez piec. Jako atmosferę ochronną stosuje się wodór, który przepuszczany jest przez piec przeciwprądowo. Wodór ten jest spalany po wyprowadzeniu za pomocą pochodni propanowej jako regulatora spalania. Piece te są ogrzewane elektrycznie i pracują w zakresie temperatur 1100 – 2000 ^{o}C.

- **Piece nieprzelotowe**: W przypadku tych pieców W i C wprowadzane są do cylindrów papierowych lub innych odpowiednich pojemników i zagęszczane przez spuszczanie. Materiał podgrzewany jest indukcyjnie w wężownicy chłodzonej wodą, z wodorem jako atmosferą ochronną. Po wyprowadzeniu z pieca wodór jest spalany. Proces ten może się odbywać w zakresie temperatur 1800 – 2000^{o}C.

Proces nawęglania proszku metalicznego wolframu został przedstawiony na poniższym schemacie technologicznym.



Rysunek 8.5: Produkcja węglika wolframu
[tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999 - Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu] (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1999]

8.1.3.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wolframu

Zwiększająca się dostępność złomu wolframu z różnych źródeł doprowadziła do rozwoju różnych technologii przetwarzania surowców wtórnych wolframu (złom twardego stopu wolframu). Stosowane są trzy podstawowe procesy recyklingu złomu wolframu (węglika wolframu zawierającego pewną ilość kobaltu jako spoiwa), tj.: proces Goldsteama, proces cynkowy i proces ługowania-mielenia [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993].

W **procesie Goldsteama** rozdrobniony węglik unoszony jest z dużą prędkością w strumieniu powietrza i zderza się ze stacjonarną tarczą. Uderzenie takie poniżej temperatury otoczenia wytwarza chłodzenie adiabatyczne i powoduje rozbicie węglików o zwiększonej kruchości. Produkty te są segregowane pneumatycznie - drobne cząsteczki są wychwytywane, a zbyt duże cząstki ulegają recyrkulacji. Zakres zastosowania tego procesu jest ograniczony w przypadku stopów twardych, ponieważ bardzo wysokie poziomy kobaltu powodują plastyczność materiału, choć można ją zmniejszyć przez wstępne podgrzanie i szybkie schłodzenie stopu twardego.

W **procesie cynkowym** złom styka się z roztopionym cynkiem, który tworzy amalgamat z kobaltem i skuteczne rozbija spiekane węgliki. Po pełnej penetracji złomu cynk jest usuwany za pomocą destylacji próżniowej, po której spiek węglikowy zamienia się w metal gąbczasty, który można łatwo rozkruszyć. Po rozkruszeniu, rozdrobnieniu i przesianiu proszku można używać jako surowca do produkcji sortowanego, gotowego do prasowania proszku. Ograniczenia w zakresie zastosowania procesu dotyczą wielkości części do ponownego przetwarzania oraz konieczności podwójnej destylacji cynku. Proces cynkowy prowadzony jest partiami, a złom i cynk wprowadzane są do reaktora lub do grafitowych tygli. Po upływie ok. 12 godzin w temperaturze 900 ^{o}C obniżane jest ciśnienie i cynk jest destylowany, co trwa zwykle 15 godzin.

W **procesie ługowania-mielenia** części złomu są ługowane za pomocą porcji kwasu mineralnego w młynie z wykładziną. Reakcja rozpuszczania kobaltu przebiega wolno, a odzyskiwany węglik posiada niepożądaną, wysoką zawartość tlenu. W procesie tym konieczne jest dalsze przetwarzanie w celu odzyskania kobaltu, dlatego jest on rzadko stosowany w nowoczesnych zakładach.

Zanieczyszczony złom węglików spiekanych, wióry, opiłki i złom proszkowy są utleniane i przetwarzane chemicznie na para-wolframian amonu (APT) w sposób podobny do tego, jaki jest stosowany przy przetwarzaniu rud wolframu. W przypadku występowania kobaltu, tantalu i niobu metale te odzyskiwane są w oddzielnych liniach technologicznych.

8.1.4 Wanad

Wanad stosowany jest zasadniczo jako składnik stopowy do wytwarzania stopów żelazo-wanadowych zwanych żelazo-wanadem. Rozwój technologii wanadu rozpoczął się na początku lat pięćdziesiątych i związany był przede wszystkim z żelazo-wanadem oraz z niektórymi związkami wanadu. W latach pięćdziesiątych opracowano także inne ważne zastosowania metalurgiczne tego pierwiastka wykorzystywane na dużą skalę. Wanad stał się istotnym składnikiem wieloskładnikowych stopów tytanowych przeznaczonych do zastosowań lotniczych i kosmicznych. Największe potencjalne i rzeczywiste możliwości dla wykorzystania stopów stanowią reaktory nuklearne (jądrowe) i nadprzewodniki. Zastosowanie wanadu w przemyśle chemicznym opiera się na właściwościach wanadu, a w szczególności na zmianach jego stanów utlenienia w solach wanadu. Ta najistotniejsza cecha związków wanadu może być wykorzystywana w przemyśle chemicznym w katalizatorach kluczowych procesów, takich jak produkcja kwasu siarkowego, EPDM, kwasów adypinowych – (Nylon), maleinowych oraz ftalowych. Ponadto tlenki wanadu jako aktywne składniki katalizatorów DeNOx stosowane są do redukcji tlenków azotu przy kontroli emisji z zakładów energetycznych (urządzeń do spopielania). Nowe opracowania w zakresie soli wanadu koncentrują się na produkcji alternatywnych żółtych i pomarańczowych pigmentów w celu zastąpienia szkodliwych dla środowiska pigmentów chromowych.

8.1.4.1 Produkcja metalicznego wanadu z surowców pierwotnych

Większość używanego dziś metalicznego wanadu wytwarzana jest z żużlu zawierającego wanad, otrzymywanego z procesów wstępnej redukcji rudy tytano-magnetytowej w elektrycznych piecach łukowych. W elektrycznych piecach łukowych wytwarza się surówkę, która jest następnie utleniana w konwektorze z przedmuchem tlenem w celu wprowadzenia wanadu do żużlu. Żużel zawierający wanad stosowany jest następnie jako główny surowiec na świecie do wytwarzania tlenku wanadu, który można następnie przemieniać poprzez redukcję na metaliczny wanad, a w szczególności na stopy zawierające wanad.

Na pierwszym etapie technologicznym żużel zawierający wanad jest rozdrabniany i wydzielany z granulek żelaza. Po rozdrobnieniu sole metali alkalicznych są mieszane i doprowadzane do pieca wielotrzonowego lub pieca obrotowego, w których w temperaturze ok. 700 – 850^{o}C odbywa się prażenie, czyli rozkład żużlu w warunkach utleniania. W procesie tym można więc uzyskać zarówno utlenianie wanadu do V(V), jak i tworzenie soli rozpuszczalnych wodzie. Następnie prażony żużel zawierający wanad poddawany jest ługowaniu w celu wytworzenia wanadu o wysokim stężeniu z fazą ciekłą. Oddzielanie i oczyszczanie wanadu z fazy ciekłej można zwykle wykonać przez wytrącenie wanadanu zawierającego amon przez regulację wartości pH i temperatury. Uzyskany osad jest filtrowany, osuszany i może być następnie przekształcany na kilku etapach technologicznych na wysokiej czystości tlenki wanadu, takie jak pięciotlenek wanadu,

czterotlenek wanadu lub trójtlenek wanadu w odpowiednio dobranej temperaturze i warunkach redukcji/utleniania.

W celu uzyskania metalicznego wanadu, tlenek wanadu można przetworzyć za pomocą redukcji karbotermicznej lub metalotermicznej. W przypadku redukcji karbotermicznej wytwarzany jest metaliczny wanad z dużą zawartością tlenu i węgla, co powoduje, że proces ten jest rzadko stosowany. Powszechniej stosowaną metodą jest proces metalo-termiczny, w którym jako reduktora używa się wapnia lub aluminium. W przypadku zastosowania wapnia jako reduktora, reakcja zachodzi w zamkniętym piecu ciśnieniowym wyłożonym czystym tlenkiem magnezu. Proces aluminiowo-termiczny, w którym wykorzystywany jest wyłącznie pięciotlenek wanadu jest procesem samopodtrzymującym, nie wymagających dodatkowych nakładów energii. Proces ten odbywa się w urządzeniach odpornych na temperatury, w których mieszanina pięciotlenku wanadu wysokiej czystości redukowana jest za pomocą proszku aluminium.

Topienie w piecu elektronowym umożliwia bezpośrednie oczyszczanie metalicznego wanadu oraz wykorzystanie zredukowanych tlenków wanadu w procesie aluminotermicznym.

8.1.4.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wanadu

Wanad występuje w różnych materiałach naturalnych, takich jak ropa naftowa zawierająca wanad lub boksyty wykorzystywane do wytwarzania tlenku glinu. Jeśli źródła te są wykorzystywane do wytwarzania energii lub jako surowiec w procesach technicznych, wanad jest czasami przenoszony do pozostałości, np. popiołów kotłowych lub produktów ubocznych takich, jak sole z produkcji tlenku glinu. W ciągu ostatnich dwudziestu lat opracowano kilka różnych technologii przetwarzania w celu uzyskania oczyszczonych tlenków wanadu ze źródeł surowców wtórnych. Odzyskiwanie wanadu ze złomu związane jest czasami z odzyskiwaniem innych metali wysokotopliwych. Na przykład, przy wykorzystywaniu zużytych katalizatorów można odzyskiwać wanad oraz molibden.

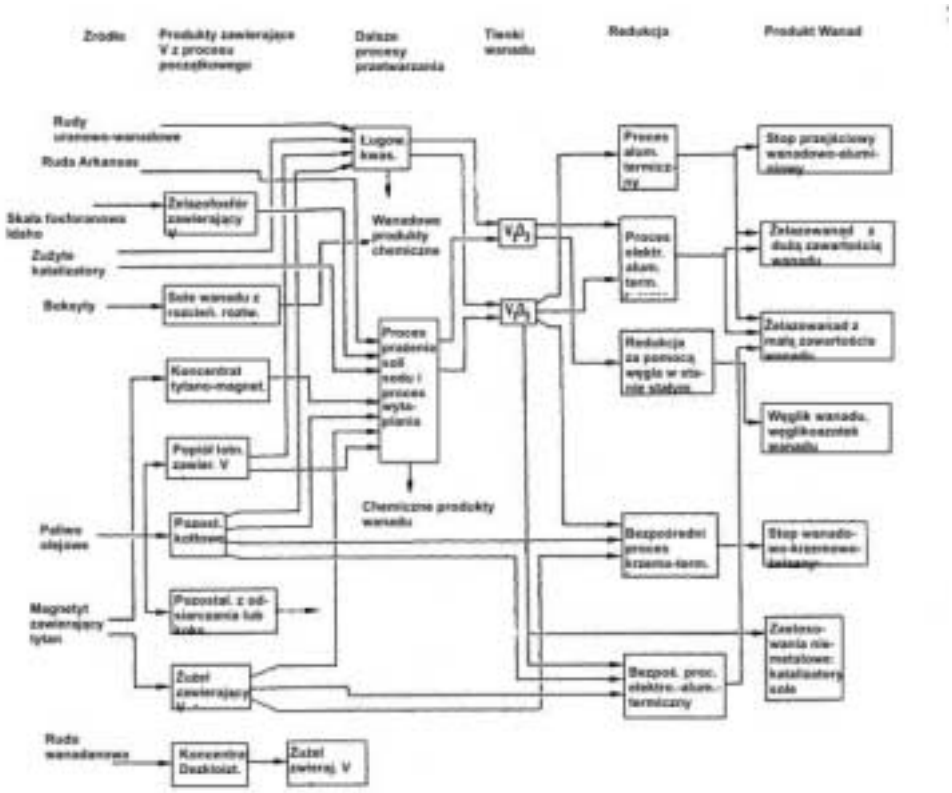
Pozostałości takie, jak oleje zawierające wanad lub zużyte katalizatory można roztwarzać za pomocą kwasu siarkowego i przemieniać dalej na etapie ekstrakcji na roztwór kwasu siarczku wanadylu. W następnym etapie technologicznym roztwór ten przetwarzany jest przez utlenianie i wytrącanie w celu uzyskania osadu zwanego czerwonym plackiem, tj. poliwanadanu wanadu. Czerwony placek można następnie kalcynować w celu wytworzenia alkaliów zawierających pięciotlenek wanadu.

Inną metodą przetwarzania pozostałości zawierających wanad jest połączenie metody pirometalurgicznej i hydromatalurgicznej. Zawartość wanadu w pozostałościach jest utleniana w podwyższonych temperaturach w celu wytworzenia dającego się ługować w wodzie wanadanu metalu alkalicznego. Po etapie ługowania wanad jest wytrącany i kalcynowany w celu wytworzenia pięciotlenku wanadu.

W produkcji tlenku glinu, która została szczegółowo opisana w rozdziale 4 niniejszego dokumentu wytwarzana jest sól w postaci pozostałości lub produktu ubocznego. Jeśli produkcja tlenku glinu opiera się na boksytach zawierających duże ilości wanadu, sól taką można następnie wykorzystywać do uzyskiwania pięciotlenku wanadu. W porównaniu do innej metody produkcji pięciotlenku wanadu z wykorzystaniem żużlu zawierającego wanad jako surowca, w procesie tym powstaje problem z wodą odpadową, ponieważ sól zawiera również arszenik doprowadzany do roztworu ługującego, a następnie do wody odpadowej.

Pięciotlenek wanadu wytwarzany z surowców pierwotnych lub wtórnych można zredukować za pomocą wielu różnych procesów metalurgicznych w celu wytworzenia metalicznego wanadu. Na

poniższym schemacie technologicznym przedstawiono różne przebiegi produkcji pięciotlenku wanadu oraz kolejne etapy przetwarzania w celu wytworzenia metalicznego wanadu.



Rysunek 8.6: Produkcja pięciotlenku wanadu i wanadu metalicznego [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]

8.1.5 Molibden

Molibden w stanie czystym jest metalem o szarym, połyskliwym kolorze, który może być wykorzystywany w przemyśle na wiele różnych sposobów począwszy od użycia go jako składnika stopowego w produkcji stali, poprzez zastosowanie związków molibdenu w przemyśle chemicznym, a skończywszy na jego wykorzystaniu przez producentów środków smarnych.

Molibden można otrzymywać z rud pierwotnych lub wtórnych, co oznacza, że molibden wytwarzany jest również w postaci produktu ubocznego w kopalnictwie miedzi. Minerał zawierający molibden jest najpierw rozdrabniany i poddawany flotacji w celu oddzielenia molibdenitu od skały macierzystej. Ruda molibdenitu jest następnie prażona w celu usunięcia siarki i w celu przemiany siarczku na tlenek. Trójtlenek molibdenu gatunku technicznego (MoO_3) jest wykorzystywany w produkcji żelazostopów, a także stanowi związek wyjściowy dla wszystkich innych produktów zawierających molibden, takich jak dimolibdenian amonu, molibdenian sodu oraz metaliczny molibden [tm 107, Ullmanns 1996]. Przemianę wzbogaconej rudy molibdenu (siarczku molibdenu) na trójtlenek molibdenu gatunku technicznego dla przemysłu metalurgicznego lub chemicznego wykonuje się za pomocą kalcynacji i prażenia. Technologia prażenia molibdenitu została szczegółowo opisana w punkcie dotyczącym produkcji żelazostopów w 9 rozdziale niniejszego dokumentu.

8.1.5.1 Produkcja proszku metalicznego molibdenu

Proszek metalicznego molibdenu można wytwarzać w procesie dwustopniowym przez redukcję trójtlenku molibdenu (MoO_3). Oprócz trójtlenku molibdenu, do produkcji proszku można stosować również takie związki, jak heksamolibdenian amonu oraz dimolibdenian amonu. W pierwszym etapie technologicznym MoO_3 redukowany jest w temperaturze ok. 600°C w procesie egzotermicznym na dwutlenek molibdenu (MoO_2). Drugi etap redukcji, w którym wytwarzany jest proszek metalu, odbywa się w temperaturze ok. 1050°C. Proces ten można wykonywać w piecu przepychowym, w piecu z trzonem kroczącym lub w piecu obrotowym, w którym wodór przepuszczany jest przeciwprądowo. Do przetwarzania proszku można następnie stosować prasowanie i spiekanie w celu uzyskania litego metalicznego molibdenu. Innym sposobem wytwarzania metalu litego jest wytapianie molibdenu w próżniowym piecu łukowym lub w piecu elektronowym.

8.1.5.2 Przetwarzanie surowca wtórnego molibdenu

Molibden stosowany jest na dużą skalę jako katalizator w przemyśle petrochemicznym. Z tego względu zużyte katalizatory są cennym źródłem surowców wtórnych, które można wykorzystywać do odzysku molibdenu. Odzyskiwanie molibdenu oraz odzyskiwanie zawartości wanadu może przebiegać zgodnie z poniższymi etapami technologicznymi [tm 107 Ullmanns 1996].

- Wstępne podgrzanie w powietrzu w temperaturze 600 °C w celu usunięcia resztek siarki, węgla i węglowodorów oraz w celu utlenienia metali na rozpuszczalny molibdenian i wanadan.
- Etap ługowania, w wyniku którego molibdenian i wanadan są roztwarzane, a nikiel-kobalt-tlenek glinu pozostają w postaci stałej.
- Oddzielenie molibdenu i wanadu.
- Przetworzenie pozostałości Ni-Co-tlenku glinu w celu odzyskania zawartości niklu i kobaltu.

8.1.6 Tytan

Tytan wykorzystywany jest w przemyśle głównie w postaci dwutlenku tytanu (TiO_2) stosowanego jako pigmenty w przemyśle farbiarskim, papierniczym i tworzyw sztucznych oraz jako metaliczny tytan. Metaliczny tytan, nawet jako czysty metal lub w postaci stopów, używany jest w tych zastosowaniach, gdzie stosunkowo wysokie koszty metalu uzasadnione są jego znakomitymi właściwościami. Dzięki wysokiej wartości stosunku wytrzymałości do ciężaru stopów tytanu i ich odporności na korozję, tytan jest istotnym tworzywem szeroko stosowanym w produkcji silników lotniczych o wysokich osiągach oraz w produkcji kadłubów pocisków rakietowych.

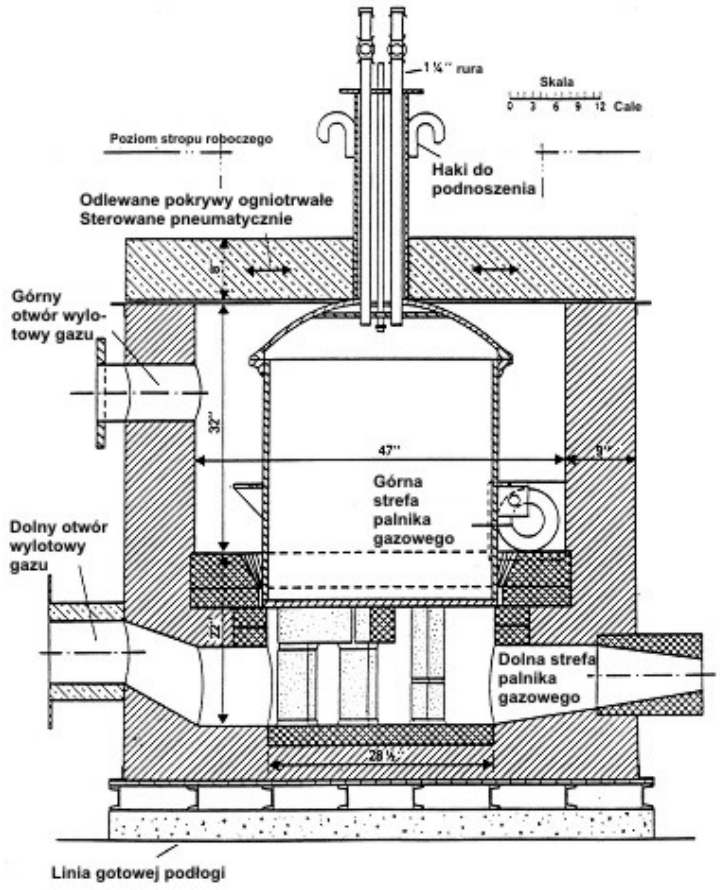
Do produkcji metalicznego tytanu stosuje się powszechnie dwie technologie. W procesie Krolla tetrachlorek tytanu (TTC) redukowany jest za pomocą roztopionego magnezu w celu wytworzenia czystego metalicznego tytanu oraz gąbki tytanu metalicznego. W procesie Huntera do redukcji TTC stosuje się roztopiony sód. Ze względu na reakcyjność roztopionego metalu, wlewki tytanu produkuje się w specjalnych piecach próżniowych.

Tetrachlorek tytanu można wytwarzać z rud zawierających tlenek tytanu oraz z żużlu bogatego w tytan wytwarzanego w metalurgicznym przetwarzaniu rudy ilmenitu [żelaziaku tytanu]. Chlorowanie wykonuje się obecnie wyłącznie w procesie ze złożem fluidalnym. Reaktor ze złożem fluidalnym stosowany jest ze względu na większą szybkość reakcji i lepsze przenoszenia ciepła pozwalające na osiąganie wyższych temperatur reakcji. Po procesie chlorowania konieczne jest

zwykle wykonanie procesu oddzielania i oczyszczania w celu uzyskania tetrachlorku tytanu o czystości ok. 99,9%.

8.1.6.1 Produkcja gąbki tytanu metalicznego

Jak już wspomniano wyżej, gąbka tytanu metalicznego może być wytwarzana w procesie Krolla lub w procesie Huntera. W procesie Krolla czysty czterochlorek tytanu (TTC, bezbarwna, dymiąca ciecz) redukowany jest za pomocą reakcji z roztopionym magnezem w atmosferze gazu obojętnego. Reakcja ta odbywa się w zbiorniku reakcyjnym wykonanym ze stali nierdzewnej lub ze stali węglowej, którego wnętrze jest czasami powleczone tytanem. Typowy reaktor służący do produkcji gąbki tytanu metalicznego przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek 8.7: Zbiornik reakcyjny służący do produkcji tytanu w procesie Krolla [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]

Do reaktora najpierw dostarczany jest magnez niezawierający tlenków i gazowy argon. Po stopieniu magnezu przez zewnętrzne podgrzewanie do reaktora wprowadza się ostrożnie czterochlorek tytanu (TTC). Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji, proces ten można obsługiwać i sterować według szybkości dodawania TTC do reaktora. Zakres temperatur wynosi od 850 do 950 ^{o}C. Przy niższych temperaturach czasy reakcji są dłuższe, lecz uzyskuje się czystszą gąbkę tytanową. W procesie tym otrzymuje się gąbkę tytanu metalicznego dokładnie zmieszaną z chlorkiem magnezu

oraz z innymi zanieczyszczeniami, takimi jak magnez, który nie wszedł w reakcję, TTC oraz niektóre podchlorki tytanu. Zanieczyszczenia takie można usuwać za pomocą następujących technik [tm 008 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]:

- ługowanie kwasem za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego lub kwasu chlorowodorowego,
- oczyszczanie zbiornika reakcji i jego zawartości za pomocą argonu w temperaturze 1000 ^{o}C w celu ulotnienia i usunięcia zanieczyszczeń,
- destylacja próżniowa pod ciśnieniem 0,2 mm słupka rtęci i w temperaturze ok. 900 – 1020 ^{o}C przez 30 – 60 godzin.

Proces Huntera, w którym TTC redukowany jest za pomocą sodu metalicznego stracił na znaczeniu i obecnie jest zastępowany procesem Krolla.

Gąbkę tytanową można wytapiać w celu uzyskania wlewków tytanu w procesie próżniowego wytapiania łukowego ze zużywaną elektrodą.

8.1.6.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tytanu i gąbki tytanowej

Dzięki rosnącej produkcji tytanu surowce wtórne tego pierwiastka stają się również coraz bardziej dostępne. Operacja topienia w celu wytworzenia wlewków tytanu przez ponowne wykorzystanie surowców wtórnych tytanu oraz wytapianie gąbki tytanowej wykonywane są w podciśnieniu w specjalnie skonstruowanych piecach. Wsady złomu tytanu i gąbki tytanowej są mieszane i prasowane w celu wytworzenia bloków. Bloki takie spawane są razem w celu wytworzenia zużywającej się elektrody. Elektrodę taką instaluje się w komorze pieca tak, aby chłodzony tygiel miedziany zbierający roztopiony tytan osłaniał dolny koniec elektrody. Łuk wytwarzany jest między dolnym końcem elektrody i dolną częścią tygla. Elektroda w miarę jej zużywania przesuwana jest w dół.

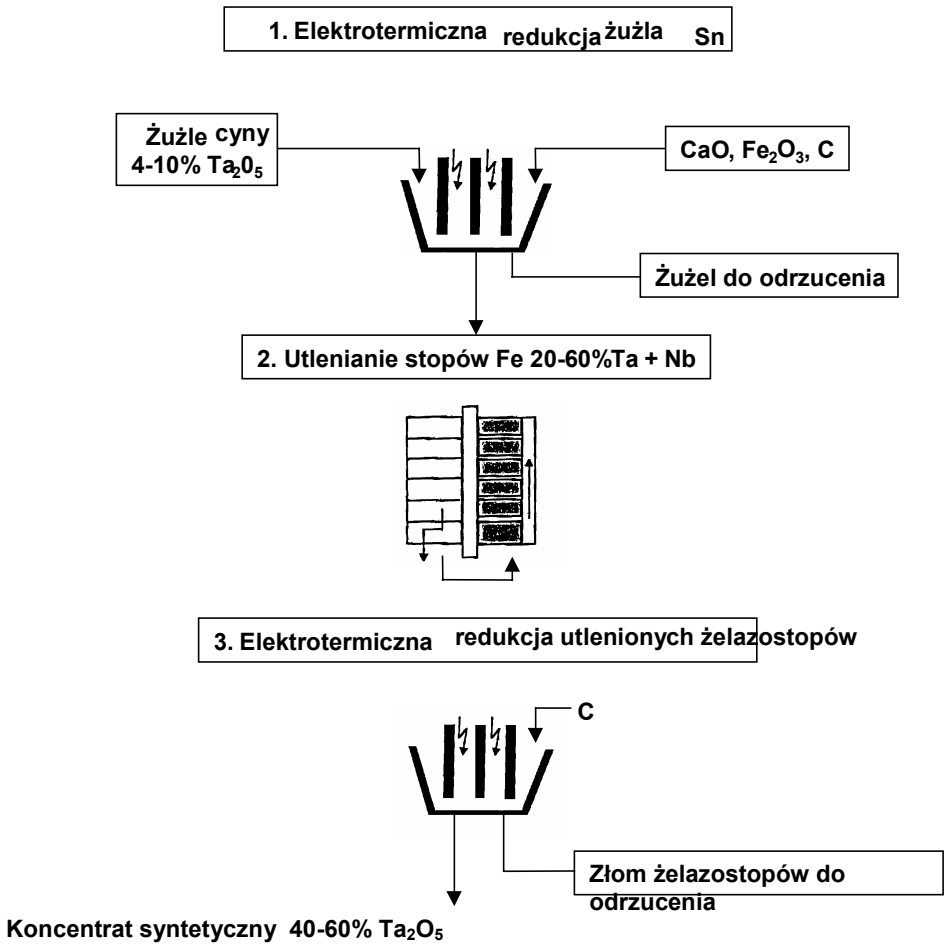
Nieprzetworzony złom tytanu można również stosować bezpośrednio jako dodatek do stali, niklu, miedzi, aluminium oraz innych metali, a także do produkcji żelazo-tytanu.

8.1.7 Tantal

Metaliczny tantal odgrywa istotną rolę w produkcji elementów elektronicznych, urządzeń chemicznych oraz w technologii kosmicznej, np. w produkcji kondensatorów elektronicznych oraz osłon cieplnych dla rakietowych silników wspomagających. Tantal stosowany jest również w produkcji urządzeń technologicznych odpornych na korozję, takich jak wymienniki ciepła dla ciekłych kwasów, kolumn, membran, itp.

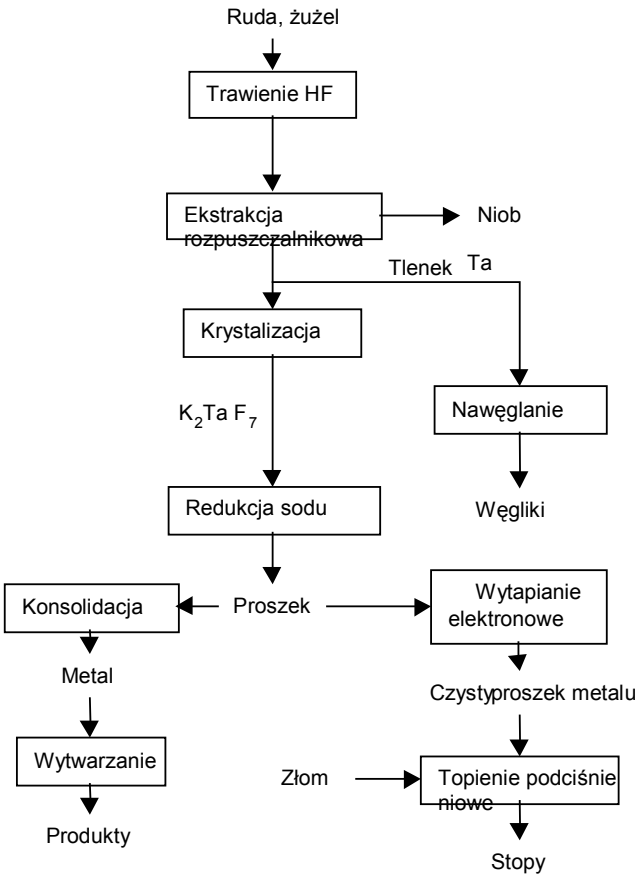
8.1.7.1 Produkcja metalicznego tantalu z surowców pierwotnych

Produkcja metalicznego tantalu może opierać się zarówno na minerałach zawierających tantal, jak i na żużlu bogatym w tantal powstającym wskutek wytapiania koncentratów cyny. W ostatnich latach nastąpił wzrost odzysku tantalu z żużlu cyny i aktualnie stanowi on ok. 30% całkowitej produkcji tantalu (na świecie). Produkcję tlenków tantalu i niobu z żużlu cyny przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek 8.8: Produkcja tlenków tantalu i niobu z żużlu cyny

Minerały zawierające tantal są najpierw kruszone i przetwarzane w procesie flotacji i ługowania oraz wzbogacane za pomocą flotacji lub innych procesów wzbogacania rud. Koncentrat trawiony jest w kwasie fluorowodorowym. Ta i Nb są następnie usuwane za pomocą rozpuszczalników organicznych w celu otrzymania siedmiofluorotantalanu potasu jako produktu pośredniego. Siedmiofluorotantalan potasu redukowany jest następnie za pomocą sodu na proszek tantalu. W celu wytworzenia czystego proszku metalu można zwykle stosować dwa procesy. Pierwszy proces wykonuje się przez odtlenienie proszku tantalu za pomocą magnezu lub za pomocą podciśnieniowego przetwarzania termicznego w osłonie gazu ochronnego. Proces drugi odbywa się przez topienie proszku w piecu elektronowym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia tantalu, większość zanieczyszczeń występujących w proszku ulega ulotnieniu i wychwytywana jest w gazach odlotowych pochodzących z pieca. Czysty proszek można używać następnie do produkcji półwyrobów lub do produkcji kondensatorów tantalowych. Proces produkcji tantalu przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek 8.9: Produkcja czystego proszku metalicznego tantalu

8.1.7.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tantalu

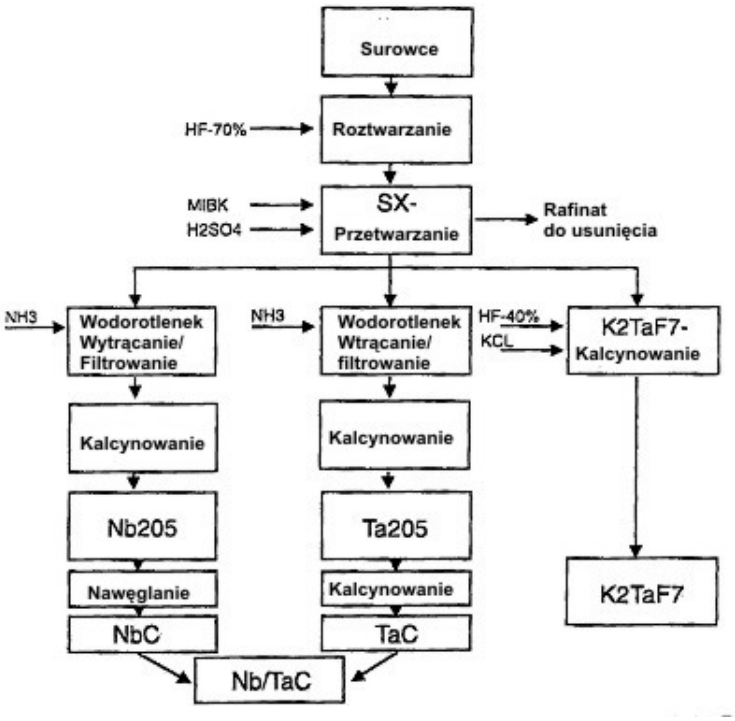
Surowcem wtórnym używanym do produkcji tantalu jest złom składający się z nieutlenionego tantalu i tantalu utlenionego związanego z innymi metalami utlenionymi. Nieutleniony złom tantalu, jak np. spiekane części można ponownie wytopić w piecu elektronowym lub przetworzyć przez odwodornienie w piecu próżniowym w celu ponownego wytworzenia proszku tantalu. Drugi typ złomu to złom zawierający utleniony tantal, jak np. utlenione anody tantalu pokryte dwutlenkiem manganu lub przewodzącym srebrem [tm 107 Ullmanns 1996]. Złom taki można przetwarzać kwasem azotowym lub kwasem chlorowodorowym, w wyniku czego uzyskuje się pozostałość zawierającą utleniony tantal. Inną możliwością jest wytapianie złomu zawierającego dwutlenek manganu bezpośrednio przez redukcję tlenków w plazmie argonu-wodoru do metalicznego tantalu.

8.1.8 Niob

Niob jest metalem wysokotopliwym ściśle związanym z tantalem. Z tego względu posiada on prawie taką samą odporność na korozję jak tantal, lecz jego temperatura topnienia zbliżona jest do temperatury topnienia molibdenu. Ze względu na jego odporność na bombardowanie neutronami, niob używany jest na przewody rurowe w reaktorach jądrowych. Dzięki wyższej wytrzymałości i odporności na utlenianie przy małym ciężarze, niob stosowany jest również na dysze rakiet oraz w silnikach odrzutowych.

8.1.8.1 Produkcja niobu z surowców pierwotnych

W przypadku surowców pierwotnych takich, jak kolumbit i tantalit niob występuje zawsze z tantalem i z innymi pierwiastkami. W celu oddzielenia obu metali, w produkcji niobu stosuje się ten sam proces oddzielania, jak w produkcji tantalu. Po serii różnych operacji jednostkowych w procesie wstępnego przetwarzania otrzymuje się pięciotlenek niobu jako produkt pośredni. Pięciotlenek niobu można wykorzystywać w przemyśle chemicznym lub dalej redukować na proszek metalu niobu i węglik niobu. Procesy przetwarzania związków niobu i tantalu przedstawiono na poniższym rysunku.



Rysunek 8.10: Przetwarzanie związków niobu i tantalu

Metaliczny niob można wytwarzać przez redukcję weglo-termiczną lub metalo-termiczną pięciotlenku niobu, a najważniejszą technologią jest redukcja pięciotlenku niobu za pomocą aluminium. W procesie tlenkowo-termicznym wytwarza się obecnie prawie 90% metalicznego niobu. Proces ten przebiega w próżni, w elektrycznym piecu łukowym, a w jego wyniku otrzymuje się metaliczny niob o niskiej zawartości tlenu i bez węgla.

W przypadku redukcji węglowo-termicznej pięciotlenek niobu mieszany jest z węglem oraz grudkowany i redukowany w piecu próżniowym. Proces ten wykonywany jest w temperaturze ok. 1950^{o}C, a w jego wyniku otrzymuje się metaliczny niob o dużej zawartości węgla i tlenu, które następnie muszą być usunięte poprzez rafinację.

Etap rafinacji konieczny jest dla usunięcia zanieczyszczeń wprowadzanych do procesu wraz z surowcem lub w czasie trwania procesu. Rafinacja odbywa się w wysokich temperaturach w piecu z łukiem elektrycznym lub w piecu elektronowym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia niobu, większość zanieczyszczeń usuwana jest z wytopu przez parowanie. W celu uzyskania odpowiedniego wyniku rafinacji, surowy niob należy przeprowadzić przez drugi cykl rafinacji. W wyniku procesu rafinacji i wytapiania za pomocą wiązki elektronów otrzymuje się metaliczny niob

o wysokiej czystości, który można wykorzystywać do wytwarzania nadprzewodników o wysokiej częstotliwości.

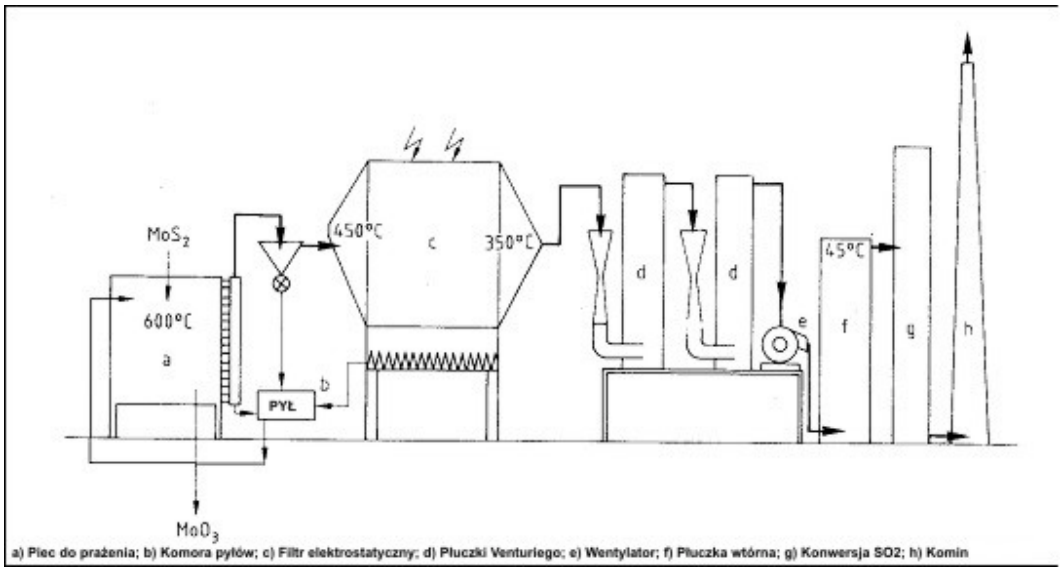
8.1.9 Ren

Ren, metal wysokotopliwy o trzeciej najwyższej temperaturze topnienia, dopiero od niedawna eksploatowany jest do celów technicznych. Zużycie renu w formie stopów z niewielkim, lecz istotnym udziałem renu, stanowi mniej niż jedną czwartą jego całego zużycia. Najważniejsze zastosowanie ren znajduje w katalizatorach platynowo-renowych do wytwarzania benzyny bezołowiowej. Oprócz tego ren stosowany jest w termoelementach, katalizatorach reformujących i w różnych urządzeniach elektrycznych.

Metaliczny ren wytwarzany jest wyłącznie w postaci produktu ubocznego w procesie prażenia molibdenitu, w którym ren ulatnia się i jest odprowadzany wraz z gazami odlotowymi pochodzącymi z pieca do prażenia. Ren można odzyskiwać ze strumienia gazów odlotowych za pomocą płuczek wieżowych o wysokiej energii.

8.1.9.1 Odzyskiwanie renu przez prażenie molibdenitu

W procesie prażenia rud molibdenitu wytwarzane są duże ilości pyłów i dwutlenku siarki oraz pary renu w postaci siedmiotlenku renu (Re_2O_7). Wskutek wysokiego ciśnienia par, ren ulatnia się wraz z gazami odlotowymi pochodzącymi z pieca do prażenia. Siedmiotlenek renu i tlenek selenu występujące w gazach odlotowych można usuwać ze strumienia gazów odpadowych za pomocą płukania na mokro. Odzyskiwanie renu z gazów spalania w prażeniu molibdenitu przedstawiono schematycznie na poniższym rysunku [tm 107 Ullmanns 1996].



Rysunek 8.11: Odzyskiwanie renu z gazów spalania pochodzących z prażenia molibdenitu

Dzięki zdolności siedmiotlenku renu do rozpuszczania w wodzie jest on łatwo wprowadzany do roztworu płuczącego. Woda płucząca zawracana jest do płuczki wieżowej w celu uzyskania większego stężenia renu. Stężony roztwór płuczący zawierający od ok. 0,2 do 1,5 g/l renu można następnie przetwarzać przez wytrącanie chemiczne lub przez zastosowanie wymienników jonów w celu uzyskania metalicznego renu, co stanowi lepsze rozwiązanie.

8.1.9.2 Produkcja metalicznego renu

Po usunięciu renu z gazów odlotowych pochodzących z pieca do prażenia ren można odzyskać z roztworu płuczącego przez wytrącanie w postaci trudno rozpuszczalnego siarczku lub przez zastosowanie wymienników jonów. Dalsze przetwarzanie za pomocą silnych kwasów mineralnych prowadzi do uzyskania produktu pośredniego w postaci nadrenianu amonu. Nadrenian amonu można następnie zredukować za pomocą wodoru w celu uzyskania proszku metalicznego renu. Proces redukcji odbywa się w dwóch etapach. Na etapie pierwszym zachodzącym w temperaturze 300 – 350 ^{o}C wytwarzany jest dwutlenek renu. Na etapie drugim następuje redukcja dwutlenku renu w temperaturze 800 ^{o}C na metaliczny ren, który można uzyskać z procesu w postaci proszku czystego metalu. Proszek metalu można następnie poddać operacji prasowania i spiekania w celu uzyskania grudek lub dużych elementów.

8.1.10 Cyrkon i hafn

Metale siostrzane (grupa tytanowce/podgrupa węglowce) cyrkon i hafn mają istotne znaczenie w przemyśle nuklearnym, ponieważ mają znakomite właściwości metalurgiczne i odporność na korozję w ekstremalnym środowisku rdzenia nuklearnego, a jednocześnie wywierają dokładnie przeciwny wpływ na neutrony termiczne. Oprócz tego cyrkon stosowany jest również przemyśle chemicznym, a cegły cyrkonowe używane są jako wykładziny piecowe.

Produkcja metalicznego cyrkonu i hafnu rozpoczyna się od zmieszania razem koncentratów cyrkonu i węgla. Mieszaninę taką można następnie chlorować w reaktorze ze złożem fluidalnym. Chlorek cynku można usuwać z gazów odlotowych reaktora przez skraplanie regulowane temperaturą. Po rozpuszczeniu w niskotopliwej mieszaninie eutektycznej stopionej soli następuje odparowanie chlorku cyrkonu-hafnu. Oddzielanie cyrkonu i hafnu wykonywane jest za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, dzięki której cyrkon i hafn można usuwać selektywnie w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika do ekstrakcji. Do produkcji metalu stosowany jest proces Krolla, w którym tetrachlorek cyrkonu/hafnu poddawany jest sublimacji i redukcji za pomocą magnezu i chlorku magnezu. Produkt uzyskiwany na tym etapie procesu można następnie przetwarzać w procesie łukowej rafinacji próżniowej w celu uzyskanie końcowego metalu

8.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Produkcja metali wysokotopliwych odbywa się zwykle w wysokich temperaturach. Wpływ na środowisko (atmosferę, wodę i grunt) można przedstawić w poniższy sposób.

- Zużycie surowców i energii
  - zużycie surowców i energii

- Emisje do atmosfery
  - emisje pyłów i spalin pochodzące z wytapiania, produkcji stopów twardych i węglików
  - pozostałe emisje do atmosfery to amoniak (NH_3), dymy kwaśne (HCl), fluorek wodoru (HF), lotne związki organiczne i metale ciężkie
  - emisje hałasu i drgań

- Pozostałości, odpady i produkty uboczne
  - pyły, opary i szlam
  - żużel

- Emisje wód odpadowych

- wody przelewowe pochodzące systemów płukania na mokro
- wody odpadowe z granulacji żużlu i metalu
- zrzut z cykli wody chłodzącej

8.2.1 Zużycie surowców i energii

W poniższych tabelach przedstawiono dostępne dane dotyczące zużycia surowców i energii do produkcji metali wysokotopliwych w kategoriach jednostkowych czynników wsadowych na tonę wytworzonego produktu.

	Cr	W
rudy i koncentraty kg/t	tlenek chromu	dane niedostępne
zużycie energii kWh/t	139	1000 - 1500 (produkcja APT) 3500 - 12000 (produkcja węglików) 1500 - 2500 (proces cynkowy)
gaz m^3/t	6	dane niedostępne
woda m^3/t	2 (1)	dane niedostępne
proszek aluminium kg/t	dane niedostępne	nie związane z tym procesem produkcji
proszek wapnia kg/t	nie związane z tym procesem produkcji	nie związane z tym procesem produkcji
inne kg/t	dane niedostępne	dane niedostępne
Uwagi: (1) dane dotyczące zużycia wody przedstawiono tylko jako dane orientacyjne.		

Tabela 8.1: Dane dotyczące jednostkowego zużycia materiałów wsadowych w produkcji metali wysokotopliwych

W poniższej tabeli przedstawiono niektóre dane technologiczne dotyczące wytapiania metali wysokotopliwych w piecu elektronowym. W piecach elektronowych za pomocą dział elektronowych wytwarzane są elektrony o dużej energii, które przekazują swoją energię wsadowi piecowemu w celu jego stopienia.

Piece elektronowe wykorzystywane są do wytapiania i/lub rafinacji metali wysokotopliwych takich, jak wanad, niob i tantal oraz metali takich, jak molibden i wolfram, a także metali reaktywnych takich, jak cyrkon i hafn [tm 107, Ullmanns 1996].

Metal	Pojemność tygla [t]	Moc pieca [MW]	Przerób [t/h]	Zużycie energii [kWh/t]
Niob	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6000 - 15000
Tantal	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6000 - 15000
Molibden			0,02 - 0,1	< 5000
Wolfram			0,02 - 0,1	< 5000
Tytan			0,2 - 1	1000

Tabela 8.2: Dane technologiczne dotyczące wytapiania metali wysokotopliwych w piecu elektronowym
[tm 107, Ullmanns 1996]

8.2.2 Emisje

8.2.2.1 Emisje do atmosfery

W zależności od wymaganego surowca i od zastosowanych operacji jednostkowych takich, jak kruszenie, suszenie, wytapianie, opalanie, oddzielanie metalu i żużlu, kalcynacja, redukcja za pomocą wodoru, nawęglanie oraz transport produktu, jednym z najważniejszych źródeł zanieczyszczenia środowiska są emisje pyłów i spalin. Emisje pyłów w postaci emisji kominowych lub niezorganizowanych są istotne, ponieważ zawierają szkodliwe związki metali takich, jak mangan i kobalt występujących w pyłach.

Pył może być wytwarzany podczas rozładunku i składowania surowców, gdy materiał przeładowywany jest do zasobników z pojemników dostawczych takich, jak beczki, worki z tworzyw sztucznych oraz pośrednie pojemniki na materiały luzem.

Pył i spaliny powstające przy topieniu i wytapianiu, np. metalicznego chromu lub tytanu albo przy produkcji proszku stopów twardych są wychwytywane za pomocą okapów (kołpaków), doprowadzane do systemu ograniczania emisji, a następnie odpylane (np. za pomocą filtrów tkaninowych lub mokrej płuczki wieżowej). Emisje kominowe są zwykle monitorowane w sposób ciągły lub okresowy, a wyniki tych kontroli przedstawiane są odpowiednim organom przez konsultantów lokalnych lub zewnętrznych. Straty niezorganizowane można również mierzyć w sposób przedstawiony w rozdziale 2, w którym przedstawiono przegląd powszechnie używanych technik w produkcji metali nieżelaznych.

Metale ciężkie doprowadzane są do procesu jako pierwiastki śladowe w surowcach pierwotnych i wtórnych. Metale o temperaturach wrzenia poniżej temperatury technologicznej odprowadzane będą w gazach w postaci par metali ulegających częściowemu skropleniu i utlenieniu i tworzących w ten sposób część pyłów i spalin z komory opalania. Opary metali i gazów odlotowych wytwarzane w operacjach wytapiania i rafinacji metali wysokotopliwych w piecu elektronowym wychwytywane są za pomocą systemów podciśnieniowych, a następnie skraplane przez intensywne chłodzenie.

Innym skutkiem oddziaływania na środowisko procesów produkcji metali wysokotopliwych takich, jak tantal, cyrkon i hafn są radioaktywne poziomy niektórych surowców. Pod uwagę należy wziąć również toksyczność niektórych metali wysokotopliwych, jak np. chromu, manganu i wanadu. Dotyczy to również kobaltu, jeżeli stanowi on składnik proszku stopów twardych, ponieważ w takich przypadkach możliwe jest wystąpienie „choroby stopów twardych” [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM), 1993].

8.2.2.2 Emisje do wody

W przypadku produkcji metali wysokotopliwych emisje do wody zależą w dużym stopniu od zastosowanej technologii i systemu ograniczania emisji oraz od zastosowanego sposobu oczyszczania wód odpadowych. Istnieje wiele różnych systemów wychwytu i oczyszczania wód odpadowych. W niektórych zakładach wykorzystywana jest centralna oczyszczalnia wód odpadowych, w której wody pochodzące z różnych procesów produkcji oraz odpływowe wody powierzchniowe oczyszczane są razem. W innych zakładach stosowane są oddzielne systemy oczyszczania wód deszczowych i specjalne technologie oczyszczania różnych strumieni technologicznych wód odpadowych. Głównymi substancjami zanieczyszczającymi wodę są zawieszone części stałe i związki metali. Wody odpadowe oczyszczane są w celu usunięcia

rozpuszczonych metali i ciał stałych i podlegają recyklingowi lub są używane ponownie w procesie w możliwie najszerszym zakresie. Strumienie wód odpadowych mogą pochodzić z:

- odpływowych wód powierzchniowych
- wód odpadowych z mokrych płuczek wieżowych
- wód odpadowych z granulacji żużlu i metalu
- wód chłodzących

Zanieczyszczone wody są zwykle odprowadzane do zagęszczacza lub do basenu osadowego w celu osadzenia zawiesiny stałej. Do usuwania związków metali z wody stosuje się często kilka etapów wytrącania. Pyły składają się w większości z bardzo drobnych cząsteczek, wskutek czego, w celu wsparcia osadzania w zagęszczaczach konieczne może być zastosowanie czynnika kłaczkującego. Po przetworzeniu w zagęszczaczu lub w basenie osadowym ilość zawieszonych części stałych wynosi zwykle poniżej 20 mg/litr, co umożliwia ponowne wykorzystanie wody w płuczkach wieżowych, jako wody chłodzącej lub jako wody technologicznej do innych celów.

8.2.2.3 Produkty uboczne, pozostałości technologiczne i odpady

Produkcja metali wysokotopliwych wiąże się z wytwarzaniem wielu produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które zostały wymienione również w „Europejskim katalogu odpadów" (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejszymi pozostałościami technologicznymi są pyły pofiltracyjne, szlam z mokrych płuczek wieżowych, żużel z procesu wytapiania, zużyte wykładziny piecowe oraz materiał opakowaniowy taki, jak beczki i duże worki. Pozostałości te są w części sprzedawane jako produkty uboczne, zawracane do procesu oraz w przypadku odpadów, których nie można wykorzystać w ekonomiczny sposób, wywożone są na składowiska lub hałdy.

8.2.2.4 Podsumowanie emisji pochodzących z produkcji metali wysokotopliwych

W poniższej tabeli przedstawiono przegląd skutków oddziaływania na środowisko w kategoriach emisji do atmosfery, wody i gruntu z uwzględnieniem różnych procesów stosowanych w produkcji metali wysokotopliwych. W tabeli tej dokonano również rozróżnienia między zastosowaniem surowców pierwotnych i wtórnych.

Metal trudno-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne użycie pozostałości technologicznych	Uwagi
Chrom			mg/Nm^3			
Surowce wtórne	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców usuwany jest za pomocą filtra workowego.	5 - 10	• Ścieki ze zbiornika wody chłodzącej (zbiornik chłodzący).	• Pył wychwycony w systemie ograniczania emisji. • Żużel chromu-tlenku glinu sprzedawany jest jako surowiec do zastosowania głównie w przemyśle materiałów ogniotrwałych dla stalowni lub, jak stwierdzono wyżej, stosowany ponownie na wykładziny tygli opalania. • Żużel odzyskiwany ze zbiorników chłodzących, odpady z komory wyciągania bloków i ze zużytych tygli reakcyjnych usuwany jest na dozwolone składowisko.	
	Pył	Z komory wytapiania usuwany jest za pomocą filtra workowego.	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane z wytapiania oraz oddzielania, metalu i żużlu.	brak danych			
	Cr	Stwierdza się, że ilość chromu i jego związków jako część całkowitych emisji pyłów jest na poziomie poniżej:	< 2.			

Surowce wtórne						• Złom metalicznego chromu wykorzystywany jest powszechnie bezpośrednio w stalowniach lub do produkcji żelazo-chromu.
Mangan			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców usuwany jest za pomocą filtra workowego.	< 10	• Brak dostępnych informacji o wytwarzaniu wód odpadowych	• Odpady z oczyszczania elektrolitu. • Zużyty elektrolit. • Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.	
	Mn	Opary manganu. Czterotlenek manganu i związki organiczne manganu.	brak danych			
Surowce wtórne						• Brak dostępnych informacji dot. produkcji manganu wtórnego.

Tabela 8.3: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego chromu i manganu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne użycie pozostałości technologicznych	Uwagi
Wolfram			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył	Składowanie i transport surowców (ładowanie łódek)	< 10	• Układy wody chłodzącej projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetwarzanym materiałem. • Wody odpadowe pochodzące z płukania sprawdzane są pod względem zawartości W i NH_4 i, w razie potrzeby, oczyszczane w celu ich zredukowania.	• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji zawracany jest do procesu produkcji. • Pozostałości z krystalizacji i suszenia APT	• Ponieważ proszek W jest cennym metalem, emisje pyłów są zwykle na poziomie znacznie niższym od stwierdzonego ELV (20 mg/Nm3). • Jedyne dostępne, zmierzone stężenia emisji pyłów znajdują się wyłącznie w zakresie 1 - 3 mg/Nm^3. • Dane te dotyczą produkcji proszku metalicznych wolframu i węglika wolframu. • Amoniak jest substancją o bardzo silnym zapachu, który może łatwo spowodować problemy zapachowe.
	Pył	Kalcynacja	1 - 6			
	Pył	Redukcja wodoru	< 5			
	Pył	Proszkowanie	< 10			
	Pył	Transport produktu	< 10			
	Pył	Emisje niezorganizowane pochodzące z operacji ładowania i wyładowywania pieca. Przenoszenie pyłów.	brak danych			
	NH_3	Niezorganizowane opary rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.			
	H_2	Ryzyko pożaru z oparów wodoru.				
Surowce wtórne	Pył	Tak samo jak w produkcji pierwotnej.	< 10	• Układy wody chłodzącej projektowane są w postaci zamkniętych pętli (obiegów) i nie	• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji zawracany jest do obiegu.	• Kobalt jest zwykle dodawany do proszku metalu twardego. Dodanie takie może
	Zn	Opary cynku z procesu destylacji.	brak danych			

	Co	Opary kobaltu z procesu destylacji (Co jest częścią złomu stopu twardego)	< 1	pętli (obiegów) i nie stykają się z przetwarzanym materiałem. • Wody odpadowe pochodzące w wymywania oczyszczane są w specjalnych oczyszczalniach wód odpadowych.	do obiegu.	Dodanie takie może spowodować „chorobę twardego stopu”. Z tego względu stężenia emisji Co są na poziomie poniżej 1 mg/Nm^3.

Tabela 8.4: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wolframu i proszku wolframu

Metale wysoko-topliwe	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
Wanad			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył	Z przygotowania surowców, np. rozdrabniania.	< 10	• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych	• Wychwyt pyłów w systemie ograniczania emisji • Odpady z ługowania • Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości	• Proszek wapnia stosowany jako środek redukujący, należy przechowywać przy zachowaniu dużej ostrożności wskutek dużego ryzyka pożaru.
	Pył	Z mieszania z solami metali alkalicznych dla procesu prażenia	< 3			
	Ca	W przypadku stosowania proszku wapnia jako środka redukcyjnego, może być emitowany miał wapnia.	brak danych			
	Al	W przypadku stosowania proszku aluminium jako środka redukcyjnego, może być emitowany miał aluminium.	brak danych			
Surowce wtórne	W zależności od użytego surowca i zastosowanej technologii, mogą wystąpić różne emisje technologicznych środków chemicznych. Brak dostępnych danych.			Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych	Szlam z rozkładu wanadu. Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.	
Molibden			mg/Nm^3			•

Surowce pierwotne	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców, oczyszczane za pomocą filtra workowego.	< 10	• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych	• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości	• Zgodnie z międzynarodową klasyfikacją, trójtlenek molibdenu (MoO_3) klasyfikowany jest jako szkodliwy (XN).
	Pył	Emisje niezorganizowane z operacji ładowania i rozładowywania, przenoszenie drobnych cząsteczek.	brak danych			
	Mo	Spaliny	brak danych			
	H_2	Ryzyko pożaru z oparów wodoru				
Surowce wtórne	W zależności od użytego surowca i technologii mogą wystąpić różne emisje chemicznych środków technologicznych.			• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania odpadów	• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości	

Tabela 8.5: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wanadu i molibdenu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne używanie pozostałości technologicznych	Uwagi
Tytan			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył		< 10	• Ścieki pochodzą z systemów płukania na mokro. Ścieki te mogą zawierać kwas chlorowodorowy, TTC i wodorotlenek sodu. • Ścieki pochodzą ze stosowania wody chłodzącej na zasadzie przepływowej lub jako zrzuty z systemów wody chłodzącej w obiegu zamkniętym, obsługujących naczynia reaktora i tygle w piecach do wytapiania. • Woda po płukaniu złomu detergentem. • Kwaśne substancje wyługowane i woda zraszająca. • Woda płuczkowa ze zraszania. • Ścieki pochodzące z oczyszczania chlorku tytanu.	• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji. • Pył zawiera tytan, dwutlenek tytanu i tlenek sodu. • Niektóre tygle pieców do wytapiania chłodzone są płynnymi stopami sodowo-potasowymi (NaK) a niewielkie ilości utlenionego materiału z tego źródła wytwarzane są w postaci szlamu. Szlam ten reaguje z wodą i powstała ciecz odprowadzana jest do oczyszczalni ścieków.	• Pył tytanu jest stosunkowo gruboziarnisty, co powoduje jego szybkie osadzanie się i stwarzanie w ten sposób ryzyka pożaru. • Częste czyszczenie zapewnia, że nie występuje akumulacja; pył można zwykle sprzedawać jako produkt uboczny. • TTC (tetrachlorek tytanu)
	Pył	Pył zawierający miałki tytan, sole i małe ilości sodu wytwarzany jest podczas kruszenia wytopu usuniętego z naczynia reakcyjnego.				
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	Opary kwasów	Opary chlorowodorowe, fluorowodorowe i azotowe.	brak danych			
	TiOCl	Opary pochodzące z hydrolizy TTC w kontakcie z wilgotnym powietrzem powodują wytwarzanie mgły zawierającej dwutlenek tytanu, tlenochlorek tytanu (TiOCl) i kwas chlorowodorowy.				
	TTC	Gaz argon stosowany do wytwarzania atmosfery obojętnej w zbiorniku reaktora wychwytuje ślady TTC i sodu.				
	TiO_2 NaO	Opary pochodzące z oczyszczania pokryw reaktora zawierają dwutlenek tytanu i tlenek sodu.				
	Cl		< 5.			

Surowce wtórne	Emisje porównywalne do wyżej wymienionych emisji do atmosfery.	Ścieki podobne do produkcji pierwotnej.	Takie same pozostałości jak w produkcji pierwotnej.	

Tabela 8.6: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tytanu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recycling i ponowne użycie pozostałości technologicznych	Uwagi
Tantal			mg/Nm$_3$			
Surowce pierwotne	Pył	Składowanie i transport surowców (łódki załadowcze)	< 10	• Systemy wody chłodzącej dla pieców elektronowych projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetwarzanym materiałem. • Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania innych wód odpadowych.	• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji wprowadzany jest ponownie do procesu produkcji. • Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.	• Dane niniejsze dotyczą produkcji proszku metalu tantalu i węglika tantalu. • Tantal jest nietoksyczny i bio-obojętny. Nie są znane reakcje alergiczne [tm 108, Ullmanns, 1996] • Amoniak ma bardzo intensywny zapach, mogący łatwo spowodować problemy zapachowe. • Niektóre surowce tantalu mogą posiadać wysokie poziomy radioaktywności. • HF (fluorowodór) jest bardzo toksyczny i może być łatwo wchłaniany przez skórę w przypadku zetknięcia się z nią.
	Pył	Kalcynowanie	< 5			
	Pył	Redukcja wodorem	< 5			
	Pył	Nawęglanie	< 5			
	Pył	Proszkowanie	< 10			
	Pył	Transport produktu (miałki proszek)	< 10			
	Pył	Emisje niezorganizowane pochodzące z ładowania i rozładowywania pieców. Przenoszenie drobnych części.	brak danych			
	NH_3	Opary kominowe i/lub niezorganizowane rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.			
	HF	Fluorowodór	< 1			
	H_2	Ryzyko pożaru z oparów wodoru				
Surowce wtórne	Pył	Tak samo jak w produkcji pierwotnej.		• Systemy wody chłodzącej dla pieców elektronowych	• Pył wychwytywany	• HF (Fluorowodór) jest bardzo toksyczny i może

	H_2	Ryzyko pożaru z oparów wodoru		dla pieców elektronowych projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetwarzanym materiałem. • Ługowanie i zraszanie stopu tantalu. • Ługowanie i zraszanie szlamu tantalu. • Płukanie i zraszanie kwasem proszku tantalu. • Ługowanie i zraszanie kondensatorów.	wychwytywany w systemie ograniczania emisji wprowadzany jest ponownie do procesu produkcji. • Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.	bardzo toksyczny i może być łatwo wchłaniany przez skórę w przypadku zetknięcia się z nią. • Powyższe należy wziąć pod uwagę przy przechowywaniu i transporcie HF. • Kobalt jest zwykle dodawany do proszku topów twardych. Może on spowodować „chorobę stopu twardego”, z tego względu stężenia emisji Co są poniżej 1 mg/Nm^3.
	NH_3	Opary kominowe i/lub niezorganizowane rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.			
	HF	Fluorowodór.	< 1			
	W złomie tantalu mogą występować śladowe ilości metali typu Co, MnO, Ni i Ag, które mogą być emitowane.		Ni < 1 Co < 1			

Tabela 8.7: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tantalu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
Niob			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego.	< 10	• Brak informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych.	• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji • Żużel z redukcji w piecu próżniowym. • Wiadomo, że pirochlor, będący istotnym surowcem może zawierać wysokie poziomy radioaktywne, wskutek czego proces wytapiania termicznego stwarza ryzyko zanieczyszczenia środowiska w odniesieniu do likwidacji żużlu. • Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania innych pozostałości.	• Niob i jego związki mają bardzo niską toksyczność. • HF (fluorowodór) jest bardzo toksyczny i łatwo jest absorbowany przez skórę ludzką w przypadku kontaktu. • Niebezpieczeństwo powyższe należy wziąć pod uwagę podczas przechowywania i transportu HF.
	Pył	Z posługiwania się miałkimi proszkami.	< 5			
	Pył	Z produkcji węglików niobu.	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane.	brak danych			
	VOC	Z ekstrakcji rozpuszczalnikowej.	brak danych			
	HF	Emisje flourków wodoru.	< 1			
	HCl		< 5			
	Al	Miał aluminiowy może być emitowany przy posługiwaniu się proszkiem aluminium, stosowanym jako środek redukujący.				
	Inne emisje zależne są od użytych surowców stosowanych technologii. Brak dostępnych danych.					

Surowce wtórne	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego.	< 10	Brak informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych.	Brak informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.	• HF (fluorowodór) jest bardzo toksyczny i łatwo jest absorbowany przez skórę ludzką w przypadku kontaktu. • Niebezpieczeństwo powyższe należy wziąć pod uwagę podczas przechowywania i transportu HF.
	HF	Emisje fluorków wodoru z trawienia.	< 1			
	Inne emisje zależne są od użytych surowców stosowanych technologii. Brak dostępnych danych.					

Tabela 8.8: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego niobu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do powietrza			Emisje do wody	Wytwarzanie, recycling i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
Ren			mg/Nm^3			
Surowce pierwotne	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtrów workowych	< 10	• Wytwarzanie procesowych wód odpadowych. • Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.	• Pył wychwycony w systemie ograniczania emisji. • Szlam jako pozostałość z usuwania renu z roztworu płuczącego • Pozostałości z rafinacji • Części stałe z oczyszczania szlamu • Rafinat renu	• Ren i jego związki mają bardzo niskie poziomy toksyczności..
	Pył	Z transportu miałkich proszków	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	Inne emisje uzależnione są od stosowanych surowców i procesów. Brak dostępnych danych dodatkowych.					
Surowce wtórne	Emisje uzależnione są od używanych surowców i procesu. Brak dostępnych danych.			Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.	Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania pozostałości.	
Cyrkon i hafn			mg/Nm^3			•
Surowce wtórne	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego	< 10	• Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.	• Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach. • Kwaśny odciek po ługowaniu z produkcji	• Z przetwarzaniem cyrkonu wiąże się istotne zagrożenie dla środowiska związane z jego radioaktywnością resztkową z metali radioaktywnych (uranu, polonu i toru)
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	F	Emisje fluorków	brak danych			
	Radioaktywność cyrkonu.		Niedostępne			

	W procesie chlorowania dla oddzielenia koncentratu cyrkonu i odparowania czterochlorku cyrkonu wymagane są ścisłe procedury bezpieczeństwa. Inne emisje zależne są od użytych surowców i procesu. Brak dostępnych danych dodatkowych.		metalu i stopów cyrkonu. • Woda zraszająca z ługowania z produkcji metalu i stopów cyrkonu. • Kwas odpadowy.	występujących w piaskach ciężkich wykorzystywanych jako surowce. Poziomy promieniowania nie są publikowane.
Surowce wtórne	Emisje zależne od stosowanych surowców i procesów. Brak dostępnych danych.	• Brak dostępnych danych dotyczących wytwarzania wód odpadowych.	• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.	

Tabela 8.9: Emisje pochodzące z wytwarzania metalicznego renu, cyrkonu i hafnu

8.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszej części przedstawiono różne techniki zapobiegania i ograniczania emisji oraz pozostałości oraz techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie te techniki dostępne są w handlu. Przytoczone przykłady przedstawiają techniki o dużej efektywności w zakresie ochrony środowiska. To, jakie techniki przedstawiane są jako przykładowe zależy od informacji dostarczanych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE oraz od oceny europejskiego biura IPPC. Podstawowe techniki przedstawione w rozdziale 2 jako „powszechnie stosowane procesy" wiążą się w dużym stopniu z technologiami stosowanymi w opisywanym sektorze i wpływają na sposób kontroli i obsługi procesu głównego i procesów związanych.

Ponieważ tylko niewiele firm w Europie wytwarza metale wysokotopliwe i wiele z technologii stanowi tajemnicę handlową, z wyjątkiem metalicznego chromu, można tu przedstawić tylko ogólną charakterystykę skupioną na sprawach dotyczących ochrony środowiska.

PRZYKŁAD 8.01 TECHNOLOGIA ALUMINOTERMICZNEJ PRODUKCJI METALICZNEGO CHROMU

Krótka charakterystyka: - W poniższym przykładzie przedstawiono szczegółowe informacje dotyczące nowego zakładu uruchomionego w Zjednoczonym Królestwie WB i IP, wytwarzającego metaliczny chrom w technologii aluminiowo-termicznej. Zakład ten został wybudowany w celu zastąpienia istniejącego zakładu produkcyjnego metalicznego chromu, który pracował ponad 40 lat. Nowy zakład przekazany został do eksploatacji w 1997 roku.

1. Składowanie surowców: - Surowce takie, jak tlenek chromu i proszek aluminiowy oraz różne środki utleniające i kondycjonujące przechowywane są w jednym końcu budynku w osobnych miejscach w celu zapobieżenia wzajemnemu zanieczyszczeniu. Środki utleniające przechowywane są w bezpiecznych miejscach w celu uniknięcia ryzyka pożaru.

2. Operacje dozowania: - Do stacji rozładowujących usytuowanych powyżej dozowników wagowych zamontowanych na komorach ładowania na poziomie podłogi zamocowane są F.I.B.C tlenku chromu. Surowce są doprowadzane do dozownika wagowego za pomocą przenośników śrubowych. Stacje rozładowywania przyłączone są do filtrów z wkładem filtrującym usytuowanych na zewnętrz budynku. Stacje rozładowywania proszku aluminium nie są przyłączone do zespołów filtrów z wkładami filtrującymi. Ze względu na ryzyko wybuchu związanego z tym materiałem są one wyposażone w antystatyczne wkłady wentylacyjne.

Niewielkie dodatki dodawane są z poziomu półpiętra przez stacje wywrotne workowo/bębnowe. Każda stacja wyposażona jest we własny integralny zespół usuwania pyłów. Podciśnieniowe urządzenia do podnoszenia umożliwiają operatorowi opróżnienie pojemników na wygodnej wysokości roboczej. Cały metal wychwycony przez ekstrakcję pyłów wytrząsany jest ze środków filtrujących okresowo i zbierany w znajdującym się poniżej zbiorniku zasobnikowym.

Zasobnik wagowy dla każdego wsadu spoczywa na napędzanym elektrycznie wózku, przemieszczającym się na szynie znajdującej się we wnęce poniżej każdego punktu rozładowczego. Różne surowce są automatycznie dozowane do zasobnika wagowego. Proces ten i ustawianie zasobnika na torze sterowane są komputerowego.

3. Operacje mieszania: - Zasobnik wagowy przesyłany jest do osobnego, zamkniętego pomieszczenia, w którym zawartość mieszana jest w mieszalniku obrotowym. Wentylacja takiego pomieszczenia wykonywana jest za pomocą wentylatorów osiowych odprowadzających powietrze

do atmosfery. Otwory wlotowe wentylatora zabezpieczone są za pomocą płyt filtrowych z włókien szklanych jednorazowego użytku.

4. Przygotowywanie tygla do wytapiania: - Podstawa tygla wytapiającego jest wykładana masą ogniotrwałą przygotowywaną na stanowisku ustawionym na wygodnej wysokości roboczej. Tygiel jest mocowany do podstawy i transportowany na obrotowy stół wibracyjny umieszczony w sąsiedniej wnęce. Materiały wysokotopliwe doprowadzane są za pomocą przenośnika śrubowego z leja samowyładowczego wokół obracającej się wolno środkowej matrycy ustawionej w tyglu wytapiającym. Wykładzina ubijana jest za pomocą wibratora.

Lej samowyładowczy materiałów ogniotrwałych wyposażony jest w integralny układ odpylania i filtrowania.

Ubijana wykładzina natryskiwana jest roztworem wiążącym i osuszana w jednym z kilku urządzeń opalanych gazem. Emisje odprowadzane są z hali na poziomie dachu za pomocą naturalnej konwencji.

5. Operacja wytapiania: - Tygiel wytapiający usytuowany jest w jednej z kilku komór wytapiania zlokalizowanych poniżej poziomu parteru. Ruchome kołpaki usuwania spalin przesuwane są do przodu w celu przykrycia tygla wytapiającego i w celu połączenia z głównym kanałem usuwania spalin.

Zasobniki wagowe usytuowane są na automatycznym pomoście podajnika wibracyjnego. Szybkość doprowadzania materiałów do tygli wytapiających sterowana jest komputerowo. Po zapaleniu mieszanki i wywołaniu reakcji wytwarzane spaliny doprowadzane są do głównej instalacji filtrów workowych. Instalacja filtrów znajduje się na zewnątrz głównego budynku w przedłużeniu obok komór wytapiania.

Po ustaleniu się spalin reakcyjnych do każdej komory zawierającej tygiel chłodzący doprowadzana jest zmniejszona objętość ekstrakcyjna. Gdy komora wytapiania jest pusta, elektrycznie sterowane przepustnice oddzielają ją od kanałów wyciągowych.

6. Chłodzenie tygla wytapiającego: - Po zakrzepnięciu metalu tygiel wytapiający jest usuwany i przenoszony za pomocą suwnicy na długi, wolno przemieszczający się przenośnik chłodzący. Przenośnik taki jest częściowo osłonięty kołpakiem i wentylowany za pomocą wielu wentylatorów odciągowych odprowadzających opary do atmosfery na zewnątrz budynku. Otwory wlotowe wentylatorów zabezpieczone są za pomocą płyt filtrowych z włókien szklanych jednorazowego użytku.

7. Operacje wyjmowania bloku: - Ochłodzony tygiel wytapiający transportowany jest za pomocą żurawia na wózek transportujący do komory wyjmowania bloków. W osłoniętej komorze wyjmowania bloków obudowa tygla unoszona jest automatycznie z podstawy. Wózek jest obracany i zgarniak usuwa wykładzinę ogniotrwałą. Pyły usuwane są z komory wyjmowania bloków za pomocą instalacji filtrów z wkładami filtrującymi.

Odpady z wykładziny tygla opadają do zasobnika zbierającego i są transportowane na sito wibratora. Przesiany materiał ogniotrwały zbierany jest w odbieralnikach i zawracany do obiegu. Pył z sita i z wyładunku sita usuwany jest za pomocą zespołu filtrów.

8. Operacje szybkiego chłodzenia: - Blok chromu i żużel usuwane są z komory wyjmowania bloków na wózku. Od bloku metalu oddzielany jest żużel, który jest chłodzony i przesyłany do miejsca wysyłki. Blok chromu doprowadzany jest do zbiornika szybkiego chłodzenia w celu

końcowego ochłodzenia w wodzie. Para wytwarzana w operacji szybkiego chłodzenia usuwana jest za pomocą wentylatorów i odprowadzana kanałami do atmosfery na zewnątrz budynku.

Ochłodzony blok chromu przesyłany jest do innych wydziałów w celu oczyszczenia, rozbicia, rozkruszenia i rozdrobnienia przed spakowaniem i końcową wysyłką.

Podstawowe korzyści dla środowiska:
Instalacja filtra głównego: - Ze względu na układ blokad na ruchomych kołpakach i przenośniku zasilającym, wytapianie może mieć miejsce każdorazowo tylko w jednej komorze.

Objętość usuwanych spalin osiąga maksymalną wartość podczas wytapiania, gdy w stosunkowo krótkim czasie wytwarzane są duże ilości spalin. W tym czasie w pozostałych komorach uzyskiwane są mniejsze objętości wentylacyjne [w jednej lub więcej z tych komór może znajdować się tygiel, który jest chłodzony, lecz emituje małe ilości spalin].

W czasie, gdy nie są przeprowadzane żadne operacje wytapiania instalacja odciągania spalin jest automatycznie przełączana na niższą szybkość odciągania w celu zminimalizowania zużycia energii przez zespół filtrów.

Instalacja filtrów składa się z 4 komór, z których każda zawiera 132 worki filtrowe. Cykl czyszczenia jest w pełni automatyczny – każda komora czyszczona jest kolejno w układzie ‘off-line’ [odłączenia] za pomocą systemu odwrotnego impulsu powietrza.

Do ciągłego monitorowania emisji pyłów w instalacji odciągania spalin zainstalowany jest system monitorowania i rejestracji. System ten składa się z sondy zamontowanej w kominie odciągowym oraz z rejestratora danych opartego na połączonym układzie sterowania/mikroprocesora. Emisje z komina są monitorowane w sposób ciągły i każde odchylenie powyżej ustawionego poziomu wyzwala alarm. Instalacja odciągania spalin pracuje na poziomie całkowitych emisji pyłów poniżej 5 mg/Nm^3.

Emisje do atmosfery: - Całkowite emisje pyłów do atmosfery są na poziomie poniżej 5 mg/Nm^3, a udział chromu i jego związków w tych emisjach wynosi poniżej 1 – 2 mg/Nm^3.

Emisje do wody [kanalizacja]: - Woda ze zbiorników do szybkiego chłodzenia stanowi jedyną emisję ciekłą.

Emisje do gruntu: - Pyły pofiltracyjne z procesu transportowane są na licencjonowane hałdy. Ilość wytwarzanych pyłów spalinowych zależy od ilości wytwarzanego metalu chromu.

Dane eksploatacyjne: - W opisywanym zakładzie zużywane są następujące czynniki:

energia elektryczna	-139 kWh/tonę metalicznego Cr
gaz	-6m^3/tonę [wartość opałowa gazu 39.2 MJ/Nm^3]
woda	-2 m^3/tonę

Skutki oddziaływania na środowisko: - Charakterystyczne dla eksploatacji zakładu jest to, że znacznie więcej emisji odprowadzanych jest do atmosfery niż do innych środowisk.

W produkcji metali w większości zastosowań do ograniczania emisji do atmosfery stosuje się standardowe instalacje z filtrami workowymi. W opisywanym zakładzie wybrano instalację filtrów workowych [tj. suchy system], gdyż może on zapewnić dobre filtrowanie przy najniższym ujemnym wpływie na środowisko.

Mokre systemy płuczące również były brane pod uwagę, lecz zostały odrzucone. Zastosowanie mokrego układu ograniczającego w postaci płuczki Venturiego mogłoby prowadzić do powstawania odpadów w postaci szlamu, który zawierałby znaczne ilości wody i którego likwidacja mogłaby być trudniejsza i kosztowniejsza. Chmura spalin z komina również mogłaby być mokra, a przez to trudniejsza do rozproszenia.

Efektywność ekonomiczna: - Koszt całkowity projektu wyniósł około 4,35 miliona euro, obejmując:

stację odważania	0,72 M €
komory wytapiania/podajniki	0,29 M €
przenośnik chłodzący/komorę wyjmowania	0,36 M €
przygotowanie tygla	0,24 M €
główną instalację filtrowania	0,65 M €
budynek i prace budowlane	1,88 M €

Zastosowanie: - Przedstawiona powyżej technika może być zastosowana w całości w nowej instalacji lub częściowo w istniejących instalacjach.

Bibliografia: - [tm 162, London and Scandinavian Metallurgical CO Limited 1999]

8.3.1 Składowanie i transport materiałów

Surowcami stosowanymi do produkcji metali wysokotopliwych są głównie tlenki metali, środki redukujące takie, jak proszek aluminium lub wapnia, wodór i dodatki. Przy przechowywaniu i transporcie tworzyw największy wpływ na środowisko mają niezorganizowane emisje pyłów oraz czasami, w zależności od wytwarzanego metalu i zastosowanego procesu, zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gleby powodowane przez wymywanie przez wody deszczowe. Niektóre technologie produkcji opierają się w dużym stopniu na odzyskiwaniu metali wysokotopliwych ze złomu. W takim przypadku złom należy kontrolować w celu uniknięcia przetwarzania bez żadnych środków ostrożności metali radioaktywnych lub zanieczyszczonych w inny sposób. Wysokie poziomy radioaktywności odgrywają również dużą rolę przy przetwarzaniu kilku surowców takich, jak np. cyrkon.

W celu zapobieżenia zanieczyszczeniu gleby, surowce przechowuje się w zamkniętych miejscach wewnątrz budynków, na twardych podłożach. Aby zachować czystość tych materiałów, miejsce przechowywania można podzielić również na różne nawy magazynowe. W celu zapobieżenia emisjom niezorganizowanym do środowiska oraz w miejscu pracy, suche, miałkie materiały należy przechowywać w zamkniętych silosach, zasobnikach i lejach samowyładowczych.

W przypadku stosowania urządzeń odciągowych i filtrujących w punktach dostaw, w których wydzielane są duże ilości pyłów, do obsługi pylastych, miałkich materiałów takich, jak proszki metali stosowane są osłonięte przenośniki i układy transportowe. Powietrze zawierające pył pochodzący z silosów, osłoniętych przenośników i systemów wyładowczych oczyszczane jest za pomocą filtrów workowych, które mogą być monitorowane przez pomiar spadku ciśnienia w celu kontrolowania mechanizmów czyszczących. Ponieważ surowce do produkcji metali wysokotopliwych (stopów twardych) są cennymi minerałami, wychwycony pył jest zwykle z powrotem doprowadzany do miejsca składowania.

Złom metalu, wióry i opiłki dla produkcji wtórnego metalicznego tytanu muszą być czasami oczyszczane z olejów i płynów pozostałych z obróbki skrawaniem. Operację tę można wykonać przez suszenie w piecu obrotowym. Gazy zawierające olej odprowadzane są z suszarki kanałami i przez cyklon w celu usunięcia pyłów i dalszego uniesienia. Gazy doprowadzane są następnie do dopalacza ogrzewanego palnikiem opalanym gazem. Gazy spalania/spaliny poddawane są recyrkulacji przez suszarkę lub doprowadzane są kanałami do drugiego cyklonu. Po przejściu przez cyklon, w celu zneutralizowania strumienia gazu, wprowadzany jest sorbent (wodorowęglan sodu). W końcu, przed odprowadzeniem do atmosfery przez komin, gaz przepuszczany jest przez filtr ceramiczny. Szczegółowy opis tej technologii przedstawiono w niniejszym dokumencie w części dotyczącej żelazostopów.

W niektórych procesach do wytwarzania metali wysokotopliwych takich, jak Ta i Nb stosowany jest kwas fluorowodorowy. Ponieważ HF uznawany jest za żrący i bardzo toksyczny, posługiwanie się HF wymaga przestrzegania środków ostrożności w zakresie -BHP. Istotnym wymaganiem w zakresie BHP dla pracowników jest np. stały dostęp do roztworu di-glukonianu wapnia, jako pierwszej pomocy w przypadku kontaktu ze skórą.

8.3.2 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodoru i nawęglania

Jednym z najważniejszych etapów w produkcji metali wysokotopliwych, proszku stopów twardych i węglików jest redukcja tlenków metali. W zależności od środka redukcyjnego za odpowiednie techniki uważa się różne systemy wytapiania z odpowiednimi środkami redukcyjnymi (jak np. tygle reakcyjne lub piece przepychowe z wykorzystaniem wodoru jako czynnika redukcyjnego). W poniższej tabeli przedstawiono przegląd tego typu pieców.

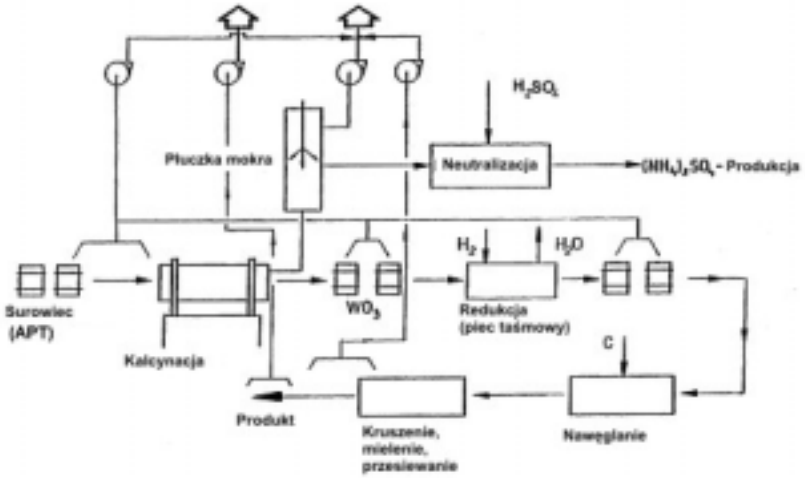
Opalanie, wytapianie i redukcja	Wytwarzany metal	Wychwyt gazów i ograniczanie emisji	Zalety	Wady
elektryczny piec łukowy			• ponowne wytapianie metali wtórnych	
tygiel wytapiający (tygiel)	Cr	ruchome, osłonięte kołpaki połączone z filtrem workowym	•	
piec przepychowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	• produkcja proszku metali wysokotopliwych • produkcja węglików metali wysokotopliwych przez nawęglanie • produkcja quasi-ciągła	• Surowce muszą być ładowane w małych zasobnikach zwanych łódkami.
piec taśmowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	• brak ładowania i rozładowywania łódek • produkcja ciągła • produkcja w pełni automatyczna	
piec obrotowy	proszek W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	• produkcja proszku metalicznego wolframu	
piec nieprzelotowy	węgliki Ta i W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	• produkcja węglików metali wysokotopliwych przez nawęglanie	• Surowce muszą być ładowane w zasobnikach.
piec elektronowy	wytapianie Nb, Ta, Mo, W i Ti	odciąganie podciśnieniowe, system skraplacza i płukania	• duża gęstość mocy • bardzo wysoka temperatura • chłodzony wodą tygiel obojętny • kontrolowana atmosfera • małe objętości gazów odlotowych	• wysokie jednostkowe zużycie energii • mała szybkość wytapiania
	rafinacja V, Nb, Ta, Hf i Zr	odciąganie podciśnieniowe, system skraplacza i płukania.	• usuwanie C, O, N, H i innych zanieczyszczeń	

Tabela 8.10: Zalety i wady stosowanych systemów wytapiania w produkcji metali wysokotopliwych

PRZYKŁAD 8.02 PRODUKCJA PROSZKU WOLFRAMU METALICZNEGO I WĘGLIKA WOLFRAMU

W niniejszym punkcie przedstawiono właściwe rozwiązania praktyczne w zakresie produkcji proszku metalicznego wolframu i węglików wolframu. Tę samą technikę można stosować również do produkcji metalicznego tantalu lub innego proszku metali wysokotopliwych.

Krótka charakterystyka: - Instalacja wytwarza proszek metalicznego wolframu. Jako surowiec stosowany jest tu para-wolframian amonu (APT), który jest kalcynowany na żółty i niebieski tlenek (WO_3 lub $W_{20}O_{58}$). Tlenek żółty i niebieski są następnie redukowane na proszek metalicznego wolframu za pomocą wodoru jako środka redukcyjnego. Redukcja wykonywana jest w nowoczesnym, automatycznym piecu taśmowym wyposażonym w zamknięty system, w którym nadmiar wodoru zawracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek stopu twardego) poddawany jest recyklingowi. Proszek metalicznego wolframu można następnie przetwarzać przez nawęglanie na węglik wolframu.



Rysunek 8.12: Produkcja proszku wolframu i węglika wolframu

Główne korzyści dla środowiska: - Dwa filtry workowe oczyszczają zasysane powietrze wychwytywane przez odpowiednie kołpaki i urządzenia technologiczne. Pył wychwytywany przez filtr składa się prawie w 100% z proszku wolframu i zawracany jest do procesu produkcji.

Etap technologiczny	Pył po ograniczeniu zanieczyszczeń mg/Nm^3
Transport surowców	< 4
Kalcynowanie	< 4
Piec redukcyjny (piec taśmowy)	< 2
Proszkowanie	< 4
Transport produktu	< 4

Tabela 8.11 Emisje pyłów po ograniczeniu

Dane eksploatacyjne: - Niedostępne

Skutki oddziaływania na środowisko: - Konieczne jest zobojętnianie lub oczyszczanie niewielkiej ilości płynu płuczącego pochodzącego z mokrej płuczki wieżowej. Nie ma żadnych innych istotnych skutków dla środowiska.

Efektywność ekonomiczna: - Brak danych.

Zastosowanie: - Przedstawione techniki mogą być stosowane we wszystkich nowych i istniejących instalacjach produkcji proszku stopów twardych i węglików.

Bibliografia: [tm 181, UBA Wiedeń 1999]

8.3.3 Wychwyt gazów i ograniczanie emisji

Techniki wychwytu spalin i ograniczania emisji przedstawione w rozdziale 2 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę w produkcji metali wysokotopliwych. Do usuwania pyłów z gazów odlotowych stosowane są zwykle filtry workowe i mokre płuczki wieżowe.

Istnieje wiele różnych konstrukcji filtrów workowych, w których zastosowano różne rodzaje materiałów filtrujących. Za pomocą takich filtrów możliwe jest obniżenie emisji pyłów w produkcji metali wysokotopliwych do poziomu poniżej 5 mg/Nm^3. Zastosowanie nowoczesnych technik filtrowania, takich jak filtry membranowe (filtrowanie powierzchniowe) powoduje dodatkowo wydłużenie okresu używania worka, wysokie wartości graniczne temperatury (do 260 ^{o}C) i stosunkowo niskie koszty konserwacji w połączeniu z bardzo niskimi poziomami emisji pyłów. Ze względu na małe objętości gazów odlotowych w proszku stopów twardych i produkcji węglików metali, możliwe jest zredukowanie stężenia emisji pyłu do poziomu poniżej 1- 4 mg/Nm^3 za pomocą nowoczesnych materiałów filtrujących. Ponieważ proszek stopów twardych i węgliki są wartościowymi produktami, emisje na niskim poziomie mają istotne znaczenie zarówno ze względu na ochronę środowiska, jak i na korzyści ekonomiczne. Tym niemniej, obniżenie emisji pyłów stopów twardych w szczególności przez recykling złomu wolframu zawierającego kobalt są istotne dla zabezpieczenia obszaru roboczego w celu zminimalizowania ryzyka pogorszenia zdrowia pracowników.

Używane w przemyśle metalurgicznym filtry workowe są w wielu przypadkach filtrami ciśnieniowymi z wentylatorami po stronie zanieczyszczonych spalin/gazów. Najnowsze rozwiązania pozwoliły na wyprodukowanie osłoniętego filtra ssącego z wentylatorami po stronie czystego gazu. W ten sposób uzyskuje się zalety w postaci elastycznego czyszczenia worków, co oznacza dłuższą żywotność worków, niskie koszty eksploatacji i utrzymania oraz określoną objętość gazu dzięki zamknięciu filtra [tm 144, Elfem, 1998].

W produkcji proszków stopów twardych i węglików metali do wychwytu technologicznych gazów odlotowych, a w szczególności spalin z wytapiania metali i pyłu, stosowane są systemy kołpakowe. Z tego względu techniki kołpakowe są technikami, które należy wziąć pod uwagę również w celu zminimalizowania emisji niezorganizowanych. W konstrukcji systemu okapturzenia należy uwzględnić dostęp do ładowania oraz innych operacji obsługi pieca, a także zmiany źródła gazów technologicznych w czasie cyklu technologicznego.

8.3.4 Sterowanie procesem

Zasady sterowania procesem przedstawione w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcji stosowanych w tej grupie.

8.3.5 Wody odpadowe

Stwierdzono, że istniejące systemy oczyszczania są na wysokim poziomie. W celu usunięcia rozpuszczonych metali i części stałych, należy oczyszczać wszystkie wody odpadowe. Techniki wymienione w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W wielu instalacjach woda chłodząca i oczyszczone wody odpadowe, łącznie z wodami deszczowymi są wykorzystywane ponownie lub poddawane recyklingowi w procesach technologicznych.

Ze względu na konieczność usunięcia zawiesiny stałej przed ponownym wprowadzeniem wody do obiegu, w procesach, w których stosowane są mokre płuczki wieżowe i operacje granulacji wymagane jest oczyszczanie wody. W celu zredukowania szkodliwych związków do dopuszczalnych poziomów, w niektórych przypadkach może być konieczne czyszczenie upustu, który należy pobrać z obiegu wody płuczącej. Operację te można wykonać za pomocą filtrów piaskowych, filtrów węglowych lub przez dodanie odpowiednich środków chemicznych w celu wytrącenia szkodliwych związków.

8.3.6 Pozostałości technologiczne

Procesy technologiczne i recykling przedstawione w części dotyczącej aktualnych poziomów emisji i zużycia w przypadku różnych metali wysokotopliwych są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Najistotniejszym czynnikiem w redukcji oddziaływania na środowisko wskutek odprowadzania pozostałości w postaci odpadów są środki zintegrowane w procesie technologicznym, dzięki którym wytwarzana jest mniejsza ilości pozostałości. W przypadku minimalizowania pozostałości technologicznych przez zastosowanie środków podstawowych, należy poddać recyklingowi lub ponownie wykorzystać jak największą ilość pozostałości. Na dobór technologii wpływają szczególne materiały zasilające. Procesy te należy rozważać z uwzględnieniem technik przedstawionych w rozdziale 2.

8.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; w przypadku produkcji metali wysokotopliwych, proszków stopów twardych i węglików metali są to pyły i spaliny, stałe stopy twarde i związki metali, wody odpadowe, pozostałości takie, jak pył pofiltracyjny, szlam i żużel. Technologiczne związki chemiczne takie, jak fluorek wodoru (HF) stosowany do przetwarzania tantalu i niobu są bardzo toksyczne, co należy wziąć pod uwagę przy transporcie i składowaniu tego typu materiałów;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;

- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla całego sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam, gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

8.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT w zakresie transportu i przechowywania materiałów przedstawione są w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą one materiałów zawartych w niniejszym rozdziale. Ponadto w opisywanym sektorze za najlepsze dostępne techniki BAT uważane są także następujące techniki transportu i przechowywania materiałów:

- Charakterystyka surowców przed ich odbiorem w celu wzięcia pod uwagę trudności związanych z ich transportem, przechowywaniem i przetwarzaniem.
- Czysty tetrachlorek tytanu należy wyładowywać z cystern kolejowych lub samochodowych za pomocą argonu i przechowywać pod płaszczem argonu. Zbiorniki zasobnikowe należy odpowietrzać do zbiornika argonu gazowego przez wymrażarkę w celu odzyskania TTC w układzie odpowietrzania.
- Opary kwasów odprowadzane ze zbiorników zasobnikowych należy oczyszczać przed odprowadzeniem do atmosfery.
- Pobieranie próbek i analizy surowców są konieczne w celu określenia opcji procesu dla danego surowca i zidentyfikowania surowców radioaktywnych.
- W niektórych procesach do wytwarzania metali wysokotopliwych takich, jak Ta i Nb stosowany jest kwas fluorowodorowy. Ponieważ HF uznawany jest za kwas żrący i bardzo toksyczny, posługiwanie się HF wymaga przestrzegania środków ostrożności w zakresie BHP. Istotnym wymaganiem w zakresie BHP dla pracowników jest np. stały dostęp do roztworu di-glukonianu wapnia jako środka pierwszej pomocy w przypadku kontaktu ze skórą.

8.4.2 Dobór technologii

8.4.2.1 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodorem i procesy nawęglania.

W zależności od różnych produkowanych metali wysokotopliwych oraz od wpływu stosowanych technologii na środowisko, który zależy w dużym stopniu od zastosowanego systemu wytapiania, redukcji i nawęglania, za najlepsze dostępne techniki BAT w niniejszym sektorze uważane są przedstawione poniżej technologie produkcji. Przedstawiane piece mogą być zasadniczo stosowane zarówno w nowych, jak i istniejących zakładach. Technologia cynkowa stanowi atrakcyjne rozwiązanie dla produkcji proszku stopów twardych z surowców wtórnych i złomu stopów twardych ze względu na związane z nią korzyści ekonomiczne oraz niskie ryzyko zanieczyszczenia środowiska.

Rodzaj pieca	Wytwarzany metal	Wychwyt gazów i ograniczanie emisji	Uwagi
komora reakcyjna (tygiel wytapiający)	Cr wytwarzany w redukcji metalowo-termicznej	ruchome osłonięte okapturzenie połączone z filtrem workowym	• Ponieważ redukcja metalotermiczna wykonywana jest w procesie okresowym, który wymaga tylko krótkich czasów reakcji, odzyskiwanie

			energii cieplnej nie jest praktykowane.
piec przepychowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	• Piec redukcyjny tlenków miedzi wyposażony jest w system zamknięty, w którym nadmiar wodoru zawracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek metalu lub węglików) jest używany ponownie. • Każdy piec wymaga płukania azotem. • Ramię rusztu musi być uszczelnione w celu uszczelnienia wejścia rury. • Łódki opróżniane są przez sito do beczek.
piec taśmowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	• Piec redukcyjny tlenków miedzi wyposażony jest w układ zamknięty, w którym nadmiar wodoru zawracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek stopu twardego) używany jest ponownie. • Każdy piec wymaga płukania azotem.
piec obrotowy	proszek W	filtr workowy płuczka mokra	• Piec jest uszczelniony w celu zapobieżenia wlotowi spalin i pyłów. • Przy wytwarzaniu proszku wolframu w piecu obrotowym odprowadzenie wykonywane jest do zamkniętej komory, gdzie proszek usuwany jest za pomocą azotu. Proszek odprowadzany jest do zasobników utrzymywanych pod azotem.
piec nieprzelotowy	węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	• System odciągowy musi być zdolny do obsługi zmiennych objętości gazów odlotowych.
piec elektryczny próżniowy	wytapianie wtórnych metali wysokotopliwych ze złomu np. tytanu	filtr workowy płuczka mokra	• Energię można odzyskiwać tylko z obiegu wody chłodzącej.
piec elektronowy	wytapianie Nb, Ta, Mo, W i Ti.	odciąg próżniowy, system skraplacza i płukania	• wysokie zużycie energii • Energię można odzyskiwać tylko z obiegu wody chłodzącej. • Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach.
	rafinacja V, Nb, Ta, Zr i Hf	odciąg próżniowy, system skraplacza i płukania	

Tabela 8.12: Piece uważane za najlepsze dostępne techniki BAT w produkcji metali wysokotopliwych.

8.4.2.2 Kontrola procesu

Techniki przedstawione w różnych częściach rozdziału 2 charakteryzujące możliwości sterowania technologią za pomocą skomputeryzowanych systemów stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora. Najważniejsze z tych technik przedstawiono poniżej.

- Sterowanie pracą pieca w celu zoptymalizowania warunków pracy. Podstawowymi parametrami są tu ciśnienie i temperatura w różnych punktach w piecu oraz system transportu gazów, stężenia wodoru i tlenu, czas przebywania i ciśnienie w systemie.
- Sterowanie procesem za pomocą odpowiednich metod w celu utrzymania warunków roboczych na optymalnym poziomie oraz w celu ostrzegania w przypadku wystąpienia warunków będących poza akceptowanym zakresem roboczym.
- Operatorzy urządzeń powinni być przeszkoleni i pouczeni o właściwych procedurach obsługi i parametrach sterowania.
- Zastosowanie odpowiednich praktyk konserwacyjnych dla zakładów przetwórczych, systemów ograniczania emisji i innych związanych procesów. Należy stworzyć system kontroli.

8.4.3 Wychwyt i ograniczanie emisji gazów

Techniki wychwytu gazów odlotowych oraz techniki ograniczania emisji przedstawione w rozdziale 2 stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla opisywanego sektora. Przedstawione poniżej technologie odpowiadające technikom, które należy wziąć pod uwagę przy ograniczaniu i wychwytywaniu spalin/gazów stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

- System odciągowy służący do wychwytu spalin i pyłów pochodzących z pieców do kalcynacji, wytapiania, redukcji i nawęglania.
- Filtry workowe uznawane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z komór reakcyjnych oraz z transportu surowców i produktów, ponieważ wytwarzają metaliczny chrom przy resztkowym stężeniu pyłu poniżej 5 mg/Nm^3, przy czym udział chromu i jego związków w tych emisjach wynosi poniżej 1 – 2 mg/Nm^3.
- Filtry workowe uznawane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z kalcynatorów, pieców redukcyjnych i nawęglających oraz z transportu surowców i produktu, ponieważ pozwalają na obniżenie zakresu stężeń resztkowych pyłu proszku metalu i węglika do poziomu poniżej 1 – 5 mg/Nm^3.
- Emisje związków metali takich, jak nikiel, wanad, chrom, mangan, itp. stanowiących część całkowitej ilości spalin i pyłów, ze względu na ich szkodliwość są znacznie niższe niż związane z nimi emisje pyłów. Niektóre surowce wtórne zawierają również metale toksyczne i związki metali, które mogą być emitowane z procesu, co oznacza konieczność redukcji. Na przykład, odpowiedni poziom dla związków niklu i kobaltu wynosi poniżej 1 mg/Nm^3.
- W przypadku wytwarzania proszku metali lub węglików metali system gazów odlotowych można zaprojektować w postaci systemu zamkniętego, w którym pył może być odprowadzany jedynie przez okresowe usuwanie z układu kołpaków odciągowych. Małe ilości pyłów można następnie całkowicie zawracać do procesu.
- W przypadku stosowania mokrej płuczki wieżowej do oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z produkcji proszku metalu, usuwany proszek jest wydzielany z wody przez dekantację, a następnie osuszany i poddawany recyklingowi. Ze względu na zapotrzebowanie na dodatkową energię oraz powstawanie wód odpadowych, które muszą być oczyszczane, lepiej jest zastosować system suchy.

- Emisje amoniaku z pieca do kalcynowania można zmniejszyć za pomocą płukania na mokro, a następnie przez zastosowanie neutralizacji za pomocą H_2SO_4. Amoniak można również odzyskiwać do produkcji ATP.
- Opary amoniaku pochodzące z kalcynacji APT w uszczelnionym reaktorze mogą się ulatniać tylko wskutek uszkodzenia uszczelnienia. W takim przypadku zasilanie i podgrzewanie zostają wyłączne i wykonywana jest naprawa uszczelnienia.
  Opary amoniaku odprowadzane będą do odpowietrznika atmosferycznego, jeśli uszkodzenie podgrzewacza nie zostanie wykryte. Uniknięcie takich sytuacji jest jednak możliwe poprzez zastosowanie wielu palników i alarmów palnikowych.
- Emisje amoniaku o bardzo silnym zapachu powstające przy produkcji tantalu można zmniejszyć przez płukanie kwasem przy poziomach emisji odpowiadających stosowaniu BAT poniżej 60 mg/Nm^3.
- Fluorek wodoru (HF) jest bardzo toksyczną substancją chemiczną, która musi być transportowana i używana z zachowaniem wszelkich środków ostrożności. Przy zastosowaniu nowoczesnych technik związany poziom emisji fluorku wodoru wynosi poniżej 1 mg/Nm^3.
- Do wychwytu i oczyszczania spalin i pyłów pochodzących z transportu i proszkowania surowców oraz z transportu produktów stosowane są odpowiednie systemy okapturzenia.

W poniższej tabeli przedstawiono poziomy wychwytywanych emisji związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT i technik, których można używać w celu osiągnięcia tych poziomów emisji.

Substancja zanieczyszczająca	Emisje związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, których można używać w celu osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
pył	< 5 mg/Nm^3	filtr tkaninowy	
metale ciężkie	Cr i jego związki 1 - 2 mg/Nm^3 Ni i Co < 1 mg/Nm^3	filtr tkaninowy	Za pomocą filtrów tkaninowych wysokiej wydajności (np. membranowych filtrów tkaninowych) emisje metali ciężkich można redukować do niskich poziomów. Stężenie metali ciężkich związane jest ze stężeniem pyłów i proporcją metali w pyle.
NH_3	< 60 mg/Nm^3	płukanie mokre, a następnie zobojętnianie za pomocą H_2SO_4	dla produkcji tantalu W produkcji proszku metalicznego wolframu i węglika metalu z produkcji APT można odzyskiwać również NH_3.
HF	< 1 mg/Nm^3	system płukania na mokro	Fluorek wodoru (HF) jest bardzo toksyczną substancją chemiczną, która musi być transportowana i używana z zachowaniem wszelkich środków ostrożności.
Uwaga: tylko wychwycone emisje Poziomy emisji podawane są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. Jeżeli monitorowanie ciągłe nie było stosowane, podana wartość jest wartością średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowanego systemu ograniczania emisji, przy projektowaniu systemu oraz właściwej temperatury roboczej bierze się pod uwagę charakterystykę gazu i pyłu.			

Tabela 8.13: Poziomy emisji do atmosfery związane z zastosowaniem BAT.

8.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Techniki przedstawione w rozdziale 2 dotyczącym oczyszczania ścieków i ponownego wykorzystywania wody stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla niniejszego sektora. Przedstawione poniżej technologie odpowiadające technikom, które należy wziąć pod uwagę przy oczyszczaniu wody stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

- dla mokrych płuczek wieżowych i systemów chłodzenia odpowiednie są zamknięte systemy obiegu wody;
- upusty z zamkniętych cykli wody muszą być oczyszczane w celu usunięcia z wody zawiesiny stałej i związków metali;
- oczyszczone wody odpadowe należy zawracać do obiegu i wykorzystywać w jak najszerszym zakresie;
- przed odprowadzeniem należy również oczyścić i przeanalizować ciecze płuczące;
- w miarę możliwości należy stosować obudowanie systemów zrzutowych zakładu i oczyszczanie ścieków według ich zawartości z wykonaniem analizy przed zrzucaniem.

8.4.5 Pozostałości technologiczne

Przedstawione w rozdziale 2 techniki dotyczące minimalizowania odpadów stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla niniejszego sektora. Przedstawione poniżej sposoby recyklingu i ponownego wykorzystania żużlu, pyłu pofiltracyjnego i szlamu odpowiadające stosowanym procesom uważane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

Metal wysokotopliwy	Pozostałości	Recykling, ponowne użycie i odprowadzanie
chrom	pył żużel	• Pył można częściowo wykorzystywać ponownie. • Żużel można wykorzystywać ponownie do różnych celów. • Żużel z chromem-tlenkiem glinu można sprzedawać jako surowiec dla przemysłu stalowego i metali wysokotopliwych.
mangan	pył	• Pył jest częściowo zawracany z powrotem do procesu.
wolfram	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu.
wanad	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu.
molibden	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu.
tytan	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu. • Niektóre tygle pieców do wytapiania chłodzone są płynnymi stopami sodowo-potasowymi (NaK); małe ilości utlenionego materiału z tego źródła wytwarzane są w postaci szlamu. Szlam reaguje z wodą, a powstający płyn odprowadzany jest do oczyszczalni ścieków.
tantal	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu.
niob	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu. • Żużel z redukcji w piecu próżniowym • Wiadomo, że pirochlor będący istotnym źródłem surowców może zawierać wysokie poziomy radioaktywności, co oznacza, że proces wytapiania cieplnego jest potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska w przypadku likwidacji żużlu.

ren	pył	• Pył zawracany jest z powrotem do procesu. • Szlam, jako pozostałość z procesu odzyskiwania renu z roztworu płuczącego wytwarzanego w procesie prażenia molibdenu, musi być oczyszczany.
cyrkon **hafn**	pył żużel	• Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach. Stan ten należy wziąć pod uwagę przy używaniu oraz odprowadzaniu takich pozostałości.

Tabela 8.14: Recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości z produkcji metali wysokotopliwych

8.5 Nowo powstające techniki

Recykling złomu stopów twardych staje się coraz ważniejszy ze względu na jego znaczenie strategiczne i środowiskowe. Dlatego też w ostatnich latach przeprowadzono wiele badań w tej dziedzinie. Na przykład, selektywne rozpuszczanie elektrolityczne zostało zbadane pod względem recyklingu złomu stopów twardych, brak jednak szczegółowych informacji na temat aktualnego stanu prowadzonych prac.

Ze względu na to, że opracowania procesów technologicznych i ich modernizacje wykonywane są często przez firmy wytwarzające stopy twarde i stają się przez to tajemnicą handlową, bardzo trudno jest uzyskać dodatkowe informacje dotyczące nowych technologii i modernizacji pieców.

9 Żelazostopy

Żelazostopy są stosowane głównie jako stopy przejściowe w hutnictwie żelaza, ponieważ jest to najbardziej ekonomiczny sposób wprowadzania pierwiastka stopowego do kąpieli stalowej. Oprócz tego specjalne żelazostopy są również potrzebne do produkcji stopów aluminiowych oraz jako materiał rozruchowy w określonych reakcjach chemicznych. Żelazostopy stosowane jako dodatek w produkcji stali poprawiają takie własności stali jak wytrzymałość na rozciąganie, odporność na ścieranie i korozję. Efekt poprawionych własności stali osiągany przez stosowanie żelazostopów do wprowadzania pierwiastka stopowego zależy w większym lub mniejszym stopniu od następujących wpływów [tm 107, Ullmanns 1996]:

- zmiany w składzie chemicznym stali,
- usuwania lub wiązania szkodliwych zanieczyszczeń, takich jak tlen, azot, siarka, wodór,
- zmiany w charakterze krzepnięcia, na przykład po szczepieniu

Zależnie od stosowanego surowca (surowiec pierwotny lub wtórny) produkcja żelazostopów może być realizowana jako proces pierwotny lub wtórny. Podstawowa chemia obu procesów może być przedstawiana następująco:

Procesy pierwotne:

tlenkowa ruda metalu + ruda żelaza/złom + reduktor →żelazostop + tlenek reduktora + żużel

Procesy wtórne:

złom metalu + złom żelaza →żelazostop

Obecnie żelazostopy są zasadniczo produkowane albo przez węglotermiczną albo przez metalotermiczną redukcję rud tlenkowych lub koncentratów. Najważniejszym procesem jest redukcja węglotermiczna, w której pierwiastek węgiel w postaci koksu (koks metalurgiczny), węgla lub węgla drzewnego jest normalnie stosowany jako środek redukujący. Jeśli stosowany jest piec szybowy, to koks również jest potrzebny jako źródło energii. Redukcji metalotermicznej dokonuję się głównie z użyciem krzemu albo glinu w charakterze środka redukującego. Poniższe równania chemiczne przedstawiają podstawowe zasady procesów produkcyjnych węglotermicznych i metalotermicznych.

Redukcja węglotermiczna: tlenek metalu + węgiel (pierwiastek)→metal + tlenek węgla
Redukcja krzemotermiczna: tlenek metalu +krzem↔metal +tlenek krzemu
Redukcja aluminotermiczna: tlenek metalu + glin→metal +tlenek glinu

9.1 Stosowane techniki i procesy

W zależności od wielkości produkcji żelazostopy można podzielić na dwie główne kategorie – żelazostopy produkowane masowo i żelazostopy specjalne. Żelazostopy produkowane masowo (żelazochrom, żelazokrzem, żelazomanganokrzem i żelazonikiel) stanowią około 90% całkowitej produkcji żelazostopów w Unii Europejskiej.

W porównaniu z żelazostopami produkowanymi masowo wielkość produkcji żelazostopów specjalnych jest raczej mała. Żelazostopy specjalne (żelazowanad, żelazomolibden, żelazowolframotytanobor i żelazoniob) są przeważnie stosowane w hutnictwie żelaza i stali. Prócz tego pewne specjalne żelazostopy są w coraz większym stopniu stosowane również w innych sektorach przemysłowych, np. w przemyśle aluminiowym i chemicznym.

9.1.1 Żelazochrom

Żelazochrom wspólnie z niklem (żelazonikiel) jest głównym pierwiastkiem stopowym w produkcji stali nierdzewnej. Stal nierdzewna jest stosowana w produkcji najprzeróżniejszych narzędzi - od noży do łopatek turbin silników lotniczych.

Zawartość chromu w żelazochromie waha się zwykle od 45% do 75% razem z różnymi zawartościami żelaza, węgla i innych pierwiastków stopowych. Zastosowanie żelazochromu zależy w dużym stopniu od zawartości węgla i dlatego żelazochrom może być klasyfikowany jak następuje:

1. **żelazochrom wysokowęglowy (HC FeCr)** z 4-10% C
2. **żelazochrom średniowęglowy (MC FeCr)** z 0,5-4% C
3. **żelazochrom niskowęglowy (LC FeCr)** z 0,01- 0,5%C

9.1.1.1 Surowce

Głównym surowcem do produkcji żelazochromu jest ruda chromitowa, która jest materiałem zawierającym tlenek żelaza i tlenek chromu. Stosunek zawartości Cr i Fe w rudzie chromitowej określa zawartość chromu w produkowanym żelazostopie, np. wysoki stosunek Cr/Fe jest korzystny do produkcji żelazostopu z wysoką zawartością chromu. Ruda chromitowa i koncentraty są stosowane w postaci twardych i kruchych kawałków, jak również w formie miałkiego chromitu.

Zależnie od różnych procesów produkcyjnych i pożądanej zawartości węgla w żelazochromie w charakterze środka redukcyjnego stosowany jest węgiel lub krzem. Do produkcji FeCr wysokowęglowego pierwiastek węgiel jest dodawany do procesu jako reduktor w postaci koksu metalurgicznego, węgla lub węgla drzewnego. Koks metalurgiczny jest najpowszechniej stosowanym reduktorem. Ważne jest stosowanie koksu z niską zawartością fosforu i siarki, ponieważ 60-90% fosforu i 15-35% siarki przechodzi do metalu. Do produkcji niskowęglowego FeCr w charakterze środka redukującego i surowca w redukcji krzemotermicznej stosowany jest żelazokrzemochrom i żelazokrzem.

Aby uzyskać prawidłowy skład chemiczny metalu, dobry uzysk metalu i dobrą pracę pieca, do wsadu można dodawać materiały pomocnicze, takie jak kwarcyt, korund, wapno, oliwin, pełnią one wówczas rolę środków redukujących.

9.1.1.2 Techniki obróbki wstępnej

Chromit, główny surowiec do produkcji żelazochromu, stosowany jest w postaci rudy kawałkowej, miału i koncentratów. Należy zauważyć, że około 70-80% światowych źródeł chromitu jest dostępna w formie rudy miałkiej (<10mm). Ruda drobnoziarnista i koncentraty muszą być najpierw aglomerowane przez brykietowanie, grudkowanie/spiekanie lub spiekanie, aby nadawały się jako wsad do pieca.

Aglomeracja jest konieczna dla osiągania dobrych uzysków, a także aby zapewnić nabój przepuszczalny dla gazów reakcji powstających w strefie reakcji i uchodzących z pieca.

Brykiety są wytwarzane przez prasowanie lub kształtowanie mieszanki rud z dodawanym lepiszczem na odpowiedni kształt i wielkość. Brykiety są stosowane w piecu po utwardzeniu dodawanego lepiszcza, ale bez obróbki cieplnej. Ta metoda może być stosowana dla materiałów ze stosunkowo szerokim zakresem uziarnienia mniejszym niż 5mm.

Świeże grudki (pelety) są produkowane w bębnie obrotowym lub na misie przez zbrylanie wilgotnego miału rudnego z dodatkiem lepiszcza i drobnoziarnistego koksiku na kulki. Świeże pelety są później spiekane na stalowej taśmie lub w piecu szybowym na twarde, porowate grudki o stałych własnościach fizycznych i chemicznych. W charakterze paliwa do spiekania wykorzystywany jest koksik zawarty w świeżych peletach i gaz piecowy.

Spiekanie nadaje się dla ziarna wielkości w zakresie 0,1-3mm. Do mieszanki rud dodawany jest koksik, ale bez lepiszcza. Mieszanka jest umieszczana na kracie i koksik jest zapalany. Ciepło ze spalania koksiku będzie wytwarzać placek spiekowy przez topnienie skały płonnej zawartej w rudzie. Ten placek musi być później kruszony na materiał kawałkowy o odpowiedniej wielkości ziarna.

W przypadku spiekania gazy odlotowe z procesu muszą być oczyszczane w skruberach kaskadowych lub filtrach workowych. We wszystkich procesach aglomeracyjnych pyły surowców zbierane z tych procesów lub z innych procesów obróbki surowców mogą być zawracane do procesów.

9.1.1.3 Produkcja żelazochromu i żelazokrzemochromu

9.1.1.3.1 Żelazochrom wysokowęglowy

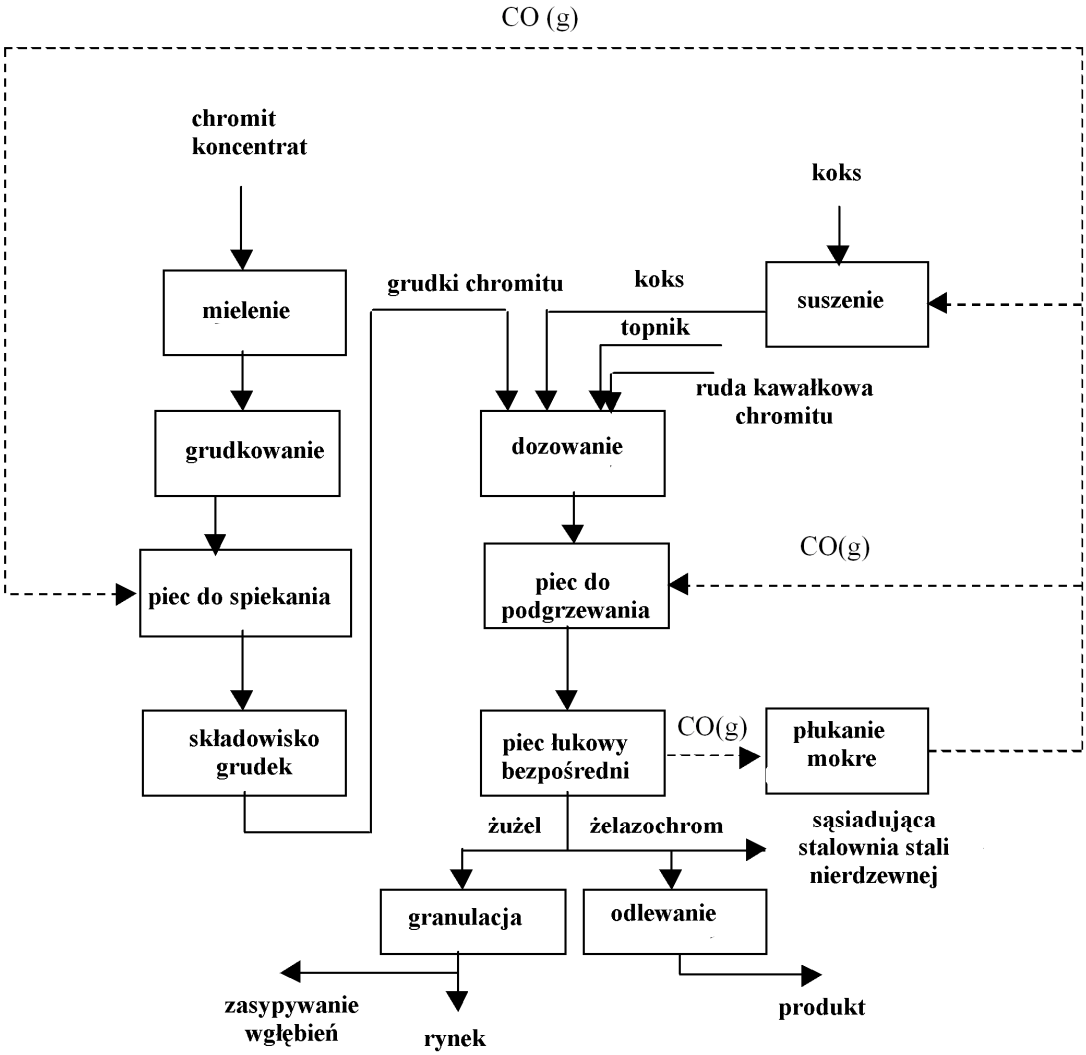
Żelazochrom wysokowęglowy (HCFeCr) powstaje prawie wyłącznie poprzez bezpośrednią redukcję węglotermiczną rudy chromitu w trójfazowych bezpośrednich piecach łukowych o pracy ciągłej. Wsad może być podgrzewany wstępnie w piecu szybowym lub obrotowym z wykorzystaniem gazu CO z procesu wytapiania. Możliwa jest również redukcja wstępna w piecu obrotowym. W obu przypadkach jednostkowe zużycie energii elektrycznej jest mniejsze. Stosowane są zamknięte, półzamknięte lub otwarte bezpośrednie piece łukowe trójfazowe prądu przemiennego i jednofazowe piece plazmowe prądu stałego. Piec łukowy prądu stałego posiada jedną wydrążoną elektrodę grafitową.

W piecach łukowych bezpośrednich stosowane są elektrody Søderberga, gdzie elektroda może być tworzona przez gorącą pastę, brykiety, bloki lub walce z pasty. Pasta elektrodowa jest ładowana na górze elektrody odpowiednio do jej zużycia. Materiał nagrzewa się coraz bardziej w miarę jego schodzenia w dół kolumny elektrodowej. Topi się on przy około 80 °C i spieka w 500 °C. Prowadzenie pieca może być oparte na kontroli rezystancji lub prądu, aby kontrolować proces topienia. Wówczas elektrody są podnoszone lub opuszczane, dlatego aby w razie potrzeby utrzymywać stałą rezystancję lub prąd. Oznacza to pewne wymagania odnośnie uszczelniania elektrody, które powinno uniemożliwiać wnikanie powietrza do pieca. Alternatywnie stosowana jest inna praktyka, polegająca na tym, że elektroda porusza się tylko podczas przedłużania, a w innych momentach pozostaje w miejscu.

Podczas procesu topienia tlenki metalu są redukowane przez koks, powstaje wówczas produkt końcowy w postaci węglików metalu. Redukcja powoduje, że wytwarzają się ogromne ilości gazu CO w strefie reakcji pod końcówkami elektrody. W piecu otwartym gaz CO jest spalany przy powierzchni pieca. Stosując zamknięty, uszczelniony piec można zredukować objętość gazów odlotowych o czynnik 50-75 i o czynnik 10-20 w przypadku pieca półzamkniętego. Koszt inwestycyjny systemów oczyszczania gazów odlotowych dla pieców zamkniętych jest dużo niższy niż dla pieców otwartych. Oczyszczony gaz CO może być wykorzystywany jako paliwo do podgrzewania surowca, suszenia koksu i w podobnych procesach zastępując olej lub inne paliwa kopalne. Z pieców półzamkniętych energia może być odzyskiwana w postaci pary lub gorącej wody.

Żelazochrom i żużel są spuszczane w regularnych odstępach czasu z otworów spustowych w pobliżu trzonu pieca. Żużel i metal są spuszczane przez ten sam otwór spustowy z zastosowaniem spuszczania kaskadowego do tej samej kadzi. Żużel posiadający mniejszą gęstość pływa na wierzchu i ewentualnie przelewa się przez dziób kadzi do kadzi żużlowej lub przez wtórną rynnę do dołu żużlowego, basenu granulacyjnego lub innego naczynia na żużel. Rzadziej metal jest spuszczany bezpośrednio do rejonu odlewania. Ciekły metal jest odlewany po zagarnięciu żużlu. Najczęściej stosowanymi metodami odlewania żelazochromu, z powodu łatwości zastosowania i niskich kosztów, są odlewanie złożowe i warstwowe. Ostudzone odlewy są kruszone i przesiewane w linii obsługi produktu na partie handlowe zamówione przez klientów. Jeśli to możliwe, ciekły żelazochrom może być bezpośrednio przesyłany do sąsiadującej stalowni stali nierdzewnej.

Żużel można poddać granulacji za pomocą strumienia wody pod wysokim ciśnieniem, albo poddać go odlewaniu na zewnątrz warstwami, chłodzeniu, kruszeniu i przesiewaniu. Żużel zawierający metal jest również kruszony i wówczas metal jest odzyskiwany za pomocą rozdzielania metal-żużel. Odzyskiwany kawałkowy metal bezżużlowy możne być sprzedawany, a żużel zanieczyszczony metalem i miałami podlega najczęściej ponownemu procesowi wytapiania. Żużel granulowany i żużel kawałkowy są ponownie wykorzystywane jak materiał do budowy budynków i dróg. Przykład procesu produkcyjnego żelazochromu wysokowęglowego przy użyciu zamkniętego pieca łukowego bezpośredniego jest przedstawiony na poniższym rysunku



Rysunek 9.1: Produkcja żelazochromu wysokowęglowego w piecu zamkniętym

Do topienia chromitu miałkiego bez poprzedzającej go aglomeracji, ze względu na jego dużą dostępność, opracowano technologię na bazie prądu stałego. Zasadę stanowi proces otwartej kąpieli z łukiem bezpośrednim, przy czym piec jest wyposażony w pojedynczą wydrążoną grafitową elektrodę, przez którą ładowana jest miałka ruda chromitu, miałkie reduktory i topniki. Ruda chromu może być skutecznie podgrzewana, np. w systemie złoża fluidalnego. Wykorzystywanie energii gazów odlotowych może obniżyć zużycie energii elektrycznej na produkowaną jednostkę.

9.1.1.3.2 Żelazochrom średniowęglowy

Żelazochrom średniowęglowy (MC FeCr) może być produkowany w redukcji krzemotermicznej rudy chromitu i koncentratów lub przez odwęglanie wysokowęglowego FeCr w konwertorze tlenowym. Tlen może być wprowadzany do ciekłego metalu znad kąpieli przy użyciu lanc chłodzonych wodą lub przez wdmuchiwanie przez dennicę konwertora. Zaletą procesu wdmuchiwania przez dennicę jest osiąganie wysokiego tempa odwęglania razem z wysokim

uzyskiem chromu. Wysoka temperatura kąpieli w konwertorze z dmuchem wpływa na dużą szybkość odwęglania i wysoki stopień uzysku chromu.

Proces krzemotermiczny jest bardziej ekonomiczny i dlatego teraz ważniejszy w produkcji MC FeCr. Powodem może być mała ilość potrzebnego MC FeCr w porównaniu z wysokim zapotrzebowaniem na żelazochrom wysokowęglowy i fakt, że żelazochrom niskowęglowy może być również produkowany przez ten sam proces.

9.1.1.3.3 Żelazochrom niskowęglowy

W celu uzyskania pożądanej niskiej zawartości węgla w żelazochromie niskowęglowym nie może być stosowany proces węglotermiczny. W związku z tym najpowszechniej stosowanymi procesami są redukcje metalotermiczne znane jako procesy Duplex, Perrin lub Simplex.

W czasie pisania niniejszego dokumentu jedynym procesem stosowanym do produkcji żelazochromu niskowęglowego w Unii Europejskiej jest proces Duplex. W tym procesie niskowęglowy FeCr powstaje poprzez krzemotermiczną redukcję żużlu wapniowo-chromitowego. Proces topnienia żużlu odbywa się w przechylnym piecu łukowym prądu przemiennego z elektrodami Soderberga. Temperatura robocza pieca wynosi około 1750 °C. Kąpiel jest spuszczana w regularnych odstępach czasu do pierwszej kadzi reakcyjnej. Kiedy do kadzi dodawane są SiCr, ruda i wapno, to mieszanina reakcyjna przemienia się w niskowęglowy FeCr i żużel pośredni. Podczas tego procesu kadź jest przykrywana okapem odciągowym oparów. Około 70% żużlu pośredniego jest przekazywane do drugiej kadzi reakcyjnej, która również jest przykrywana okapem (kołpakiem) zbierania oparów. Dodawanie Si, FeSi, piasku i kwarcu ortoborowego do mieszanki powoduje wytworzenie żużlu końcowego i metalu. Metal jest zawracany z powrotem do pierwszej kadzi. Filtr tkaninowy oczyszcza gaz odlotowy z pieca i z obu kadzi reakcyjnych. Pył z odpylnika workowego jest zawracany do pieca, do wytapiania. Proces Perrina przebiega podobnie, ale stosuje się dwa piece łukowe.
FeCr niskowęglowy może być także produkowany w procesie Simplex. FeCr wysokowęglowy jest mielony w młynie kulowym na proszek żelazostopowy. Po brykietowaniu proszku wysokowęglowego FeCr razem z Cr_2O_3 i Fe_2O_3 mieszanka może być odwęglana przez wyżarzanie w około 1350 °C w piecu próżniowym.

9.1.1.3.4 Krzemochrom

Krzemochrom jest również stosowany w hutnictwie do wprowadzania chromu do stopu. Krzemochrom może być produkowany w trójfazowych piecach łukowych bezpośrednich, takich samych, jak piece stosowane do produkcji FeCr wysokwęglowego. Redukcja SiO_2 do Si jest połączona z wytwarzaniem ogromnych ilości gazu CO. Duża szybkość wytwarzania CO powoduje konieczność stosowania porowatego wsadu (np. gaz koksowniczy), pieca półzamkniętego lub zamkniętego z odpowiednim systemem odzysku energii.

9.1.2 Żelazokrzem i stopy krzemu

Żelazokrzem, krzemometal i krzemowapń (SiCa) stosuje się jako dodatki w różnych procesach przemysłowych. Krzem z żelazokrzemu jako dodatek do wytwarzania stopów zwiększa wytrzymałość stali i dlatego żelazokrzem jest stosowany do wytapiania stali. Ta stal jest niezbędna przy produkcji, np. drutu na kordy oponowe lub produkcji łożysk kulkowych. FeSi wysokiej czystości jest używany do produkcji stali o wysokiej przenikalności magnetycznej. Ta stal przeznaczona jest na transformatory elektryczne. Krzemometal to ważny składnik przy

wytwarzaniu stopów aluminium oraz do produkcji chemikaliów i sprzętu elektronicznego. Istotnym użytkownikiem krzemowapnia jest również hutnictwo. Wyżej wspomniane metale mogą być sklasyfikowane według ich zawartości krzemu jak następuje:

1. żelazokrzem zawartość krzemu < 96%
2. krzemometal zawartość krzemu > 96%
3. krzemowapń zawartość krzemu około 60-65% i zawartość wapnia 30-35%

9.1.2.1 Surowce

Surowce, które są powszechnie stosowane do produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia są podane w poniższej tabeli.

Surowiec	żelazokrzem	krzemometal	krzemowapń
kwarc	▪	▪	▪
koks	▪		▪
koks naftowy		▪	
węgiel	▪	▪	▪
węgiel drzewny	▪	▪	
wióry drewniane	▪	▪	
kamień wapienny			▪
Ruda żelaza/złom stalowy	▪		
węgiel bezpostaciowy		▪	
elektrody grafitowe			
pasta elektrodowa SØDERBERG	▪		▪

Tabela 9.1: Surowce do produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia.

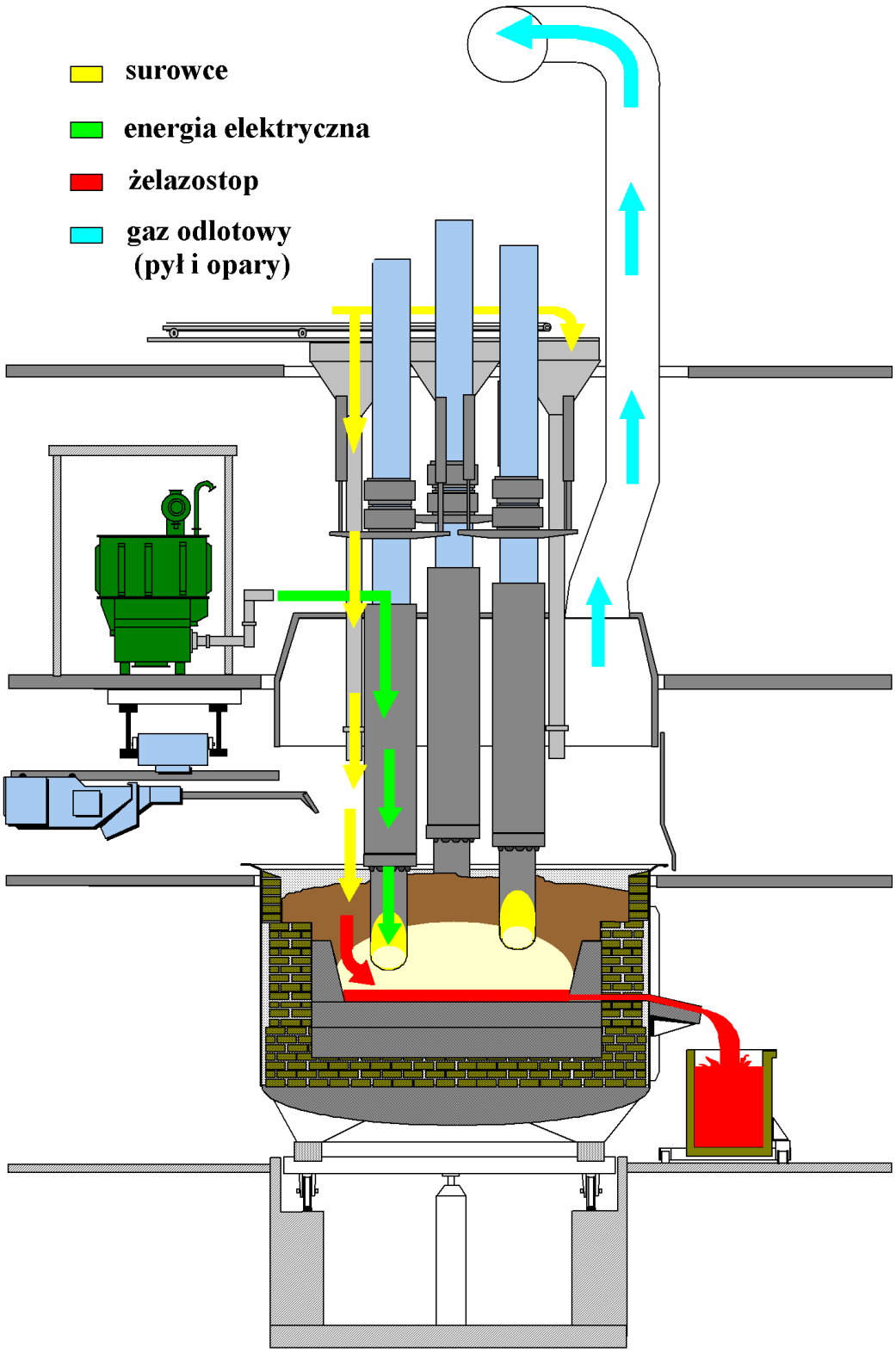
Dla osiągania dobrych wyników procesu surowiec powinien spełniać określone wymagania jakościowe. Na przykład, szczególne znaczenie ma wytrzymałość cieplna kwarcytu, ponieważ jest to związane z przepuszczalnością gazu przez wsad, gdzie za duża ilość materiału drobnoziarnistego może uniemożliwiać przepływ gazu. Jakość węgla jest ważna dla środowiska, ponieważ węgiel i koks stosowane w procesie zawierają zwykle siarkę i inne niepożądane pierwiastki. Jeśli na przykład węgiel zawiera rtęć lub inne parujące (lotne) pierwiastki, to będą się one ulatniać w procesie i będą emitowane do środowiska jako część gazów odlotowych.

9.1.2.2 Produkcja żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia.

Surowce są normalnie dostarczane do zakładu lub w jego pobliże ciężarówkami i transportem kolejowym. Kilka zakładów produkcyjnych żelazokrzemu i krzemu jest zlokalizowanych blisko morza lub rzeki i w takim przypadku do transportowania surowców i produktów służy tabor wodny. Załadunek i rozładunek surowców odbywa się przy użyciu chwytaków suwnicowych, ładowarek czołowych lub wywrotek.

Różne surowce stosowane do produkcji Si, FeSi i SiCa są składowane na twardych powierzchniach dla zapobiegania zanieczyszczaniu środowiska. Środki redukujące są składowane w zamkniętych pomieszczeniach, aby chronić materiały przed wilgocią powodowaną przez deszcz. Niektóre środki

redukujące mogą być samozapłonowe. W takich przypadkach należy wdrożyć odpowiednie sposoby kontroli, aby uniknąć samozapłonu, np. węgla drzewnego i wiórów drzewnych lub węgla z wysoką zawartością części lotnych. Żelazokrzem, krzemometal i krzemowapń są zwykle produkowane w niskoszybowych, trójfazowych piecach z łukiem bezpośrednim. Piece łukowe mogą być typu otwartego lub półzamkniętego. Piec zwykle obraca się np. raz na tydzień, żeby połączyć obszary reakcji wokół każdej końcówki elektrody. Homogenizuje to ciekły metal w piecu i daje oszczędność energii elektrycznej 5 do 10%. Obrót powoduje pewne trudności w skutecznym wychwytywaniu emisji niezorganizowanych przy otworze spustowym, ponieważ otwór spustowy obraca się razem z piecem. Typowy piec łukowy do produkcji żelazokrzemu jest pokazany na poniższym rysunku.



Rysunek 9.2: Piec łukowy do produkcji krzemometalu, żelazokrzemu i CaSi

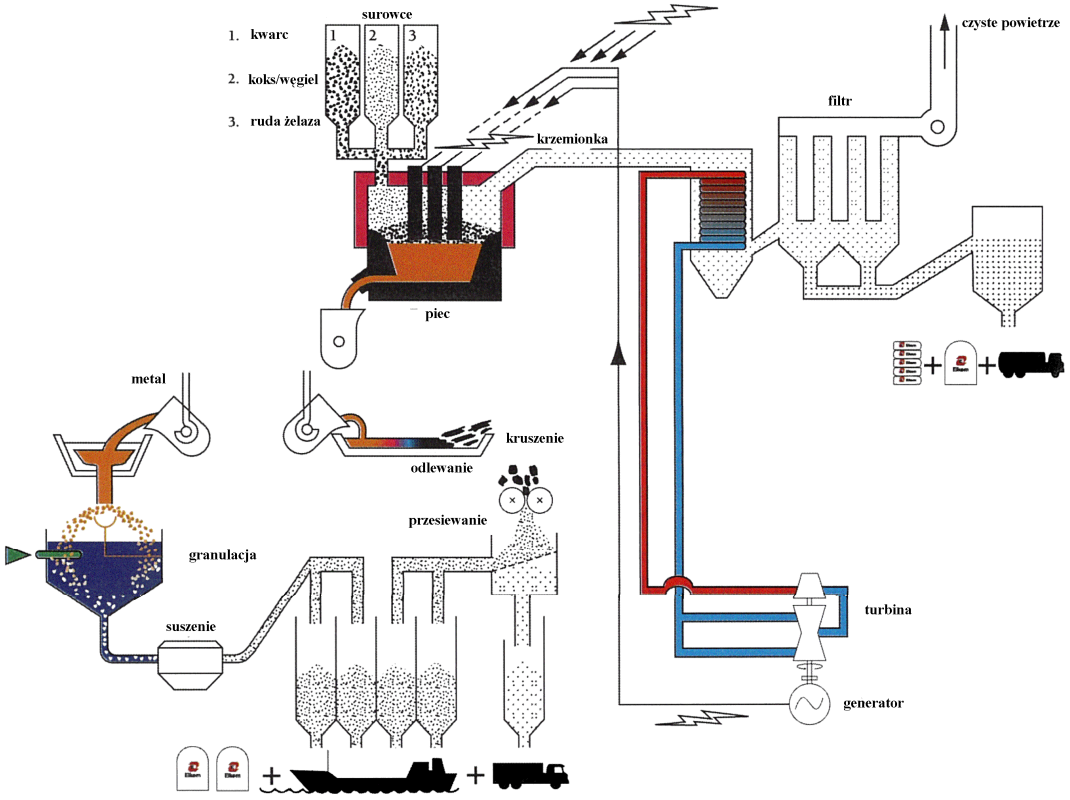
Surowce są dozowane ze zbiorników zasobnikowych zainstalowanych powyżej pieca, do strefy topienia wokół elektrod, za pośrednictwem rur zasilających. W małych piecach surowce mogą być również ładowane za pomocą wózków wsadowych.

Wytapianie krzemometalu i krzemostopów odbywa się normalnie w piecach otwartych lub półzamkniętych. Piece otwarte są zwykle wyposażone w ruchome kurtyny lub zasuwy wokół kołpaka pieca, służące do konserwacji pieca i ewentualnie do wprowadzania wsadu. Kołpak pieca

jest jego górną częścią i spełnia kilka funkcji. Przede wszystkim, zbiera gazy odlotowe z procesu i chroni wyposażenie przed ciepłem z procesu. Ponadto kołpak jest miejscem dla systemów elektrodowych, miejscem, z którego surowce są ładowane do pieca właściwego oraz miejscem układu chłodzenia dla pieca. Do produkcji FeSi i CaSi stosowana jest technologia Søderberga. Do produkcji krzemu elektroda jest często spieczona wstępnie i wkręcana na wierzch poprzedniej elektrody, odpowiednio do stopnia zużycia elektrody. W ostatnich latach opracowano elektrodę stanowiącą kombinację technologii Søderberga i rdzenia grafitowego ze stabilną, żelazną obudową. Ta kombinowana elektroda pozwala na wdrożenie technologii Søderberga do produkcji krzemometalu. Celem jest zredukowanie zanieczyszczeń żelazem, powodowanych przez obudowę elektrody i obniżenie wysokich kosztów wstępnie spieczonych elektrod grafitowych. Półzamknięty piec został wprowadzony dla ograniczenia zasysania powietrza do górnej części pieca i przez to do zredukowania całkowitego strumienia gazów z pieca.

Podwyższa to temperaturę gazu i wymaga bardziej dokładnej kontroli temperatury po stronie gazów odlotowych, ale równocześnie pozwala na większy odzysk energii. Gazy odlotowe z procesu, zawierające opary krzemu, są oczyszczane w odpylniku workowym (filtry tkaninowe).

Ciekły metal jest spuszczany ciągle lub w regularnych odstępach czasu. Po zakończeniu spuszczania metal jest odlewany z kadzi. Ruchome kadzie mogą być umieszczane pod otworem spustowym pieca za pomocą odpowiednich pojazdów lub suwnic. Metal może być również bezpośrednio spuszczany do rejonu odlewania bez transportowania kadzi. Następnie krzemostop jest odlewany do wlewnic i kruszony w kruszarkach szczękowych, obrotowych lub walcowych, lub jest granulowany w wodzie. Schemat technologiczny procesu do produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i krzemowapnia jest przedstawiony na poniższym rysunku.



Rysunek 9.3: Schemat technologiczny procesu dla nowoczesnej produkcji żelazokrzemu i krzemometalu
[tm 152, itd. A.Schei, J.Kr.Tuset, H.Tveit 1998]

Należy podkreślić, że produkcja krzemometalu i żelazokrzemu jest procesem prawie bezżużlowym, w związku z tym prawie wszystkie zanieczyszczenia zawarte w surowcach przechodzą do produktów, metalu lub mikrokrzemionki. Dla otrzymania metalu wyższej czystości konieczny jest dalszy etap rafinacji. Rafinacja odbywa się przez utlenianie zanieczyszczeń w kadzi. Wdmuchiwanie tlenu gazowego lub powietrza odbywa się za pomocą lanc zanurzeniowych, poprzez profile porowate w dennicy kadzi lub przez wtryskiwacze. Dla polepszenia procesu rafinacji można również dodawać żużel korekcyjny. Stopień rafinacji jest przykryty systemem zbierania oparów, np. okapem zbierania oparów, który jest połączony z odpylnikiem workowym.

9.1.3 Żelazomangan i manganostopy

Żelazomangan jest innym masowym żelazostopem o wielkim znaczeniu, głównie w hutnictwie stali i stali nierdzewnej. Żelazomangan był początkowo stosowany jako środek odtleniający i odsiarczający, obecnie jest używany przeważnie do zwiększania twardości i odporności stali na ścieranie. Żelazomangan i inne ważne stopy manganu można zasadniczo sklasyfikować jako:

1. Żelazomangan wysokowęglowy (HCFeMn) z max. 7,5%C
2. Żelazomangan średniowęglowy (MCFeMn) z max. 1,5%C
3. Żelazomangan niskowęglowy (LCFeMn) z max. 0,5%C
4. Krzemomangan (SiMn) z max. 2,0%C
5. Krzemomangan niskowęglowy (LCSiMn) z max. 0,05%C

9.1.3.1 Surowce

Produkcja żelazomanganu i krzemomanganu bazuje na mieszance rud zawierającej mangan jako surowcu pierwotnym. Aby uzyskać dobrą wydajność procesu, ruda manganu i koncentraty (z niską zawartością żelaza) powinny być typu kawałkowego lub w postaci materiał spiekanego. Innymi surowcami potrzebnymi do procesu wytapiania są ruda żelaza i topniki, takie jak kamień wapienny i dolomit. Koks jest stosowany jako środek redukujący, a w przypadku produkcji żelazomanganu wysokowęglowego w piecu szybowym, również jako źródło energii. Do produkcji krzemomanganu potrzebny jest również bogaty żużel żelazomanganowy i kwarc.

9.1.3.2 Techniki obróbki wstępnej

Dla wykorzystywania rud miałkich do produkcji żelazomanganu stosowany jest proces wstępny w postaci aglomeracji, grudkowania i spiekania. Oprócz miałkich rud wsad na spiek obejmuje paliwa (miał koksowy, miał węglowy, gaz zapłonowy) i topniki, jak kamień wapienny i dolomit, a także zawracane miały i pył. Spiekanie jest stosowane dla uzyskania odpowiedniego uziarnienia i dla redukowania rudy naturalnej do pośredniego surowca w gatunku metalurgicznym. Głównymi zaletami procesu aglomeracji i spiekania są [tm 107, Ullmanns 1996]:

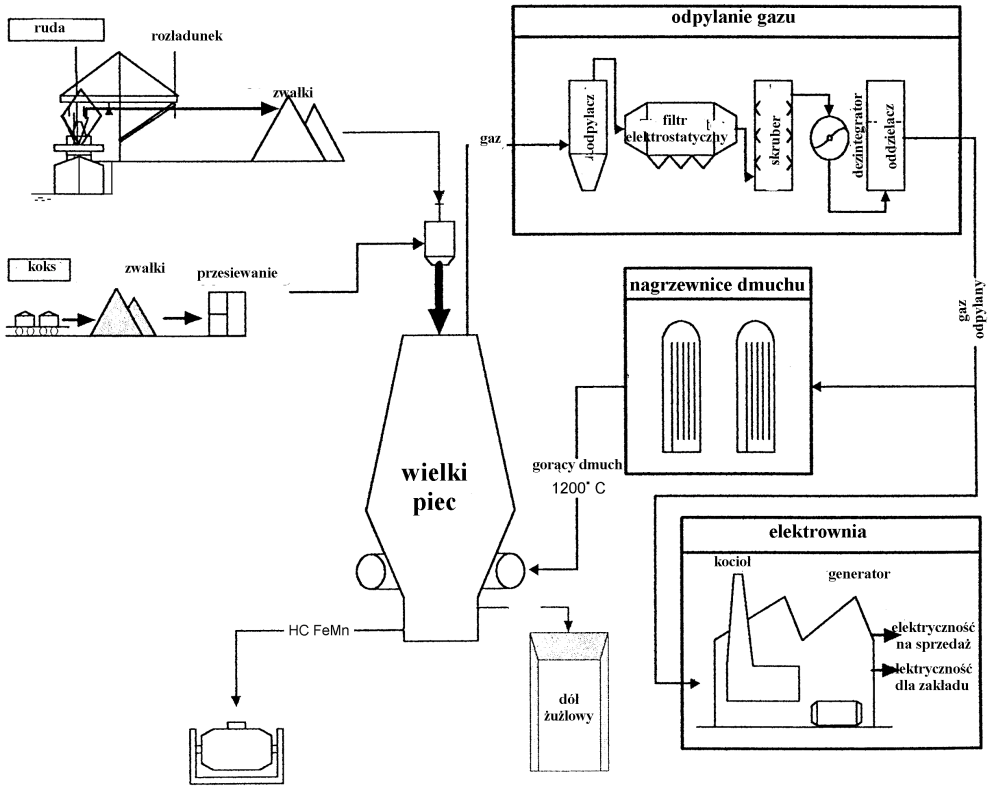
- Ruda miałka, która ma ograniczone zastosowanie i wartość w powszechnie stosowanym wytapianiu. Jest ona aglomerowana (spiekana lub grudkowana) i przerabiana na produkt lepszej jakości;
- Zmniejszone ilości gazów i w wyniku tego mniej erupcji piecowych przy wsadzie spiekowym;
- Większa dyspozycyjność i obciążalność robocza pieca.
- Lepsza porowatość wsadu, poprawiająca przepuszczalność i usuwanie gazu wytwarzanego przez reakcje redukcji (odtleniania).

9.1.3.3 Produkcja żelazomanganu i krzemomanganu

9.1.3.3.1 Żelazomangan wysokowęglowy

Żelazomangan wysokowęglowy (HC FeMn) może być produkowany przez węglotermiczną redukcję kawałkowej lub spiekanej rudy manganowej w piecu szybowym lub w trójfazowym piecu łukowym bezpośrednim.

Piece szybowe stosowane do wytapiania HC FeMn są podobne do wielkich pieców używanych do produkcji surówki, przy czym do produkcji HC FeMn potrzebne są wyższe temperatury do redukcji tlenków manganu. Odtlenianie (redukcja) wyższych tlenków manganu (MnO_2, MnO_3 i MnO_4) odbywa się w górnej części pieca szybowego. Proces redukcji wyższych tlenków manganu jest egzotermiczny i przyczynia się do utrzymywania stosunkowo wysokiej temperatury gazu wielkopiecowego. W niektórych przypadkach stosuje się chłodzenie gardzieli pieca do ograniczania temperatury gazu. Dalsza redukcja tlenków manganu wymaga temperatur powyżej 1400 ^{o}C i zachodzi w ograniczonej strefie nad dyszami. Ten proces redukcji jest endotermiczny i w konsekwencji wymaga wysokiego zużycia koksu.
W wyniku tego produkcja HC FeMn w piecu szybowym jest związana z wytwarzaniem dużych ilości CO. Ilość produkowanego CO jest dużo większa niż ilość potrzebna do ogrzewania dmuchu w nagrzewnicach dmuchu. Nadmiar gazu jest zwykle stosowany do produkcji energii elektrycznej. Gaz odlotowy zawierający CO musi być odpylany, zanim będzie mógł być użyty do ogrzewania nagrzewnic dmuchu lub spalany dla wytwarzania pary do produkcji elektryczności. Do odpylania gazu odlotowego dostępny jest cały szereg różnych technik, np. elektrofiltry, skrubery lub filtry workowe. W celu ochrony nagrzewnic dmuchu przed uszkadzaniem zabudowanego w nich materiału ogniotrwałego i aby zminimalizować emisje pyłu, system odpylania jest zaprojektowany na odpylanie gazu do poziomu < 10 mg/Nm^3. Techniki te są opisane szczegółowo w części 2. Produkcja FeMn wysokowęglowego (HC FeMn) jest pokazana na poniższym rysunku.



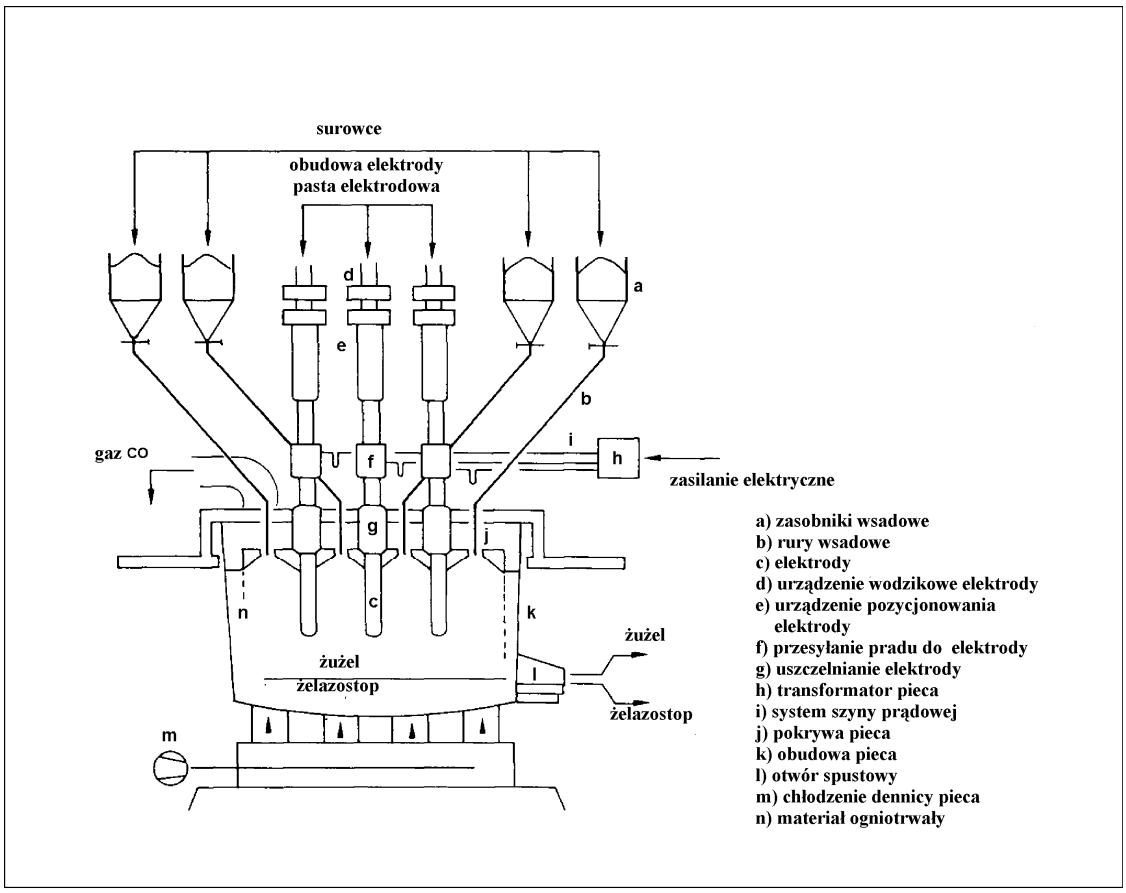
Rysunek 9.4: Produkcja żelazomanganu wysokowęglowego w piecu szybowym

Z powodu wysokiego zużycia koksu w piecu szybowym większość producentów stosuje do produkcji HC FeMn piece łukowe. Zaletą pieca łukowego jest to, że energia do topienia wsadu jest dostarczana przez prąd elektryczny. Pierwiastek – węgiel – w postaci koksu i węgla jest potrzebny tylko jako środek redukujący. W konsekwencji zużycie węgla lub koksu jest dużo niższe od ilości koksu zużywanej w piecu szybowym.

Powszechnie stosowane piece łukowe są typu zamkniętego, półzamkniętego i otwartego, co nie ma żadnych lub tylko ograniczone konsekwencje dla samego pieca, ale wpływa na skład gazu i na system odzysku i odpylania. Średnica pieca zmienia się w zakresie od 2 do 20 m. Mniejsze piece, które są nadal w eksploatacji, posiadają zaletę w postaci większej elastyczności, ponieważ można je łatwiej przestawiać na różne produkty.
Wsad jest dostarczany do procesu wytapiania grawitacyjnie z zasobników zainstalowanych powyżej pieca. Rury doprowadzające wsad są rozlokowane wokół elektrod, dla zapewnienia równego rozkładu wsadu w piecu.

Piec łukowy do produkcji FeMn wysokowęglowego musi być odpowiednio przystosowany w porównaniu do pieców, które są normalnie używane do produkcji żelazostopów. Stosownie do wysokiej prężności pary żelazomanganu proces wytapiania wymaga dokładnej kontroli (regulacji) temperatury, ponieważ wsad nie powinien być przegrzewany.

Prężność pary razem ze stosunkowo niską rezystywnością wsadu żelazomanganowego daje w rezultacie niską gęstość prądu elektrod. W konsekwencji piec musi pracować przy niskim napięciu, co wymaga elektrod o większych średnicach dla dużego natężenia prądu potrzebnego dla procesu.



Rysunek 9.5: Zamknięty piec łukowy do produkcji żelazomanganu, pracujący na elektrodach Söderberga
[tm 107, Ullmanns 1996]

Piece łukowe do produkcji żelazomanganu pracują tylko na samospiekających się elektrodach Søderberga. Z powodu dużej średnicy stosowanie elektrod wstępnie spiekanych jest nieekonomiczne w porównaniu z elektrodami Søderberga.
Elektrody Søderberga składają się z obudowy z miękkiej stali lub ze stali nierdzewnej, która jest usztywniona wewnętrznym miałem i wypełniona pastą zawierającą węgiel, składającą się ze stałego agregatu, zazwyczaj kalcynowanego antracytu i z lepiszcza na bazie paku węglowego. Pak uplastycznia się, kiedy jest gorący i wypełnia całą objętość obudowy. Po dalszym ogrzewaniu elektrody prądem i ciepłem pieca pasta spieka się i staje się lita [tm 107, Ullmanns 1996]. Typowy zamknięty piec łukowy do produkcji żelazomanganu, pracujący na elektrodach Søderberga jest pokazany wyżej.

Ciekły metal i żużel mogą być spuszczane ciągle lub w regularnych odstępach czasu. Metal jest odlewany do wlewnic wyłożonych rozdrobnionym żelazomanganem. Do odlewania ciekłego metalu może być również stosowana maszyna odlewnicza. Następnie skrzepnięty metal jest kruszony i przesiewany odpowiednio do konkretnych potrzeb klientów. Żużel jest normalnie żużlem bogatym (z około 30% Mn), stosowanym do produkcji krzemomanganu.

W konsekwencji niższego zużycia koksu w piecu łukowym gaz odlotowy zawiera mniej CO niż gaz odlotowy z pieca szybowego. Jednakże istnieją pewne instalacje, gdzie gaz odlotowy z dużą zawartością CO jest używany do produkcji elektryczności.
Gaz z wysoką zawartością CO może być również wykorzystywany w innych zastosowaniach przemysłowych, na przykład jaka surowiec do syntezy chemicznej, co zależy od warunków lokalnych.

9.1.3.3.2 Żelazomangan średniowęglowy

Do produkcji żelazomanganu średniowęglowego (MC FeMn) mogą być stosowane dwa różne procesy: - redukcja krzemotermiczna rudy manganu i: - odwęglanie żelazokrzemu wysokowęglowego (HC FeMn) w konwertorze tlenowym. Najważniejszym procesem, stosowanym przez większość producentów, jest proces rafinacji HC FeMn.

Do odwęglania HC FeMn tlen jest wdmuchiwany do ciekłego metalu, który jest spuszczany do pieca. Tlen wdmuchiwany do kąpieli ciekłego metalu utlenia część manganu i podnosi temperaturę kąpieli z około 1350 °C do 1550 °C. Ze wzrostem temperatury węgiel zawarty w HC FeMn ulega również utlenianiu i znów podwyższa temperaturę kąpieli z 1550 °C do 1750 °C. W wyniku utleniania węgla maleje zawartość węgla w żelazomanganie. Dla produkcji MC FeMn proces odwęglania kończy się, gdy zawartość węgla osiąga około 1,3%. Wysoka temperatura prowadzi również do parowania żelazomanganu, który opuszcza proces w postaci oparów. Opary mogą być zbierane za pomocą okapów i wysyłane z powrotem do pieca, do wytapiania HC FeMn. W przeciwieństwie do procesu rafinacji, który stosuje HC FeMn jako wsad, produkcja krzemotermiczna potrzebuje rudy manganu i wapna lub wysokogatunkowego żużlu i krzemomanganu. Sama redukcja jest przeprowadzana w trójfazowym piecu łukowym z elektrodami grafitowymi. Na końcu cyklu ciekły stop i żużel są odlewane i rozdzielne. Żużel po ostudzeniu i kruszeniu jest zawracany jako wsad do zakładu produkującego żelazomangan. Gazy odlotowe z pieca są odpylane w filtrze tkaninowym. Za pomocą redukcji krzemotermicznej możliwa jest produkcja MC FeMn zawierającego 1% C. Głównymi zaletami procesu rafinacji są niższe koszty eksploatacyjne i inwestycyjne. Zaletą procesu krzemotermicznego jest produkcja żelazomanganu niskowęglowego w tym samym procesie.

9.1.3.3.3 Żelazomangan niskowęglowy

Żelazomangan niskowęglowy (LC FeMn) zawierający mniej niż 0,75% C jest zwykle produkowany przez proces krzemotermiczny. Ostatnio realizowano również produkcję LC FeMn przez odwęglanie żelazomanganu wyskowęglowego (HC FeMn). Bogaty żużel jest wsadem ze względu na niską zawartość zanieczyszczeń. Obecność już zredukowanych tlenków manganu w bogatym żużlu jest korzystna dla procesu. Produkcja LC FeMn odbywa się w piecu łukowym bardzo podobnym do pieca stosowanego do produkcji żelazokrzemu średniowęglowego metodą krzemotermiczną; otrzymywany żużel jest stosowany jako wsad do produkcji krzemomanganu.

9.1.3.3.4 Krzemomangan

Krzemomangan jest potrzebny w hutnictwie jako składnik do wytwarzania stopów, jak również jako surowiec do produkcji żelazomanganu średniowęglowego i niskowęglowego. Produkcja krzemomanganu bazuje na rudzie manganu lub spieku i kwarcu jako surowcu. Zamiast rudy manganu w charakterze źródła manganu może być stosowany bogaty żużel żelazomanganowy, taki jak bogaty żużel powstający przy produkcji żelazomanganu wysokowęglowego, średniowęglowego i niskowęglowego. Obecnie krzemomangan jest produkowany tylko w piecach łukowych z łukiem bezpośrednim (z elektrodą zanurzeniową), które mogą być typu zamkniętego, półzamkniętego lub otwartego. Piece są takie same lub bardzo podobne do pieców stosowanych do produkcji żelazomanganu wysokowęglowego i często piec jest eksploatowany w przemiennym układzie, tj. jedna kampania dla żelazomanganu wysokowęglowego, następna dla żelazokrzemu itd. Odpowiednio do składu mieszanki wsadowej można produkować krzemomangan z zawartością krzemu od 15 do 35%. Dla prawidłowej pracy pieca i efektywnej redukcji krzemu konieczne jest wchodzenie elektrod głębiej do wsadu, ażeby uzyskać wysoką temperaturę potrzebną dla procesu.

9.1.4 Żelazonikiel

9.1.4.1 Surowce

Żelazonikiel (FeNi) i żelazochrom są głównymi składnikami stopowymi wykorzystywanymi przy produkcji stali nierdzewnej. Głównym surowcem jest lateryt. Lateryt charakteryzuje się stosunkowo niską zawartością niklu (1,2 – 3%) i wysoką zawartością wilgoci (do 45%) razem z chemicznie związaną wodą w postaci wodorotlenku [tm 107, Ullmanns 1996]. Oprócz laterytu do produkcji żelazoniklu niezbędny jest koks lub węgiel. Koks lub węgiel służy jako środek redukujący, ponieważ produkcja żelazoniklu odbywa się poprzez proces węglotermiczny. FeNi może być również produkowany z surowców wtórnych, takich jak zużyte katalizatory i szlam z przemysłu galwanizacyjnego.

9.1.4.2 Produkcja żelazoniklu z surowca pierwotnego

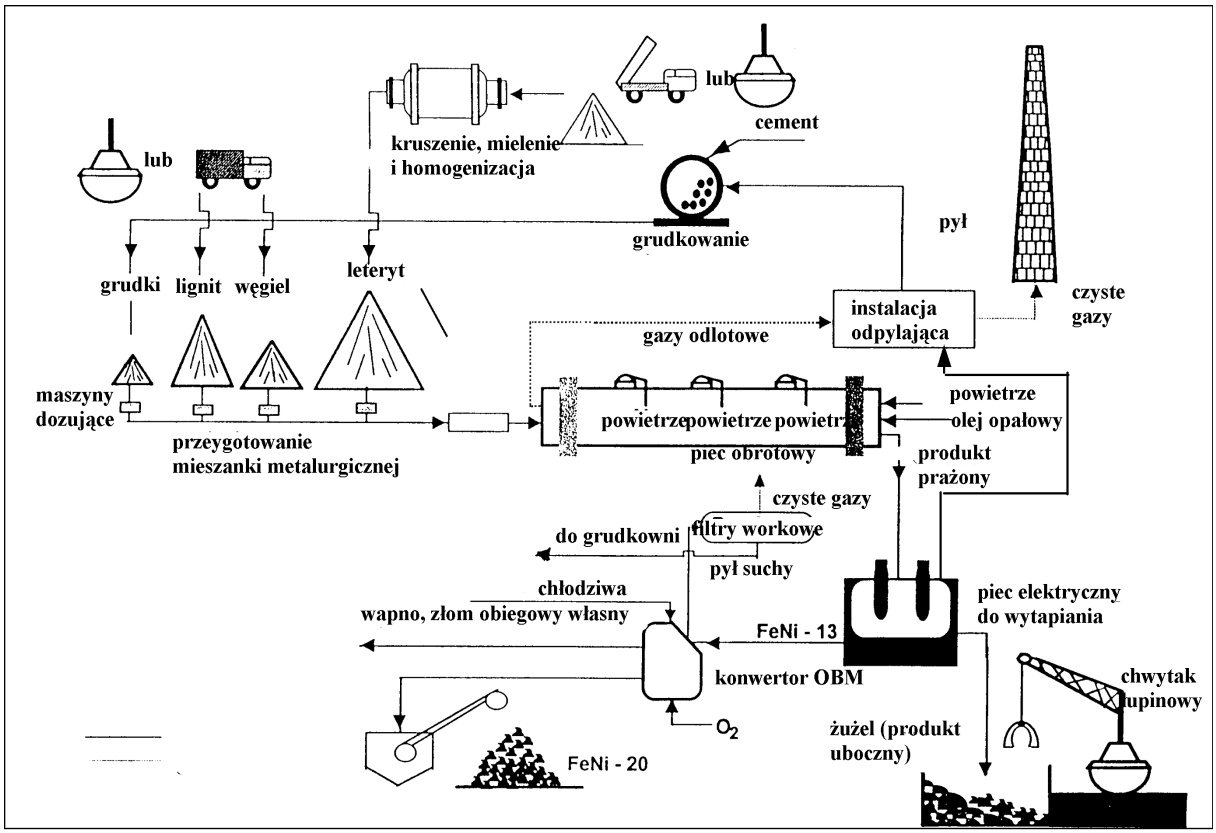
Produkcja żelazoniklu z surowca pierwotnego odbywa się wyłącznie w procesie piec obrotowy-piec elektryczny. Jak wspomniano wyżej, surowiec zawiera znaczną ilość wody, dlatego pierwszym etapem procesu jest operacja suszenia. Suszenie odbywa się w bezpośrednio opalanej suszarce obrotowej, w której zawartość wilgoci może być zredukowana z około 45% do 15%. Aby utrzymać na możliwie najniższym poziomie wytwarzanie pyłu w późniejszym procesie prażenia i wytapiania, należy unikać dalszego suszenia poniżej 15%.

Kolejnym etapem procesu jest ujednorodnianie, w którym różne rudy są mieszane z węglem i grudkowanym pyłem, który jest zawracany z procesu głównego. Następnie sucha mieszanka jest ładowana do pieca obrotowego. Piec obrotowy służy do odwadniania rudy przez prażenie i do wstępnego odtleniania (redukcji) niklu i tlenku żelaza. Proces odbywa się w temperaturze około 900-1000 °C . Proces prażenia i redukcji wstępnej powoduje powstanie wsadu piecowego zawierającego około 40% niklu metalicznego i żelaza w postaci tlenków (FeII).

Wstępnie zredukowany gorący produkt kalcynowany może być bezpośrednio wprowadzany do pieca wytapiającego lub do izolowanych pojemników. Pojemniki mogą być zastosowane z dwóch powodów, po pierwsze dla zachowania ciepła i po drugie, aby dodawać koks lub węgiel niezbędny do całkowitej redukcji zanim pojemniki zostaną wprowadzone do pieca elektrycznego, w którym odbywa się topienie i końcowa redukcja. [tm 133, M.T. Antony and D.S. Flett 1997].

Obecnie wytapianie żelazoniklu odbywa się wyłącznie w piecach łukowych. W piecu łukowym operacja redukcyjnego wytapiania dokonuje się przez kombinowane działanie elektrod węglowych i dodawanego litego środka redukującego, który zawiera węgiel. Temperatura topnienia żużlu w procesie wytapiania żelazoniklu z dużym stopniu zależy od zawartości FeO. Dlatego roboczy tryb pieca zmienia się, jeśli temperatura topnienia żużlu jest powyżej lub poniżej temperatury topnienia metalu. Piec można łatwo obsługiwać przy przykrytej kąpieli, jeżeli temperatura topnienia żużlu jest wyższa niż temperatura topnienia metalu. W tym przypadku końcówki elektrod nie są zanurzone w żużlu i końcowe odtlenianie niklu i tlenków żelaza odbywa się w gorącym wsadzie, który pokrywa warstwę żużlu. Jeśli temperatura topienia żużlu jest niższa od temperatury topienia metalu, wówczas piec jest znacznie trudniejszy do obsługi. Aby osiągnąć temperaturę topienia metalu elektrody należy wprowadzać głęboko w warstwę żużlu. Wówczas najwyższą temperaturę będzie miało miejsce wokół końcówek elektrod, gdzie wytapianie odbywa się w strefie granicznej metal-żużel. Powoduje to intensywne wytwarzanie gazu CO, który wymaga otwartej powierzchni kąpieli dookoła elektrod.

W celu obniżenia wysokiej zawartości tlenków niklu wsad zawiera zazwyczaj nadmiar węgla. Tlenki zwiększają również ilość żelaza, która zostanie zredukowana i końcową zawartość węgla w surowym żelazoniklu. W celu obniżenia zawartości żelaza i węgla niezbędny jest dalszy etap rafinacji, aby jej uniknąć dokonano kilku doskonaleń procesu. Na przykład w procesie „Ugine Ferro-nickel Process" („Procesie żelazoniklowym Ugine") nie dodaje się żadnego środka redukującego. Piec elektryczny wytwarza ciekłą rudę, która jest odtleniana do żelazoniklu przez użycie żelazokrzemu w dalszym piecu kadziowym. W procesie „Falcando Ferro-nickel Process" zamiast pieca obrotowego stosowany jest piec szybowy. W piecu szybowym zbrykietowaną rudę redukuje gaz redukujący (ciężka benzyna z niską zawartością siarki). Następny piec elektryczny jest wówczas stosowany tylko do topienia metalu i oddzielania go od żużlu.



Rysunek: 9.6: Proces z piecem obrotowym – piecem łukowym do produkcji żelazoniklu

Żelazonikiel produkowany klasyczną metodą wymaga dalszej rafinacji. Oprócz odtleniania żelaza i węgla niezbędne jest usunięcie zanieczyszczeń, takich jak siarka, krzem i fosfor. Istnienie różnorodne wyposażenie do rafinacji żelazoniklu, np. wstrząsana kadź reakcyjna, piec indukcyjny, piec łukowy i konwertory tlenowe. Oczyszczony żelazonikiel jest odlewany na wlewki lub granulowany w wodzie. Zawierający pył gaz odlotowy z pieca obrotowego, z łukowego pieca do wytapiania i ze stopnia rafinacji ulega oczyszczaniu poprzez odpowiedni system ograniczający. Zebrany pył może być grudkowany i zawracany do stacji mieszania surowców. Schemat technologiczny produkcji żelazoniklu został przedstawiony na powyższym rysunku.

9.1.4.3 Produkcja żelazoniklu z surowca wtórnego

FeNi może być również produkowany z pozostałości zawierających nikiel, stosowanych jako surowiec wtórny. Pozostałości te, przeważnie zużyte katalizatory z produkcji smaru stałego, są spalane w piecu obrotowym po to, aby skoncentrować zawartość Ni w postaci tlenku Ni w pyle piecowym. Gaz odlotowy zawierający pył piecowy jest oczyszczany w membranowym filtrze workowym, gdzie zebrany pył jest stosowany jako wsad dla procesu wytapiania. Produkcja FeNi

odbywa się w piecu łukowym bezpośrednim (z elektrodą zanurzeniową). Ciekły stop jest spuszczany, granulowany w wodzie i pakowany do beczek lub dużych worków przeznaczonych do dostawy.

9.1.5 Żelazowanad

Dodatek żelazowanadu do stalowej kąpieli zwiększa wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość w podwyższonej temperaturze stali węglowej nawet przy dodaniu małych jego ilości. Dlatego stal z wanadem stosuje się przy produkcji narzędzi szybkotnących.
Żelazowanad (FeV) może być produkowany w wyniku redukcji węglotermicznej lub metalotermicznej tlenków wanadu wówczas, kiedy redukcja jest wspomagana użyciem żelaza. Końcowa zawartość węgla w produkowanym stopie jest wysoka, ponieważ węgiel jest stosowany w redukcji węglotermicznej. W związku z tym produkcja żelazowanadu przy użyciu węgla jako środka redukującego jest możliwa tylko wtedy, jeśli nie ma żadnych wymagań dotyczących niskiej zawartości węgla. Obecnie żelazowanad jest produkowany zazwyczaj przez redukcję aluminotermiczną.

W razie potrzeby mieszanka przed załadunkiem do pieca może być mielona, przesiewana i suszona. Aluminotermiczna redukcja (odtlenianie) tlenku wanadu jest procesem samopodtrzymującym się, który może być przeprowadzany w tyglu z wyłożeniem ogniotrwałym. Naczynia reakcyjne stosowane do tego procesu mogą być następującego typu:

- tygla z wyłożeniem ogniotrwałym jednokrotnego użycia
- pierścienia z wyłożeniem ogniotrwałym zakładanym na dół zawierający piasek
- pieca elektrycznego, do którego dodatkowa energia może być dostarczana do zwiększenia ciepła reakcji albo dla umożliwienia przeprowadzania operacji rafinacji żużlu. Stosowany jest również piec łukowy, ponieważ miał FeV wytwarzany przez kruszenie FeV może być ponownie topiony.

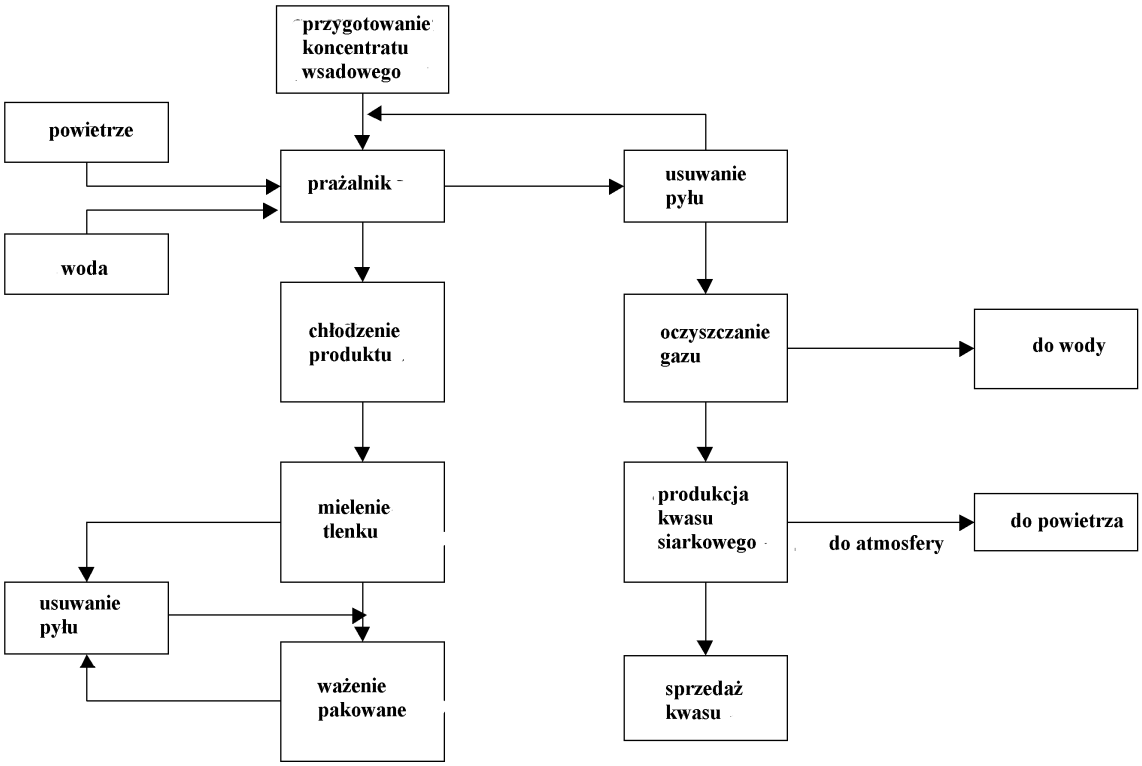
Operacja wytapiania odbywa się w procesie nieprzelotowym, gdzie cały wsad ładowny jest do pieca reakcyjnego i zapalany. Po zapaleniu czas spalania dla partii zwykłej wielkości około 1t żelazowandu zajmuje tyko kilka minut. Z powodu krótkiego czasu reakcji zawartość tlenków wanadu w żużlu i zawartość glinu w metalu mogą nie osiągać równowagi. Dlatego produkcja w piecu elektrycznym ma tę przewagę, że wsad jest utrzymywany w stanie ciekłym tak długo aż reakcja zostanie całkowicie zakończona. Opary z procesu są wyciągane i oczyszczane w filtrach tkaninowych lub skruberach mokrych.

Zależnie od rodzaju procesu żużel i metal mogą być pozostawione w tyglu do ostudzenia lub mogą być spuszczane do kadzi lub do koryt w celu umożliwienia ich rozdzielenia i spowodowania szybkiego chłodzenia. Spuszczanie do tygla wymaga okapów wyciągowych i wydajności wyciągania wystarczającej do zbierania oparów i pyłu utleniających się podczas spustu. Żużel z procesu aluminotermicznego może być stosowany na dalsze wyłożenia tygla lub może być kruszony i sortowany dla potrzeb innych przemysłów. Blok metalowy może być chłodzony powietrzem lub wodą, co ułatwia dalsze kruszenie. Wszystkie stanowiska kruszenia i przesiewania posiadają przydzielone instalacje zbierania pyłu, z których pył jest zawracany do procesu produkcyjnego w najodpowiedniejszym punkcie dla zapewnienia ciągłego recyklingu odzyskiwanych produktów.

9.1.6 Prażenie molibdenitu i produkcja żelazomolibdenu

9.1.6.1 Prażenie molibdenitu

Techniczny gatunek trójtlenku molibdenitu (MoO_3) jest głównym surowcem do produkcji żelazomolibdenu, jak również związkiem wyjściowym dla szeregu innych produktów zawierających molibden, takich jak dwumolibdenian amonu, molibdenian sodu i molibden metalurgiczny [tm 107, Ullmanns 1996]. Prażenie przedstawione schematycznie niżej przemienia koncentrat molibdenitu (ruda siarczkowa molibdenitu) na techniczny gatunek trójtlenku molibdenu dla przemysłów metalurgicznego lub chemicznego.



Rysunek 9.7: Schemat technologiczny prażenia molibdenitu

Proces prażenia rudy molibdenitu odbywa się w wielotrzonowym piecu konstrukcji Nichols Herreschoff lub Lurgi. Piec typu Nichols Herreschoff jest opisany szczegółowo w części 2. Piece wielotrzonowe składają się z szeregu pionowo rozlokowanych trzonów. W górnej części pieca dodawana jest dodatkowa energia w postaci gazu ziemnego do spalania olejów flotacyjnych i odparowującej wody.

Sam proces prażenia jest egzotermiczny i nie potrzeba wówczas dodatkowej energii, jeśli starty ciepła związane z powietrzem chłodzącym osi środkowej słupa, z promieniowaniem pancerza prażalnika i wyładunkiem gorącego tlenku z prażalnika nie są znaczące. Wentylatory wyciągowe wytwarzają w prażalniku ciśnienie niższe od ciśnienia atmosferycznego. Służy to do kontroli wnikania powietrza otoczenia do pieca dla utleniania i chłodzenia, i do zapobiegania emisjom dwutlenku siarki do środowiska. Szybkości reakcji i temperatury są regulowane przepływem powietrza, szybkością transportu i czasami natryskiem wodnym. Wytwarzany tlenek molibdenu jest wyładowywany z prażalnika, a następnie chłodzony, mielony na drobny proszek, próbkowany i analizowany przed ważeniem i pakowaniem.

Gaz odlotowy z procesu zawiera duże ilości dwutlenku siarki i pyłu (do 15% koncentratu wsadowego). Pył zawarty w strumieniu gazu może być usuwany za pomocą filtrów elektrostatycznych wysokotemperaturowych i zawracany do koncentratu wsadowego wprowadzanego do prażalnika. Dwutlenek siarki jest normalnie przetwarzany na kwas siarkowy w

sąsiadującej instalacji kwasu siarkowego. Przemiana dwutlenku siarki na kwas siarkowy została szczegółowo opisana w części 2. Oprócz generowanego pyłu i dwutlenku siarki proces opuszczają metale ziem rzadkich, takie jak ren i selen, które wchodzą do pieca razem ze wsadem i które ulatniają się jako tlenki metalu. Pierwiastki te mogą być usuwane ze strumienia gazu za pomocą skrubera mokrego i zainstalowanej za nim instalacji oczyszczania roztworu płuczkowego. Selen i ren są odzyskiwane poprzez wyspecjalizowane firmy z wymienników jonowych stosowanych w oczyszczalni ścieków.

Przy przetwarzaniu koncentratów molibdenu partie surowca mogą bardzo różnić się zawartością Mo (46%-58%) i innych składników. Prażenie partii z różnymi gatunkami powoduje oczyszczanie gazów odlotowych.

9.1.6.2 Produkcja żelazomolibdenu

Żelazomolibden może być produkowany albo przez węglotermiczną albo przez metalotermiczną redukcję trójtlenku molibdenu. Metalotermiczna produkcja żelazomolibdenu jest dużo ważniejsza niż redukcja węglotermiczna ze względu na praktyczne powody (wyposażenie stosowane w procesie), niższe koszty wytwarzania. Jednakże redukcja węglotermiczna zostanie zwięźle opisana dla kompletności przeglądu produkcji żelazomolibdenu.

9.1.6.2.1 Surowce

Podstawowym surowcem przy produkcji żelazomolibdenu jest techniczny gatunek trójtlenku molibdenu (MoO_3). Oprócz niego do produkcji żelazomolibdenu potrzebne są tlenek żelaza lub zgorzelina walcownicza, złom żelazny, wióry stalowe z wykrawania lub toczenia. W charakterze topników są zwykle stosowane wapno i fluoryt, natomiast związkami redukującymi są węgiel drzewny, krzem (żelazokrzem) lub aluminium zależnie od procesu produkcyjnego.

9.1.6.2.2 Węglotermiczna (karbotermiczna) produkcja żelazomolibdenu

Do redukcji węglotermicznej może być stosowany jednofazowy lub trójfazowy piec łukowy. Piec łukowy jednofazowy w porównaniu z piecem łukowym trójfazowym posiada tę zaletę, że wytwarza większą gęstość energii wewnątrz pieca, wynika to z wyposażenia pieca jednofazowego w dolną elektrodę węglową. Proces odbywa się jako proces nieprzelotowy (tj. wsad jest topiony partiami), jest zapoczątkowywany przez ponowne topienie przetworzonego żużlu z poprzedniej operacji wytapiania. Następnie do procesu dodawany jest trójtlenek molibdenu w postaci brykietów. Żużel może być spuszczany z pieca, a metal ściągany, gdy jest jeszcze gorący, następnie zostaje chłodzony wodą. Wadą procesu węglotermicznego jest fakt, że żużel z tego procesu zawiera stosunkowo duże ilości molibdenu. Dlatego trzeba topić w oddzielnym procesie ponownie żużel i wytwarza się wysokowęglowy stop pośredni, który może być stosowany jako materiał recyklingowy do uruchamiania procesu głównego.

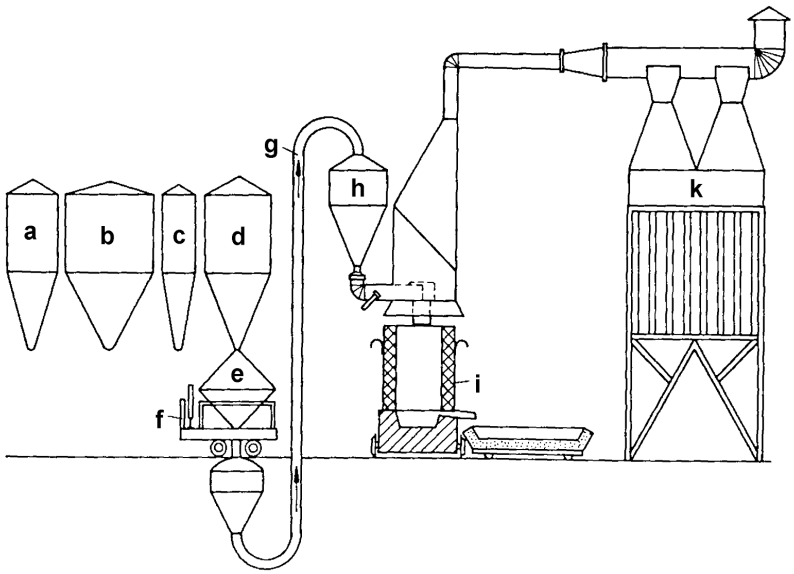
9.1.6.2.3 Metalotermiczna produkcja żelazomolibdenu

Jak wspomniano, metalotermiczna redukcja jest najpowszechniej stosowanym procesem do produkcji żelazomolibdenu. Z powodu wyższej energii swobodnej Gibbsa glinu żelazokrzem w porównaniu z krzemem jest preferowanym środkiem redukującym do zapewniania bezpiecznych warunków procesu. Jednakże, aby uzyskać wymagany dla reakcji bilans cieplny, konieczne jest użycie małej ilości aluminium.

Proces metalotermiczny wymaga suchego surowca dla procesu. Zgorzelina walcownicza w stanie mokrym jest składowana przed przesiewaniem i suszeniem w przykrytym zbiorniku, ażeby zapobiec niezorganizowanym stratom. Złom stalowy, który również przychodzi masowo, jest rozładowywany i pakowany do pojemników przed składowaniem. Wydajne niezakłócone reakcje wytapiania wymagają mieszanki surowców o odpowiednim uziarnieniu, co jest szczególnie ważne w odniesieniu do tlenków i środków redukujących. Czasami dodawany jest fluoryt dla poprawy rozdzielania żużlu i metalu. Aby otrzymać surowiec o dobrym uziarnieniu konieczne jest mielenie i przesiewanie żelazokrzemu. Wszystkie operacje obróbki wstępnej, takie jak mielenie, przesiewanie, przekazywanie i mieszanie, powinny być wykonywane przy stosowaniu środków ograniczających pylenie.

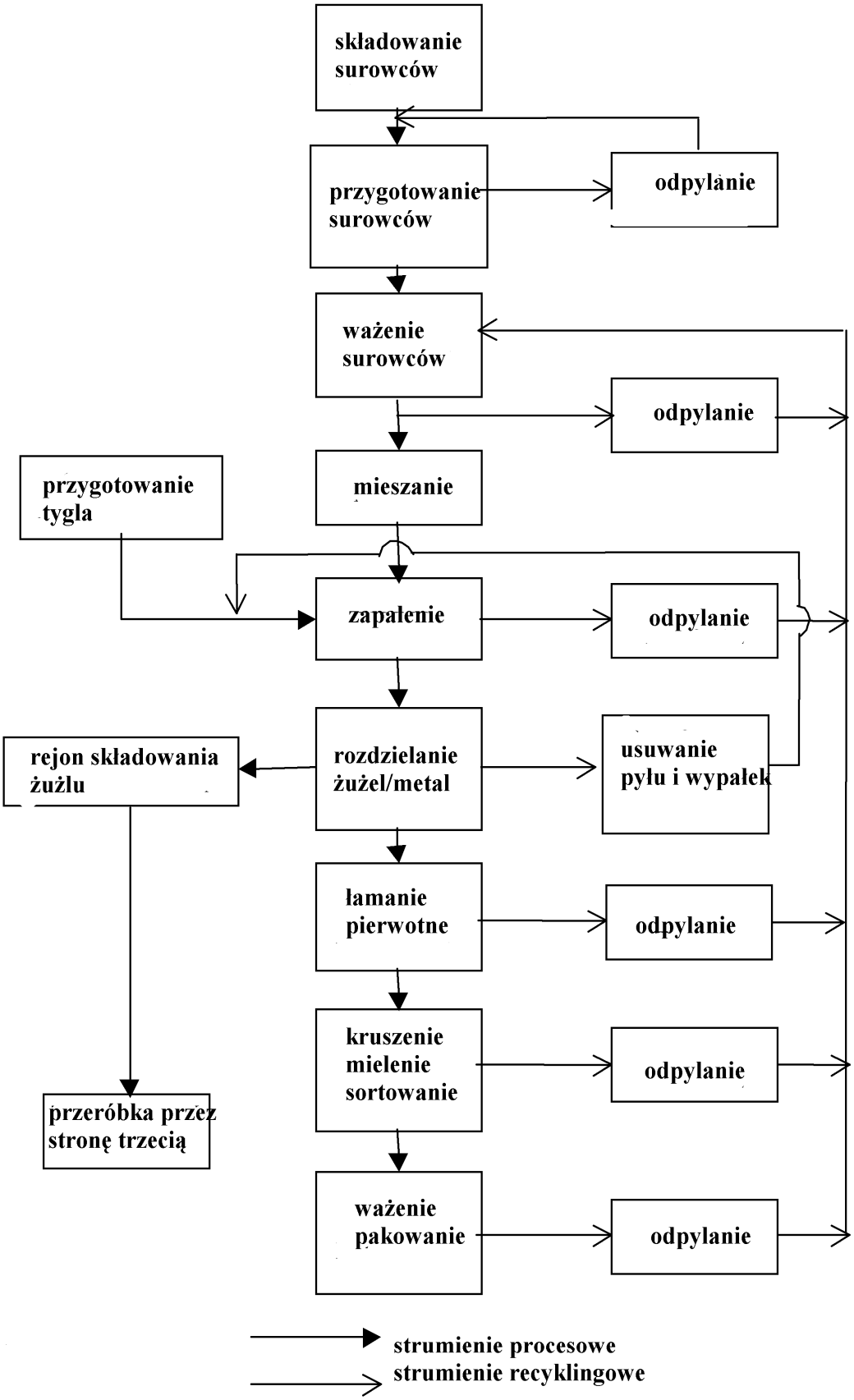
Operacja wytapiania może być realizowana na szereg sposobów, z których najpowszechniejszymi są [tm, 128 EuroAlliage 1998]:
1. Stosowanie długich dołów zawierających piasek, gdzie umieszczone są stalowe cylindry z wyłożeniem ogniotrwałym, tworzą one tygle, w których zachodzi reakcja metalotermiczna. Sama reakcja może przebiegać na różne sposoby. Tak zwana reakcja opalana z góry odbywa się, gdy cały wsad jest umieszczony w tyglu, a następnie zapalany od góry. Alternatywnie tylko część wsadu może być umieszczana w tyglu i zapalana, reszta wsadu może być następnie dodawana w miarę postępu reakcji (reakcje dokarmiane).
2. Stosowanie tygli z wyłożeniem ogniotrwałym, przy czym tygle są umieszczane wewnątrz komory, którą można zamykać. Jak w poprzednim opisie reakcja może być przeprowadzana przez umieszczanie całego wsadu w tyglu i zapalenie go lub przez załadowanie tylko części wsadu, zapoczątkowanie reakcji, a następnie stopniowe dodawanie reszty wsadu w miarę postępu reakcji.

Pył i opary generowane przez proces muszą być wyciągane, odzyskiwane i zawracane ażeby zapewnić ogólny uzysk molibdenu 97-99%. Zbierany pył i opary są zasysane do odpylnika workowego z oczyszczaniem worków za pomocą odwrotnego strumienia powietrza. Worki filtracyjne mogą być wykonywane ze specjalnych tkanin, niekiedy z dodatkową powłoką wytrzymującą wysokie temperatury. Pył z odpylnika workowego może być zawracany bezpośrednio do głównego procesu wytapiania. Ważne jest dobre gospodarowanie, aby zawracać do procesu wszystkie rozpryski, zmiotki z podłogi itd. celem osiągnięcia wysokiego uzysku ogólnego molibdenu.



Rysunek 9.8: Układ procesu metalotermicznego
[tm107, Ullmanns 1996]

Podczas procesu wytapiania wytwarza się blok stopowy, który waży 2,5-3 ton. Po oddzieleniu żużlu gorący blok metalowy musi być schłodzony. Uzyskuje się to albo przez naturalne chłodzenie w powietrzu, albo przez studzenie w wodzie. Schłodzony blok metalowy łamany jest na kawałki, które mogą być wprowadzane do zintegrowanej instalacji kruszenia i przesiewania po to, aby produkować szeroki zakres uziarnień stosowanych na całym świecie. Schemat technologiczny procesu przedstawiony na następnym rysunku ilustruje podstawowe etapy metalotermicznej produkcji żelazomolibdenu.



Rysunek 9.9: Produkcja żelazomolibdenu metodą redukcji metalotermicznej

9.1.7 Żelazowolfram

Żelazowolfram jak również Baza Topienia Wolframu (TMB) (wytwarzana z surowca wtórnego), są stosowane głównie dla poprawienia własności stali. Wolfram jako pierwiastek stopowy tworzy stabilne węgliki i dlatego zwiększa wytrzymałość stali w podwyższonych temperaturach oraz odporność stali na zużycie. Taka stal (stal szybkotnąca) jest potrzebna do produkcji narzędzi szybkotnących, które mogą być stosowane do temperatur około 600 °C. Ponadto wolfram poprawia szereg innych własności, takich jak twardość, granicę plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie [tm, 107, Ullmanns 1996].

9.1.7.1 Produkcja żelazowolframu i bazy topienia wolframu

9.1.7.1.1 Żelazowolfram

Żelazowolfram może być wytwarzany z różnych surowców zawierających tlenki wolframu, np. z wolframitu, szelitu i hibnerytu. Redukcja (odtlenianie) tych minerałów może odbywać się albo przez redukcję węglotermiczną, albo przez redukcję metalotermiczną, albo przez kombinację obu tych procesów.
Proces węglotermiczny, znany jako proces topienia bloku litego, odbywa się w piecu łukowym. Z powodu wysokiej temperatury topienia wolframu produkowany stop może być spuszczany z pieca. Po zapoczątkowaniu wytapiania metal gromadzi się na spodzie pieca. Kiedy ilość metalu osiąga pożądany ciężar, piec jest wyłączany. Wówczas po usunięciu wyłożenia ogniotrwałego można odzyskać z pieca wlewek metalowy. Następnie metal jest kruszony i przesiewany. Jeśli równolegle korzysta się z kilku pieców, to produkcja może odbywać się w procesie pseudociągłym. Gazy odlotowe z pieca oczyszczane są przez system oczyszczania gazu ażeby zminimalizować negatywne oddziaływanie na środowisko i aby odzyskać trójtlenek wolframu zawarty w pyle piecowym.

Do produkcji żelazostopu z wysoką zawartością wolframu stosowana jest kombinacja procesu węglo- i metalo-termicznego, węgiel i krzem wykorzystuje się w charakterze środków redukujących. Proces odbywa się w trzech kolejnych etapach w piecu łukowym. W pierwszym etapie produkowany jest żużel zawierający trójtlenek wolframu, który jest później redukowany żelazokrzemem w następnym etapie. Trzeci i ostatni etap polega na zwiększeniu zawartości wolframu przez rafinację metalu niskowolframowego z drugiego etapu przez dodawanie koncentratów wolframu. Z ekonomicznego punktu widzenia proces metalotermiczny jest mniej ważny, ponieważ wymaga bardzo czystego i dlatego bardzo drogiego surowca. Ażeby utrzymać samopodtrzmywalność procesu, w charakterze środka redukującego stosowana jest mieszanka krzemu i aluminium. Metal może być odzyskiwany z pieca po ostudzeniu i usunięciu wyłożenia pieca. Metalotermiczna produkcja żelazowolframu z powodu nieekonomiczności jest obecnie stosowana tylko na życzenie klienta.

9.1.7.1.1.1 Baza Topienia Wolframu (TMB)

Baza Topienia Wolframu (TMB) to stop wolframu, który jest wytwarzany z surowca wtórnego. Głównymi źródłami są różne rodzaje złomu wolframu metalurgicznego. Produkcja TMB jest tylko procesem przetapiania i wytwarzania stopu, który to proces może odbywać się w piecu łukowym. Fakt, że na rynku jest do dyspozycji coraz więcej złomu wolframowego zwiększa znaczenie procesu powtórnego topienia, który zużywa mniej energii niż proces wytapiania pierwotnego.

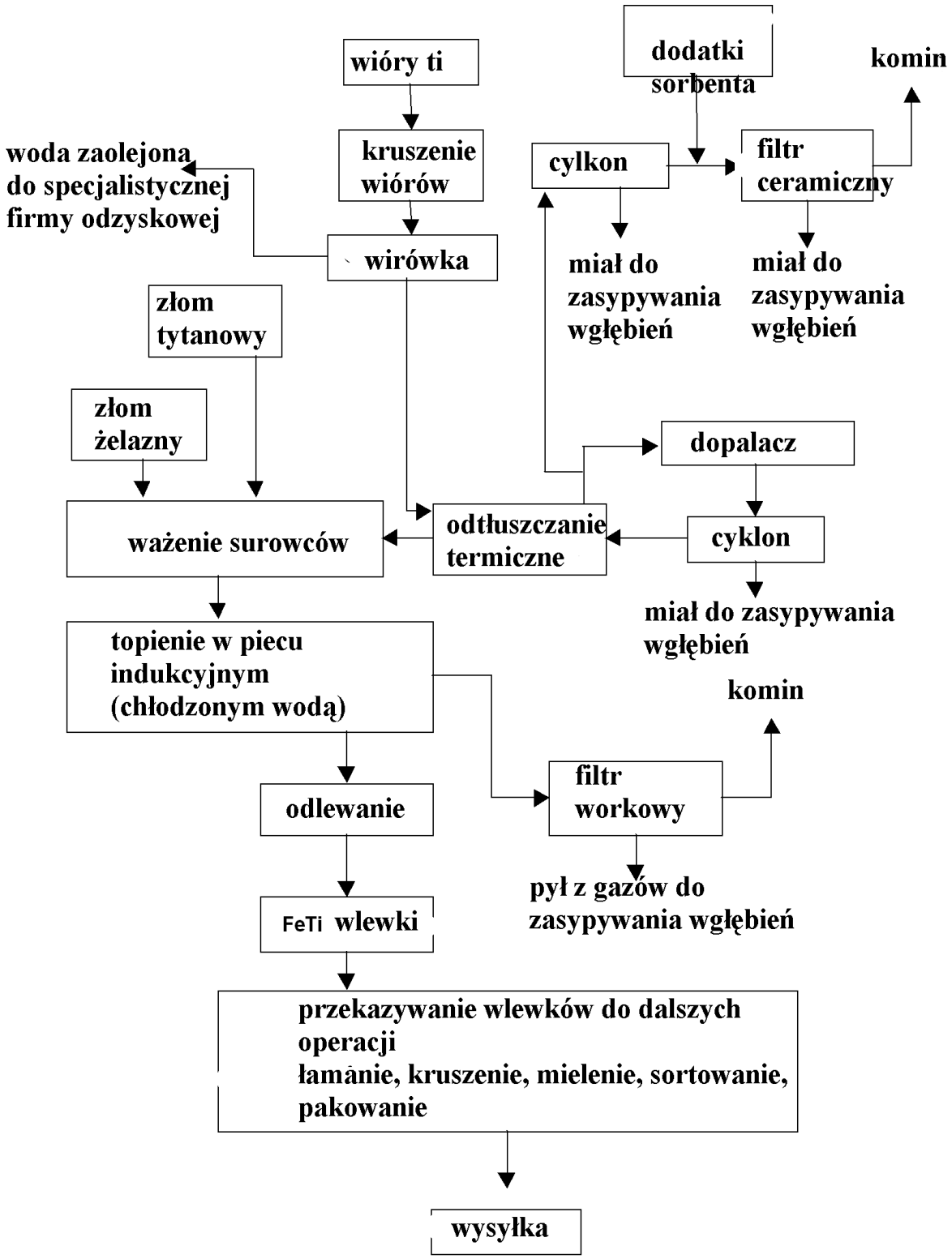
9.1.8 Żelazotytan

Żelazotytan może być produkowany z surowca pierwotnego albo wtórnego i jest stosowany dla szeregu różnych celów. Tytan jako pierwiastek stopowy zwiększa granicę plastyczności i zmniejsza skłonność do pękania. W produkcji stali nierdzewnej z wysoką zawartością chromu i niklu, żelazotytan jest stosowany do wiązania siarki [tm,107, Ullmanns 1996].

Do produkcji żelazotytanu stosowany jest pierwotny surowiec w postaci minerałów zawierających tlenek tytanu, takich jak ilmenit. Redukcja odbywa się zwykle przez proces metalotermiczny, ponieważ redukcja węglotermiczna wytwarza stop, który zawiera zbyt dużo węgla i dlatego nie jest interesujący jako składnik stopowy w hutnictwie. Produkcja odbywa się w tyglu z wyłożeniem ogniotrwałym jako proces nieprzelotowy lub w piecu elektrycznym zależnie od odmiany procesu. W ostatnich latach wzrasta dostępność złomu tytanowego, dlatego ważniejsza jest produkcja żelazotytanu z surowca wtórnego. Produkcja żelazotytanu odbywa się przez topienie złomu żelaznego i tytanowego w piecu indukcyjnym. Proces wytwarzania stopu jest procesem bezżużlowym.

Złom żelazny jest kupowany, zgodnie ze specyfikacją, w postaci litych kawałków stali miękkiej. Złom tytanowy jest dostarczany na miejsce ciężarówkami kontenerowymi. Wsad obejmuje złom kawałkowy z odlewów metalowych, wyrobów kutych i wióry z obróbki maszynowej (z tłoczenia). Przy odbiorze materiały są sprawdzane dla zapewnienia, że nie są one zanieczyszczone materiałami radioaktywnymi. Duże kawały złomu są rozdrabniane przez cięcie płomieniem tlenowym. Wióry z tłoczenia są rozdrabniane w młynie pyłowym, a następnie odolejane i odwadniane w wirówce. Wióry tytanowe są odtłuszczane w suszarce obrotowej, gdzie gazy olejonośne są przepuszczane przez cyklon w celu ich odpylania. Następnie gazy te przechodzą przez dopalacz. Gazy spalania/opary są albo zawracane przez suszarkę, albo doprowadzane kanałem do drugiego cyklonu. Po przejściu przez cyklon do strumienia gazu wprowadzany jest sorbent (kwaśny węglan sodu) w celu zobojętniania gazu. Przed zrzuceniem do atmosfery przez komin na końcu gaz przechodzi przez filtr ceramiczny.

Wsady piecowe są obliczane w oparciu o analizę surowców. Materiały są odważane do mis i podawane do pieca indukcyjnego do wytapiania. Aby wprowadzić materiały do pieca podczas operacji topnienia stosowany jest system zsypowy. Po zakończeniu topnienia ciekły metal ulega spustowi do wlewnic, a ze strumienia pobierana jest próbka do analizy. Wlewek po schłodzeniu przekazywany jest do innych operacji, takich jak łamanie, kruszenie i mielenie dla uzyskania wymaganego uziarnienia. Poniższy rysunek przedstawia schemat technologiczny dla produkcji żelazotytanu.

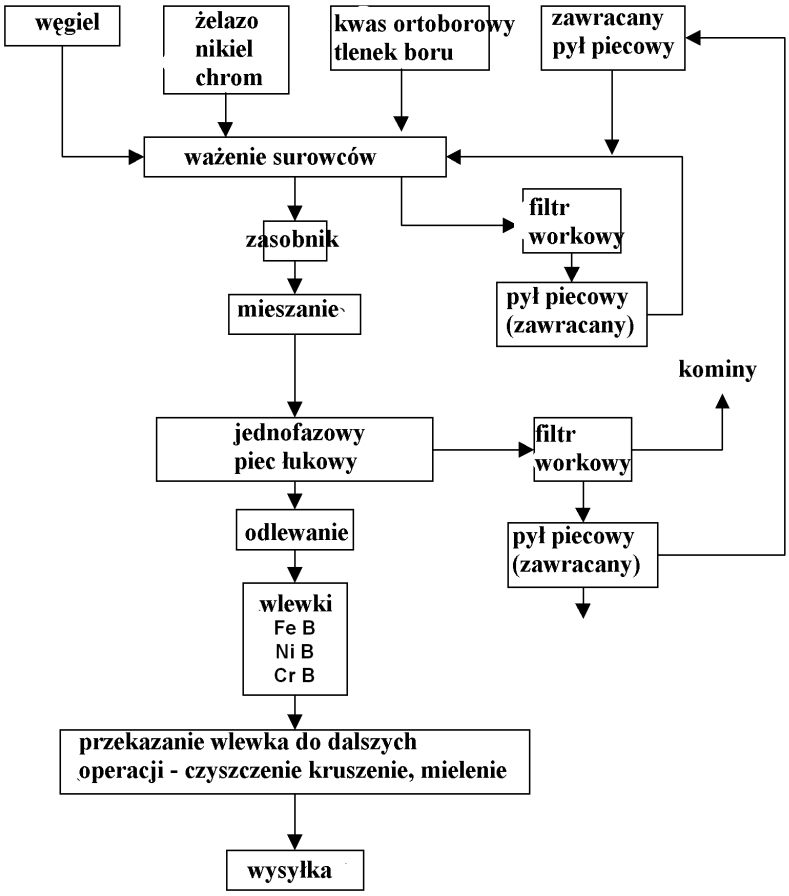


Rysunek 9.10: Schemat technologiczny produkcji żelazotytanu

9.1.9 Żelazobor

Żelazobor jest głównie stosowany w stalownictwie jako dodatek dla zwiększenia hartowności, odporności na pełzanie i obróbki na gorąco, ponieważ stal z dodatkiem boru jest odporna na utlenianie do 900 °C. Surowcami do produkcji żelazoboru są tlenki boru i kwas ortoborowy. Węgiel (węgiel drzewny), aluminium lub magnez są stosowane jako środki redukujące. Produkcja może

być wykonywana przez redukcję węglotermiczną albo przez redukcję metalotermiczną. Surowce przesyłane są w różnego rodzaju opakowaniach, na przykład w beczkach, elastycznych pośrednich kontenerach masowych, na peletach, regałach i w belach owiniętych polietylenem. Materiały są odważane do zamkniętych zasobników na specjalnie zaprojektowanej stacji ważenia. Worki z surowcami masowymi są rozładowywane z ramy zawierającej membranę uszczelniającą, która zapobiega emisjom niezorganizowanym. Lokalny system wyciągowy połączony jest z filtrem usuwającym pył z gazów odlotowych. Redukcja węglotermiczna odbywa się w jednofazowych lub trójfazowych piecach łukowych z elektrodą zanurzeniową, zależnie od specyfikacji procesu. W jednej odmianie procesu dokonuje się redukcja tlenków boru i tlenków żelaza równocześnie z węglem drzewnym w piecu łukowym z elektrodą zanurzeniową, podczas gdy innym procesie wykorzystuje się kwas ortoborowy, proszek żelaza i węgiel drzewny w piecu łukowym typu Heroult. Poniższy schemat technologiczny przedstawia proces do produkcji żelazoboru i stopu boru.



Rysunek 9.11: Proces do produkcji żelazoboru i stopu boru

W procesie metalotermicznym stosuje się aluminium razem z małą porcją magnezu w charakterze środka redukującego. Ta reakcja jest bardzo egzotermiczna i zachodzi w ciągu niewielu minut w tyglu z wyłożeniem ogniotrwałym. Reakcja może być zapoczątkowana przez zapalenie po umieszczeniu w tyglu całego wsadu lub po załadowaniu tylko części wsadu, który jest wówczas mieszanką rozruchową. Po zakończeniu reakcji stop metalu na spodzie pieca może być usunięty mechanicznie. Następnie stop jest kruszony i przesiewany/sortowany na pożądane uziarnienie.

9.1.10 Żelazoniob

Żelazoniob jako składnik stopowy poprawia odporność stali na korozję i spawalność stali oraz zapobiega korozji międzykrystalicznej, zwłaszcza w stali nierdzewnej chromo-niklowej. Surowcami do produkcji żelazoniobu są ruda zawierająca niob i koncentraty oraz tlenek żelaza. Redukcja przebiega jako proces aluminotermiczny. Reakcja odbywa się zazwyczaj w tyglu z wyłożeniem ogniotrwałym, gdzie możne być zapalony cały wsad lub jego część, która następnie służy jako mieszanka rozruchowa.

9.1.11 Produkcja żelazostopów z surowców wtórnych

Z powodu dużej ilości dostępnych surowców wtórnych, zwłaszcza tlenków metali z produkcji stali nierdzewnej, odzysk żelazostopów, głównie żelazochromu, stał się ważną częścią przemysłu żelazostopów. Rozwój różnych procesów nastąpił w wyniku rosnących potrzeb producentów stali nierdzewnej, aby dokonywać obróbki ich produktów odpadowych w celu odzyskiwania cennego metalu i ograniczania lub zapobiegania zrzucaniu odpadów na hałdę.

Ogólny rynek obróbki odpadów z przemysłu stali nierdzewnej w Europie szacuje się na około 150 000 ton/rok, co odpowiada w przybliżeniu 75 000 ton stopów. Dwie trzecie tego rynku są obecnie przetwarzane na metal. Rynek jest związany z rozwojem przemysłu stali nierdzewnej i wykazuje pozytywne dla niej trendy na nadchodzące lata.

9.1.11.1 Surowce i przygotowanie surowców

Typowymi surowcami do wtórnej produkcji żelazostopów są następujące pozostałości generowane głównie przy produkcji stali nierdzewnej:
-pył z filtrów pieca łukowego
-pył z filtrów konwertora
-wszystkie rodzaje zgorzeliny drobnoziarnistej (miałkiej)
-pył ze śrutowania
-pył z mielenia

Charakterystyki chemiczne i fizyczne tych surowców zmieniają się gwałtownie. Jednakże można je opisać jak następuje:

Składnik/pierwiastek	Zawartość
Cr_2O_3	10-25%
NiO	2-15%
MoO_3	0-5%
Fe_2O_3	30-65%
CaO	1-30%
Al_2O_3	0,5-4%
SiO_3	1-15%
MgO	1-5%
ZnO	1-20%
PbO	0,2-1%
CdO	0,001-0,05%
CuO	0,1-1%
S	0,2-0,5%
Cl	0,1-1%
F	0-3%
Hg	0-15ppm

Tabela 9.2: Typowe ilości tlenków metali w surowcach wtórnych

Skład agregatu pozostałości stanowią przeważnie tlenki z mniejszą, zmienną frakcją metaliczną, przeważnie z operacji obróbki powierzchni takich, jak szlifowanie, śrutowanie itd.. Uziarnienie surowców mieści się zwykle w zakresie 1,5-3,0 µm. Surowce są zwykle dostarczane w postaci zagęszczonej i w postaci aglomeratów.

Zawartość wilgoci w surowcach może się zmieniać w zakresie 0-35% z powodu różnego oczyszczania gazu lub innych stopni separacji zainstalowanych w hutach stali. Wymaga to od wyposażenia transportowego pewnej elastyczności, jak również posiadania sprzętu do suszenia.

Z powodu różnych źródeł i jakości pozostałości ekonomiczność procesów wymaga minimalnej zawartości pierwiastków stopowych: Ni, Cr i, jeśli to może być oszacowane, Mo. Pozostałości z produkcji austenitycznej stali nierdzewnej (18-8 lub więcej) oferują odpowiednią zawartość typowo >3% Ni, >12% Cr, podczas gdy pozostałości z produkcji ferrytycznej stali nierdzewnej (17% Cr) są nadal zrzucane na hałdę z powodu kosztów przetwarzania.

Zakres wyrobów poszczególnych stalowni wpływa głównie na skład produktów odpadowych poprzez stosowaną technologię i surowce. Dwoma głównymi zagadnieniami z tej relacji są np. ilość wapna w pyle filtra i zawartość cynku w tym pyle. Na zawartość wapna mają głównie wpływ różne operacje na tej samej stalowni i jakość wapna. Jakość wapna, tj. proporcja miału wpływa na całkowitą ilość wapna obecnego w pyle pofiltracyjnym. Zawartość cynku i innych metali ciężkich, np. Pb, Cd, Hg w pyle z filtra, zależy głównie od jakości wsadu złomowego dla pieca łukowego. Jeśli we wsadzie złomowym jest duża ilość złomu ocynkowanego, to cała zawartość cynku jest zbierana w pyle z filtra.

W pyle piecowym z filtra mogą występować dioksyny. Obecność i ilość dioksyn zależy od jakości złomu wsadowego w hutach stali nierdzewnej i sposobu, w jaki gaz odlotowy jest oczyszczany. Zanieczyszczenia plastykowe (związki chloru) wspomagają tworzenie dioksyn w pyle pofiltracyjnym.

Ilość surowców potrzebnych do produkcji żelazostopu ulega zmianie również z powodu różnych zawartości metalu we wsadzie. Typowo regeneracja wytwarza 400-600 kg metalu na tonę suchego materiału wsadowego.

9.1.11.2 Przetwarzanie wstępne

Z powodu obecności różnych niepożądanych elementów w surowcach, takich jak np. maski filtru, kawałki złomu, materiały ogniotrwałe, konieczne jest przesiewanie/sortowanie surowców. Surowce mogą być dostarczane w dużych workach lub luzem. Duże worki są opróżniane w obudowie wyposażonej w oddzielną instalację odpylającą. Następnie suchy surowiec jest transportowany na przesiewacz wibracyjny, na którym usuwane są elementy obce na sicie o oczku > 10 mm. Po tej operacji materiał jest transportowany przenośnikiem kubełkowym do grupy silosów, które służą jako silosy minimalnego zapasu przed stopniem mieszania. W przypadku stosowania pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową wolne wapno zawarte w surowcach zobojętniane jest wodą w specjalnym mieszalniku przed brykietowaniem. Po kilku dniach utwardzania pod przykryciem brykiety są mieszane z innymi składnikami wsadu i ładowane do pieca.

9.1.11.2.1 Mieszanie i suszenie (tylko proces plazmowy pyłu)

Po przesiewaniu analizowane są składniki żużlotwórcze zawarte w surowcach, ażeby określić, ile piasku lub wapna musi być dodane dla uzyskania pożądanej zasadowości żużlu. dodawana jest

konieczna ilość składników żużlotwórczych – głównie piasek krzemionkowy – razem z około 1-10% wody w mieszalniku nieprzelotowym o wysokiej turbulencji w celu uzyskania wystarczającej ilości swobodnie pływających mikrogrudek. Zużycie piasku krzemionkowego zależy od surowca względnie jego zasadowości, typowo w zakresie 0-100 kg/tonę suchego surowca.

Celem suszenia materiału jest uzyskanie jednorodnego, suchego wsadu, który może być przesyłany pneumatycznie do budynku pieca. Pośrednia suszarka obrotowa stosowana do tego celu jest ogrzewana gazem procesowym z dużą zawartością CO. Suszarka jest wyposażona w kombinowany palnik na gaz i olej. Po suszeniu materiał opuszcza suszarkę w temperaturze < 1000 °C. Materiał jest ponownie przesiewany przed transportowaniem go do zbiornika pośredniego. Stosowany jest filtr, w którym emisje rtęci kontrolowane są bezpośrednio w sposób ciągły. Przed wejściem do suszarki do materiału dodawana jest mała ilość Na_2S, jeśli konieczne jest tworzenie stabilnych związków, ażeby zapobiegać parowaniu rtęci.

9.1.11.3 Proces z użyciem pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową

Proces odzysku (stosowanie pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową) jest bardzo potrzebny do produkcji żelazochromu w piecu łukowym. Jedna instalacja w USA stosuje piec karuzelowy do redukcji wstępnej, potem piec łukowy z elektrodą zanurzeniową (topienie).

Gaz odlotowy z pieca jest filtrowany na sucho w klasycznym filtrze workowym. Gaz rozcieńczany jest powietrzem w piecu z otwartą gardzielą, gdzie odbywa się kompletne spalanie CO. Typowy skład zawiera 90% powietrza (18 do 20% nadmiaru O_2), 7% CO_2 i 3% H_2O.

Oczyszczanie gazu odlotowego odbywa się w dwustopniowym odpylniku workowym. Po schłodzeniu poniżej 200 °C pył piecowy jest oddzielany w pierwszym stopniu i zbierany do recyklingu lub dalszego przetwarzania. W drugim stopniu wdmuchiwane są granulki absorbenta (węgiel aktywny lub koks lignitowy). Metale lotne, zwłaszcza rtęć, w mniejszym stopniu kadm i ołów, są pochłaniane chemicznie na powierzchni węgla. Absorbent wyłapuje również związki chloru łącznie z dioksynami. Ten drugi stopień pracuje poniżej 130 °C. Ten sam filtr workowy zbiera opary z procesu spuszczania.

Ograniczona ilość wody jest wtryskiwana i odparowuje w gazach odlotowych, aby kontrolować temperaturę. Wody procesowa i chłodząca są w obiegu zamkniętym, zużycie wody netto stanowi para w gazach spalania (odlotowych) pieca i para uwalniana w chłodnicach wyparkowych. W związku z tym proces nie wytwarza ścieków. Około 60% zużycia wody jest pokrywane przez zbieranie wody deszczowej padającej na teren przemysłowy (grunt i budynki).

Ciekły żużel oddzielany jest od materiału grawitacyjnie. Stosowanie wielokrotnych kaskad zapewnia rzeczywiście pełne oddzielanie. Niska zasadowość żużlu (0,7 do 0,8) zapewnia tworzenie stabilnych krzemianów, które nie są ługowalne. Przed wysyłką przeprowadzane są badania składu chemicznego i ługowania dla jakościowej oceny każdej partii produkcyjnej. Żużel jest stosowany w różnych zastosowaniach budowlanych po odpowiednim rozdrobnieniu.

Stop odlewany jest do wlewnic żeliwnych. Każdy blok waży 2 do 4 ton. Płynny żużel zbierany jest w otwartym dole, gdzie krzepnie. Po skrzepnięciu metalu wlewki są łamane młotem hydraulicznym na kilka dużych kawałków, ażeby ułatwić wysyłkę i przetapianie. Z powodu zawartości niklu w metalu jest on stosunkowo ciągliwy (nie kruchy) w przeciwieństwie do większości żelazostopów. Nie wymaga on żadnego dalszego przetwarzania i nadaje się do transportu masowego ciężarówkami lub wagonami kolejowymi.

9.1.11.4 Proces plazmowy pyłu

Po etapach wstępnego przetwarzania surowiec wtórny, który jest również stosowany do procesu z użyciem pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową, jest pneumatycznie transportowany za pomocą zamkniętego układu próżniowego z budynku przygotowywania surowca do budynku pieca.

Wytapianie odbywa się w piecu szybowym posiadającym pancerz o wysokości 12 m chłodzony wodą ze średnicą około 2,5 m. Piec jest wyposażony na przykład w trzy generatory plazmy przewidziane na efekt grzewczy plazmy 18 MW. Szyb wypełniany jest koksem kawałkowym, który działa jako środek redukujący. Generatory plazmy rozmieszczone symetrycznie wokół dolnej części pieca dostarczają energii potrzebnej dla reakcji endotermicznych. Gaz plazmowy, którym jest recyrkulacyjny gaz procesowy, jest doprowadzany do pieca miedzianymi dyszami chłodzonymi wodą. Materiał wsadowy jest wdmuchiwany dyszami i mieszany z gazem plazmowym (około 4000-5000 °C)w kanale, gdzie zachodzi reakcja.

Koks jest ładowany od góry pieca w regularnych odstępach czasu. Słup koksu działa jako środek redukujący i filtr dla gazu odprowadzanego z pieca. Dzięki równemu rozkładowi ciepła w piecu i jego wysokości może być osiągany wysoki uzysk, jeśli chodzi o redukcję cennych pierwiastków Ni, Cr, Mo, Fe i stosunkowo niewielkie przenoszenie tych pierwiastków do stopnia oczyszczania gazu. Zanim dojdzie do spustu materiał wsadowy jest wdmuchiwany do szybu. Ciekły metal jest spuszczany z pieca w regularnych odstępach czasu przez nawiercenie otworu w spodzie pieca, podobnie do procedury stosowanej w piecach szybowych. Ciekły metal o temperaturze około 1400 °C odlewany jest do koryt odlewniczych wyłożonych materiałem ogniotrwałym, na boki po 3-4 tony każdy. Odpowiada to uzyskowi metalu 40-60%. Stop jest wzbogacony węglem (4-6%) i może być kruszony na kawałki po około 500-800 kg, stosownie do wymagań końcowych użytkowników w różnych hutach stali.

System oczyszczania gazu jest wyposażony w 3-stopniowy skruber Venturi połączony z filtrem elektrostatycznym mokrym (WEP), który jest zlokalizowany za trzecim stopniem systemu Venturi. WEP dalej oczyszcza gaz procesowy. Za tymi stopniami filtrowymi gaz procesowy (odlotowy) jest dalej oczyszczany z rtęci w filtrze selenowym. Tutaj para rtęci wiązana jest na selenek rtęci. Czysty gaz odlotowy jest stosowany do ogrzewania suszarki, dostarczany do systemu grzewczego rejonu albo spalany na świecy. Około 50% z energii dla systemu grzewczego rejonu jest produkowane przez bezpośrednią wymianę ciepła wody chłodzącej z pieca, pozostałe 50% jest produkowane w kotle gorącej wody. Około 50% gazu procesowego jest zawracane przez sprężarkę do generatorów plazmy i wykorzystywane w charakterze gazu wymiany ciepła. Od niedawna również emisje rtęci w strumieniu gazu za świecą są mierzone bezpośrednio w sposób ciągły.

Żużel jest oddzielany od metalu grawitacyjnie i przez zgarnianie żużla z metalu. Obojętny żużel spływa do dołu, z którego jest regularnie wydobywany i równocześnie kruszony. Następnie jest zewnętrznie oddzielany od kawałków metalu. Z doświadczenia wiadomo, że zasadowość żużlu wynosi około 1,0 (CaO/SiO_2), tak, że ten rodzaj żużla może być sprzedawany jako materiał nieługujący, użyteczny do budowy dróg. Przeprowadzono długotrwałe testy ługowania na dużą skalę, w których żużel z produkcji był wystawiony na wodę deszczową przez 1,5 roku. Testy dowiodły, że żużel jest materiałem nadającym się do budowy dróg dzięki jego bardzo niskiej ługowalności metali i charakterystykom podobnym do charakterystyk naturalnych skał mineralnych.

9.2 Obecne poziomy emisji i zużycia

Wytwarzanie żelazostopów jest zazwyczaj procesem energochłonnym, ponieważ wytapianie odbywa się w wysokich temperaturach. W związku z tym produkcja żelazostopów wiąże się ze stosunkowo wysokim zużyciem surowców, takich jak ruda, koncentraty i topniki, jak również środków redukujących i paliw jak koks lub węgiel oraz energii elektrycznej.
Oddziaływanie na powietrze, wodę i ziemię może być sklasyfikowane jak następuje:

- **Zużycie surowców i energii**

- zużycie surowców i energii

- **Emisje do powietrza**

- emisje pyłu i oparów
- inne emisje do powietrza (SO_2, NO_x, CO, CO_2, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, lotne składniki organiczne, dioksyny i metale ciężkie)
- emisje hałasu i wibracji

- **Pozostałości stałe, odpady i produkty uboczne**

- pył, opary i szlam
- żużel

- **Emisje ścieków**

- ścieki ze skrubera
- ścieki z granulacji żużlu i metalu
- zrzuty z obiegów wody chłodzącej

- **Odzysk energii**

- odzysk energii w formie wykorzystywania gazu odlotowego o dużej zawartości CO, z pieców zamkniętych
- odzysk energii z ciepła odpadowego pieców półzamkniętych

9.2.1 Zużycie surowców i energii

Dostępne dane dotyczące zużycia surowców i energii do produkcji żelazostopów są przedstawione w postaci zużycia na tonę produkowanego produktu w następujących tabelach. Zużycie surowców i energii zależy od jakości stosowanych rud.

Dla uniknięcia fałszywych różnic pomiędzy alternatywnymi procesami ważne jest, aby przedstawić tylko całkowite zużycie energii. Źródłami energii wchodzącymi w proces produkcyjny jest energia elektryczna i utajona energia chemiczna zawarta w materiale zawierającym pierwiastek węgiel (C). Jeden kg węgla (C) posiada potencjalnie zawartość energii całkowitej przy przemianie na CO_2 około 8,8 kWh lub w przybliżeniu 7,7 kWh/kg koksu. Jeśli stosuje się te liczby, to całkowite zużycie energii do produkcji masowej żelazostopów może być obliczone jak pokazano w następujących tabelach. Emitowana całkowita ilość CO_2 będzie wprost proporcjonalna do ilości koksu zużywanego w procesie.

Surowiec	**FeCr wysokowęglowy**				**FeCr średniowęglowy**	**FeCr niskowęglowy**
Chromit kg/t	2400-3000 (N 1)	2300-2400 (N 2)	brak danych	brak danych	brak danych	1600
Środek redukujący kg/t	550-700 (N 1)	500-550 (N 2)	600 (N 3)	brak danych	brak danych	675 (FeSiCr)

Topniki kg/t	100-400 (N 1)	200-300 (N 2)	brak danych	brak danych	brak danych	1100
Inne kg/t	elektroda 8-25 przetopienia 0-300	elektroda 7-10	brak danych	brak danych	brak danych	piasek < 100 kg Si < 40 kg elektroda 10 kg kwas ortoborowy 3 kg
Energia elektryczna kWh/t	3800-4500 (N 1)	3100-3500 (N 2)	2600-3100 (N 3)	4500 (N 4)	brak danych	3400 (N 5)
Potencjalna energia ze stosowania koksu kWh/t	4235-5390 (N 1)	3850-4235 (N 2)	4620 (N 3)	brak danych	brak danych	nie dotyczy
Całkowita energia wyjściowa kWh/t	8035-9890 (N 1)	6950-7735 (N 2)	7220-7720 (N 3)	brak danych	brak danych	3400

Uwagi:
(N 1) Dane zużycia klasycznego pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową, ruda kawałkowa lub miałka bez aglomeracji, podgrzewanie wstępne i/lub procesy redukcji wstępnej.
(N 2) Dane zużycia przy stosowaniu podgrzewanych grudek jako surowca i bez przetopień.
(N 3) W tym przypadku zużycie energii zależy od stopnia metalizacji.
(N 4) Piec zasilany prądem stałym bez procesu redukcji wstępnej.
(N 5) Prezentowane zużycie energii dotyczy przemiany FeSiCr na FeCr niskowęglowy. Jeśli włączona jest produkcja wyrobu pośredniego – FeSiCr – to energia elektryczna wynosi 8050-9500, energia potencjalnie wnoszona przez koks 5740-6400 i całkowita energia wejściowa 13800-15900 kWh/t FeCr niskowęglowego.

Wyżej przytoczone zużycie energii elektrycznej i środków redukujących dotyczy całego procesu produkcyjnego. Zużycie energii elektrycznej stanowi około 95% zużycia całkowitego. Główną część pozostałych 5% stanowi energia elektryczna potrzebna na oczyszczanie gazu odlotowego.

Tabela 9.3: Całkowite zużycie surowców i energii przy produkcji żelazochromu.

Zużycie energii stosowanej do spiekania rudy chromitowej zależy od rodzaju pieca spiekalniczego, który jest stosowany i od charakterystyk różnych koncentratów chromitu. Zużycie koksiku wynosi najczęściej 60-90 kg/t spieku. Przy zużyciu spieku 2-2,5 tony/t żelazochromu odpowiada to 120-225 kg koksiku/tonę żelazochromu. Zużycie energii zewnętrznej stalowej taśmy spiekalniczej wynosi 200-400 kWh/t grudek. Energia pochodzi z koksiku wynosi 20-40 kg/t grudek, a udział CO w charakterze energii zewnętrznej wynosi 20-40%. Energia zewnętrzna do suszenia koksu w piecu szybowym wynosi około 200 kWh/t koksu, co odpowiada 100 kWh/t FeCr. Zużycie pasty elektrodowej Søderberga wynosi 7-20 kg/t FeCr, najniższe zużycie jest osiągane przy stosowaniu podgrzewanego lub wstępnie zredukowanego i spiekanego (aglomerowanego) wsadu.
Przy produkcji żelazochromu woda jest stosowana jako woda procesowa i woda chłodząca. Woda procesowa jest stosowana do płukania (w skruberze) i do granulowania żużlu. Jeśli obróbka wody procesowej jest w obiegu zamkniętym, to zwykle stosuje się 5-15 m^3 wody/t żelazochromu. Dla celów chłodzenia stosuje się również 5-15 m^3 wody/t żelazochromu. Utleniony odpad ze stalowni, pył i zgorzelina są odzyskiwane przy stosowaniu procesów adaptowanych z produkcji żelazochromu wysokowęglowego. Zużycie energii na redukcję metalurgiczną jest pokazane w następującej tabeli dla typowych zawartości odzyskiwalnych metali. W użyciu są dwa typy pieców, klasyczne piece łukowe z elektrodą zanurzeniową i plazmowe piece szybowe prądu stałego.

	Klasyczny piec łukowy z elektrodą zanurzeniową	**Proces plazmowy pyłu**

Pozostałość kg/t	1650-2500	1650-2500
Środek redukujący kg/t	400-500	400-500
Elektryczność kWh/t	3000-3400	2800-3800
Zawartość metalu % (wejście) **Ni** **Cr** **Mo** **C** **Si** **żelazo**	 3-15 15-25 1-5 4-6 0,5-8 reszta	 3-15 15-25 1-5 4-6 0,1-1 reszta
woda m^3/t	1,0-1,5	2,8-3,2
Odzysk w stopie (wyjście) **Cr** **Ni** **Mo** **Fe**	 > 80% > 90% > 90% > 90%	 90-95% 90-98% 90-98% 90- 98%

Tabela 9.4: Dane zużycia dla odzysku żelazostopów z pozostałości na stalowni wyrażone jako wejścia odniesione do tony odzyskanego metalu.

Zużycie energii i surowców do produkcji żelazokrzemu i krzemometalu jest przedstawione przykładowo w poniższej tabeli w kategoriach wejściowych współczynników jednostkowych, ponieważ ze względu na powody specyficzne dla zakładu i produktu również inne kombinacje surowców są wspólne. Ilość energii elektrycznej podana w tabeli jest właściwa dla powszechnie stosowanego otwartego lub półzamkniętego pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową, bez odzysku energii.

	żelazokrzem (75% Si)	**krzemometal**	**CaSi**
kwarcyt kg/t	1800	2600	1500
środek redukujący kg/t	850	1150-1500	925
elektroda kg/t	50	100 (N 2)	120
grudki rudy żelaza kg/t	350	nie dotyczy	nie dotyczy
kamień wapienny kg/t	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy
wióry drzewne kg/t	0-400	1000-2000	nie dotyczy
energia elektryczna kWh/t	8500	10800-12000 (N 1)	9500
energia potencjalna zakładając stosowanie koksu lub węgla kWh/t	6545 (koks/węgiel)	10120-13200 (węgiel)	7122 (koks)
całkowita energia wejściowa kWh/t	15045	20920-25200	16622
Uwagi: (N 1) Idealne zużycie energii do produkcji krzemometalu wynosi 10100 kWh/t (ciepło reakcji = 8 kWh/t, strata ciepła z metalu = 0,9 kWh/t i strata ciepła w gazie odlotowym =1,2 kWh/t). (N 2) Niektórzy producenci krzemu stosują kombinowaną elektrodę Søderberga/grafitową. Celem jest stosowanie technologii Søderberga przy redukcji zanieczyszczeń żelazem powodowanych przez obudowę elektrody.			

Tabela 9.5: Zużycie surowców i energii przy produkcji żelazokrzemu, krzemometalu i CaSi wyrażone w kategoriach wejść jednostkowych.

Ostatnia praca rozwojowa dała w rezultacie nowy typ elektrody, wykorzystujący kombinację technologii Søderberga i rdzeń grafitowy, aby umożliwić systemowi produkcję krzemometalu. Celem jest zmniejszenie zanieczyszczeń żelazem, powodowanych przez obudowę elektrody.
W poniższej tabeli podane są wejścia (wsady) jednostkowe do produkcji różnych gatunków żelazomanganu, jak również dla krzemomanganu i dla procesów spiekania rud manganu i koncentratów.

Źródło	Spiek	FeMn wysokowęglowy		FeMn średniowęglowy, niskowęglowy (proces krzemo-termiczny)	SiMn (standard i SiMn niskowęglowy)	Uwagi
		BF	EAF			
Ruda kg/t	1000-13000	2000	1900-2100	1600-2000	500-1700	(N 1)
Koks kg/t	100	1100-1450	410-450	200-300	400-600	
Węgiel kg/t	100	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy	
Gaz m^3/t	150-200		nie dotyczy		nie dotyczy	
Elektroda kg/t	nie dotyczy	nie dotyczy	8-20	6-8	20-30	
Woda m^3/t	12-18	woda chłodząca	1,5-40 (N3) woda chłodząca	woda chłodząca	1,5-40 (N3)	(N 2)
Inne kg/t	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy	topniki 800-1000 SiMn 700-1000	żużel FeMn 400-2500	
Elektryczność kWh/t	nie dotyczy	nie dotyczy	2200-3000	1600-2000	3800-6000	
Energia potencjalna z użycia koksu kWh/t		8470-11165	3157-3465	1540-2310	3080-4620	
Całkowita energia wejściowa kWh/t		8470-11165	5357-6465	3140-4310	6880-10620	

Uwagi:
(N 1) Zużycie surowców zawiera zwykle materiały zawracane do procesu, takie jak pyły i szlam z systemu ograniczania.
(N 2) Zużycie wody zależy od instalacji oczyszczania wody procesowej i zmienia się od 20 do 40 m^3/t w obiegach otwartych i od 1,5 do 5 m^3/t w obiegach zamkniętych.
(N 3) Zużycie wody jest związane z odpylaniem mokrym.
BF = piec szybowy, EAF = piec łukowy

Tabela 9.6: Dane zużycia dla produkcji spieku rudy manganu, żelazomanganu i krzemomanganu, wyrażone jako wejścia (wsady) jednostkowe, tj. na tonę produktu.

Dostępne informacje na temat zużycia surowców i energii dla produkcji różnych specjalnych żelazostopów są prezentowane w następującej tabeli.

	FeNi	FeV	FeMo (N 3)	FeTi	FeB
Tlenki metali kg/t	brak danych	1100-2000 (N 1)	brak danych (N 3)	brak danych	brak danych
Energia elektryczna	1500	2200-2800	160-405	770	6000-11000

kWh/t					
Gaz m^3/t	120	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	148-155 MJ/t	55	75
Woda m^3/t	6,9	(N 2)	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nie mierzone	0,3
Wapno palone kg/t	brak danych	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	20-180	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nieistotne w tym procesie produkcyjnym
Fluoryt kg/t	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	0-30	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nieistotne w tym procesie produkcyjnym
Aluminium kg/t		800-1000	36-70	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nieistotne w tym procesie produkcyjnym
Żelazo metaliczne kg/t	brak danych	100-150	23-210	(N 4)	brak danych
Walcowina kg/t	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	250-550	nieistotne w tym procesie produkcyjnym	brak danych
Inne kg/t	brak danych	brak danych	620-700 (FeSi)		brak danych

Uwagi:
(N 1) Prezentowane dane zawierają ilość V_2O_3 i V_2O_5
(N 2) Zużycie wody jest bardzo charakterystyczne dla danego miejsca i dlatego nie jest reprezentatywne.
(N 3) Dane zużycia dla produkcji FeMo są odniesione do jednej tony molibdenu.
(N 4) Ilość żelaza metalicznego zależy od wytwarzanego stopu, np. 70% FeTi zawiera 700 kg Ti 300 kg żelaza na tonę stopu; podczas gdy 40% FeTi zawiera 400 kg Ti i 600 kg żelaza na tonę stopu.

Tabela 9.7: Dane zużycia dla produkcji specjalnych żelazostopów wyrażone jako wejścia odniesione do jednej tony wytwarzanego produktu.

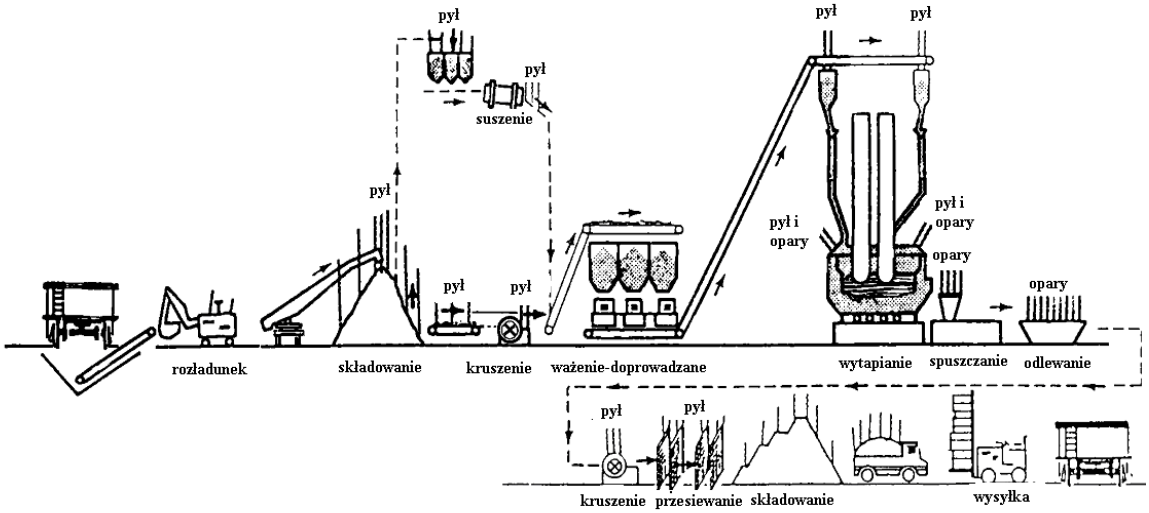
Proces prażenia koncentratów molibdenu jest procesem egzoenergetycznym od momentu zainicjowania reakcji utleniania. W związku z tym energia zewnętrzna w postaci energii elektrycznej będzie potrzebna tylko do wykonywania operacji mechanicznych pieców wielotrzonowych. Gaz ziemny jest stosowany do suszenia koncentratów i do zapalania oleju flotacyjnego i podwyższania temperatury do punktu inicjacji reakcji egzotermicznych.

9.2.2 Emisje

9.2.2.1 Emisje do powietrza

9.2.2.1.1 Emisje pyłów i oparów

Odpowiednio do surowców potrzebnych do produkcji i stosowanych operacji produkcyjnych, np. kruszenia, suszenia, spiekania, wytapiania, spuszczania i transportowania produktu, najważniejszym źródłem oddziaływania na środowisko są emisje pyłu i oparów. Poniższy rysunek przedstawia punkty potencjalnych emisji pyłu i oparów z zakładu produkującego żelazostopy.



Rysu

Rysunek 9.12: Schemat technologiczny produkcji żelazostopów, pokazujący punkty potencjalnych emisji do powietrza
[tm 35, ECE 1995]

Rozładunek i składowanie surowców może generować pył, jeśli materiał spada z jednego przenośnika na inny. Pył może być również wytwarzany, jeśli przenośnik porusza się za szybko (tj. z prędkością > 3,5 m/s). W przypadku stosowania ładowarki czołowej, pylenie to jest widoczne na całej długości transportu.

Pył produkowany przez proces wytapiania jest zbierany przez okapy razem z gazem odlotowym lub, w przypadku pieca zamkniętego, bezpośrednio przez uszczelnienie i jest przesyłany do instalacji ograniczającej, w której gaz odlotowy jest odpylany (np. przez filtr tkaninowy lub skruber). Odpylanie za pomocą skrubera stosuje się w piecach zamkniętych. Gaz odlotowy ze spuszczania składa się z pyłu i oparów z przepalania lancą tlenową; pył z przewiercania, opary z parujących kulek, jeśli stosowane jest działko do spuszczania oraz opary ze wszystkich odsłoniętych powierzchni metalu i żużlu. Opary powstające przy spuszczaniu są głównie tlenkami metali zaangażowanych w procesie wytapiania. Następujące tabele przedstawiają dostępne dane emisji dla emisji pyłu przy produkcji różnych żelazostopów.

Źródło	FeCr wysokowęglowy		FeCr średniowęglowy		FeCr niskowęglowy	
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
Obsługa surowców	0,01 0,02	f (N 2)	n.a.	f (N 2)		f (N 2)
Suszenie	0,002 (koks)	1-50	n.a.	n.a.	0.082 (ruda)	5
Kruszenie	0,002		n.a.	n.a.	0,003	3
Grudkowanie/spiekanie	0,01-0,02/t grudek	1-15	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Spiekanie	0,2-0,5	1-30 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

Stacja dozowania	0,01-0,02	1-30 (N 4)	n.a.	n.a.	0,024	5
Podgrzewanie	0,001-0,005	1-15 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Piec do wytapiania	0,02-0,1 (N 1)	1-100 (N 4,5,6)	n.a.	n.a.	0,101	8
Spuszczanie	(N 3)	5-12 (N 4)	n.a.	n.a.	(N 7)	(N 7)
Odlewanie	(N 3)	5-12 (n 3)	n.a.	n.a.	0,2-0,4 (N 4)	3-15 (N 4)
Obsługa żużlu	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	0.04	10-15
Obsługa produktu (kruszenie, przesiewanie, składowanie itd.)	0,02-0,05	r	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Uwagi:

(N 1) Zawartość Cr (VI) w pyle piecowym wynosi 5-100 ppm w zamkniętym i 1000-7000 ppm w otwartym piecu.

(N 2) Wielkość straty materiału powodowana przez obsługę i składowanie surowców jest szacowana na < 2%

(N 3) Próbkowanie powietrza wentylacyjnego, opuszczającego budynek pieca łącznie z rejonem spuszczania i odlewania przez dłuższe okresy czasu może wskazywać wartości średnie. Wartości średnie przedstawiają średnie koncentracje pyłu 5-12 mg/Nm^3 i całkowite emisje pyłu wynoszące 0,2-0,6 kg/tonę produkowanego stopu.

(N 4) Obecne emisje pyłu zależą od typu pieca i stosowanej techniki ograniczania gazów odlotowych. Na przykład filtry tkaninowe w wielu przypadkach odpylają już do poziomu < 5 mg/Nm^3. Podaje się, że emisje pyłów z pieca spiekalniczego są 4 mg/Nm^3 przez stosowanie skrubera kaskadowego.

(N 5) Ilustruje to zakres pomiędzy dobrymi i złymi instalacjami

(N 6) Gaz piecowy z pieca zamkniętego jest stosowany jako paliwo po oczyszczaniu w skruberze. Gaz jest spalany na świecy tylko wtedy, gdy nie ma na niego zbytu.

(N 7) Zawarte w źródle „piec do wytapiania".

n.a. = brak danych, n.r. = nie dotyczy, n.m. = nie mierzone, f = niezorganizowane emisje pyłu, r = pył jest zawracany z powrotem do procesu

Tabela 9.8: Emisje pyłu przy produkcji żelazochromu odniesione do tony produkowanego stopu.

Źródło	**FeSi**		**krzemometal i krzemowapń**	
	kg/t	**mg/Nm^3**	**kg/t**	**mg/Nm^3**
Obsługa (transport, kruszenie itd.) surowców	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)
Suszenie wiór drzewnych	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Kruszenie	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Stacja ważenia/dozowania	f	f	f	f
Wytapianie	0,1-2	1-20 (N 1)	0,1-1,5	1-20 (N 1)
Spuszczanie	(N 3,4)	(N 3) 5-12 (N 4)	(N 3,4)	(N 3) 5-12 (N 4)
Odlewanie	(N 4)	5-12 (N 4)	(N 4)	5-12 f (N 4)
Rafinacja	(N 3)	(N 3)	(N 3)	(N 3)
Kruszenie produktu	0,3-0,5	r	0,3-0,5	r

Uwagi:
(N 1) Stosując odpylnik workowy niektóre zakłady osiągają emisje pyłów poniżej 5 mg/Nm^3, co odpowiada sprawności oczyszczania > 99,5%. Opary krzemionkowe są zbierane w filtrze jako produkt uboczny (mikrokrzemionka).
(N 2) Wielkość straty materiału powodowanej obsługą i składowaniem surowców szacuje się na < 0,2%.
(N 3) Jeśli opary i pył z rejonu spuszczania są zbierane i oczyszczane w odpylniku workowym, to emisje są w takim samym zakresie jak emisje pyłu z pieca do wytapiania.
(N 4) Próbkowanie powietrza wentylacyjnego, opuszczającego budynek pieca łącznie z rejonem spuszczania i odlewania przez dłuższe okresy czasu może wskazywać wartości średnie. Wartości średnie przedstawiają średnie koncentracje pyłu 5-12 mg/Nm^3 i całkowite emisje pyłu wynoszące 0,2-0,6 kg/tonę produkowanego stopu.
n.a. = brak danych, n.r. = nie dotyczy, n.m. = nie mierzone, f = niezorganizowane emisje pyłu, r = pył jest zawracany z powrotem do procesu

Tabela 9.9: Emisje pyłu przy produkcji żelazokrzemu i krzemometalu odniesione do jednej tony produkowanych stopów.

Źródło	FeMn wysokowęglowy				FeMn średniowęglowy i niskowęglowy		Krzemomangan	
	BF		EAF					
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
Obsługa surowców	f	f	f	f	f	f	f	f
Stacja ważenia/dozowania	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Wytapianie	n.a.	1-10	0,1-0,4	5-60 (N 3)	n.a.	< 25	0,1-0,4	5-60 (N 1) (N 3) 1-30 (N 2)
Spuszczanie	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Odlewanie	n.a.	n.a. n.a.	0,05-0,1	n.a.	0,05-0,1	n.a.	n.a.	n.a.
Rafinacja	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kruszenie produktu	0,1-0,3	r	0,1-0,3	r	0,1-0,3	r	n.a.	r
Kocioł na ciepło odpadowe	n.a.	1-10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Produkcja elektryczności	n.a.	1-10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

Uwagi:
(N 1) Emisje pyłu z zamkniętego, uszczelnionego pieca ze skruberem Venturi.
(N 2) Emisje pyłu z pieca otwartego.
(N 3) Jeśli odpylanie gazów odlotowych z zamkniętego, uszczelnionego pieca odbywa się w skruberze kaskadowym, to osiągane są emisje pyłów < 10-20 mg/Nm^3. Pewne zakłady, które eksploatują piece półzamknięte, osiągają emisje pyłu < 5 mg/Nm^3 przy zastosowaniu do odpylania odpylników workowych.

BF = piec szybowy, EAF = piec łukowy
n.a. = brak danych, n.r. = nie dotyczy, f = niezorganizowane emisje pyłu, r = pył jest zawracany z powrotem do procesu

Tabela 9.10: Emisje pyłu przy produkcji żelazomanganu i krzemomanganu odniesione do jednej tony produkowanego stopu.

	FeNi	FeV	FeMo	FeTi	FeB	Prażenie molibenitu

Źródło	mg/Nm^3	mg/Nm^3	mg/Nm^3	mg/Nm^3	mg/Nm^3	mg/Nm^3
Transport surowców	1-15	< 5	0,5-2	1-15	1-15	1-15
Suszenie surowców	1-15	n.r.	4-17	1 -15	1-10	n.r.
Kruszenie		n.r.	1-5			n.r.
Grudkowanie		n.r.	n.r.			n.r.
Spiekanie/prażenie	< 1 (N 2)	n.r.	n.a.			1-15
Dozowanie		n.r.	1			n.m.
Podgrzewanie		n.r.	n.r.			n.r,
Wytapianie	1-15	< 5	1-30	1-15	1-10	n.r.
Spuszczanie	n.a.		5-15 (N 1)	n.a	n.a	n.r.
Odlewanie				n.a	n.a	n.r.
Obsługa żużlu	n.a.	n.a	n.a.	n.a	n.a	n.r.
Kruszenie produktu	1-15	< 5	0,5-5	n.a	n.a.	n.m.

Uwagi:
(N 1) Emisje są szacowane z próbek pobranych z sufitowych wentylatorów wyciągowych.
(N 2) Dane są właściwe dla produkcji wtórnego FeNi, gdzie stosowany jest nowoczesny, membranowy filtr workowy. Prezentowana liczba podaje ilość tlenku Ni jako część pyłu emitowanego z pieca.

n.a. = brak danych, n.r. = nie dotyczy, f = niezorganizowane emisje pyłu, r = pył jest zawracany z powrotem do procesu

Tabela 9.11: Emisje pyłu do powietrza (po odpylaniu) przy produkcji żelazostopów.

9.2.2.1.2 Inne emisje do powietrza

Najważniejszymi środkami zanieczyszczającymi z produkcji żelazostopów oprócz pyłu są: SO_2, NO_x, CO, CO_2, HF, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), lotne związki organiczne (VOC) i metale ciężkie (metale śladowe). W strefie spalania i w części chłodzącej systemu oczyszczania gazów lotnych (synteza de-novo) mogą tworzyć się dioksyny. Emisje mogą ulatniać się z procesu albo jako emisje kominowe, albo jako emisje niezorganizowane, zależnie od wieku instalacji i stosowanej technologii. Emisje kominowe są zwykle kontrolowane w sposób ciągły lub okresowo oraz podawane kompetentnym władzom przez personel lokalny lub przez konsultantów zewnętrznych.

W procesie węglotermicznym tylko określona zawartość węgla jest wykorzystywana jako środek redukujący, to znaczy zawartość, jaka pozostaje po odjęciu części lotnych, popiołów i wilgoci. Części lotne składają się głównie z węglowodorów, nie biorą udziału w reakcji, ale opuszczają piec razem z CO, jeśli piec jest zamknięty lub spalają się w pobliżu powierzchni w piecu półzamkniętym lub otwartym. W obu przypadkach energia zawarta w częściach lotnych jest wykorzystywana.

Zawartość siarki w koksie metalurgicznym zmienia się w zakresie 0,4-1,0%. 60-85% siarki pozostaje w żużlu, a około 5% ulatnia się z pieca jako SO_2. Produkcja krzemostopów wymaga różnych środków redukujących, jak węgiel, koks, koks naftowy i węgiel drzewny. Te materiały zawierają różne ilości siarki. Typowe zakresy wynoszą 0,5-3%. W produkcji krzemostopu, która jest prawie bezżużlowa, prawie cała siarka ulatnia się z pieca jako SO_2 lub jako siarka związana w mikrokrzemionce. Przez stosowanie środka redukującego lub mieszanki różnych źródeł węgla, która zawiera ogółem wyższą zawartość siarki około 2-3%, mogą występować wyższe emisje SO_2.

Gaz odlotowy, generowany przez prażenie koncentratów molibdenu, zawiera duże ilości SO_2, który jest zwykle odzyskiwany w instalacji odsiarczającej produkując kwas siarkowy. Szczegółowa informacja na temat instalacji odsiarczającej jest podana w rozdziale 2 niniejszego dokumentu. Gaz resztkowy z instalacji odsiarczającej prażaka molibdenu zawiera SO_2, ponieważ przemiana SO_2 na

SO_3 prawie nigdy nie jest 100%. Gaz odlotowy zawiera również pewną ilość mgły kwasu siarkowego, jak również nieco SO_3.

Metale ciężkie są wprowadzane do procesu jako pierwiastki śladowe przez surowce. Metale z temperaturami wrzenia poniżej temperatury procesu ulatniają się jako gazy w postaci pary metalu, która skrapla się częściowo i utlenia, tworząc część pyłu z pieca do wytapiania. Nawet po spuszczaniu, a zwłaszcza podczas rafinacji, temperatura ciekłego metalu i żużlu jest wystarczająco wysoka, aby umożliwić odparowywanie składników zarówno z metalu, jak również z żużlu. Opary powstające z tego procesu wydzielają się cały czas, od początku spuszczania aż do zakończenia odlewania. Nawet po opróżnieniu kadzi, pewne ilości oparów mogą wydzielać się ze skrzepów metalu. Podczas spuszczania, większość oparów jest zbierana i oczyszczana przez układ zbierania oparów ze spuszczania. Zależnie od rodzaju stosowanej rudy, do powietrza może być emitowana rtęć. Jeden zakład produkujący SiMn poinformował, że ma wysokie emisje rtęci spowodowane wysoką zawartością rtęci w surowcu. Inni producenci FeMn i/lub SiMn mogą stosować taki sam surowiec z wyższą zawartością rtęci. Dlatego wskazana jest kontrola ilości rtęci wprowadzanej do pieca i późniejsza kontrola rtęci wychodzącej z procesu, w przypadku stosowania takich surowców. W takim przypadku surowiec potrzebuje obróbki wstępnej w celu usunięcia rtęci; w przeciwnym razie rtęć musi być usuwana z gazów odlotowych pieca w stopniu usuwania rtęci.

W produkcji FeMo może być stosowany fluoryt, do poprawienia rozdzielania żużlu i metalu. Fluoryt jest rudą fluorku wapnia, stosowaną jako topnik. Obniża też temperaturę topnienia i lepkość żużlu, poprawiając tym samym jego płynność. Ponadto, jeśli fluoryt jest mieszany z wapnem, to powoduje zmniejszenie zawartości fosforu i siarki w metalu. Niższe temperatury topnienia sprzyjają rozdzielaniu metal-żużel, ponieważ żużel pozostaje dłużej płynny podczas chłodzenia. To zjawisko, wraz z mniejszą lepkością, umożliwia małym, rozproszonym kroplom opadanie i koagulowanie w fazie metalowej na spodzie. Jednakże stosowanie fluorytu w charakterze topnika powoduje emisje fluorków w zakresie 150-260 mg/Nm^3. W związku z biotoksyczną naturą fluorku, stosowanie fluorytu powinno być minimalizowane w maksymalnie możliwym stopniu.

Poniższa tabela 9.12 przedstawia niektóre dane liczbowe ostatnio mierzonych emisji do powietrza przy masowej produkcji żelazostopów.

	FeCr				FeSi		krzemometal		FeMn						krzemomangan	
	HC FeCr		MC i LC FeCr						HC FeMn				MC i LC FeMn			
									BF		EAF					
	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm$_3$	kg/t	mg/Nm$_3$	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm$_3$	kg/t	mg/Nm^3	kg/t	mg/Nm^3
SO_2	0,2-3,0	n.a.	n.r.	n.r.	20 (N 7)	230	12-18	100-160	1-1,5	n.a.	0,002-0,1	n.a.	n.a.	n.a.	0,002-0,1	n.a.
CO	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	ślady	ślady	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CO_2	1200-2000 (N 1)	n.a.	110 (N 3)	n.a.	4240 (N 4)	55 g/Nm^3	6500 (N 4)	55 g/Nm^3	4000-4500	n.a.	1200-1500	n.a.	1560-2340 (N 5)	n.a.	1100-1800	n.a.
NO_x	0,5-1,5	n.a.	n.m.	n.m.	15	170	10-13	80-110	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HF	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
PCDD/F	0,2 g/a (N 2)	n.a.	n.m.	n.m.	5 µgHg/Nm^3	n.m.	3 µgHg/Nm^3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n.a.	
Metale ciężkie	Cr (w pyle) 1-15% CrVI 0,1-0,3% (N 6)	n.a.	Cr < 0,01 Cr^{6+} < 0,002	n.a.	n.a.	0,78 µgHg/Nm^3 (N 8)	n.a.	0,131 µgHg/Nm^3	Hg (n.a.)	n.a.	Hg (n.a.)	n.a.	n.a.	n.a.	Hg (n.a.)	n.a.
WWA	n.m.	n.m	n.a.	n.a.	n.a.	0,0015 (N 8)	0,02	0,003 (N 8)	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VOC	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	0,045 (N 8)	0,9	0,13 (N 8)	0,9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cyjanki	0,02-0,05	n.a.	n.a.	n.a.	n.m.	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Uwagi:

(N 1) Emisje CO_2 obejmują emisje całkowite z procesów obróbki wstępnej, wytapiania i po wytapianiu w piecu. Zewnętrzne wykorzystywanie CO z pieca do wytapiania redukuje lokalne emisje tylko z instalacji FeCr.

(N 2) Roczna ilość emisji dioksyn jest tylko słuszna dla pieca spiekalniczego. Zmierzono dioksyny z jednego pieca spiekalniczego i wynoszą one 1,5-4 g/r. Jednakże dane te są ograniczone i wymagają dalszego badania.

(N 3) Emisje w ilości 80 kg/t są wynikiem stosowania gazu ziemnego do opalania suszarki, ogrzewania kadzi itd. i w ilości 30 kg/t ze zużywanych past elektrodowych.

(N 4) Te dane CO_2 zawierają ilość z kopalń, jak również ilość CO_2 pochodzenia biologicznego.

(N 5) Te dane CO_2 są właściwe dla krzemotermicznej produkcji LC FeMn. Emisje CO_2 przy produkcji MCFeMn z HCFeMn wynoszą około 100-500 kg/t stopu.

(N 6) Ilość Cr VI w pyle jest emitowana z pieca półzamkniętego; cyjanki = 0,2-0,05 z pieca zamkniętego.
(N 7) Wysoka wartość odpowiada produkcji FeSi wysokiej czystości, przy której stosuje się dużą ilość koksu naftowego.
(N 8) Wyniki z rozległych 24h badań emisji do powietrza z produkcji FeSi75 i krzemometalu wysokiej wartości . W tym przypadku należy zauważyć, że dane są oparte na stosunkowo krótkich okresach pomiarowych w dwóch specyficznych zakładach i nie powinny być przyjmowane za ogólne dla przemysłu. W przemyśle tym planowanych jest więcej pomiarów.
n.a. = brak danych, n.r. = nie dotyczy, n.m. = nie mierzone,

Tabela 9.12: Emisje do powietrza (po ograniczaniu) przy masowej produkcji żelazostopów.

Główne emisje do powietrza przy produkcji żelazoniklu pierwotnego są podane w poniższej tabeli.

Operacja	Emisje do powietrza									
	Pył/Opary			Gazy						
	Ogółem	Ni	Inne	SO_2	CO_2	CO	NO_x	H_2S	$Ni(CO)_4$	Inne
Kruszenie rudy	HL	LL	-	-	-	-	-	-	-	-
Suszenie	HL	HL	-	LL	ML	LL		-	-	-
Prażenie	HL	HL	-	HL	ML	LL	LL	-	-	-
Kalcynowanie redukcyjne	HL	LL	-	LL	ML	LL	LL	-	-	-
Wytapianie	HL	LL	-	-	ML	ML	LL	-	-	-
Przekształcanie	HL	ML	SiO_2	-	ML	LL	LL	-	-	-
Odlewanie	HL	LL	-	-	-	-		-	-	-

VL = bardzo niski poziom
ML = średni poziom
LL = niski poziom
HL = wysoki poziom
- nieobecny

Tabela 9.13: Emisje do powietrza z produkcji żelazoniklu
[tm 109, UNEP 1993 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1993]

Dane liczbowe stężenia emisji dla produkcji żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni, w piecu łukowym z elektrodą zanurzeniową są przedstawione niżej.

Substancje zanieczyszczające	Koncentracja (gaz i pyły) mg/Nm^3
Pył	2-5
SO_2	< 100
CN	0,002 – 0,006
HC	< 50
F	0,1-1,5
Cd	< 0,001
Cd + Hg + Ti	< 0,1
As	< 0,003
Se	< 0,003
Te	< 0,002
Zn	0,02-0,05
Pb	< 0,005
CO_2	1,2-1,5 t/t stopu

Tabela 9.14: Dane liczbowe stężenia emisji przy produkcji wtórnych żelazostopów.

9.2.2.2 Emisje hałasu i wibracji

Ciężkie maszyny, takie jak kruszarki i duże wentylatory stosowane przy produkcji żelazostopów, mogą powodować emisje hałasu i wibracji. Również mechaniczne usuwanie z kadzi może być źródłem hałasu.

9.2.2.3 Emisje do wody

Przy produkcji żelazostopów emisje do wody bardzo zależą od procesu, na przykład, od stosowanego systemu ograniczania i od rodzaju oczyszczania ścieków.
W przemyśle żelazostopów istnieje cały szereg różnych systemów zbierania wody i oczyszczania ścieków. Niektóre zakłady stosują centralną oczyszczalnię ścieków, w której woda z różnych procesów produkcyjnych, jak również powierzchniowa woda spływowa są oczyszczane razem.
Inne zakłady stosują oddzielny system oczyszczania dla wody deszczowej i specjalne procesy oczyszczania dla różnych strumieni ścieków z różnych procesów. Głównymi zanieczyszczeniami wody są zawiesiny stałe i związki metali.
Ścieki są obrabiane w celu usunięcia z nich rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej i zawracane lub ponownie wykorzystywane w procesie w maksymalnie możliwym stopniu.
Możliwymi strumieniami ścieków są:

- Spływy powierzchniowe i woda ściekowa nieprocesowa
- Ścieki ze skruberów
- Ścieki z granulacji żużlu i metalu
- Woda chłodząca

Zanieczyszczona woda jest zwykle doprowadzana do zagęszczacza lub osadnika basenowego w celu osadzenia zawiesiny stałej. Często stosowane są stopnie strącania do usuwania związków metali z wody. Na przykład w specjalnych przypadkach, do usuwania związków metali, takich jak selen i ren, z wody płuczkowej z płuczki służącej do oczyszczania wody z prażaka molibdenitu, są stosowane wymienniki jonowe.

Cząsteczki zawiesiny są przeważnie bardzo małe i dlatego może być konieczne dodawanie flokulanta w celu wspomagania osadzania w zagęszczaczu. Po obróbce w zagęszczaczu lub odstojniku basenowym woda zawiera zwykle poniżej 20 mg zawiesiny stałej/litr, co pozwala na jej ponowne wykorzystanie w skruberach w charakterze wody chłodzącej lub wody procesowej do innych celów.

Przy produkcji FeCr w zamkniętym piecu, typowymi emisjami do wody, odniesionymi do jednej tony wytwarzanego FeCr będą zawiesiny stałe w zakresie 5-10 g z całkowitą ilością Cr 10-20 mg i ilością wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) 0,3-1 g. Oczyszczanie wody procesowej obejmuje w tym przypadku stosowanie zagęszczacza płytowego, filtrów próżniowych, filtra piaskowego i filtra węglowego. Jeśli stosowane są zagęszczacze, granulacja żużlu i osadniki basenowe, to emisje zawiesiny stałej wyniosą odpowiednio 75-150 g z całkowitą ilością Cr około 5 g, cynku 3-7 g i cyjanku w zakresie 1-3 g/tonę FeCr. Dla produkcji FeCr niskowęglowego podano, że ilość Cr zrzucanego w ściekach jest < 0,3 g/tonę produktu. Podano też, że emisje WWA do wody po ograniczaniu, pochodzące z produkcji FeMn, są w zakresie 0,05-0,2 g/tonę FeMn.

Zanieczyszczone ścieki z instalacji odzysku stopów zawierającej skruber, są oczyszczane w oddzielnej oczyszczalni, w której może być oczyszczana również woda deszczowa, zbierana na terenie zakładu. Częściowo utlenione cząsteczki zawarte w wodzie są koncentrowane w zagęszczaczu i w późniejszym etapie oddzielane od wody w dwóch prasach filtracyjnych. Wytwarzany placek filtracyjny z 20-25% zawartością wody, zawiera następujące główne składniki:

ZnO – 30-40%
SiO_2 – 10-15%
CaO – 5-15%
FeO – 5-7%
PbO – 3-5%

Hg – 0,001%

Ilość generowanego placka suchego wynosi 200-400 kg/tonę stopu. Ten placek filtracyjny jest wysyłany w regularnych odstępach czasu w ramach recyklingu cynku i ołowiu albo do ISP (angielski proces wytapiania), albo do procesu Waeltza. Z powodu konieczności ograniczania zawartości soli w ściekach, woda zrzucana z wody obiegowej skrubera, około 0,5-2 m^3/tonę odzyskiwanych żelazostopów, jest oczyszczana w kilku etapach

- usuwanie cyjanku
- redukcja Cr_6 +do Cr_3+
- strącanie wodorotlenków metalu przy wysokim pH z utlenianiem cyjanków
- strącanie fluorku i oczyszczanie wody z zawiesiny stałej w filtrze piaskowym .

Oczyszczanie ścieków prowadzi do emisji do wody na poziomie podawanym w poniższej tabeli

	As	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Hg	F	N	CN
g/t	0,002	0,02 – 0,06	0,03 – 0,08	0,06 – 0,16	0,03 – 0,08	0,006 – 0,03	0,006 – 0,03	0 – 0,005	9,0 – 28,0	12 - 64	0 – 0,08

Tabela 9.15: Emisje do wody przy produkcji żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni przy zastosowaniu procesu plazmowego pyłu z techniką ograniczania w postaci skrubera

Dane podane dla oczyszczalni ścieków dla prażalnika molibdenitu są przedstawione w następującej tabeli

H_2SO_4 kg	HF kg	Mo mg	Bi mg	Pb mg	Cu mg	Zn mg	Sn mg	COD mg	Re mg	As` mg	Se mg
32,9	0,3	25,9	0,03	0,29	0,05	1,72	0,03	0,42	7,10	0,26	0,29
Uwagi: Związki i pierwiastki odniesione do 1 tony produkowanego Mo jako trójtlenek molibdenu											

Tabela 9.16: Emisje do wody przy prażeniu molibdenitu

9.2.2.4 Produkty uboczne, pozostałości z procesu i odpady

Produkcja żelazostopów jest związana z wytwarzaniem szeregu produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (Decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejszymi pozostałościami specyficznymi dla procesu są pyły filtrowe, szlam ze skruberów, żużel z procesu wytapiania, zużyte wyłożenia pieca i materiał opakowaniowy, taki jak beczki lub duże worki. Te pozostałości są częściowo sprzedawane jako produkty uboczne, są zawracane do procesu lub w przypadkach odpadów bez ekonomicznej użyteczności, transportowane na hałdę lub do zasypywania wgłębień terenowych. Ilość żużlu i pyłu pofiltracyjnego lub szlamu generowanego na tonę produkowanego żelazostopu oraz możliwości ich wykorzystania są przedstawione w poniższych tabelach

żelazostop	żużel/t stopu	skład chemiczny	reckling, ponowne wykorzystanie i usuwanie (zrzucanie)

FeCr	HC FeCr	1,0-1,7 t/t	Głównie mieszanka spinelu. MgO, Al_2O_3, fosferyt, 2MgO, SiO_2 i $Cr_2O_3C_3$ – 15% żużel jest bardzo stabilny chemicznie	-kruszony żużel kawałkowy i żużel granulowany są stosowane jako materiały budowlane i do budowy dróg - żużel może być również stosowany jako materiał do piaskowania i produkcji odlewanych materiałów ogniotrwałych
	MC FeCr	n.a.	n.a	
	LC FeCr	1 t/t	CaO 44 - 45% SiO_2 23–33% MgO 9 - 13% Al_20_3 5 - 9% Cr_2O_3 2.5 - 6.5% FeO 0.6 - 1.2%	-żużel stosowny do zasypywania wgłębień
Odzysk stopu z pozostałości pochodzących ze stalowni		0,4 –1,2 t/t	CaO 25 - 40% SiO_2 35 - 50% MgO 3 - 15% Al_20_3 12 - 18% Cr_2O_3 < 3% Fe_2O_3 < 2%	-niska zasadowość żużlu (0,7 do 0,8) zapewnia tworzenie stabilnych nieługowalnych krzemianów. Żużel jest stosowny w różnych zastosowaniach budowlanych
Krzemometal FeSi		20-30 kg/t	Si lub FeSi 20-30% SiO_2 5 – 20% SiC 20 –40% CaO 25 – 40% Al_2O_3 3 – 35%	-produkcja krzemometalu i FeSi jest procesem prawie bezżużlowym (małe ilości kwarcu są przemieniane na żużel <1%. Żużel jest stosowany do zasypywania wgłębień -podczas rafinacji krzemometalu i FeSi produkowane są małe ilości żużlu rafinacyjnego. Żużel jest stosowany do zasypywania wgłębień
Krzemowapń		0,4-0,6 t/t	SiO_2 10 – 20% SiC 15 –25% CaO 50 – 60% Al_2O_3 5 – 10% CaC_2 3 – 8%	- cały żużel jest zawracany do pieca
FeMn	HC FeMn	piec szybowy 0,4-0,8 t/t	n.a.	-standardowy żużel ubogi (niska zawartość MnO) z pieca szybowego jest stosowany jako materiał budowlany -bogaty żużel z pieca szybowego (wysoka zawartość MnO) jest sprzedawany jako surowiec do produkcji krzemomanganu)
		piec łukowy 0,4 – 0,8 t/t	n.a.	-standardowy żużel ubogi (niska zawartość MnO) z pieca szybowego jest stosowany jako materiał budowlany -bogaty żużel z pieca szybowego (wysoka zawartość MnO) jest sprzedawany jako surowiec do produkcji krzemomanganu)
	Mc FeMn	1,6 – 1,9 t/t	n.a.	-żużel jest stosowany do produkcji krzemomanganu
	LC FeMn	1,6 – 1,9 t/t	n.a.	-żużel jest stosowany do produkcji krzemomanganu
SiMn		0,9 – 2,2 t/t	n.a.	-żużel jest tu stosowany jako materiał budowlany
FeNi		n.a.	n.a.	

FeV	2,6 – 3 t/t	n.a.	-żużel jest sprzedawany jako surowiec wtórny do przemysłu przetwórczego, np. do produkcji materiałów ogniotrwałych
FeMo	1,5-2 t/t (N1)	n.a.	-zależnie od składu żużel jest sprzedawany do dalszego przetwarzania albo jest stosowany do zasypywania wgłębień
FeW, FeTi, FeB	n.a.	n.a.	
FeNb	1,9 t/t	n.a.	
Uwagi: (N1) żużel/tonę stopu dla FeMo zawiera ciężar piasku związanego z żużlem n.a. = brak danych HC = wysokowęglowy, MC = średniowęglowy, LC = niskowęglowy			

Tabela 9.17: Wytwarzanie, recykling ponowne wykorzystanie i usuwanie żużlu żelazostopowego

żelazostop		pył lub szlam t/stopu	recykling, ponowne wykorzystanie i usuwanie
FeCr	HC FeCr	20 – 80 kg/t (N1)	-pył z pieca jest stosowany do zasypywania wgłębień terenowych -pył z kruszenia i przesiewania jest ponownie topiony w piecu lub jest stosowany przy produkcji stali nierdzewnej -pył z systemów transportowych surowców, z suszenia koksu, aglomeracji i ze stacji dozowania może być z powrotem zawracany do procesów -szlam ze skrubera zawiera WWA i metale ciężkie, i musi być zrzucany na hałdy odpadów niebezpiecznych - około 8- 10 kg/t grubszego pyłu z wysoką zawartością chromu, który jest zbierany za kotłem odzysknicowym pieca półzamkniętego może być łatwo zawracany do pieca po aglomeracji
	MC FeCr	brak danych	
	LC FeCr	70 kg/t	-pył jest z powrotem zawracany do pieca do wytapiania
odzysk stopu z pozostałości pochodzących ze stalowni		100 – 500 kg/t	-pył piecowy posiada wysoką zawartość ZnO (20-60%) i PbO (2 – 6%). Jest on grudkowany i zawracany do przemysłu Zn (angielski piec do wytapiania lub proces Waelza jako pośredni etap koncentrowania) -szlam ze skrubera zawiera WWA i metale ciężkie, i musi być zrzucany na hałdy odpadów niebezpiecznych
FeSi		200 –300 kg/t	-opary krzemionkowe (mikrokrzemionka) są zbierane w filtrze workowym i mikrokrzemionka jest sprzedawana jako produkt uboczny. Mikrokrzemionka stosowana jest jako dodatek do cementu, który zwiększa wytrzymałość betonu i nadaje betonowi bardzo gładką powierzchnię, która uniemożliwia przenikanie wody do betonu
krzemometal		300 – 400 kg/t	
FeMn	HC FeMn	piec szybowy 100- 300 kg/t	-gruboziarnista część pyłu, która jest stosunkowo bogata w mangan, jest aglomerowana i zawracana do pieca lub stosowana jako surowiec do produkcji krzemomanganu w piecu łukowym -pył miałki może czasami znaleźć zastosowanie w innych przemysłach lub jest stosowany do zasypywania wgłębień - szlam ze skrubera zawiera WWA i metale ciężkie,

			i musi być zrzucany na hałdę odpadów niebezpiecznych
		piec łukowy 30- 50 kg/t	-pył i szlam są zawracane, wykorzystywane w innych przemysłach lub używany do zasypywania wgłębień terenowych - szlam ze skrubera zawiera WWA i metale ciężkie, i musi być zrzucany na hałdę odpadów niebezpiecznych
	MC FeMn	Piec łukowy 30 –50 kg/t	-pył i szlam są zawracane, wykorzystywane w innych przemysłach lub używany do zasypywania wgłębień terenowych
	LC FeMn	Piec łukowy 30- 50 kg/t	-pył i szlam są zawracane, wykorzystywane w innych przemysłach lub używany do zasypywania wgłębień terenowych
SiMn		30- 50 kg/t	-pył i szlam są zawracane, wykorzystywane w innych przemysłach lub używany do zasypywania wgłębień terenowych - szlam ze skrubera zawiera WWA i metale ciężkie, i musi być zrzucany na hałdę odpadów niebezpiecznych
FeNi		brak danych	
FeV		brak danych	-pył jest zawracany do procesu wytapiania lub częściowo stosowany do zasypywania wgłębień
Prażenie molibdenitu		brak danych	-gaz odlotowy opuszczający prażak zawiera do 15% koncentratu wsadowego -większość pyłu i szlamu z oczyszczania gazu odlotowego jest zawracana do koncentratu wsadowego
FeMo		brak danych	-pył jest zawracany do procesu wytapiania lub częściowo usuwany do gospodarki odpadami specjalnymi
FeW, FeTi, FeB, FeNb		brak danych	-pył z pieca jest usuwany do zasypywania wgłębień terenowych z wyjątkiem FeNb
Uwagi: (N1) skład pyłu lub szlamu zmienia się zależnie od stosowanego pieca do wytapiania i surowców (N2) w pyle z półzamkniętego pieca do wytapiania żelazochromu wykryto zawartość CrVI 0,1 do 0,3%			

Tabela 9.18: Wytwarzanie, recykling, ponowne wykorzystanie pyłu i szlamu pochodzących z systemu ograniczania emisji do powietrza

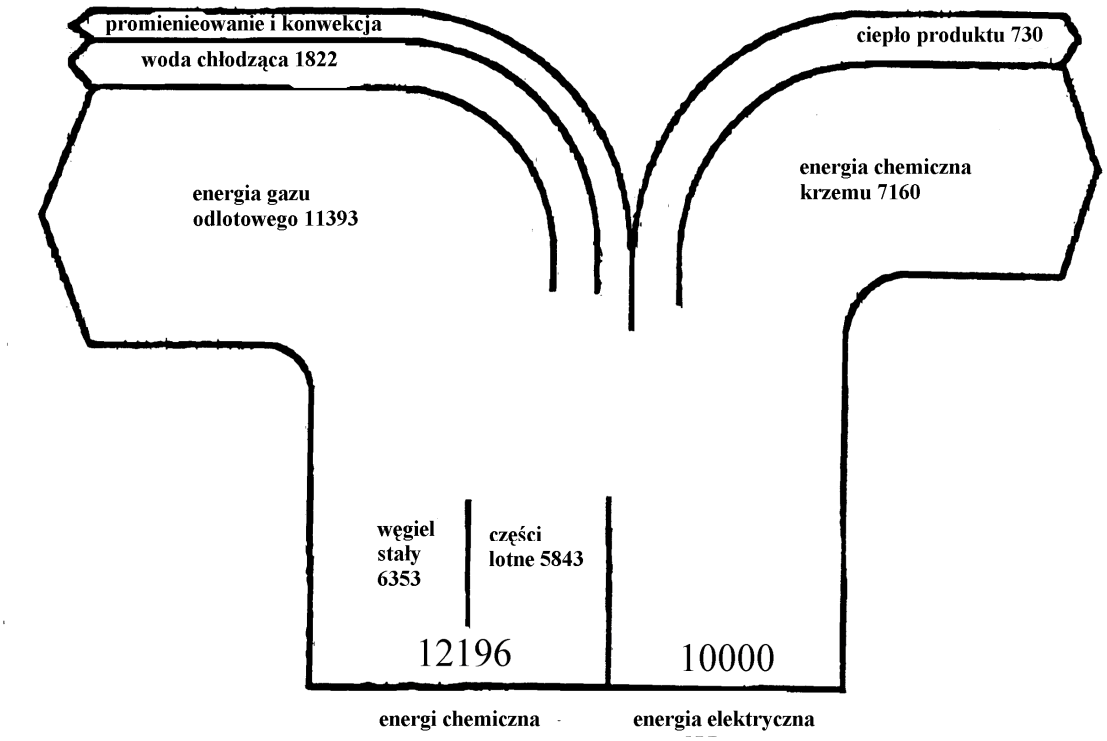
9.2.3 Odzysk energii

Produkcja żelazostopów jest procesem bardzo energochłonnym, ponieważ do redukcji (odtleniania) tlenków metali i do wytapiania potrzebne są wysokie temperatury. Czynnikami wpływającymi m.in. na zużycie energii są jakość surowców i ich obróbka wstępna przed wytapianiem, wykorzystanie energii reakcji i zawartość cieplna procesów. Energia stosowana w procesie może być dostarczana jako energia elektryczna lub paliwo kopalne w postaci węgla, koksu, węgla drzewnego lub czasami gazu ziemnego. Dostarczana energia jest przekształcana w piecu szybowym albo piecu łukowym na energię chemiczną wytwarzaną przez proces redukcji, jak również na energię gazów odlotowych (gaz o wysokiej zawartości CO) i ciepło.
Energia gazu odlotowego jest głównie reprezentowana jako ciepło procesowe w przypadku pieca półzamkniętego lub przez zawartość CO, CH_4 i H_2 w przypadku stosowania pieca zamkniętego. Gazy procesowe są produkowane w procesie wytapiania, jeśli węgiel (C) jest stosowany w charakterze środka redukującego. CO może być wykorzystywany jako paliwo wtórne i przesyłany rurociągami wewnątrz zakładu podobnie jak inny gaz paliwowy. Może on być np. wykorzystywany

przez bezpośrednie spalanie w piecu spiekalniczym i do suszenia lub podgrzewania wsadu piecowego, jak również do odzysku energii w postaci gorącej pary i/lub elektryczności.

Przy produkcji FeMn wysokowęglowego w piecu szybowym gaz gardzielowy z wysoką zawartością CO jest odpylany i częściowo stosowany do ogrzewania nagrzewnic gorącego dmuchu. Nadmiar gazu jest spalany w sąsiadującej elektrowni do wytwarzania przegrzanej pary, a następnie energii elektrycznej w turbinie przeciwprężnej.

Poniższy schemat przepływu energii przedstawia przepływ energii w piecu łukowym z elektrodą zanurzeniową o mocy 10 MW do produkcji krzemometalu.



Rysunek 9.13: Przepływ energii w 10MW piecu do produkcji krzemometalu
[tm152, A.Schei, J.K. Tuset, H.Tveit 1998]

Jeśli jest stosowany półzamknięty piec łukowy z elektrodą zanurzeniową do produkcji FeCr, FeSi, krzemometalu, SiMn lub FeMn, to CO z procesu wytapiania spala się w powietrzu generując w ten sposób gorący gaz odlotowy. Dlatego piece półzamknięte są czasami wyposażone w kocioł odzysknicowy, jako zintegrowany system odzysku energii. Kocioł odzysknicowy wytwarza parę przegrzaną, która może być sprzedawana do sąsiednich walcowni lub do produkcji elektryczności w turbinie przeciwprężnej.

Podczas produkcji FeCr, FeMn lub SiMn w zamkniętym piecu łukowym, gaz odlotowy zawiera bardzo wysoki procent CO, który jest zbierany (nie będąc spalany) nad powierzchnią wsadu. Ten CO jest paliwem wysokiej jakości, które jest stosowane do produkcji elektryczności lub dostarczane do sąsiadującego zakładu przemysłowego jako paliwo wtórne lub jako gaz do syntezy, służący jako surowiec w procesach chemicznych. Typowy skład gazu o dużej zawartości CO (gazu bogatego),

generowanego przy produkcji FeCr wysokowęglowego w piecu zamkniętym, zawiera 75-90% CO, 2-15% H2, 2-10% CO2, 2-5% N2 i < 5% H2O.

Następne tabele dają przegląd różnych możliwości odzysku energii i wykorzystania odzyskiwanej energii.

Żelazostop	Ilość instalacji	Zużywana energia elektryczna [GWh/r]	Możliwy odzysk [GWh/r]			Odzysk rzeczywisty [GWh/r]		
			Energia elektryczna	Energia cieplna	Ogółem	Energia elektryczna	Energia cieplna	Ogółem
FeCr	1	360		140	140			
FeSi	9	4940	856	1024	1880	115	183	298
Si-metal	3	1250	163	215	378		1	1
FeMn SiMn	3 (N 1)	1850	80	550	630	80	216	296
Ogółem	16	8400	1099	1929	3028	195	400	595 (N 2)

Uwagi: Dane odzysku energii 16 norweskich instalacji produkcyjnych żelazostopów. [tm 159, INFACON 7, 1995]

(N 1) Gaz jest częściowo stosowany jako paliwo lub gaz syntetyczny.
(N 2) Z przytoczonych 16 instalacji żelazostopowych w 1989 r. energię odzyskiwało 8 instalacji.

Tabela 9.19: Przegląd odzysku energii w norweskim przemyśle żelazostopów w 1989 r. [tm 159, INFACOM 7, 1995]

Żelazostop	FeCr wysokowęglowy		FeMn wysokowęglowy			SiMn		FeSi	Si
Typ pieca	**półzamknięty EAF**	**zamknięty EAF**	**piec szybowy**	**półzamknięty EAF**	**zamknięty EAF**	**półzamknięty EAF**	**zamknięty EAF**	**półzamknięty EAF**	**zamknięty EAF**
Suszenie	▪	▪		▪	▪		▪		
Ogrzewanie kadzi		▪			▪		▪		
Spiekanie		▪			▪		▪		
Podgrzewanie	▪	▪	▪ nagrzewnice dmuchu		▪				
Gorąca woda	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Para	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Elektryczność	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Sąsiadujące walcownie (huty)		▪			▪		▪		▪

Uwaga: EAF = piec łukowy
Odzysk energii nie zawsze jest stosowany, ponieważ lokalne warunki, na przykład lokalne ceny energii, okresy produkcji lub brak możliwych klientów, powinny być brane pod uwagę.

Tabela 9.20: Ponowne wykorzystanie energii przy masowej produkcji żelazostopów

9.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

Rozdział ten przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości, jak również techniki zmniejszające całkowite zużycie energii. Te wszystkie techniki są dostępne w handlu. Podane są przykłady mające na celu zademonstrowanie technik, które dają dobre wyniki w zakresie ochrony środowiska. Techniki podane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczanej przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny przez Europejskie Biuro IPPC w Sewilli. Techniki ogólne opisane w rozdziale 2 „procesy wspólne" mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i pomocnicze (towarzyszące).

9.3.1 Materiały składowane i obsługa (transport, kruszenie itd.)

Podstawowymi surowcami do produkcji żelazostopów są rudy, koncentraty, środki redukujące, paliwa stałe i dodatki. Głównymi skutkami dla środowiska, wynikającymi ze składowania i obsługi tych materiałów są niezorganizowane emisje pyłów i zanieczyszczanie wód powierzchniowych i gleby, powodowane przez wypłukiwanie tych materiałów przez wodę deszczową.

W celu zapobiegania zanieczyszczaniu środowiska przez surowce są one składowane na twardych powierzchniach, przy czym może być stosowane składowanie w pomieszczeniach zamkniętych lub pod gołym niebem, zależnie od skłonności do pylenia i własności chemicznych materiałów. Dla utrzymywania materiałów w stanie czystym rejon składowania może być również podzielony na różne przedziały magazynowe. Suche materiały drobnoziarniste powinny być składowane i obsługiwane wewnątrz obiektów, gdzie stosowane są zamknięte silosy, zasobniki i zbiorniki samowyładowcze w celu zapobiegania emisjom niezorganizowanym do środowiska, jak również do przestrzeni roboczej. Nadmiernemu pyleniu można również zapobiegać przez polewanie wodą suchych materiałów drobnoziarnistych.

Do obsługi pylących materiałów drobnoziarnistych stosowane są obudowane przenośniki i miejsca przesypowe, przy czym w miejscach pylenia stosowane są urządzenia wyciągowe i filtracyjne. Zapylone powietrze z silosów, obudowanych przenośników i systemów wsadowych jest oczyszczane w filtrach workowych, które mogą być kontrolowane przez pomiar spadku ciśnienia, pozwalający na ocenę ich skuteczności oczyszczania. Niektóre zakłady stosują kruszarki lub wyposażenie aglomeracyjne do wytwarzania materiału wsadowego o pożądanym uziarnieniu. Do zapobiegania pyleniu nadają się systemy mielenia, filtrowania i grudkowania na mokro. W tym przypadku woda jest zawracana do procesu. Kruszarki są zabudowane w taki sposób, żeby emisje hałasu i wibracji były minimalne. Zbierany pył jest zawracany do systemu wsadowego, co może wymagać dodatkowego stopnia aglomeracji.

9.3.2 Techniki obróbki wstępnej

Wysokogatunkowe rudy, zwłaszcza do produkcji FeCr, zwykle nie są dostępne w postaci materiału kawałkowego. Wzbogacanie rud niskogatunkowych przez mielenie na mokro i wzbogacanie mokrymi metodami grawitacyjnymi (rozdzielanie w ciężkim ośrodku, osadzarka wstrząsana, płukanie spiralne, stoły płuczkowe itd.) w celu usunięcia skały płonnej i zwiększenia, na przykład, zawartości Cr_2O_3, staje się powszechną praktyką w skali światowej. Większość z tych metod daje drobnoziarnisty, wysokogatunkowy produkt, który musi być odwodniony przez filtrowanie i musi być aglomerowany (skupiany/zlepiany) przez brykietowanie, spiekanie lub grudkowanie/spiekanie przed wytapianiem.

Różne rudy mają różną podatność na redukcję. Ogólnie mówiąc, przy produkcji FeCr rudy strączkowate redukują się łatwo, rudy warstwicowe natomiast nie. Dlatego rudy strączkowate dają najczęściej uzysk chromu przekraczający 90%, podczas, gdy pewne rudy warstwicowe dają uzysk poniżej 80% w klasycznych procesach produkcyjnych. Dotyczy to rud z Południowej Afryki. Podaje się, że w procesie plazmowym prądu stałego uzysk jest > 90%. Kompensuje to wyższe zużycie energii elektrycznej, potrzebnej do podwyższenia temperatury w celu osiągnięcia szybszej redukcji. Innym sposobem przyspieszenia redukcji rud warstwicowych jest zwiększenie powierzchni reakcji. Można to osiągnąć przez mielenie rudy na bardzo drobne ziarno i grudkowanie/spiekanie. Dla rud strączkowatych, korzyści uzyskowe z tych procesów alternatywnych nie są tej samej wielkości.

Surowiec pierwotny, taki jak koks lub surowiec wtórny, taki jak wióry tytanowe i złom metalowy, musi być suszony przed użyciem w procesie. W pewnych przypadkach suszenie koksu jest ważne dla usunięcia wilgoci i zależne od warunków klimatycznych (śnieg i lód).

PRZYKŁAD 9.01 SUSZENIE KOKSU W PIECU SZYBOWYM

Charakterystyka: - piec szybowy jest stosowany do suszenia koksu przy produkcji żelazochromu. W piecu tym, jako paliwo stosuje się gaz odlotowy z wysoką zawartością CO, pochodzący z pieca do wytapiania. Do ograniczania emisji może być stosowany filtr workowy lub skruber.

Główne korzyści dla środowiska: - piec szybowy wytwarza mniej pyłu i miału. Wykorzystywanie gazu odlotowego z wysoką zawartością CO w charakterze paliwa redukuje całkowite zużycie energii przez proces. Zużycie energii z CO wynosi 550-700 MJ.

Dane eksploatacyjne: - brak danych

Skutki oddziaływania na środowisko: - wykorzystywanie gazu odlotowego z wysoką zawartością CO w charakterze paliwa zmniejsza zużycie innych paliw naturalnych.

Aspekty ekonomiczne: - brak danych

Możliwość zastosowania: - we wszystkich nowych i istniejących instalacjach, które stosują mokre gaszenie koksu. Wykorzystywanie gazu odlotowego z wysoką zawartością CO ma miejsce w instalacjach eksploatujących piece zamknięte.

Bibliografia: - [tm 141, Finland 1998]

Niekiedy złom metalowy, wióry z toczenia i opiłki muszą być odtłuszczone z oleju i cieczy do cięcia, co może odbywać się przez suszenie w piecu obrotowym. Poniższy przykład przedstawia instalację do odtłuszczania opiłków tytanowych, stosowanych w produkcji wtórnego żelazotytanu.

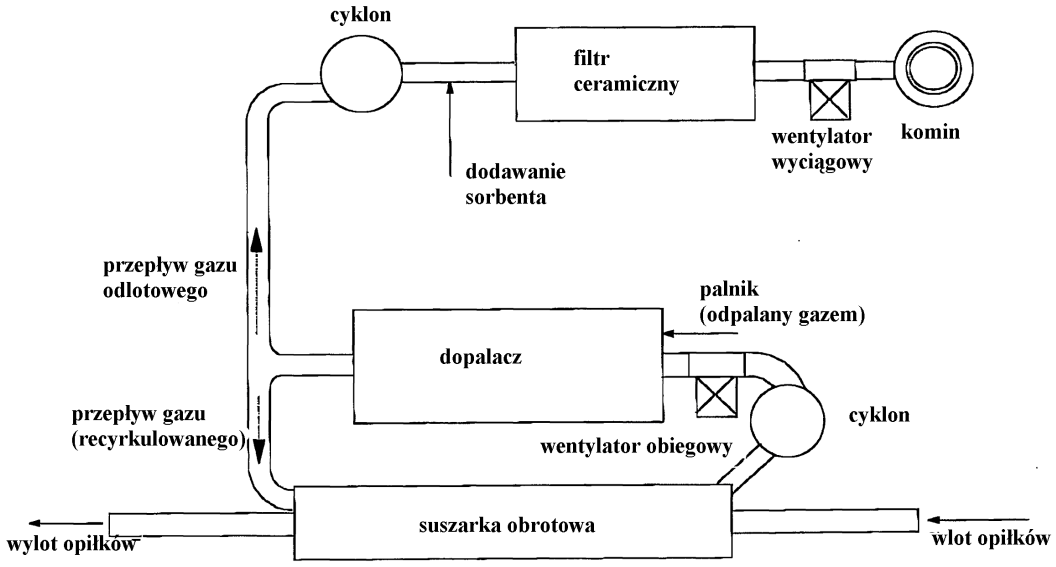
PRZYKŁAD 9.02 ODTŁUSZCZANIE OPIŁEK TYTANOWYCH DLA PRODUKCJI ŻELAZOTYTANU

Charakterystyka: - system odtłuszczający usuwa olej i wodę z wiór oraz opiłków tak, żeby można je było bezpiecznie topić w piecu indukcyjnym.

Opiłki są odtłuszczane w suszarce obrotowej (zainstalowanej w 1993 r.), która jest przeznaczona do odtłuszczania opiłków przez przepływ gazów spalania, zawracanych z dopalacza. Materiał jest

dostarczany do suszarki za pomocą przenośnika taśmowego i po odtłuszczeniu jest zbierany w zbiornikach samowyładowczych przed wytapianiem.

Kanały odprowadzają gazy olejonośne z suszarki przez cyklon, który usuwa pył i zapobiega jego przenoszeniu. Następnie gazy te przechodzą przez dopalacz, który jest ogrzewany palnikiem opalanym gazem. Dopalacz jest tak skonstruowany, że kompletnie spala pary oleju [tj. niszczy lotne związki organiczne przez utlenianie cieplne]. Gazy spalania/opary są albo zawracane przez suszarkę, albo doprowadzane kanałami do drugiego cyklonu. Przepustnice regulują ilość zawracanego gazu. Strumień gazu z cyklonu wchodzi do instalacji filtracyjnej [zbudowanej w 1998 r.]. Sorbent [proszek kwaśnego węglanu sodu] jest wdmuchiwany do kanału przed filtrem w celu neutralizacji gazów kwaśnych, które mogą być obecne, żeby chronić instalację filtracyjną przed uszkodzeniem korozyjnym.
Maksymalna temperatura gazów wchodzących do instalacji filtracyjnej wynosi 350°C. Przepustowość znamionowa filtra wynosi około 7000 Nm^3/h [przy 350°C] i zawiera 576 filtrów ceramicznych. Filtry są rurowe i wykonane z krzemianu wapnia lub krzemianu tlenku glinu. Cykl czyszczenia jest w pełni zautomatyzowany, a czyszczenie odbywa się za pomocą systemu impulsowego powietrza nawrotowego. Emisje pyłów z komina są kontrolowane (monitorowane) w sposób ciągły i każde przekroczenie w górę zadanego poziomu wywołuje alarm. Instalacja oczyszczania oparów umożliwia ograniczanie poziomu emisji pyłów do < 5 mg/Nm^3.



Rysunek 9.14: System oczyszczania gazu dla instalacji odtłuszczającej.

Główne korzyści dla środowiska:

Emisje do powietrza:
Pył – poniżej 5 mg/Nm^3
Lotne związki organiczne [VOC] – VOC niszczone w dopalaczu są znacznie poniżej dozwolonego poziomu 20 mg/Nm^3

Emisje do wody: - żadne

Emisje do gleby:
Pyły z gazów odlotowych z procesu są deponowane na zarejestrowanym składowisku. Ilość tego pyłu zależy od ilości i jakości odtłuszczonych opiłków.

Dane eksploatacyjne: - instalacja stosuje następujące nośniki:

Gaz – ilość zużywanego gazu zmienia się w szerokim zakresie zależnie od gęstości obrabianego materiału i zawartości oleju i wody. Średnie zużycie wynosi typowo 374 m^3/tonę oczyszczonych opiłków

Elektryczność – instalacja nie jest opomiarowywana niezależnie. Jednakże oblicza się, że zużycie elektryczności wynosi typowo 180 kWh/tonę oczyszczonych opiłków.

Woda – nie stosowana

Skutki oddziaływania na środowisko: - Natura operacji jest taka, ze emisje są raczej do powietrza, a nie do wody i gleby.

Dla większości zastosowań przemysł produkcji metali postawił generalnie na filtry workowe do ograniczania emisji do powietrza. Natomiast do tego zastosowania wybrano filtry ceramiczne, z powodu wysokiej temperatury strumienia gazów odlotowych. Filtr ceramiczny daje również dobre filtrowanie z najniższym poziomem emisji do środowiska.

Brano pod uwagę systemy ze skruberami, ale odrzucono je. Mokre ograniczanie (skruber Venturi) wytwarzałoby szlam odpadowy, który byłby trudniejszy i kosztowniejszy do usuwania i zwierałby znaczne ilości wody. Gazy odlotowe z komina głównego również byłyby wilgotne i nie tak dobrze rozproszone.

Aspekty ekonomiczne: koszty projektu

suszarkę obrotową i dopalacz zainstalowano w 1993	
koszt w 1998 byłby rzędu	0,607 M €
cyklon, kanały, filtr ceramiczny [zainstalowano w 1998]	0,410 M €
szacunkowy całkowity koszt projektu	1,017 M €

Możliwość zastosowania: nowe i istniejące instalacje

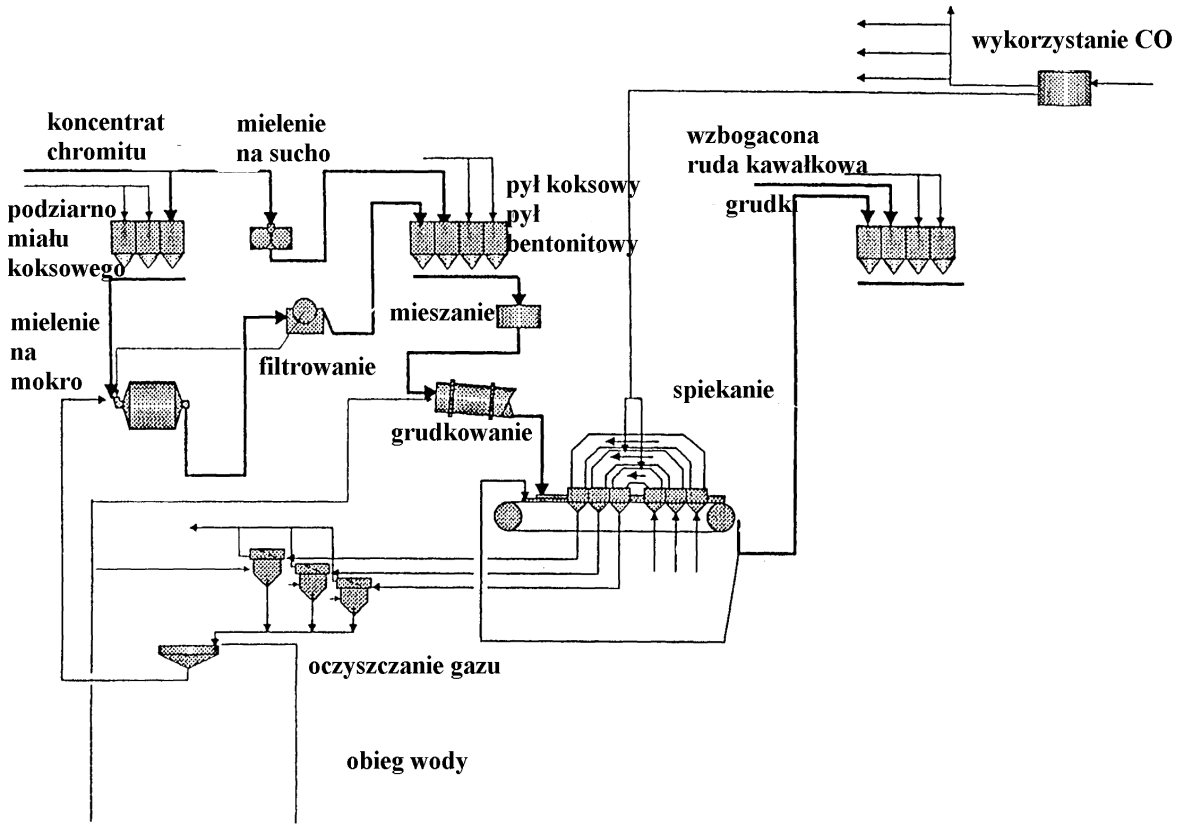
Bibliografia: [tm162, London and Scandinavian Metallurgical Ltd.1999]

9.3.3 Spiekalnie

Jak już wspomniano, duża ilość rud i koncentratów jest dostępna tylko w postaci miałkiej. Aby wykorzystywać ten drobnoziarnisty materiał niektóre zakłady, zwłaszcza zakłady produkujące FeCr, stosują grudki spiekane jako wsad do pieca. Najważniejszym powodem spiekania materiału miałkiego jest uzyskanie lepszej porowatości wsadu z łatwiejszym przenikaniem i usuwaniem gazu wytwarzanego przez reakcje redukcji. Spiekanie może odbywać się w piecach szybowych, rusztowych lub w piecach spiekalniczych z taśmą stalową, przy czym piec z taśmą stalową posiada kilka zalet ekonomicznych i środowiskowych.

PRZYKŁAD 9.03 PIEC SPIEKALNICZY Z TAŚMĄ STALOWĄ

Charakterystyka: Piec spiekalniczy z taśmą stalową jest stosowany do spiekania grudek chromitu przy produkcji FeCr. Piec spiekalniczy z taśmą stalową jest piecem zamkniętym. Gazy odlotowe z pieca spiekalniczego i z punktów pylenia mogą być oczyszczane przez skruber niskociśnieniowy lub przez filtr. Działanie procesu jest kontrolowane przez skomputeryzowany system sterowania.



Rysunek 9.15: Piec spiekalniczy z taśma stalową

Główne korzyści dla środowiska: zużycie energii zewnętrznej w przypadku stosowania pieca spiekalniczego z taśmą stalową jest niższe w porównaniu z piecem szybowym i piecem rusztowym. W konsekwencji emisje CO_2 i SO_2 są mniejsze. Szlam z oczyszczania gazów odlotowych może być zawracany z powrotem do stopnia mielenia na mokro.

Dane eksploatacyjne: zużycie energii wynosi 700-1400 MJ/t grudek. CO z pieca do wytapiania jest stosowany jako paliwo razem z miałem koksowym.

Poziomy emisji pyłu:

skruber	<10mg/Nm^3
skruber kaskadowy	<4mg/Nm^3
filtr workowy	<5mg/Nm^3

Skutki oddziaływania na środowisko: wykorzystywanie CO jako paliwa redukuje energię zewnętrzną potrzebną do procesu spiekania, co daje w rezultacie mniejszą ilość wytwarzanego CO_2 i zmniejsza emisję gazów cieplarnianych do atmosfery, jeśli weźmie się pod uwagę oszczędność zasobów energii zewnętrznej. Skruber wytwarza ścieki, które mogą być zawracane do stopnia mielenia na mokro.

Aspekty ekonomiczne: brak danych

Możliwość zastosowania: we wszystkich nowych i istniejących instalacjach, w których grudki spiekane są stosowane jako wsad pieca. Wykorzystywanie CO w charakterze paliwa jest możliwe tylko dla zakładów stosujących piec zamknięty.

Bibliografia: [tm141, Finlandia 1998]

9.3.4 Redukcja wstępna i podgrzewanie

Redukcja wstępna chromitu i rudy manganu zmniejsza jednostkowe zużycie energii elektrycznej i zwiększa produktywność pieca do wytapiania. Przy produkcji FeCr miałkie rudy chromitowe są grudkowane z koksem jako środkiem redukującym i wypalane w piecu obrotowym. Palnik na pył węglowy/CO/olej ogrzewa piec. Ciepło odpadowe z pieca jest odzyskiwane w kotle odzysknicowym wytwarzającym parę wodną. Gaz odlotowy jest oczyszczony w filtrze workowym. Wstępnie zredukowane grudki są magazynowane w całkowicie uszczelnionym zbiorniku samowyładowczym przeznaczonym do zapobiegania ponownemu utlenianiu. Następnie zredukowany materiał w stanie gorącym jest ładowany do pieca, który łączy w sobie podgrzewanie i redukcję wstępną. Podano, że w pełni wdrożona i ciągle eksploatowana technika redukcji wstępnej w japońskiej instalacji żelazochromu zmniejsza zużycie energii do około 2000-2100 kWh/t FeCr [tm114, Enviro Sence 1995]. Słabością procesu redukcji wstępnej jest możliwość tworzenia narostów w piecu obrotowym. Na świecie są tylko dwa zakłady stosujące ten proces redukcji wstępnej i jeden zakład stosujący technikę redukcji wstępnej Krupp-Codir (CDR).

Zużycie energii elektrycznej przez piec do wytapiania może być zmniejszone przez podgrzewanie materiałów wsadowych. Na przykład podgrzewanie, które jest stosowane przy produkcji FeCr zwiększa równocześnie produktywność (wydajność produkcyjną) pieca do wytapiania.

PRZYKŁAD 9.04 PODGRZEWANIE W PIECU SZYBOWYM

Charakterystyka: Piec szybowy jest stosowany do podgrzewania materiału wsadowego do produkcji FeCr w piecu łukowym zamkniętym. Piec szybowy ma tę zaletę, że kruszenie materiału wsadowego jest mniejsze i tym samym mniejsze jest pylenie. Wykorzystywanie energii paliwa jest lepsze, np. CO z pieca do wytapiania lub gazu ziemnego jest mniejszy i przez to mniejszy nakład pracy na utrzymanie ruchu/konserwację.

Główne korzyści dla środowiska: Podgrzewanie zmniejsza zużycie energii. Przez podgrzewanie wsadu w 700 °C można usunąć wilgoć i większość części lotnych przed załadunkiem materiału do pieca elektrycznego. Dzięki temu stabilne jest tworzenie gazów redukujących w piecu.

Dane eksploatacyjne: Zużycie energii elektrycznej w piecu do wytapiania zmniejsza się o 70-90 kWh na 100 °C wzrostu temperatury podgrzewania wsadu dla pieca do wytapiania.

Skutki oddziaływania na środowisko: Stosowanie CO jako paliwa zmniejsza zużycie energii elektrycznej potrzebnej dla późniejszego procesu wytapiania. Odzwierciedla się to w wytwarzaniu mniejszej ilości CO_2 i redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, jeśli weźmie się pod uwagę oszczędności produkcji zewnętrznej energii elektrycznej. Dokonano porównania pieca szybowego z piecem obrotowym. Spalanie CO wytwarza CO_2.

Aspekty ekonomiczne: Brak danych

Możliwość zastosowania: W nowych i istniejących instalacjach. Wykorzystywanie CO jako paliwa jest możliwe tylko w zakładach stosujących piece zamknięte.

Bibliografia: [tm143, EuroAlliages 1998]

9.3.5 Procesy wytapiania

W produkcji żelazostopów najważniejszym etapem jest redukcja tlenków metali i wytwarzanie stopu z żelazem obecnym w procesie. Zależnie od środka redukującego (odtleniającego) stosowane są różne rodzaje systemów wytapiania (takie jak piec łukowy, piec szybowy lub tygiel reakcyjny). Piece łukowe są zwykle wyposażone w elektrodę zanurzeniową i są typu zamkniętego, półzamkniętego i otwartego. Na koncepcję różnych systemów wytapiania mają wpływ takie czynniki, jak pożądana elastyczność produkcyjna, zakres surowców, możliwości odzysku energii i poziom emisji do środowiska. Różne techniki brane pod uwagę dla odzysku energii, które bardzo zależą od stosowanego systemu wytapiania, ale także od lokalnych warunków, tzn. lokalnych cen energii, okresów produkcji i obecności potencjalnych klientów, zostaną omówione później w tym rozdziale.
Różne piece stosowane do produkcji żelazostopów zostały opisane wcześniej w rozdziale 2 i są zestawione w następującej tabeli, w której porównano zalety i wady różnych systemów.

system wytapiania	produkowane żelazostopy	zbieranie i ograniczanie gazu	zalety	wady
otwarty piec łukowy z trzema elektrodami zanurzeniowymi	FeCr, FeMn, SiMn, FeSi, FeNi, krzemometal, odzysk stopu	okap wyciągowy i oczyszczanie w filtrze workowym	-prosta konstrukcja -niski koszt inwestycyjny i utrzymanie -może stosować prawie każdy surowiec -można łatwo kontrolować proces wytapiania -produkcja gorącej wody	-duże zużycie energii elektrycznej (filtr) -nie ma odzysku ciepła z wyjątkiem produkcji gorącej wody -duże ilości gazów odlotowych -potrzeba dużych systemów ograniczania zanieczyszczeń -większe oddziaływanie na środowisko z powodu dużej ilości gazów odlotowych i ciepła odprowadzanego do powietrza otoczenia
otwarty piec łukowy z jedną elektrodą zanurzeniową	specjalne żelazostopy FeV, FeB	okap odciągowy i oczyszczanie w filtrze workowym	-prosta konstrukcja, duża elastyczność produkcyjna, niskie koszt inwestycyjny i utrzymanie -może stosować prawie każdy surowiec -może przetapiać miały	-piec otwarty z jedną elektrodą jest zwykle stosowany do produkcji specjalnych stopów w małych ilościach, dlatego wyżej wspomniane wady są stosunkowo mniejsze
półzamknięty piec łukowy z elektrodą zanurzeniową	FeCr, FeMn, SiMn, FeNi, FeSi, krzemometal specjalne stopy żelaza	okap odciągowy i oczyszczanie w filtrze workowym	-duża elastyczność surowca -odzysk energii w postaci energii elektrycznej i/lub pary -produkcja gorącej wody -mniej gazów odlotowych -mniejszy filtr -łatwa kontrola procesu wytapiania -mniejsze oddziaływanie na środowisko	-stosunkowo wysokie zużycie energii -bardziej skomplikowany system -wyższe koszty utrzymania -można stosować ograniczoną ilość materiałów bez aglomeracji
zamknięty piec łukowy z	FeCr, FeMn, SiMn, FeNi,	piec uszczelniony	-małe oddziaływanie na środowisko	-surowce (wsad) kawałkowe lub surowce aglomerowane

elektrodą zanurzeniową	specjalne żelazostopy	ze skruberem lub suchym filtrem tkaninowym (tkanina wzmacniana siatką metalową)	-odzysk energii w postaci gazu odlotowego o dużej zawartości CO służącego jako paliwo wtórne -mała ilość gazu odlotowego -dość prosty system	(duże ziarno) -gaz odlotowy składa się z CO (wydmuchowy i trujący) -mokry system oczyszczania gazu - ścieki i szlam muszą być obrabiane (oczyszczane) lub ponownie wykorzystywane
zamknięty piec łukowy z elektrodą zanurzeniową z podgrzewaniem w piecu obrotowym	FeCr	piec uszczelniony ze skruberem	-niskie zużycie energii elektrycznej -sprawny energetycznie -małe oddziaływanie na środowisko -wzrost wydajności pieca	-potrzebuje określonej ilości twardej rudy kawałkowej o dużym ziarnie lub koncentratów aglomerowanych -aglomerownia lub grudkownia -wyższy koszt inwestycyjny -mała elastyczność w zakresie surowców i dostawa -skomplikowany system -mokry system oczyszczania gazu
zamknięty piec łukowy z elektrodą zanurzeniową z podgrzewaniem w piecu szybowym	FeCr	piec uszczelniony ze skruberem	-większa elastyczność w zakresie surowców -niskie zużycie energii -odzysk energii -małe oddziaływanie na środowisko -większa wydajność pieca	-potrzebuje określonej ilości twardej rudy kawałkowej o dużym ziarnie lub koncentratów aglomerowanych -mokry system oczyszczania gazu
zamknięty piec łukowy z elektrodą zanurzeniową z redukcją w piecu obrotowym	FeCr	piec uszczelniony ze skruberem	- bardzo niskie zużycie elektrycznej -odzysk ciepła, pełne wykorzystanie gazów odlotowych -wyższe zużycie węgla, niższe zużycie koksu wzrost produktywności pieca	- wyższy koszt inwestycyjny -mokry system oczyszczania gazu -bardzo skomplikowany system -żadnej elastyczności w zakresie surowców; dostawa - stosunkowo wysoki koszt utrzymania - możliwość tworzenia narostów
SKF Plasmachrome (piec plazmo-chromowy ASEA)	FeCr	piec uszczelniony	-możliwość stosowania każdej rudy -stosowanie miałów bez aglomeracji - odzysk energii -stosowanie węgla zamiast koksu	-wyższy koszt inwestycyjny -wysokie zużycie energii -skomplikowany system -krótsza żywotność -CO w systemie pod ciśnieniem
ASEA DC Furnace (piec prądu stałego firmy ASEA)	FeCr	piec uszczelniony	-stosowanie miałów bez aglomeracji -niski koszt inwestycyjny -wyższa gęstość energii	-wdmuchiwanie z nieznanymi trudnościami -problemy z dolną elektrodą w przypadku przegrzania -potrzeba elektrod wstępnie spieczonych
piec szybowy	HC FeMn (FeMn wysokowęgl	piec zamknięty	-wysoka zdolność produkcyjna -gaz odlotowy z wysoką	-bardzo wysokie zużycie koksu -skruber

	owy)		wartością opałową -odzysk energii, pełne wykorzystanie energii gazów odlotowych	- wysoki koszt inwestycyjny -skomplikowana instalacja
tygiel wyłożony materiałem ogniotrwałym	specjalne stopy, FeMo	okap wyciągowy i filtr workowy	-niski koszt inwestycyjny -wysoka elastyczność produkcyjna	-większe ilości gazu odlotowego - mniej skuteczny system zbierania gazu
		zamknięty w komorze reakcyjnej połączonej z filtrem workowym	-niski koszt inwestycyjny -wysoka elastyczność produkcyjna -skuteczny system zbierania oparów -mniejsza ilość gazu odlotowego	-nieznacznie wyższe koszty inwestycyjne
piec wielotrzonowy	prażenie molibdenitu	skruber	-sprawdzona technologia -może być produkowany kwas siarkowy	

Tabela 9.21: Zestawienie zalet i wad systemów wytapiania stosowanych w przemyśle żelazostopów

Uwzględniając powyższe zalety wady systemów do wytapiania trzeba brać pod uwagę:
- piec otwarty do specjalnych zastosowań i małych wydajności połączony z filtrem workowym
- piec półzamknięty połączony z filtrem workowym
- systemy pieców zamkniętych do różnych zastosowań z oczyszczaniem z pomocą skrubera lub systemu oczyszczania suchego (filtr elektrostatyczny suchy, filtr tkaninowy- przypis tłumacza)
- piec szybowy, jeśli energia odpadowa będzie wykorzystywana
- tygle reakcyjne z odpowiednim okapem (kołpakiem) wyciągowym połączonym z filtrem workowym
-piec wielotrzonowy do prażenia molibdenitu z usuwaniem pyłu i odzyskiem kwasu.

Piec otwarty do masowej produkcji żelazostopów nie jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT. Głównym powodem jest wysokie zużycie energii elektrycznej spowodowane dużymi ilościami gazu odlotowego do oczyszczania w odpylniku workowym. Ta duża ilość gazu odlotowego, nawet w przypadku posiadania odpylnika (filtra) workowego o wysokim standardzie, powoduje emisję większych ilości drobnoziarnistego pyłu do środowiska.
Ponadto nie można odzyskiwać energii potrzebnej do eksploatacji pieca otwartego.

9.3.6 Zbieranie gazów i ograniczanie pyłów

Techniki do zbierania i ograniczania emisji oparów/ gazów odlotowych omawiane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla produkcji żelazostopów. Do odpylania gazów odlotowych z procesu stosowane są zwykle skrubery i odpylnik (filtr) workowy.

Istnieje szereg różnych konstrukcji filtrów workowych stosujących różne rodzaje materiałów filtrujących, z których w zasadzie wszystkie osiągają niskie poziomy emisji, to znaczy emisje pyłu poniżej 5mg/Nm^3. Stosowanie technik filtracji membranowej (filtracja powierzchniowa) odzwierciedla się dodatkowo w wydłużonej żywotności worków, wyższej granicy temperatur roboczych (do 260 °C) i stosunkowo niskimi kosztami utrzymania w połączeniu z emisjami pyłu w

zakresie 1-5 mg/Nm^3. Istnieją w Europie różni dostawcy, którzy są w sranie dostarczyć filtr workowy z membranowymi workami filtracyjnymi. Membranowe (przeponowe) worki filtracyjne składają się z membrany PTFE (teflon) z ultradrobnymi porami, pokrywającej materiał podstawowy. Pyły zawarte w strumieniu gazu odlotowego wyłapywane są na powierzchni worka. Pył jest raczej odrzucany od membrany, a nie przenika do wnętrza tkaniny filtra tworząc w ten sposób mniejszy placek. Ta technika może mieć zastosowanie we wszystkich nowych i istniejących instalacjach filtrów tkaninowych [tm144, Elfem 1998].

Odpylniki workowe stosowane w przemysłach żelazostopów i metalurgicznym są w wielu przypadkach filtrami ciśnieniowymi z wentylatorami po stronie brudnych oparów/ gazów. Ostatnie prace badawczo rozwojowe doprowadziły do stworzenia zamkniętego filtra zasysającego z wentylatorami po stronie czystego gazu. Łączy on zalety łagodnego oczyszczania worka, co oznacza dłuższą żywotność worka, niższe koszty eksploatacyjne i utrzymywania, a dzięki zamkniętemu filtrowi, określoną ilość gazu [tm144, Elkem 1998].

Przez odzyskiwanie żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni, oczyszczanie gazów odlotowych odbywa się w dwustopniowym odpylniku workowym. W pierwszym stopniu pył piecowy jest zbierany do recyklingu lub do dalszego przetwarzania. W drugim stopniu wdmuchiwane są granulki absorbenta (węgiel aktywny lub koks lignitowy). Metale lotne, w szczególności rtęć, a w mniejszym stopniu kadm i ołów, są chemicznie adsorbowane na powierzchni węgla. Z powodu dużej toksyczności rtęci i kadmu mogą być osiągane emisje tych metali poniżej 0,2 mg/Nm^3. Absorbent wyłapuje również związki chloru łącznie z dioksyną. Alternatywnie może być stosowany 3-stopniowy skruber Venturi w połączeniu z filtrem elektrostatycznym mokrym i filtrem selenowym. Filtr selenowy usuwa rtęć z gazów odlotowych.

Skrubery to techniki, które należy wziąć pod uwagę przy eksploatowaniu pieców zamkniętych, gdzie gazy odlotowe o wysokiej zawartości CO muszą być płukane i odpylane przy bardzo wysokich temperaturach. Nowoczesne skrubery osiągają emisje pyłu poniżej 10 mg/Nm^3, przy pyle z grubszym ziarnem podano nawet osiąganie koncentracji pyłu 4 mg/Nm^3 przez stosowanie skrubera kaskadowego do oczyszczania gazów odlotowych z pieca spiekalniczego [tm200, Kantola,1999]. Skrubery Venturi stosowane do oczyszczania gazów odlotowych z zamkniętego pieca do produkcji FeCr wysokowęglowego osiągają emisje poniżej 50 mg/Nm^3 z powodu bardzo miałkiego pyłu produkowanego w piecu, który jednak nie jest emitowany bezpośrednio do atmosfery. Wadami skrubera są zwykle nieznacznie wyższe emisje gazu oraz ciecz płucząca i szlam, który wymaga dalszej obróbki. W porównaniu z filtrem workowym, który jest zwykle stosowany dla pieca półzamkniętego, skruber nawet z wyższymi emisjami pyłu nie obciąża środowiska bardziej niż filtr workowy, a to dlatego, że ilość gazów odlotowych z pieca zamkniętego jest mniejsza. Opisano jeden przypadek, gdzie zamknięty piec do produkcji żelazomanganu jest wyposażony w filtr tkaninowy z tkaniną wzmocnioną siatką metalową zamiast w system oczyszczania mokrego. Filtr ten odzyskuje ciepło z gazów odlotowych i eliminuje potrzebę użycia skrubera. Zbierany pył jest grudkowany i zawracany, a oczyszczony gaz jest spalany w kotle odzysknicowym [tm202, EnviroSense, 1995].

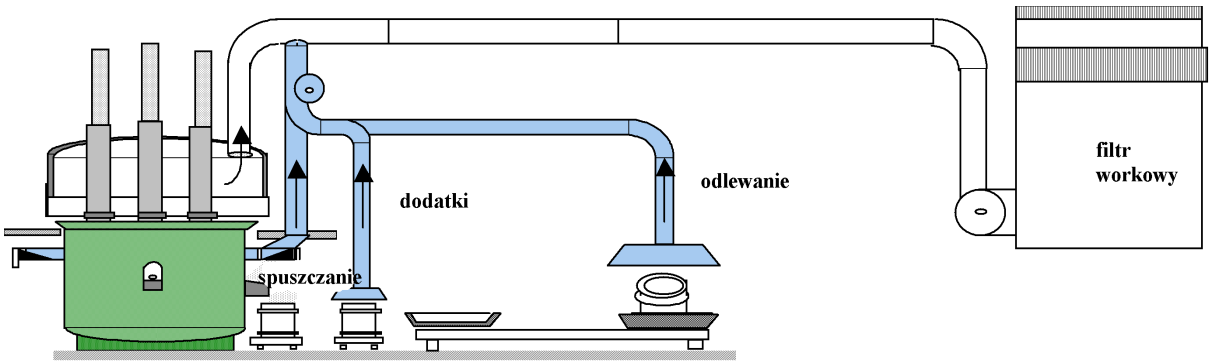
Gaz odpadowy opuszczający prażak (piec do prażenia) molibdenitu zawiera duże ilości pyłu, który jest usuwany przez multicyklony w połączeniu z filtrem elektrostatycznym suchym. Zbierany pył jest zawracany do koncentratu wsadowego. Gaz zawiera do 2,5% dwutlenku siarki, małe ilości niespalanych węglowodorów oraz trójtlenek siarki i nieco metali łatwopalnych. W celu usuwania tych zanieczyszczeń po odpylaniu gaz jest płukany i schładzany w skruberach do wytworzenia czystego dwutlenku siarki, który może być przetwarzany na stężony kwas siarkowy. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być rozpatrywane w łączności z tym procesem. Kwas produkowany podczas procesu może być magazynowany w zbiornikach z podwójnymi ścianami umieszczonych w chemicznie odpornych obwałowaniach lub w zbiornikach z pojedynczą ścianką

wewnątrz basenów ograniczających, mogących pomieścić całą zawartość zbiornika (-ów) magazynujących kwas.

Stosowanie okapów wyciągowych dla spuszczania i odlewania jest również techniką, którą należy wziąć pod uwagę. Opary ze spuszczania zawierają opary z przepalania lancą tlenową, pył z wiercenia, opary z parujących kul ołowiowo-cynkowych jeśli stosowane jest działko spustowe oraz opary z wszystkich osłoniętych powierzchni metalu i żużlu. Te opary składają się głównie z tlenków metali zaangażowanych w procesie wytapiania. Konstrukcja okapów wyciągowych musi uwzględniać dostęp dla ładowania wsadu i do innych operacji pieca oraz sposób, w jaki zmieniają się źródła gazów procesowych podczas cyklu technologicznego.

PRZYKŁAD 9.05 SYSTEMY OKAPÓW WYCIĄGOWYCH DO ZBIERANIA OPARÓW ZE SPUSZCZANIA I ODLEWANIA Z PIECA ŁUKOWEGO

Charakterystyka: - Konstrukcja odpowiednich systemów okapów (kołpaków) wyciągowych do zbierania oparów z rejonów spuszczania i odlewania zależy w znacznym stopniu od lokalizacji układów spuszczania i odlewania w danym miejscu. Dlatego też istnieje cały szereg różnych konstrukcji okapów wyciągowych. Do oczyszczania oparów ze spuszczania stosowany jest obecnie zazwyczaj filtr workowy. Może to być filtr oddzielny lub filtr, który oczyszcza również opary z odlewania metalu lub gazy odlotowe z pieca. Niżej pokazany jest przykład sytemu okapów wyciągowych stosowanych do zbierania oparów ze spuszczania i odlewania



Rysunek 9.16:Zbieranie oparów ze spuszczania i odlewania

Główne korzyści dla środowiska: - Redukcja emisji niezorganizowanych z rejonu spuszczania i odlewania. Minimalizacja niekontrolowanych oparów, pyłu i dymu, które opuszczają budynek z powietrzem wentylacyjnym. Filtr workowy może osiągać emisje pyłu poniżej 5 mg/Nm^3

Dane eksploatacyjne: -Próbkowanie powietrza wentylacyjnego opuszczającego budynek pieca, łącznie z rejonem spuszczania i odlewnia, przez długi czas może dać informacje o wartościach średnich. Wykazują one średnie koncentracje pyłu 5-12 mg/Nm^3 i całkowite emisje pyłu wynoszące 0,2-0,6 kg/tonę produkowanego stopu. Ta ilość pyłu może być znacząco zredukowana.

Skutki oddziaływania na środowisko:- redukcja emisji niezorganizowanych w budynku pieca odzwierciedla się również w lepszych warunkach pracy. Wyciąganie i oczyszczanie gazów wymaga zużycia dodatkowej energii z powodu stosowania wentylatorów o bardzo dużej wydajności.

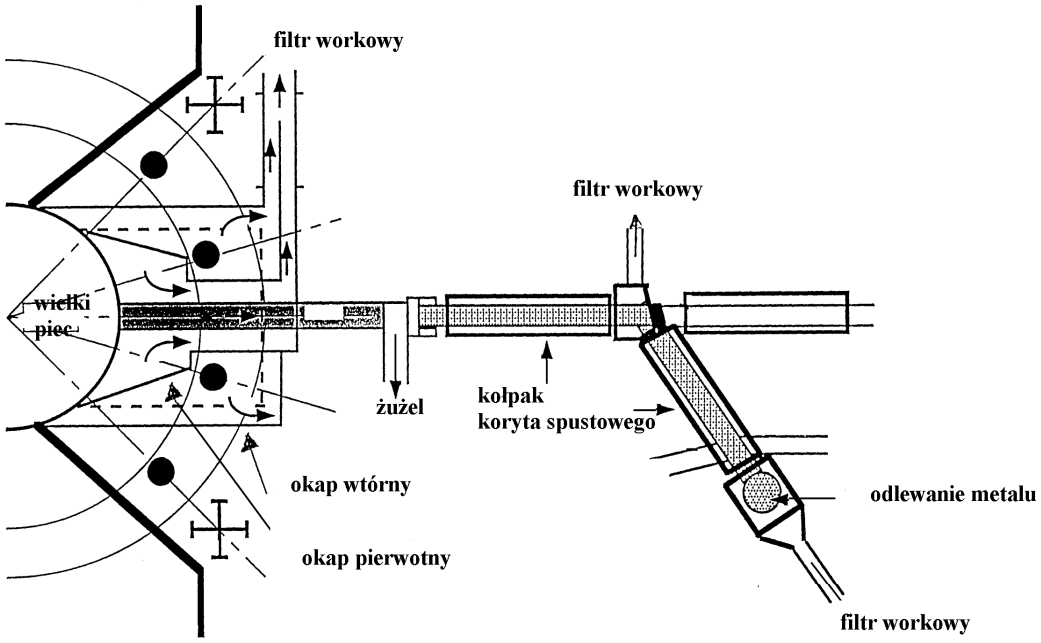
Aspekty ekonomiczne:- brak danych

Możliwość zastosowania:- w nowych i istniejących instalacjach

Bibliografia: - [tm143, EuroAlliages 1998]

PRZYKŁAD 9.06 SYSTEM OKAPÓW WYCIĄGOWYCH DLA ODPYLANIA OTWORÓW SPUSTOWYCH I KORYT SPUSTOWYCH Z PIECA SZYBOWEGO PRODUKUJĄCEGO FeMn WYSOKOWĘGLOWY

Charakterystyka: -Wyposażenie odpylające składa się z różnych okapów (kołpaków) umieszczonych nad otworem spustowym pieca szybowego, nad głównym korytem spustowym metalu i nad urządzeniem, gdzie ciekły metal jest odlewany do kadzi typu torpedo. Zbierane opary są oczyszczane w oddzielnym filtrze workowym. Na poniższym rysunku pokazany jest system okapów wyciągowych (widok z góry pieca).



Rysunek 9.17: System okapów wyciągowych dla pieca szybowego

Główne korzyści dla środowiska: -Redukcja emisji niezorganizowanych z rejonu spuszczania i odlewania. Minimalizacja niekontrolowanych oparów, pyłu i dymu, które opuszczają budynek pieca z powietrzem wentylacyjnym.

Dane eksploatacyjne: - Skuteczność zbierania

Okap główny	96%
Okap nad urządzeniem odlewania metalu do kadzi	86%
Kołpak przykrywający koryto spustowe	100%
Natężenie przepływu	310 000 m3/h
Emisje pyłu zmierzone za filtrem workowym	< 5mg/Nm3

Skutki oddziaływania na środowisko: - Redukcja emisji niezorganizowanych w budynku pieca daje w wyniku lepsze warunki pracy. Wyciąganie i oczyszczanie gazów powoduje dodatkowe zużycie energii z powodu stosowania wentylatorów o bardzo dużej wydajności.

Aspekty ekonomiczne: - Koszt inwestycyjny wynosi około 1,0 M euro

Możliwość zastosowania: - We wszystkich nowych i istniejących piecach szybowych

Bibliografia:- [tm195, SFPO 1999]

9.3.7 Sterowanie procesu

Zasady sterowania procesu omawiane w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tym sektorze. Niektóre z pieców i procesów mogą być udoskonalone przez przystosowanie wielu z tych technik. Skomputeryzowane systemy sterowania są wykorzystywane np. w produkcji FeSi i krzemometalu po to, aby śledzić i kontrolować wytwarzanie oparów krzemionkowych.

9.3.8 Operacje pozapiecowe

Otwór spustowy pieca do wytapiania zwykle jest otwierany przy użyciu wiertarki pneumatycznej albo hydraulicznej. Stosowane jest również przepalanie lancą tlenową, jako jedyna metoda albo jako uzupełnienie wiercenia. Działko spustowe pomaga w usuwaniu blokad, ale kule zawierające ołów i cynk powinny być stosowane tylko wtedy, kiedy zainstalowany jest odpowiedni okap wyciągowy do usuwania oparów spustowych. Jest to konieczne, ponieważ ołów, a zwłaszcza cynk w znacznym stopniu odparowywuje się w otworze spustowym. Tworzą się wówczas opary cynku i ołowiu, które bez stosowania okapu wyciągowego zanieczyszczałyby rejon roboczy i później byłyby zawarte w powietrzu wentylacyjnym. Otwór spustowy zamykany jest za pomocą zatykarki.

Najczęściej stosowaną techniką spuszczania jest spuszczanie kaskadowe. W tym przypadku metal i żużel są spuszczane razem do tej samej kadzi. Żużel o mniejszej gęstości pływa na wierzchu i w końcu przelewa się przez dziób kadzi do następnej kadzi.

Granulacja żużlu i jego natryskiwanie wodą w dole żużlowym lub stacji odlewania przyczyniają się do redukcji emisji oparów i pyłu. Używana woda wymaga odstania w osadniku, ażeby usunąć z niej zawiesinę stałą przed ponownym wykorzystaniem wody jako wody do gaszenia.

Wytwarzanie bardzo miałkiego proszku (pyłu), który jest zbierany w filtrze workowym stosowanym do odpylania gazów odlotowych z pieca może stwarzać problemy w obsłudze, składowaniu i transporcie proszków.

PRZYKŁAD 9.07 ZAGĘSZCZANIE PYŁU KRZEMIONKOWEGO I INNYCH PYŁÓW ZBIERANYCH W FILTRACH WORKOWYCH Z PIECÓW DO WYTAPIANIA ŻELAZOSTOPÓW

Charakterystyka: - Informowano o procesie zagęszczania pyłu krzemionkowego drobnoziarnistego i innych pyłów pofiltracyjnych w stopniu mikrogrudkowania. W procesie proszek jest grudkowany na kulki o średnicy około 0,5-1 mm.

Główne korzyści dla środowiska: - Wyższa gęstość nasypowa zmniejsza oddziaływanie na środowisko przez mniejsze pylenie podczas operacji transportowych. Oznacza to mniejsze zanieczyszczenie powietrza i mniejszy hałas w wyniku mniejszej ilości ciężarówek przewożących pył.

Dane eksploatacyjne: - Gęstość nasypowa surowego pyłu krzemionkowego jest mniejsza niż 0,2 t/Nm3. Proces mikrogrudkowania zwiększa gęstość nasypową do 0,5 – 0,6 t/Nm3. Zmniejsza to koszty transportu o około 65% i oddziaływanie transportu na środowisko.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Mniejsza ilość kursów ciężarówek

Aspekty ekonomiczne: - brak danych

Możliwość zastosowania: - w nowych i istniejących instalacjach, gdzie w filtrach workowych zbierany jest drobnoziarnisty pył krzemionkowy, drobnoziarnisty pył SiMn, FeCr, manganowy i tlenków żelaza

Bibliografia: - [tm144, Elkem 1998]

9.3.9 Oczyszczanie wody

Raportuje się, że istniejące systemy oczyszczania wody są na wysokim poziomie. Tam, gdzie jest to konieczne, ścieki powinny być oczyszczane z rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej. Techniki wyszczególnione w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane do procesów.

Oczyszczanie wody jest konieczne w procesach ze skruberami i granulacją, ponieważ zawiesina stała powinna być usuwana przed zawracaniem wody do obiegu. Ażeby osiągać dopuszczalne wartości składników szkodliwych w pewnych przypadkach może być konieczne oczyszczanie upustów, które muszą być zabierane z obiegu wody płuczkowej. Może się to odbywać przy stosowaniu filtrów piaskowych, filtrów węglowych lub przez dodawanie odpowiednich środków chemicznych do strącania szkodliwych związków.

9.3.10 Redukcja pozostałości pochodzących z procesu

Wszystkie procesy i przebiegi recyklingowe omówione wcześniej jako stosowane metody w rozdziale dotyczącym obecnych poziomów emisji i zużycia są środkami do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu BAT. Najważniejszym czynnikiem dla redukcji oddziaływania na środowisko pozostałości zrzucanych jako odpady są środki zintegrowane z procesem, które dają w wyniku wytwarzanie mniejszej ilości pozostałości. Jeśli ilość pozostałości z procesu jest minimalizowana przez stosowanie środków pierwotnych, to nieuniknione pozostałości powinny być zawracane lub ponownie wykorzystywane w maksymalnie możliwym stopniu. Rodzaj materiałów wsadowych będzie wpływał na końcowy wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 również powinny być wzięte pod uwagę w powiązaniu z tymi procesami.

9.3.11 Techniki do redukcji ogólnego zużycia energii

Jak już wspomniano w punkcie 9.2.1 tego rozdziału przez zaprezentowanie ogólnego całkowitego zużycia energii, produkcja żelazostopów jest procesem energochłonnym. Dla procesów żużlowych produkujących FeCr wysokowęglowy lub FeMn wysokowęglowy w piecach zamkniętych zużycie koksu na sam proces piecowy mieści się w zakresie 420-450 kg/tonę. Można przeprowadzać redukcję wstępną rudy stosując węgiel lub inne tanie nośniki pierwiastka C, jako źródło energii i środek redukujący. Obniża to ilość koksu i energii elektrycznej zużywanych w piecu redukcyjnym,

ale może zwiększyć całkowite zużycie materiałów węglonośnych i ogólne zużycie energii w procesie jako całości.

Jeśli założy się, że cały węgiel (C) jest przemieniany na CO, tj. żadna praca redukcyjna nie jest wykonywana przez CO i nie ma żadnej straty C, to teoretycznie węgiel (C) mógłby być odzyskiwany jako CO. Następnie CO mógłby być stosowany jako paliwo dla odzysku energii przez spalanie nad gardzielą pieca półzamkniętego albo przez zbieranie go z pieca zamkniętego i późniejsze wykorzystywanie. Przykładowo ilość CO wyniosłaby 770-1050 kg CO/tonę FeCr. Byłoby to równoważne 2160-2950 kWh/tonę. W rzeczywistości liczby te byłyby niższe o 5-15%. Wynikająca z tego ilość CO_2, produkowanego przez sam proces piecowy, wyniosłaby 1200 do 1650 kg/tonę.

Na przykład norweski zakład produkujący FeCr raportował bilans dla odzysku CO i wykorzystanie w1998 jak następuje:

Odzysk energii i wykorzystanie	**Energia kWh/t**
Całkowita ilość energii możliwa do odzyskania	2090
Całkowita odzyskana energia łącznie z wykorzystaniem wewnętrznym 190 kWh/t (spiekanie, suszenie koksu, ogrzewanie kadzi)	1460
Spalana na świecy	630

Tabela 9.22: Całkowita ilość energii możliwa do odzyskania i faktycznie odzyskana energia

Możliwa do odzyskania energia nie jest w tym przypadku wartością teoretyczną, ale energią zawartą w odzyskiwanym i wykorzystywanym wewnętrznie i zewnętrznie CO plus energia nadmiarowego gazu spalanego na świecy. Bilans energii całkowitej dla całej instalacji był jak następuje:

Zużycie energii i odzysk	**Energia kWh/t**
energia elektryczna energia potencjalna w koksie	4060 4430
odzyskany CO łącznie z wewnętrznym wykorzystaniem energii 190kWh/t	1460
całkowite zużycie energii przez instalację	7220

Tabela 9.23: Bilans energii całkowitej dla pieca do wytapiania FeCr

Podobnego bilansu dla innych procesów nie można było dokonać z powodu braku wystarczająco szczegółowej informacji. Natomiast można sporządzić przybliżony bilans, który obejmuje tylko dane zużycia energii „paliwo" lub „proces", tj. energii elektrycznej oraz koksu i gazu stosowanych jako paliwa jak zaprezentowano w poniższej tabeli. Tabela nie zawiera porównania zużycia środka redukującego i sprawności odzysku energii CO.

źródło energii	**proces klasyczny (1) kWh/t**	**proces klasyczny, spiekanie, piec zamknięty kWh/t**	**piec, piec zamknięty i grudkowanie/spiekanie podgrzewanie**

			(3) kWh/t
elektryczność	3800 - 4500	4060	3100 - 3500
spiekanie	0	880 (2)	0
grudkowanie/spiekanie	0	0	275 - 500(3)
podgrzewanie	0	0	500 - 700 (4)
inne	0- 2700 (5)	190	100 - 200
ogółem	3800 - 7200	5130	3975 - 4900

Uwagi:
(N1) klasyczny otwarty, półzamknięty lub zamknięty piec ze wsadem w postaci rudy kawałkowej i/lub brykietów
(N2) energia z koksu stosowanego w procesie spiekania
(N3) zakładając że 60% rudy stanowią pelety (grudki)
(N4) podgrzewanie do 700^0C

Tabela 9.24: Porównanie zużycia energii elektrycznej i energii z paliw

Tabela ta wykazuje, że różnica zużycia energii w procesie pomiędzy alternatywami produkcyjnymi nie jest bardzo duża. Faktycznie procesy „klasyczne" mogą mieć przewagę, jeśli znaczna część możliwej do odzyskania energii może być sprzedawana na zewnątrz. Najczęściej zakłady nie mają zewnętrznych klientów na energię. Wybieranie procesu, który może wykorzystywać odzyskiwane ciepło albo dla dodanych etapów procesu, które zwiększają sprawność i wydajność albo do wytworzenia energii, stanowi wskazaną opcję.

Ważnym punktem procesu z zamkniętym piecem, w którym stosowane jest grudkowanie, spiekanie i podgrzewanie, jest zminimalizowanie stosowania węgla kopalnego na tonę produkowanego stopu, co odzwierciedla się również w minimalizacji jednostkowej emisji CO_2. Jednakże grudkowanie/ spiekanie zredukuje ilość gazów cieplarnianych tylko wtedy, gdyby alternatywny proces o mniejszej sprawności energetycznej prowadził do niedoboru CO.

Jakość rudy jest również ważnym czynnikiem dla zużycia energii. Podstawowe znaczenie ma zawartość tlenku metalu i stosunek metal nieżelazny/ żelazo, przy czym obie te wielkości powinny być tak duże, jak to możliwe. Po drugie zawartość skały płonnej w rudzie lub mieszance rud powinna być tak niska jak to tylko możliwe (będzie to częściowo konsekwencją wysokiej zawartości tlenku metalu): skład skały płonnej powinien umożliwiać minimalizowanie dodatków żużlotwórczych. Obniży to ilość żużlu i przez to ilość energii elektrycznej potrzebnej do topienia żużlu.

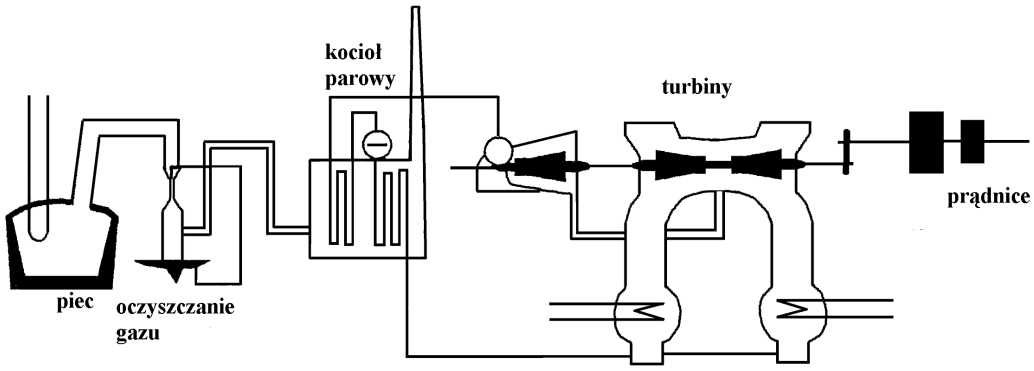
Co się tyczy wykorzystania energii, to wadą pieców do wytapiania, eksploatowanych bez odzysku energii, jest wysoka strata energii w postaci CO w gazie odlotowym i jako ciepła odpadowego. Przykładowo przy produkcji FeSi i krzemometalu tylko około 32% zużywanej energii jest energią chemiczną zawartą w produkcie, co oznacza, że około 68% energii jest tracone jako ciepło w gazie odlotowym z pieca (tun 152, A.Schei, J.K.Tuset, H. Tveit, 1998). Energia może być odzyskiwana z obiegów chłodzenia w postaci gorącej wody i gazu odlotowego jako ciepło, które może być przetwarzane na parę wysokociśnieniową, a następnie na energię elektryczną, lub przez bezpośrednie wykorzystanie zawartości CO jako paliwa wtórnego.

Istnieją pewne bezpośrednie udoskonalenia instalacji, które mogą być zrealizowane dla redukcji użycia energii, takie jak prowadzenie procesu z wysokim uzyskiem metalu, poprawa konstrukcji pieca dla osiągnięcia mniejszej straty energii. Oprócz bezpośrednich udoskonaleń instalacji około 15%- 20% energii elektrycznej zużywanej przez piec łukowy może być odzyskiwane jako elektryczność przez system odzysku energii. Ten procent jest znacznie wyższy dla systemu, który

produkuje elektryczność i wykorzystuje energię cieplną z chłodzenia pieca i z gazów odlotowych. Ma to również miejsce, gdy CO jest wykorzystywany bezpośrednio jako paliwo wtórne w zastępstwie paliw kopalnych. Poniższe przykłady ilustrują możliwości odzyskania energii z pieców różnego typu, stosowanych w przemyśle żelazostopów.

PRZYKŁAD 9.08 ODZYSK ENERGII I WYKORZYSTANIE CO Z ZAMKNIĘTEGO PIECA ŁUKOWEGO

Charakterystyka: - główną część procesu stanowi zamknięty piec łukowy, który wytwarza gaz odlotowy o wysokiej zawartości CO (70 – 90% CO). Gaz odlotowy jest oczyszczany w skruberze, przed jego wykorzystaniem jako paliwo wtórne. Jedną z możliwości jest spalanie z powietrzem w kotle parowym. Para napędza układ złożony z turbiny wysokociśnieniowej i turbin niskociśnieniowych. Energia jest odzyskiwana w postaci elektryczności.



Rysunek 9.18: Bezpośrednie wykorzystywanie CO do produkcji energii elektrycznej

Główne korzyści dla środowiska: - odzyskanie energii elektrycznej z CO zmniejsza ogólne zużycie energii przez proces, co w konsekwencji minimalizuje ocieplenie atmosfery przez emitowanie CO_2 ze spalania paliwa kopalnego.

Dane eksploatacyjne: -

Ilość wytwarzanej pary	35 – 40 ton/h
Odzysk energii	70 GWh/r= 13,5 % Wejściowej energii elektrycznej

Skutki oddziaływania na środowisko: - Odzyskiwana energia zastępuje w większości przypadków paliwa kopalne takie jak olej lub węgiel i dzięki temu zmniejsza ilości SO_2 emitowanego do atmosfery.

Aspekty ekonomiczne: - wskaźnik kosztów wynosi około 0.025 ∈ / kWh (amortyzacja 7% i żywotność 15 lat).

Możliwość zastosowania: Nowe i istniejące instalacje produkujące FeCr, FeMn i SiMn w piecach zamkniętych.

Bibliografia: [tm 151, Energy Recovery In the Norwegia Ferro Alloy Industry,1995]
[tm 151, 10th International Ferro-alloys conference, 1994]

Prócz produkcji elektryczności CO może być również przesyłany rurociągami w obrębie zakładu i stosowany jako paliwo wtórne do wielu celów. Najlepsze wykorzystywanie uzyskuje się przez bezpośrednie spalanie zastępując paliwa kopalne np. olej ciężki lub węgiel. W produkcji FeCr, FeMn i SiMn CO może być stosowany do suszenia koksu i innych surowców. CO może być również stosowany jako paliwo w piecu spiekalnicznym z taśmą stalową w celu redukcji zużycia energii pierwotnej przez piec. Przy produkcji FeCr CO jest stosowany do podgrzewania materiału wsadowego: podgrzewanie zmniejsza zużycie energii o 70-90 kWh / 100 °C wzrostu temperatury podgrzewania. CO może być również wykorzystywany w sąsiadującej stalowni stali nierdzewnej [tm141, Finland 1998]

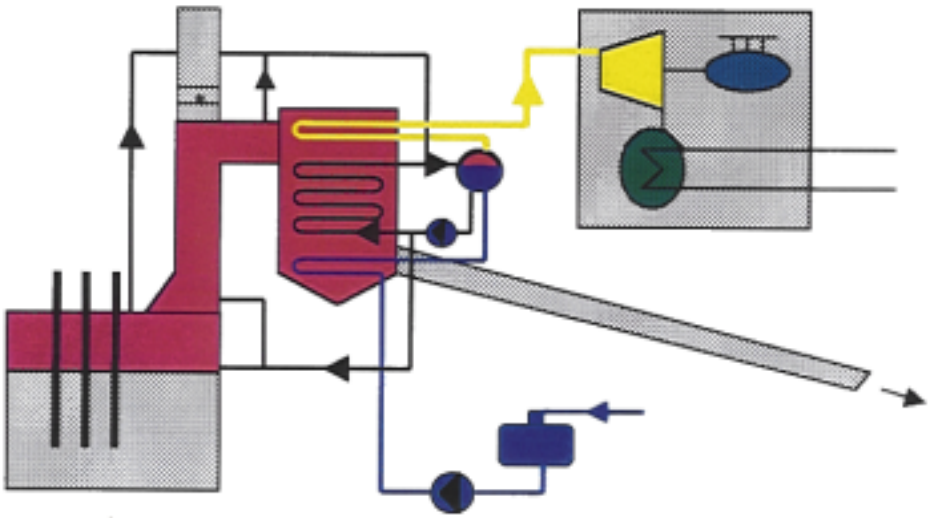
Gaz odlotowy o dużej zawartość CO może być również oczyszczany, a następnie dostarczany jako gaz syntetyczny do sąsiadującego zakładu chemicznego, w którym służy on jako surowiec.

W piecu półzamkniętym, CO z pieca do wytapiania spala się w powietrzu zasysanym, wytwarzając przez to gorące gazy odlotowe o temperaturze 400 – 800 °C , które mogą osiągać również wartości szczytowe do 1200 °C. Piece mogą być wyposażone w zintegrowany system odzysku energii, który zawiera następujące części składowe.

- Okap (kołpak) wyciągowy z kanałami piecowymi
- Kocioł odzysknicowy
- System zasilania wodnego
- System rozdzielczy ciepła lub turbinę parową z prądnicą i skraplaczem

PRZYKŁAD 9.09 ODZYSK ENERGII DLA PÓŁZAMKNIĘTEGO PIECA ŁUKOWEGO

Charakterystyka: - Energia gazu odlotowego z pieca może być odzyskiwana w kotle odzysknicowym, który wytwarza parę przegrzaną. Stosowane są stosunkowo klasyczne kotły wodnorurowe z pogrzewaczem, ekonomizerem i skraplaczem, połączone ze skutecznym systemem oczyszczania mającym na celu utrzymanie powierzchni ogrzewania w stanie czystym w bardzo zapylonym gazie odlotowym.
Okap górny pieca jest wystawiony na intensywne ciepło z wnętrza pieca; okap ten jest tradycyjnie chłodzony wodą w systemie wodnorurowym pokrytym wyłożeniem ceramicznym. Około 25% emisji cieplnych z pieca jest tracone w systemie chłodzenia wodnego okapu górnego. Dla odzyskania energii okap górny może być chłodzony przez nieekranowane orurowanie wody wysokociśnieniowej, wytwarzającej parę dla systemu kotła odzysknicowego. Taki okap istnieje i znacząco przyczynia się do odzysku energii. Para może być stosowana w turbinie przeciwprężnej do wytwarzania elektryczności lub być sprzedawana do sąsiadującej huty /walcowni. System odzysku może być również zaprojektowany na produkcję gorącej wody, która może być wykorzystywana przez lokalny system ogrzewania.



Rysunek 9.19: Odzysk energii z pieca półzamkniętego.

Główne korzyści dla środowiska: Odzyskiwanie energii z gorących gazów odlotowych zmniejsza całkowite zużycie energii przez proces CO i w konsekwencji minimalizuje wzrost ocieplenia globalnego powodowany emitowaniem CO_2 ze spalania paliw kopalnych. Energia zawarta w prezentowanym gazie odlotowym stanowi dostępne duże źródło częściowo niewykorzystywanej energii, które może dostarczać nową elektryczność bez zanieczyszczania i dodatkowej emisji CO2.

Dane eksploatacyjne: Energia zawarta w gazie odlotowym może być wykorzystywana do produkcji energii elektrycznej, energii cieplnej lub obu tych energii. Jeśli ciepło dodatkowe jest wykorzystywane w postaci energii elektrycznej, to odzysk wynosi 28 – 33% zużycia energii. Z kolei para o średnim ciśnieniu może być odprowadzana z turbiny parowej i wykorzystywana do lokalnego ogrzewania i wówczas odzysk wzrasta do około 80-90%. Ale wtedy tylko 20% ciepła odpadowego jest wykorzystywane jako energia elektryczna. Zapotrzebowanie lokalnego system ogrzewania często się zmienia się w ciągu roku i najlepszym rozwiązaniem jest współwytwarzanie energii elektrycznej i energii cieplnej, tak aby energię cieplną dostarczać tylko wtedy, kiedy jest ona potrzebna.

Skutki oddziaływania na środowisko: -Odzyskana energia zastępuje w większości przypadków paliwa kopalne takie jak olej lub węgiel, zmniejszając przez to emisję SO2. Odzyskiwanie energii nie wytwarza żadnego zanieczyszczenia, ponieważ skład gazu odlotowego nie zmienia się przez odzysk. Zmniejszona jest energia gorącego powietrza chłodzącego i wody z instalacji. Odzysk energii nie stwarza widocznych zmian w krajobrazie.

Aspekty ekonomiczne: opisane są dwa przypadki badań ekonomicznych.

Poniższe wyniki powinny być postrzegane jako wskazanie kosztów, ponieważ dokładne dane kosztów zależą od specyficznych warunków eksploatacji

Pierwszy przypadek:
Wzięto pod uwagę zakład z 3 piecami i całkowitym poborze (zużyciu) mocy elektrycznej 117 MW. Piece są wyposażone w okapy typu klasycznego. Otrzymywana energia elektryczna netto wynosi 317, 6 GWh/r, co stanowi 32,9% całkowitego zużycia energii. Roczna amortyzacja dla inwestycji wartości 43,1 M €, wynosząca 7% rocznie i przewidziana na 15 lat, daje koszt kapitałowy 4,7 M € / r. Koszt elektryczności wynosi około 0,016 – 0,017 € / kWh

Koszt kapitałowy	4.73 M €

Koszt personelu (5,5 osobolat)	0,25 M €
Ogółem	5,76 M €

Drugi przypadek:
W produkcji FeSi z zużyciem mocy elektrycznej 60 MW stosowany jest piec półzamknięty z temperaturą gazów odlotowych około 750 °C. Kocioł odzysknicowy składa się z 3 sekcji, każda sekcja posiada 4 ekonomizery, 2 wyparki, 2 podgrzewacze. Po przejściu przez kocioł temperatura gazu wynosi około 170 °C. Wytwarzana para podgrzana napędza napędza turbinę wielostopniowo. Prądnica wytwarza moc elektryczną 17 MW, co równa się 90 GWh/r, co stanowi 28% energii gazu odlotowego i odpowiada 16,5 % energii elektrycznej zużywanej przez piec. Koszty inwestycyjne na instalację odzysku wyniosły w 1987 około 11,7 M € (żywotność 20 lat, odsetki 11,5 %, koszt elektryczności 0,02 € / kWh)

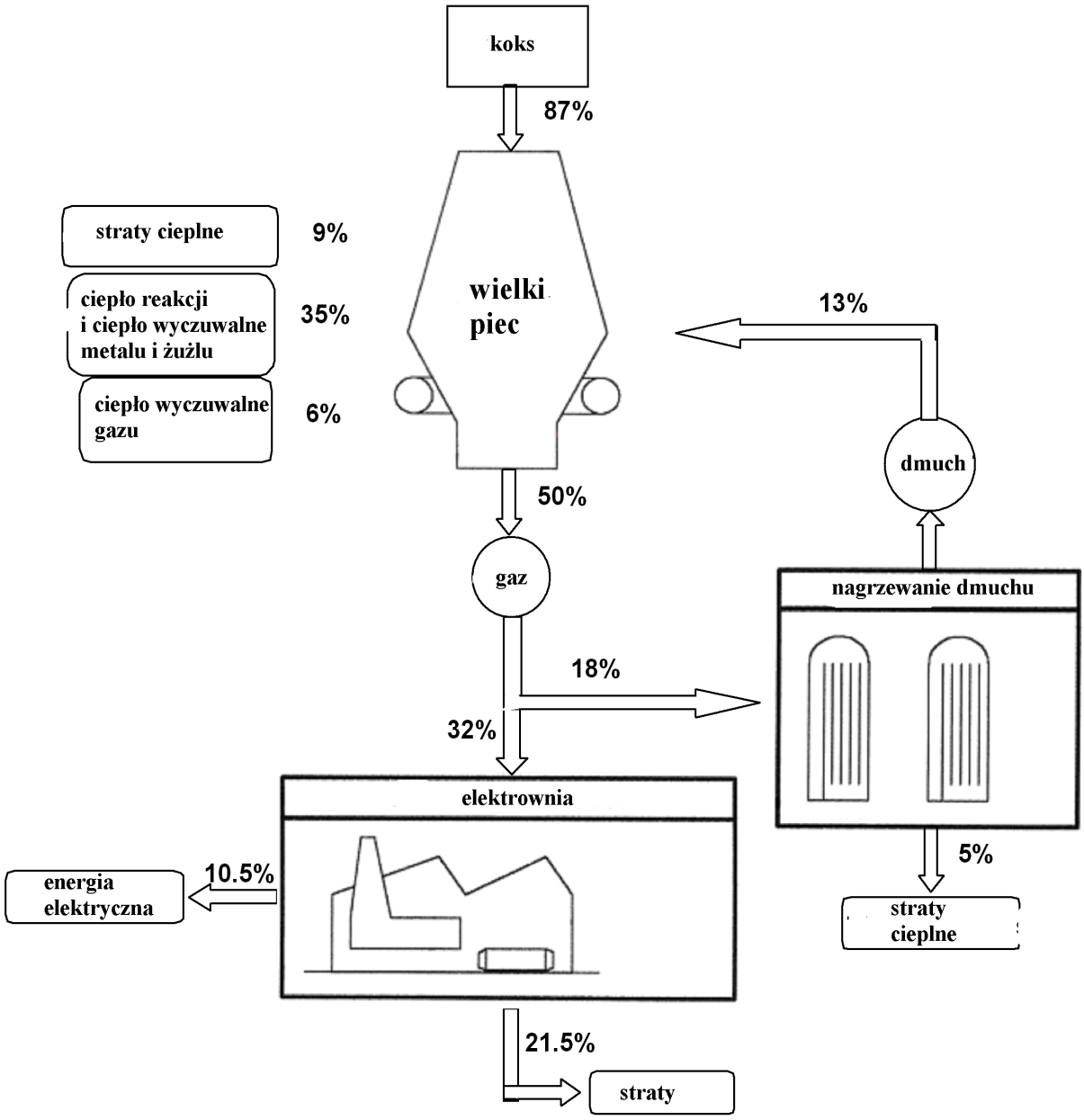
Koszt kapitałowy	1,81 M €
Eksploatacja	0,45 M €
Koszt personelu (5,5 osobolat)	0,25 M €
Ogółem	2,51 M €

Możliwość zastosowania: Technologia nadaje się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach. Ponieważ to źródło energii normalnie jest obecne w istniejących zakładach, to jedną z oczywistych potrzeb w kierunku odzysku energii jest wdrożenie tego rozwiązania w istniejących zakładach.

Bibliografia:
[tm 186, ABB, Energy recovery in the ferro-silicon industry 1999]
[tm 187, Elkem, Energy recovery from the hot gas in ferro-alloy and silicon industry 1999]
[tm 151, Energy recovery in the Norwegian ferro-alloy industry 1995]
[tm 152, A.Schei, J.K.Tuset, H.Tveit, High Silicon Alloys 1998]
[tm 157, 10th International Ferro-alloys conference 1994]
[tm 199, Finkeldei, Reports from several plant visits in Sweden and Norway 1998]

PRZYKŁAD 9.10 ODZYSK ENERGII Z GAZU ODLOTOWEGO Z PIECA SZYBOWEGO

Charakterystyka: - Produkcja FeMn wysokowęglowego w piecu szybowym powoduje wytwarzanie dużych ilości gazu odlotowego z wysoką zawartością CO. Ten CO może być częściowo wykorzystywany jako paliwo wtórne do podgrzewania dmuchu w nagrzewnicach gorącego dmuchu. Nadmiar gazu jest spalany w sąsiadującej elektrowni do produkcji elektryczności.



Rysunek 9.20: System odzysku energii dla pieca szybowego.

Główne korzyści dla środowiska: - Wykorzystywanie CO zmniejsza całkowite zużycie energii elektrycznej i koksu w procesie, co w konsekwencji minimalizuje ocieplanie atmosfery ziemskiej przez spalanie paliwa kopalnego.

Dane eksploatacyjne:

Całkowity odzysk energii zużywanej przez instalację – 52%
(Energia jest zużywana na wytwarzanie produktu i odzyskiwana w nagrzewnicach gorącego dmuchu i przez produkcję elektryczności)
Energia odzyskiwana w postaci energii elektrycznej i cieplnej – 23,5%

Skutki oddziaływania na środowisko: - Gaz odlotowy z pieca szybowego musi być oczyszczany, co powoduje wytwarzanie ścieków i zawiesiny stałej. Można oczekiwać, że podgrzewanie paliwa i wzrost temperatury gazu odlotowego prowadzi do wyższych emisji NOx z nagrzewnic gorącego dmuchu. Zastosowanie nowoczesnych palników z niskimi NO_x, może redukować emisje NO_x.

Aspekty ekonomiczne: - Wysokie koszty inwestycyjne są w dużym stopniu kompensowane oszczędnościami energii przez podgrzewanie dmuchu i wpływy ze sprzedaży energii elektrycznej.

Możliwość zastosowania: - w piecach szybowych produkujących FeMn wysokowęglowy.

Bibliografia:
[tm 195, SFPO 1999]
[tm 199, Finkeldei, Sprawozdania z wizyt w kilku zakładach 1998]
[Dokument referencyjny BAT dotyczący żelaza i stali]

W odniesieniu do produkcji FeSi i krzemometalu raportowano, że piec do wytapiania, który się powoli obraca, może przyczynić się do redukcji całkowitego zużycia energii o około 10% i do zwiększenia uzysku metalu.

Powyższe możliwości odzyskiwania energii są obecnie wykorzstywane w różnych systemach w przemyśle żelazostopów i sprawują się zadowalająco od wielu lat. Jednakże należy zauważyć, że odpowiedni system odzysku energii oznacza wysoki nakład kapitału inwestycyjnego. Biorąc pod uwagę warunki lokalne, takie jak lokalne ceny energii, okresy produkcyjne i brak potencjalnych klientów, zwroty nakładów inwestycyjnych mogą być w wielu przypadkach niewystarczająco wysokie, żeby uzasadniać takie inwestycje z ekonomicznego punktu widzenia.

9.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

Dla zrozumienia tego rozdziału i jego treści uwagę czytelnika przyciąga się z powrotem do wstępu do tego dokumentu, a zwłaszcza do jego piątej części: „ Jak rozumieć i stosować ten dokument”. Techniki i odpowiadające im poziomy emisji i/lub zużycia lub zakresy poziomów, prezentowane w tym rozdziale, zostały ocenione przez proces iteracyjny, obejmujący następujące etapy:

- identyfikacja (rozpoznanie) kluczowych zagadnień środowiskowych dla sektora, którymi dla produkcji żelazostopów są: pył, opary, CO i CO_2, SO_2, odzysk energii, ścieki, pozostałości, takie jak pył pofiltracyjny, szlam, żużel;
- badanie technik najwłaściwszych dla rozwiązania tych kluczowych zagadnień;
- identyfikacja najlepszych poziomów wyników środowiskowych na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- badanie warunków, w jakich te poziomy wyników zostały osiągnięte, takich jak koszty, skutki oddziaływania na środowisko, główne motywy wdrożenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) i odpowiadające im poziomy emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogólnym sensie, zgodnie z artykułem 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Ocena ekspertów z Europejskiego Biura IPPC i właściwej Technicznej Grupy Roboczej (TWG) odegrała kluczową rolę na każdym z tych etapów, a także odnośnie do sposobu, w jaki informacja została zaprezentowana w niniejszym dokumencie.

Na podstawie tej oceny techniki oraz tak dalece, jak to możliwe, poziomy emisji i zużycia odpowiadające stosowaniu BAT są prezentowane w tym rozdziale i uważane są za właściwe dla sektora jako całości, a w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualne poziomy wyników osiąganych przez pewne instalacje w sektorze. Tam, gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT ma to oznaczać, że poziomy te reprezentują wyniki środowiskowe, jakich można by było oczekiwać w wyniku zastosowania w

tym sektorze opisanych technik, uwzględniając bilans kosztów i korzyści nieodłącznie związanych z definicją BAT. Natomiast nie są one ani wartościami granicznymi emisji, ani zużycia, i nie powinny być traktowane jako takie. W pewnych przypadkach technicznie może być możliwe osiągnięcie lepszych poziomów emisji lub zużycia, ale z powodu angażowanych kosztów lub skutków oddziaływania na środowisko, nie są one uważane za odpowiadające BAT dla sektora jako całości. Jednakże takie poziomy mogą być uważane za uzasadnione w specyficznych przypadkach, gdzie istnieją specjalne motywacje.

Poziomy emisji i zużycia odpowiadające stosowaniu BAT muszą być postrzegane razem z konkretnymi warunkami odniesienia (np. okresy warunkowe).

Opisaną wyżej koncepcję „poziomy odpowiadające BAT" należy odróżniać od pojęcia „osiągalny poziom", stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. Gdzie poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu konkretnej techniki lub kombinacji technik, to powinno być rozumiane w znaczeniu, że osiągania takiego poziomu można byłoby oczekiwać przez dłuższy okres czasu w dobrze utrzymywanej i prowadzonej instalacji lub procesie z zastosowaniem tych technik.

Tam, gdzie były dostępne dane dotyczące kosztów, zostały one podane razem z opisem technik prezentowanych w poprzednim rozdziale. Podają one przybliżone wskazanie nt. wielkości zaangażowanych kosztów. Natomiast rzeczywiste koszty stosowania techniki będą bardzo zależeć od konkretnej sytuacji dotyczącej, przykładowo, podatków, opłat i charakterystyki technicznej, przedmiotowej instalacji. W tym dokumencie nie jest możliwa pełna ocena takich czynników specyficznych dla danego miejsca. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski co do ekonomiczności technik są wyciągane z obserwacji istniejących instalacji.
Zamierzone jest, żeby ogólne najlepsze dostępne techniki BAT w tym rozdziale były punktem odniesienia, względem którego oceniane są aktualne poziomy wyników istniejących instalacji lub oceniane są propozycje dla nowych instalacji. W ten sposób będą one pomocne w ustalaniu odpowiednich warunków „opartych na BAT" dla instalacji lub przy ustanawianiu ogólnie wiążących przepisów z tytułu artykułu 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być tak zaprojektowane, żeby osiągały ogólne poziomy BAT prezentowane tutaj lub nawet dawały lepsze wyniki. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby przesunąć się w kierunku ogólnych poziomów BAT lub mogłyby sprawować się lepiej, podlegając w każdym przypadku technicznej i ekonomicznej możliwości zastosowania.

Podczas, gdy dokumenty BAT nie ustalają prawnie wiążących norm, to są one zamierzone jako środek doradczy dla przemysłu i jako źródło informacji dla Państw Członkowskich i społeczeństw na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu określonych technik. Odpowiednie wartości graniczne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały być ustalone z uwzględnieniem dyrektyw IPPC i lokalnych okoliczności.

9.4.1 Składowanie i obsługa materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik BAT odnośnie składowania i obsługi (transport, przesypywanie, mielenie itd.) [przyp. tłumacza] materiałów, przedstawione w punkcie 2.17 tego dokumentu mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

9.4.2 Wybór procesu

9.4.2.1 Techniki obróbki wstępnej

Techniki przedstawione w rozdziale 2, służące do obróbki wstępnej surowców będą częściowo BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, przedstawionych w

rozdziale dotyczącym technik obróbki wstępnej, za BAT dla tego sektora uważa się następujące techniki:

- Do suszenia koksu preferencyjnie stosuje się piec szybowy, który nadaje się do wykorzystywania odzyskiwanej energii lub do stosowania gazu odlotowego z wysoką zawartością CO w charakterze paliwa wtórnego; do oczyszczania gazu odlotowego stosowane są filtry workowe, które ograniczają emisje pyłu do powietrza do poziomu 5 mg/Nm^3,
- Do suszenia lub odtłuszczania surowców wtórnych, jak wióry z toczenia lub złom metalowy, może być stosowany piec obrotowy. W procesie suszenia stosowane są filtry workowe do oczyszczania gazu odlotowego, dla których odpowiadający stosowaniu BAT poziom emisji pyłu wynosi 5 mg/Nm^3, natomiast dla dalszej redukcji optymalny wynik ograniczania osiąga się stosując dopalacz, a następnie filtr ceramiczny, który umożliwia zawracanie gorącego powietrza z powrotem do suszarki.
- Do odtłuszczania surowców wtórnych może być stosowany dopalacz do niszczenia lotnych związków organicznych (VOC). Czas przebywania w dopalaczu, wynoszący 2 sek. i temperatura, co najmniej 850^oC, są wystarczające do niszczenia VOC, jednakże krótszy czas przebywania (0,5 sek.), może okazać się wystarczający na zniszczenie VOC, ale powinno to być zademonstrowane na poziomie lokalnym. Czas przebywania można zoptymalizować dla zminimalizowania emisji VOC i zużycia energii oraz emisji CO_2 i innych produktów spalania.
- Mielenie na mokro, filtrowanie i grudkowanie powoduje zwiększenie jednostkowego pola powierzchni chromitu i późniejszą poprawę szybkości redukcji w procesie wytapiania. Dodatkowym skutkiem jest mniejsza ilość pyłu wytwarzanego przez proces wytapiania. Przez grudkowanie miałkiego chromitu mniejsze są emisje niezorganizowane i może być stosowany materiał, który powszechniej występuje na świecie.

9.4.2.2 Spiekanie

Techniki zaprezentowane w rozdziale 2 dla spiekania będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Ponadto technika, którą należy wziąć pod uwagę, prezentowana dla spiekania, uważana jest za BAT dla spiekania chromitu. Wykorzystywanie CO w charakterze paliwa wtórnego jest odpowiednie, ale zależy od rodzaju stosowanego pieca. Odpowiadające poziomy emisji i zużycia są takie, jak poziomy przedstawione w przykładzie.

9.4.2.3 Redukcja wstępna i podgrzewanie

Technologia redukcji wstępnej rudy i koncentratów jest w pełni wdrożona tylko w dwóch zakładach na świecie. Jak raportowano, nadal występują pewne problemy eksploatacyjne przy stosowaniu tej technologii [tm 141, Finland 1999 – Finlandia 1999]. W związku z tym, redukcja wstępna nie jest jeszcze zalecana jako ogólna najlepsza dostępna technika BAT w tym sektorze. Jednakże w perspektywie, redukcja wstępna dla chromitu, jak również dla rudy manganu, wydaje się być bardzo obiecującą techniką, ponieważ umożliwia ona znaczną redukcję jednostkowego zużycia energii elektrycznej, tj. energii potrzebnej w późniejszym procesie wytapiania. Może to również znacznie zwiększyć zdolność produkcyjną pieca. Wstępnie zredukowana ruda manganu mogłaby w przyszłości odgrywać również ważną rolę w redukcji wysokiego zużycia koksu, przy produkcji FeMn wysokowęglowego w piecu szybowym.

Podgrzewanie materiałów wsadowych jest korzystne w maksymalnie możliwym stopniu. Spalanie CO z zamkniętego pieca do wytapiania dostarcza ciepła w postaci energii do podgrzewania, na przykład, wsadu piecowego przy produkcji FeCr. Podgrzewanie zmniejsza zużycie energii

elektrycznej o około 60-70 kWh/100°C wzrostu temperatury podgrzewania w piecu. Przez podgrzewanie materiałów wsadowych wzrasta wydajność produkcyjna pieca.

9.4.2.4 Proces wytapiania

Stosownie do różnych produkowanych żelazostopów i oddziaływania procesów na środowisko, na które ma wpływ system wytapiania, piece do wytapiania prezentowane w dwóch następnych tabelach są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora.

Wszystkie omawiane piece mogą znaleźć, ogólnie biorąc, zastosowanie w nowych i już istniejących zakładach. Jednak należy wziąć pod uwagę długi okres eksploatacji i użyteczności pieca oraz bardzo wysokie koszty inwestycyjne na zbudowanie nowego lub zastąpienie istniejącego pieca. Dlatego najlepsze dostępne techniki dla pieców do wytapiania mają zastosowanie tylko dla nowych instalacji i zasadniczej zmiany lub wymiany pieca. Dotyczy to zwłaszcza przypadku zastąpienia pieca otwartego piecem zamkniętym, ponieważ główne techniki ograniczania emisji muszą być również zmienione.

Sam piec otwarty jako taki nie ma znacząco wyższego zużycia energii elektrycznej lub koksu, ale ogromne ilości zimnego powietrza otoczenia są zasysane do pieca dla spalania CO obecnego w gazie odlotowym. W konsekwencji daje to bardzo duże ilości gazu odpadowego (odlotowego), którego zawartość energii nie może być wykorzystywana z powodu niskiej temperatury i dużego natężenia przepływu gazu, co nie pozwala na zbudowanie technicznie i ekonomicznie wydajnych wymienników ciepła. W tym przypadku, CO generowany przez proces wytapiania jest przemieniany na CO_2 i ciepło, bez wykorzystywania jego zawartości cieplnej, która jest tracona. Z tego powodu piec otwarty nie jest uważany za BAT, ale może być tolerowany, jeśli lokalne warunki, przykładowo lokalne ceny energii, okresy produkcji i brak potencjalnych klientów, nie pozwalają na odzyskiwanie energii z pieca półzamkniętego w warunkach rentowności.

Dla istniejących pieców otwartych modernizacja w postaci zainstalowania odpowiedniego kołpaka (okapu) dla przekształcenia pieca otwartego na piec półzamknięty jest właściwa i możliwa. Przez zastosowanie okapu prawie zamykającego piec, możliwe jest ograniczanie ilości powietrza wnikającego do pieca, ale na tyle, żeby do pieca wnikała ilość powietrza wystarczająca do spalania CO generowanego w piecu. Temperatura gazu odlotowego, która wynosi 300-400°C dla pieca otwartego i około 600-800°C dla pieca półzamkniętego, może być stosowana do rozróżniania pomiędzy piecami otwartymi i półzamkniętymi. Ilość gazów odlotowych, która może wynosić do 100 000 Nm^3/t metalu dla pieca otwartego i do 50 000 Nm^3/t metalu dla pieca półzamkniętego, może być stosowana jako wskazanie. Z powodu wyższej temperatury gazów odlotowych w piecu półzamkniętym, powinno być również wzięte pod uwagę zainstalowanie odpowiedniego systemu odzyskiwania energii, ponieważ główną zaletą pieca półzamkniętego jest możliwość odzysku znacznej części ciepła z procesu. Odzysk energii może być realizowany przez produkcję pary w kotle odzysknicowym i przetwarzanie jej na energię elektryczną.

Dla pieca półzamkniętego z prawie zamkniętym okapem należy również zauważyć, że nakład inwestycyjny na system zbierania i ograniczania emisji jest proporcjonalny do ilości przepływającego gazu tak, że z naciskiem podkreśla się konieczność minimalizacji ilości gazu. Będzie to również wpływać na całkowitą ilość pyłu zrzucanego do atmosfery. Zakładając stosowanie filtra workowego z taką samą skutecznością filtracyjną, strumień masy pyłu zrzucanego do atmosfery będzie redukowany w takim samym stosunku jak objętościowy przepływ gazu (jak ilość gazów odlotowych).

Piec do wytapiania	Produkcja żelazostopu	Zastosowania		Uwagi
		Techniki ograniczania	**Odzysk energii**	
półzamknięty piec łukowy	FeCr wysokowęglowy	Filtr workowy	Może być odzyskiwana energia cieplna	
	FeSi krzemometal	Filtr workowy	Może być odzyskiwana energia cieplna	
	FeMn wysokowęglowy SiMn	Filtr workowy	Może być odzyskiwana energia cieplna	
	Inne żelazostopy produkowane przez redukcję termiczną		Może być odzyskiwana energia cieplna	Inne żelazostopy, żelazostopy specjalne, są zwykle produkowane tylko w małych ilościach. Dlatego energia, jaką można odzyskiwać, jest mała w porównaniu z żelazostopami masowymi. Piece półzamknięte mogą być również stosowane do produkcji FeV, gdzie wsad miałki musi być przetapiany.
	Odzysk stopu z pozostałości pochodzących ze stalowni	Dwustopniowy filtr workowy z wdmuchiwaniem węgla aktywnego lub 3-stopniowy skruber venturi i elektrofiltr mokry z usuwaniem rtęci za pomocą filtra selenowego	Może być odzyskiwana energia cieplna	
zamknięty piec łukowy	FeCr wysokowęglowy	Skruber lub system suchego oczyszczania	Energia może być odzyskiwana z CO, który może być wykorzystywany jako paliwo wtórne	Piece zamknięte pracują w połączeniu z różnymi technikami obróbki wstępnej i peryferyjnej, takimi jak spiekanie, piece podgrzewające itd. Wszystkie te techniki mogą mieć pozytywny wpływ na oddziaływanie na środowisko, zwłaszcza, jeśli gaz odlotowy z wysoką zawartością CO z pieca do wytapiania jest stosowany jako paliwo.
	FeMn wysokowęglowy SiMn	Skruber lub system suchego oczyszczania	Energia może być odzyskiwana z CO, który może być wykorzystywany jako paliwo wtórne	

	Inne żelazostopy produkowane przez redukcje termiczną ale nie FeSi i krzemometal	Skruber filtr workowy	Energia może być odzyskiwana z CO, który może być wykorzystywany jako paliwo wtórne	Żelazostopy specjalne są zwykle produkowane tylko w małych ilościach, dlatego energia, jaką można odzyskiwać, jest mała w porównaniu z żelazostopami masowymi. Z powodu trudności eksploatacyjnych FeSi i krzemometal nie mogą być jeszcze produkowane w piecach zamkniętych.

Tabela 9.25: Piece do wytapiania uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji żelazostopów

Piec do wytapiania	**Produkcja żelazostopu** **Zastosowania** **Technika ograniczania**	**Odzysk energii**	**Uwagi**
piec szybowy	FeMn wysokowęglowy Odpylacz, elektrofiltr i skruber lub system oczyszczania suchego	Odzysk energii wykorzystując gaz z wysoką zawartością CO do ogrzewania nagrzewnic dmuchu i produkcji elektryczności	• Z powodu dużego zużycia koksu, piec szybowy musi być uważany za BAT tylko wtedy, gdy towarzyszy mu skuteczny odzysk energii zawartej w gazie odlotowym z wysoką zawartością CO. Narzuca to konieczność posiadania sterowania procesu na wysokim poziomie i systemu ograniczania emisji. Do redukcji emisji niezorganizowanych powinno być stosowane odpowiednie przykrycie otworów spustowych i koryt spustowych okapami wyciągowymi. W takich warunkach piec szybowy może być eksploatowany z niewielkim oddziaływaniem na środowisko.
Tygiel wyłożony materiałem ogniotrwałym i zamknięty w komorze reakcyjnej	Żelazostopy produkowane przez redukcję metalotermiczną Filtr workowy	Odzysk energii nie jest praktykowany	• Odzysk energii cieplnej nie jest praktykowany, ponieważ redukcja metalotermiczna odbywa się jako proces okresowy, który potrzebuje tylko krótkiego czasu na zajście reakcji • Ze względu na biotoksyczność fluorku, stosowanie fluorytu przy produkcji FeMo powinno być minimalizowane tak dalece, jak to możliwe lub należy zastosować inny materiał
Piec wielotrzonowy	Prażenie molibdenitu (rudy molibdenu) Multicyklony z suchym elektrofiltrem, skruberem i instalacją odsiarczającą	Odzysk energii z pieca nie jest praktykowany	• Multicyklony i elektrofiltr suchy służą jako odpylacze, z których pył jest zawracany z powrotem do pieca • Do końcowego odpylania stosowany jest

	skruber • Odsiarczanie odbywa się w instalacji odsiarczającej, produkującej kwas siarkowy. Sprawność instalacji odsiarczającej powinna być w zakresie 98-99% • Dla nowych instalacji będzie możliwe osiąganie 99,3%, przemiany na bazie ciągłej w procesie jednokontaktowym

Tabela 9.26: Piece do wytapiania uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji żelazostopów

9.4.2.5 Sterowanie procesem

Techniki prezentowane w różnych punktach rozdziału 2, opisujące możliwości sterowania procesu przez skomputeryzowane systemy, będą częścią BAT dla tego sektora. Najważniejszymi z tych technik są:

- Kontrola pracy pieca w celu optymalizowania warunków roboczych. Kluczowymi parametrami są ciśnienie i temperatura w różnych punktach pieca oraz system transportu gazu, stężenie tlenu i tlenku węgla oraz ciśnienie w systemie.
- System sterowania pieca, wykorzystujący odpowiednie metody tak, żeby było możliwe utrzymywanie warunków roboczych na optymalnym poziomie i generowanie alarmów dla stanów, które są poza akceptowalnym zakresem roboczym.
- Operatorzy urządzeń powinni być szkoleni i instruowani w zakresie prawidłowych procedur operacyjnych i parametrów sterowania.
- Stosowanie dobrej praktyki konserwacyjnej/utrzymania ruchu dla urządzeń technologicznych, dla systemów ograniczania emisji i innych procesów towarzyszących. Powinien być wdrożony odpowiedni system kontroli.

9.4.2.6 Operacje piecowe

Techniki prezentowane jako techniki do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu BAT są również technikami, które są uważane za BAT w tym sektorze.

9.4.3 Zbieranie gazu i ograniczanie emisji

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla technik zbierania gazów odlotowych, jak również technik ograniczania emisji do powietrza, będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę i które są prezentowane dla zbierania i ograniczania oparów/gazu, za BAT dla tego sektora uważa się następujące techniki:

- Filtr workowy lub skrubery, jak skrubery kaskadowe lub venturi, są odpowiednie do odpylania gazów odlotowych z pieca. Zawartość pyłu po oczyszczeniu w filtrze workowym jest < 5 mg/Nm^3, a po oczyszczaniu w skruberze < 10 mg/Nm^3 i są to poziomy odpowiadające BAT.
- Emisje pyłów znacznie poniżej poziomów odpowiadających BAT można osiągać stosując, na przykład, membranowe filtry workowe, jeśli wymagają tego lokalne normy jakości powietrza lub obecność szkodliwych związków metali.
- Pewne metale mają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i których ilość musi być redukowana. Dla związków metali, takich jak nikiel, wanad, chrom, mangan itd., stanowiących część pyłu całkowitego, osiągalne są emisje dużo niższe niż emisje 5 mg/Nm^3 po oczyszczaniu w filtrze workowym i 10 mg/Nm^3 po oczyszczaniu w skruberze. Dla związków niklu emisje 1 mg/Nm^3 są poziomem odpowiadającym BAT.
- Przy odzyskiwaniu żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni powinny być redukowane pyły i lotne metale, zwłaszcza rtęć i, w mniejszym stopniu, kadm i ołów. Można to osiągać przez stosowanie dwustopniowego odpylnika workowego z wdmuchiwaniem węgla aktywnego lub koksu lignitowego. Alternatywnie, może być również stosowany 3-stopniowy skruber venturi w połączeniu z elektrofiltrem mokrym i filtrem selenowym.
- Dla szkodliwych, toksycznych metali lotnych, jak rtęć, kadm i ołów, zawartych w gazie odlotowym, poziom emisji odpowiadający BAT wynosi < 0,2 mg/Nm^3.

- Do zbierania i oczyszczania oparów powstających przy spuszczaniu i odlewaniu, preferowane jest stosowanie systemów okapów (kołpaków) wyciągowych, połączonych z filtrem workowym. Właściwa konstrukcja i dobre utrzymanie mogą zapewnić dobrą skuteczność zbierania.
- Zawartość dwutlenku siarki w gazie odlotowym z prażenia molibdenitu powinna być usuwana i, najlepiej, przetwarzana na kwas siarkowy. Odpowiadająca BAT sprawność przemiany dla instalacji jednokontaktowej wynosi 98-99 %. W nowych zakładach osiągana jest sprawność przemiany 99,3 %.

Poniższa tabela podsumowuje emisje odpowiadające stosowaniu najlepszej dostępnej techniki i techniki, które można stosować dla osiągania tych poziomów.

Środek zanieczyszczający	**Emisje odpowiadające stosowaniu BAT**	**Techniki, które można stosować dla osiągania tych poziomów**	**Uwagi**
Pył	< 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Filtry tkaninowe są zwykle stosowane do odpylania gazów odlotowych z pieców otwartych i półzamkniętych
	< 10 mg/Nm^3	Skruber	Systemy płuczkowe są stosowane do odpylania gazów odlotowych z pieców zamkniętych i z pieca szybowego. Skrubery venturi stosowane do oczyszczania gazu odlotowego z zamkniętego pieca do produkcji FeCr wysokowęglowego osiągają emisje poniżej 50 mg/Nm^3, z powodu bardzo drobnoziarnistego pyłu wytwarzanego w piecu, ale który nie jest bezpośrednio emitowany do atmosfery. W tym przypadku, gaz odlotowy z wysoką zawartością CO jest stosowany jako paliwo wtórne.
Metale ciężkie		Filtr tkaninowy	Stosując filtry tkaninowe o wysokiej sprawności (np. membranowe filtry tkaninowe), można osiągać niskie poziomy emisji metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest powiązana ze stężeniem pyłu i zawartością metali w pyle.
Metale lotne (Hg, Cd i Pb)	< 0,2 mg/Nm^3	Dwustopniowy filtr workowy z wdmuchiwaniem węgla aktywnego lub 3-stopniowy skruber venturi i elektrofiltr mokry oraz filtr selenowy do usuwania rtęci	Przy odzyskiwaniu żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni mogą być emitowane Hg, Cd, Pb.
Co z pieców zamkniętych	Nie emitowany bezpośrednio do atmosfery	Odzysk energii	Co może być wykorzystywany w różny sposób dla odzyskania zawartej w nim energii.
SO_2 z prażenia molibdenitu	Sprawność przemiany 98-99%	Instalacja odsiarczająca (instalacja jedno lub	Wynik instalacji oczyszczania gazu zależy od indywidualnej

	dwukontaktowa).	partii surowców i obciążenia pieca, co wpływa na sprawność przemiany SO_2 na H_2SO_4. W instalacji dwukontaktowej, sprawność przemiany może być wyższa niż 99%, ale z powodu stosunkowo małej ilości siarki w gazie odlotowym z prażaka musi być spalana dodatkowa siarka, żeby zapewnić rozsądne warunki dla instalacji dwukontaktowej.

Uwaga. Tylko emisje zbierane.
Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu (kontrolowaniu) w okresie roboczym. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny, wartość jest średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania, przy projektowaniu systemu i stosowanej prawidłowej temperaturze roboczej będą brane pod uwagę charakterystyki gazu i pyłu.

Tabela 9.27: Poziomy emisji do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT.

9.4.4 Ścieki

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla oczyszczania ścieków i ponownego wykorzystywania wody będą częścią BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, przedstawionych dla oczyszczania wody, za BAT dla tego sektora uważa się następujące techniki:

- Zamknięte obiegi wody są odpowiednie dla skruberów, systemów chłodzenia i procesów granulacji.
- Upusty z zamkniętych obiegów wody muszą być oczyszczane z zawiesiny stałej i związków metali.
- Oczyszczone ścieki powinny być zawracane i ponownie wykorzystywane w maksymalnie możliwym stopniu.
- Ciecze popłuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przed ich zrzucaniem.
- Objęcie systemami zbierania ścieków wszystkich ścieków zakładowych i oczyszczanie ścieków odpowiednio do ich zawartości z wykonywaniem analizy przed ich zrzucaniem.
- W przypadku stosowania systemu mokrego oczyszczania w procesie odzysku żelazostopów upust ze skrubera może być oczyszczany przez:
  - usuwanie cyjanków
  - redukcję Cr_6 + do Cr_3 +, strącanie wodorotlenków metali przy wysokim pH razem z utlenianiem cyjanków
  - strącanie fluorku i oczyszczanie wody z zawiesiny stałej w filtrze piaskowym.

9.4.5 Pozostałości pochodzące z procesu

Techniki i recyklingi prezentowane razem z poziomami emisji z pozostałości pochodzących z procesów w rozdziale 2 dla minimalizacji odpadów, będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Zwykle wszystkie etapy procesu powinny być analizowane w celu zminimalizowania wytwarzania odpadów z procesu i wykorzystywania możliwości recyklingu i ponownego zastosowania. Stosownie do procesów, które zostały określone jako mające zastosowanie, za BAT dla tego sektora uważane są następujące sposoby recyklingu i ponownego wykorzystywania żużlu i pyłu pofiltracyjnego oraz szlamu:

Żelazostop	**Recykling i ponowne wykorzystanie**

FeCr	**FeCr wysokowęglowy**	• Kruszony żużel kawałkowy i żużel granulowany jest stosowany jako materiał budowlany i materiał do budowy dróg • Żużel może być również stosowany jako ścierniwo do piaskowania i do produkcji odlewanych materiałów ogniotrwałych
	FeCr średniowęglowy i niskowęglowy	• Żużel powinien być wykorzystywany ponownie w maksymalnie możliwym stopniu
Odzysk żelazostopów z pozostałości pochodzących ze stalowni		• Niska zasadowość żużlu zapewnia tworzenie stabilnych krzemianów, które nie są ługowalne. Żużel może być stosowany w różnych zastosowaniach budowlanych
FeSi krzemometal		• Produkcja krzemometalu i FeSi jest procesem prawie bezżużlowym (małe ilości kwarcu są przekształcane na żużel < 1%). Żużel nie może być zawracany do pieca • Podczas rafinacji krzemometalu i FeSi produkowane są pewne małe ilości żużlu rafinacyjnego. Żużel nie może być zawracany do pieca
Wapniokrzem		• Żużel nie może być zawracany do pieca
FeMn	FeMn wysokowęglowy	• Standardowy żużel o niskiej zawartości MnO z pieca szybowego może być stosowany jako materiał budowlany • Żużel wielkopiecowy o wysokiej zawartości MnO (żużel bogaty) może być stosowany jako surowiec do produkcji krzemomanganu
	FeMn średniowęglowy	• Żużel może być stosowany jako surowiec do produkcji krzemomanganu
	FeMn niskowęglowy	• Żużel może być stosowany jako surowiec do produkcji krzemomanganu
SiMn		• Żużel może być stosowany jako materiał budowlany
FeV		• Żużel może być stosowany jako surowiec wtórny w przemyśle przetwórczym, np. do produkcji materiałów ogniotrwałych
FeMo		• Zależnie od składu, żużel może być częściowo sprzedawany do dalszego przetwarzania

Uwagi:
Analiza materiałów resztkowych przed przesłaniem do innych miejsc tak, żeby można je było usuwać we właściwy sposób lub odzyskiwać.
Żużel bez żadnej użyteczności ekonomicznej i technicznej musi być częściowo składowany na hałdzie. Zależnie od składu żużlu, może być potrzebna jego specjalna obróbka przed zrzuceniem go na hałdę.

Tabela 9.28: Recykling i ponowne wykorzystanie żużlu z produkcji żelazostopów

Żelazostop	**Recykling i ponowne wykorzystanie**

FeCr	**FeCr wysokowęglowy**	• Pył z kruszenia surowca, transportu i obsługi, jak również pył i szlam z procesów obróbki wstępnej mogą być zawracane. • Pył z obsługi produktu FeCr może być przetapiany w piecu lub stosowany w produkcji stali nierdzewnej.
	FeCr średniowęglowy i niskowęglowy	• Pył może być zawracany z powrotem do pieca do wytapiania.
Odzysk stopu z pozostałości pochodzących ze stalowni		• Placek filtracyjny z obróbki szlamu w procesie plazmopyłowym może być zawracany albo do ISP (angielski proces wytapiania), albo do procesu piecowego Waelza. • Pył piecowy z pieca łukowego z elektrodą zanurzeniową posiada wysoką zawartość ZnO (20-60%) i PbO (2-6%). Pył ten jest grudkowany i zawracany przez przemysł Zn (angielski piec do wytapiania lub stosowanie procesu Waelza jako pośredniego etapu koncentrowania).
FeSi krzemometal wapniokrzem		• Opary krzemionkowe (mikrokrzemionka) są zbierane w filtrze workowym jako produkt uboczny. Mikrokrzemionka jest stosowana jako dodatek do cementu, zwiększający wytrzymałość betonu i dający gładszą powierzchnię, która chroni beton przed wnikaniem wody.
FeMn	**FeMn wysokowęglowy**	• Gruboziarnista część pyłu, która jest stosunkowo bogata w mangan, może być aglomerowana i zawracana do pieca lub stosowana jako surowiec do produkcji krzemomanganu w piecu łukowym. • Pył drobnoziarnisty może być niekiedy wykorzystywany w innych przemysłach lub jest zrzucany na hałdę (zasypywanie wgłębień terenowych).
	FeMn średniowęglowy FeMn niskowęglowy	• Pył i szlam może być zawracany lub wykorzystywany w innych przemysłach.
SiMn		• Pył i szlam mogą być częściowo zawracane do obiegu lub wykorzystywane w innych przemysłach.
FeNi		• Pył może być częściowo zawracany do wsadu
FeV		• Pył może być częściowo zawracany do procesu wytapiania. FeV drobnoziarnisty (miał FeV) jest przetapiany.
Prażenie molibdenu		• Gaz odlotowy, opuszczający prażak, zawiera do 15% koncentratu wsadowego. • Większość pyłu i szlamu z oczyszczania gazu odlotowego może być zawracana do koncentratu wsadowego.
FeMo		• Pył może być częściowo zawracany do procesu wytapiania.

Uwagi:
Analiza materiałów odpadowych (pozostałości) przed wysyłką do innych miejsc tak, żeby mogło być zastosowane prawidłowe usuwanie lub właściwe metody odzysku.
Pył pofiltracyjny i szlam bez żadnej użyteczności ekonomicznej i technicznej muszą być częściowo zrzucane na hałdę. Przy zrzucaniu pyłu i szlamu należy zachować ostrożność, ponieważ w przypadku niebezpiecznego charakteru tych materiałów przed zrzucaniem ich na hałdę, może być konieczna specjalna obróbka.

Tabela 9.29: Recykling i ponowne wykorzystywanie zbieranego pyłu pofiltracyjnego i szlamu z produkcji żelazostopów.

9.4.6 Odzysk energii

Techniki i ogólne zasady odzyskiwania energii, prezentowane w rozdziale 2, będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik wziętych pod uwagę i

sposobów wykorzystywania CO lub odzyskiwania energii cieplnej z procesu wytapiania, za BAT do odzyskiwania energii w tym sektorze uważa się następujące techniki:

Żelazostop	Piec	Nośnik/rodzaj energii	Odzysk energii
FeCr	zamknięty	CO	• Produkcja energii elektrycznej • Wykorzystanie CO jako paliwa w sąsiadujących instalacjach • Bezpośrednie spalanie dla suszenia, spiekania, podgrzewania, ogrzewania kadzi itd. • Wykorzystywanie w zintegrowanym zakładzie FeCr i stali nierdzewnej
	półzamknięty	ciepło	• Produkcja energii elektrycznej • Produkcja pary wysokociśnieniowej i wykorzystanie we własnych instalacjach lub sąsiadujących instalacjach • Produkcja gorącej wody
FeSi krzemometal	półzamknięty	ciepło	• Produkcja energii elektrycznej • Produkcja pary wysokociśnieniowej i wykorzystanie we własnych instalacjach lub sąsiadujących instalacjach • Produkcja gorącej wody
FeMn SiMn	zamknięty	CO	• Produkcja energii elektrycznej • Wykorzystanie CO jako paliwa w sąsiadujących instalacjach • Bezpośrednie spalanie dla suszenia, spiekania, podgrzewania, ogrzewania kadzi itd.
	półzamknięty	ciepło	• Produkcja energii elektrycznej • Produkcja pary wysokociśnieniowej i wykorzystanie we własnych instalacjach lub sąsiadujących instalacjach • Produkcja gorącej wody
FeNi	półzamknięty	ciepło	• Produkcja energii elektrycznej • Produkcja pary wysokociśnieniowej i wykorzystanie we własnych instalacjach lub sąsiadujących instalacjach • Produkcja gorącej wody
FeV FeMn FeW FeTi FeB FeNb	Specjalne żelazostopy są zwykle produkowane w małych ilościach w porównaniu z żelazostopami produkowanymi masowo. Proces wytapiania odbywa się zwykle jako proces okresowy (wytapianie odbywa się partiami) w tyglu z wyłożeniem ogniotrwałym. Reakcja metalotermiczna jest reakcją egzotermiczną, gdzie ciepło reakcji jest wykorzystywane jako źródło energii dla procesu, który w niektórych przypadkach trwa tylko kilka minut. odzysk energii z nadmiaru ciepła procesowego jest trudny i nie uzasadnia wysokiego kosztu inwestycyjnego na systemu odzysku energii.		
Uwagi: Łączenie różnych technik odzysku może zwiększyć ogólną sprawność systemu odzysku energii.			

Tabela 9.30: Najlepsze dostępne techniki BAT dla odzysku energii przy produkcji żelazostopów

Wyżej wspomniane najlepsze dostępne techniki dla odzysku energii są technikami, które mają zastosowanie do nowych instalacji oraz do istniejących instalacji w przypadku zasadniczej zmiany (dużej modernizacji). Obejmuje to również przypadek, kiedy piec musi być zastąpiony.

Dla istniejących instalacji, modyfikacja pieca do wytapiania przez dozbrojenie go w odpowiedni system odzysku energii jest możliwa, zwłaszcza w przypadku przebudowy pieca otwartego na piec półzamknięty. Zawartość cieplna może być wówczas odzyskiwana przez produkowanie pary w kotle odzysknicowym, gdzie okap (kołpak) pieca może być korzystnie zintegrowany w system odzysku i stosowany jako przegrzewacz. Produkowana para może być wykorzystywana w procesie, w sąsiednich walcowniach, ale najczęściej do wytwarzania energii elektrycznej, co jest najlepszym rozwiązaniem z ekonomicznego punktu widzenia.

Przy budowie pieca zamkniętego lub zastępowaniu pieca istniejącego piecem zamkniętym, nieunikniony staje się system oczyszczania gazu odlotowego i odzysku CO. CO, który w przeciwnym razie musi być spalany na świecy, może być stosowany jako paliwo wtórne wysokiej jakości dla szeregu celów lub jako surowiec albo paliwo w sąsiadujących instalacjach/zakładach. Spalanie CO na świecy jest możliwe do zaakceptowania tylko w przypadku, gdy przejściowo nie ma klientów na CO wewnątrz zakładu albo na zewnątrz zakładu. Odzyskiwany CO może być również wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej.

Odzyskiwanie energii z procesu zmniejsza zużycie naturalnych zasobów energii i w konsekwencji przyczynia się do minimalizacji emisji CO_2 i globalnego ocieplania atmosfery ziemskiej, jeśli całkowity wpływ procesu i energię zaoszczędzoną gdzie indziej włącza się do globalnego bilansu energii i CO_2. W związku z tym, odzyskiwanie energii jest pożądaną opcją i w przyszłości będzie coraz ważniejsze, ale jest właściwe tylko wówczas, gdy warunki lokalne (np. lokalne ceny energii, obecność klientów z zewnątrz na energię i okresy produkcji) uzasadniają inwestycję. Jak już wspomniano w części BAT dla pieców do wytapiania, odzysk energii jest bardzo mocno powiązany z typem stosowanego pieca (piec półzamknięty lub zamknięty). Dlatego odzysk energii powinien być również postrzegany w tym kontekście i biorąc pod uwagę potrzeby zmiany istniejących pieców.

9.5 Nowo powstające techniki

Następujące techniki są nowo powstającymi technikami, co oznacza, że nie są one w pełni wdrożone w przemyśle żelazostopów.

- Zbadano piec karuzelowy do wstępnej redukcji chromitu;
- Zbadano procesy redukcji przy zastosowaniu kombinacji węgiel/tlen lub redukcji przez wytapianie, które polegają na energii spalania węgla z użyciem tlenu lub powietrza wzbogacanego tlenem dla dostarczania całej energii, potrzebnej do wytapiania żelazochromu z chromitu. Różne firmy zbadały różne możliwości;
- Proces o nazwie Mintek Blobulator do granulowania żelazochromu jest nadal na etapie instalacji doświadczalnej;
- Zastosowanie pieca zamkniętego do produkcji żelazokrzemu i krzemometalu nie zostało jeszcze wdrożone w stopniu przynoszącym pozytywne wyniki;
- Prażak ze złożem zawiesinowym do prażenia molibdenitu.

Prażak ze złożem zawiesinowym (fluidalnym) nie jest uważany za technologię ekonomiczną dla prażenia koncentratów molibdenitu. Te zakłady, które stosowały (lub wykonywały pracę rozwojową) prażenie koncentratów molibdenitu, stosując złoże zawiesinowe, stwierdziły, że proces ten nie wytwarza produktu z wystarczająco niską zawartością siarki, spełniającą akceptowane normy handlowe. W celu dalszego obniżania poziomu siarki w prażonym koncentracie molibdenitu poniżej poziomu 0,10% konieczne jest dodanie innej operacji piecowej, takiej, jak obróbka w piecu obrotowym (być może z pośrednim etapem mielenia), po złożu zawiesinowym. Prowadzi to do

bardziej skomplikowanej instalacji, która będzie mniej wydajna co odzwierciedli się w wyższych kosztach eksploatacyjnych.

10 Procesy do produkcji alkaliów i metali ziem alkalicznych

Grupa metali alkalicznych (lit, sód, potas, rubid, cez i frans) jest pierwszą grupą metali (1 A) w układzie okresowym pierwiastków. Grupa metali ziem alkalicznych (wapń, stront i magnez - grupa 2A) posiada podobne własności i dlatego jest ujęta w tym sektorze.

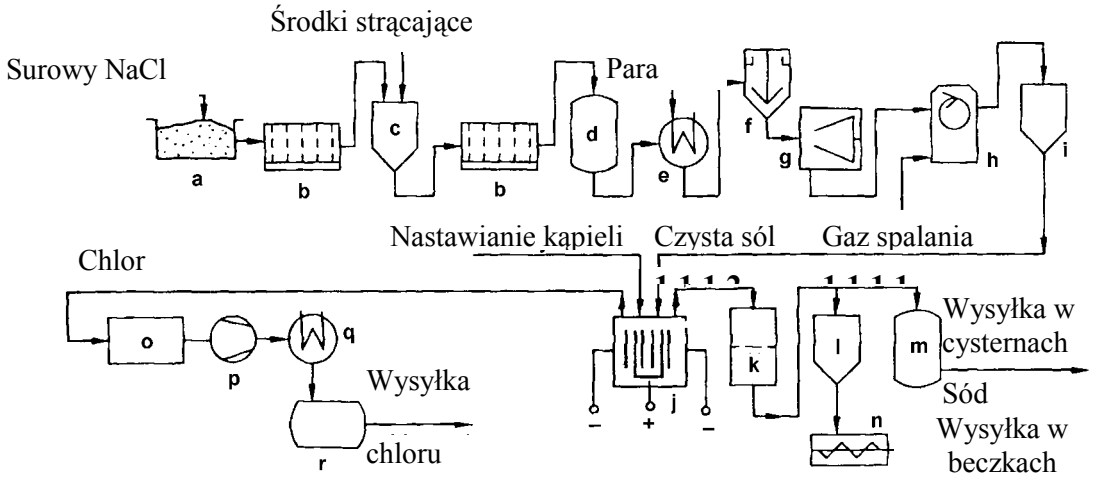
W UE istnieje bardzo mało firm produkujących metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych; w związku z tym ilość stosowanych technologii jest ograniczona, ale są one reprezentatywne dla technik stosowanych na całym świecie. W UE jest dwóch producentów sodu metalicznego i jeden producent litu. Tylko jedna firma produkuje wapń i stront metaliczny, zaś inne firmy produkują magnez metaliczny.

10.1 Stosowane procesy i techniki

10.1.1 Sód metaliczny

Sód metaliczny jest produkowany przez elektrolizę stopionego chlorku sodu (NaCl). Do NaCl dodawane są chlorki wapnia i baru ($CaCl_2$ i $BaCl_2$) dla tworzenia mieszaniny eutektycznej, która topi się w 580 °C [tm 106, Farrel 1998].

Na poniższym rysunku prezentowany jest schemat technologiczny produkcji sodu metalicznego, w której główną częścią procesu jest elektrolizer.



a) Zbiornik do rozpuszczania; b) Filtr; c) Zbiornik do strącania; d) Zbiornik na czystą solankę; e) Wyparka; f) Zagęszczacz; g) Wirówka; h) Suszarka obrotowa; i) Zasobnik czystej soli; j) Elektrolizer; k) Filtr sodu; l) Zasobnik sodu; m) Zbiornik sodu; n) Odlewanie; o) Oczyszczanie

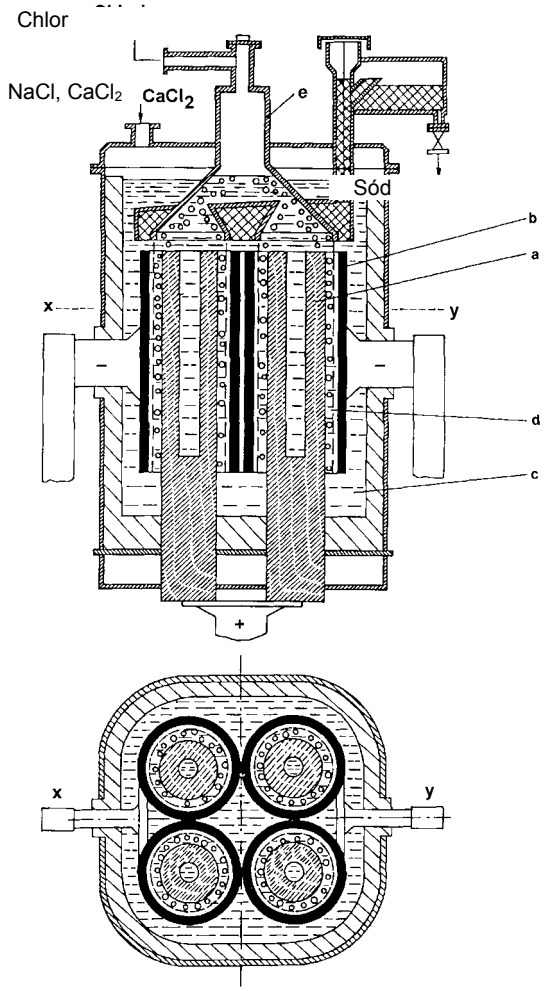
Rysunek 10.1: Schemat technologiczny produkcji sodu [tm 107, Ullmans 1996]

Stosowane są elektrolizery Downsa, które posiadają specjalną cylindryczną anodę i koncentryczną katodę oddzieloną od anody stalową membraną siatkową. Każdy elektrolizer posiada zazwyczaj 4 pary elektrod. Energia z elektrolizy jest wystarczająca do utrzymywania elektrolitu w stanie roztopionym i żadne dodatkowe ogrzewanie nie jest potrzebne. Napięcie elektrolizera wynosi 6,2 do 7 V i jest ono wykorzystywane do kontrolowania procesu i sterowania nim. Surowce są odbierane w postaci kryształów i przed użyciem są suszone w suszarce obrotowej; gaz jest odciągany i oczyszczany z pyłu w skruberze. Stężenie chlorku sodu w kąpieli w elektrolizerze jest

utrzymywane w pożądanym zakresie przez ciągłe podawanie soli do elektrolizerów w takim samym tempie, w jakim sól jest elektrolizowana tworząc sód i chlor, co skutkuje utrzymaniem stałego poziomu kąpieli w elektrolizerze. Sód i chlor są zbierane pod powierzchnią kąpieli w elektrolizerze, w oddzielnych komorach zespołu kolektora. Chlor jest wyciągany ciągle, pod nieznaczną próżnią, do instalacji chloru, gdzie zwykle jest skraplany i doprowadzany do zbiorników magazynowych ciekłego chloru. Sód jest wypierany przez ciężar kąpieli nad zespołem kolektora, do rury wznośnej (pionowej), gdzie przelewa się do odbieralników. Odbieralniki są opróżniane co dwie godziny do większych, 24-godzinnych odbieralników.

W elektrolizerach jest również elektrolizowana mała ilość chlorku wapnia, razem z chlorkiem sodu, tworząc wapń i chlor. Część z tego wapnia metalicznego jest wyprowadzana z elektrolizerów z sodem jako jego zanieczyszczenie i jest oddzielana, kiedy metal stygnie. Ten chlorek wapnia w kąpieli elektrolizera jest uzupełniany przez codzienne dodawanie suchego granulkowego chlorku wapnia do elektrolizerów. Chlorek baru nie jest elektrolizowany. Filtry usuwają z sodu wapń stanowiący produkt uboczny, a oczyszczony sód jest przesyłany próżniowo z filtrów do pośrednich zbiorników magazynowych i stamtąd grawitacyjnie do końcowych zbiorników magazynowych.

Placek pofiltracyjny ze stopnia oczyszczania sodu jest prasowany w celu usunięcia sodu, a następnie płukany, co prowadzi do jego rozpuszczania i powstania ścieku alkalicznego. Ten ściek alkaliczny jest stosowany jako odczynnik do oczyszczania innych ścieków lokalnych. Inne odpady stałe powstają jako osady w zbiornikach magazynowych; są one spalane na otwartym topnisku, a opary są zbierane i oczyszczane w 2-stopniowym skruberze wodnym. Skruber zrzuca oczyszczone opary do 3-go stopnia stosującego HCl, który oczyszcza również opary z płukania placka pofiltracyjnego. Typowy elektrolizer Downsa do elektrolitycznej produkcji sodu metalicznego jest pokazany na poniższym rysunku.



a) Anoda; b) Katoda; c) Stopiona (ciekła) sól; d) Membrana; e) Kopuła chloru

Rysunek 10.2: Elektrolizer Downsa
[tm 107, Ullmanns 1996]

10.1.2 Lit metaliczny

Lit metaliczny jest produkowany przez elektrolizę stopionej mieszaniny eutektycznej chlorku litu (LiCl) i chlorku potasu (KCl) w 450 °C [tm 106, Farrell 1998]. Węglan litu jest otrzymywany w kalcynatorze IBC i jest przetwarzany na LiCl; roztwór jest koncentrowany i krystalizowany. Odpadowy wodorotlenek litu może być również przekształcany. Kryształy LiCl są suszone przed ich bębnowaniem dla ręcznego podawania do elektrolizerów. Istnieją lokalne odciągi pyłów w punktach obsługi. KCl nie podlega elektrolizie przy stosowanym napięciu (4 do 5 V) i tylko LiCl jest dodawany do elektrolizerów podczas eksploatacji instalacji.

Elektrolizery są prostokątnymi wannami, z których każda zawiera 5 par elektrod (cylindryczna elektroda węglowa i koncentryczna kołowa katoda stalowa). W procesie tym nie ma żadnej membrany, co prawdopodobnie obniża wydajność elektrolizy, ponieważ część uwalnianego litu (z wewnętrznej powierzchni katody) będzie reagować z chlorem tworząc ponownie LiCl. Elektrolizery mogą być ogrzewane palnikami gazowymi dla ich uruchomienia i eksploatacji w zimie, zwykle jednak elektroliza wytwarza wystarczającą ilość ciepła dla utrzymania kąpieli w stanie ciekłym. Żywotność elektrolizerów wynosi ~ 7 lat i jest wynikiem zużycia płyt przelewowych.

Ciekły lit, który jest wytwarzany, gromadzi się na przedzie elektrolizera i jest zgarniany ręcznie za pomocą drobnooczkowego zgarniaka do trzymanej w ręce kadzi. Następnie metal jest natychmiast odlewany do małych wlewniczek (~ 350 mm x 50 mm x 50 mm), nie powstają żadne opary metalu, natomiast napełnione wlewniczki są natychmiast pokrywane olejem mineralnym dla ochrony przed utlenianiem. Powoduje to powstawanie oparów olejowych, które są wciągane do odciągu z pionowym dziobem i emitowane bez oczyszczania przez komin, razem z innymi oparami wyciąganymi z elektrolizerni, zawierającymi alkalia, pył i chlor. Z zastosowaniem ręcznie napędzanej prasy hydraulicznej mogą być również produkowane w małych ilościach pręty litowe.

Chlor produkowany w elektrolizerni jest zbierany poprzez częściową próżnię i jest pochłaniany przez sodę kaustyczną – powstały w ten sposób podchloryn sodu jest sprzedawany. Stosowane są dwie kolumny absorpcyjne, jedna pracująca, jedna rezerwowa do użytku awaryjnego.

Proces jest kontrolowany za pomocą stosowanego prądu i napięcia. Włączanie/wyłączanie prostownika odbywa się łatwo i stanowi problem tylko podczas zgarniania, kiedy ustaje mieszanie elektrolitu indukowane przez prąd. Inne problemy wynikają z obecności sodu jako zanieczyszczenia w elektrolicie, kiedy jest on elektrolizowany i oddziela się od litu, kiedy ten się schładza. Sód (Na) tworzy małe „grzyby" na powierzchni metalu, które zapalają się i mogą spowodować zapalenie się wlewka; aby temu zapobiec kontroluje się zawartość sodu w surowcach.

Nie ma żadnych emisji do wody; roztwór macierzysty z krystalizacji jest z powrotem zawracany do obiegu.

10.1.3 Potas metaliczny

W czasie pisania tego dokumentu potas metaliczny był produkowany na skalę przemysłową tylko przez redukcję chlorku potasu sodem metalicznym. W ciągłej produkcji destylacja frakcjonowana jest wcielona do kolumny reakcyjnej wypełnionej stopionym chlorkiem potasu. Mieszanka par sodu i potasu jest frakcjonowana przez doprowadzenie sodu do kolumny. Poprzez destylowanie mieszanki par, z zastosowaniem powietrza w charakterze chłodziwa, otrzymywany jest następnie potas metaliczny. [tm 107, Ullmanns 1996].

10.1.4 Wapń metaliczny i stront metaliczny

Wapń metaliczny i stront metaliczny są stosowane do wielu celów. Wapń jako pierwiastek stopowy poprawia jakość stali, zwłaszcza własności mechaniczne jak kształtowalność, przeciągalność i obrabialność. Z powodu swojego dużego potencjału do tworzenia tlenków i siarczynów wapń jest ważny w produkcji ultraczystej stali. Wapń metaliczny może być również stosowany do odbizmutowania ołowiu. Stront metaliczny jest potrzebny w rafinacji aluminium oraz do rafinacji żużla stalowniczego.

10.1.4.1 Wapń metaliczny

Wapń metaliczny może być produkowany przez elektrolizę lub przez redukcję metalotermiczną, ale obecnie jedynym procesem stosowanym w Unii Europejskiej jest wysokotemperaturowa redukcja próżniowa tlenku wapnia glinem, z zastosowaniem procesu metalotermicznego. Niemniej jednak podany zostanie krótki opis procesu elektrolizy.

10.1.4.1.1 Proces elektrolizy

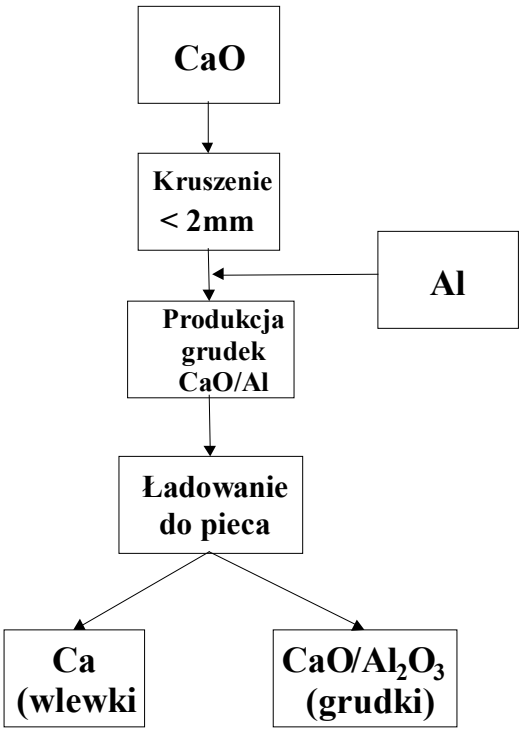
Podstawowym elektrolizerem jest wanna wyłożona grafitem, napełniona częściowo stopionym chlorkiem wapnia, utrzymywanym w temperaturze powyżej temperatury topnienia $CaCl_2$, ale poniżej temperatury topnienia wapnia metalicznego. Wapń metaliczny tworzy się jako stały osad na

anodzie chłodzonej wodą. Ten wapń zawiera 15-25 % wchłoniętych soli i musi być ponownie topiony dla obniżenia poziomów zanieczyszczeń.

10.1.4.1.2 Proces metalotermiczny

Produkcja wapnia metalicznego zależy od małej skończonej równowagi par wapnia w zakresie 1000 – 1200 °C. Następnie para wapnia jest przesyłana za pomocą pompy próżniowej do chłodzonego rejonu reaktora, gdzie odbywa się skraplanie. Przesuwa to równowagę w miejscu reakcji i umożliwia tworzenie większej ilości pary wapnia.

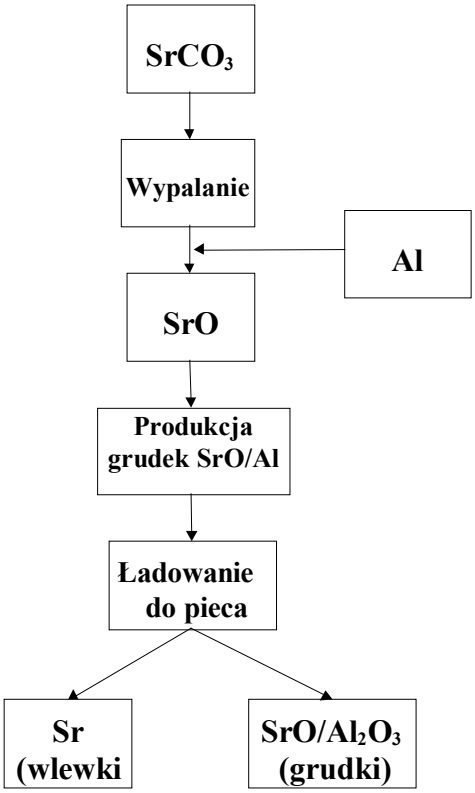
Wapno jest mielone w celu uzyskania materiału drobnoziarnistego, który jest następnie mieszany na sucho z pożądaną ilością glinu. Następnie mieszanka jest brykietowana dla zapewnienia dobrego kontaktu substancji reagujących. Brykiety są następnie ogrzewane w elektrycznym piecu oporowym do około 1300 °C. Dzięki próżni w piecu tworzy się zagęszczony blok, zawierający ponad 95 % wapnia metalicznego, w chłodzonej części pieca. Te bloki wapnia metalicznego i pozostałość w postaci glinianu wapnia są następnie usuwane z pieca. Dla pewnych zastosowań wapń metaliczny musi być rozdrabniany, do czego stosowane są specjalne młyny przystosowane do charakterystyk wapnia. Charakterystyczny schemat technologiczny produkcji wapnia metalicznego jest przedstawiony niżej.



Rysunek 10.3: Schemat technologiczny produkcji wapnia metalicznego

10.1.4.2 Stront metaliczny

Stront metaliczny jest produkowany w Unii Europejskiej tylko przez redukcję cieplną tlenku strontu glinem jako środkiem redukującym. Reakcja jest prowadzona w podobny sposób jak przy produkcji wapnia metalicznego w piecu próżniowym. Odparowany metal jest skraplany w chłodnej części pieca. Bloki strontu metalicznego i resztka glinianu strontu są usuwane z pieca. Następnie stront metaliczny jest sprzedawany jako taki, bez żadnego dodatkowego mielenia. Charakterystyczny schemat technologiczny produkcji strontu metalicznego jest pokazany niżej.



Rysunek 10.4: Schemat technologiczny produkcji strontu metalicznego

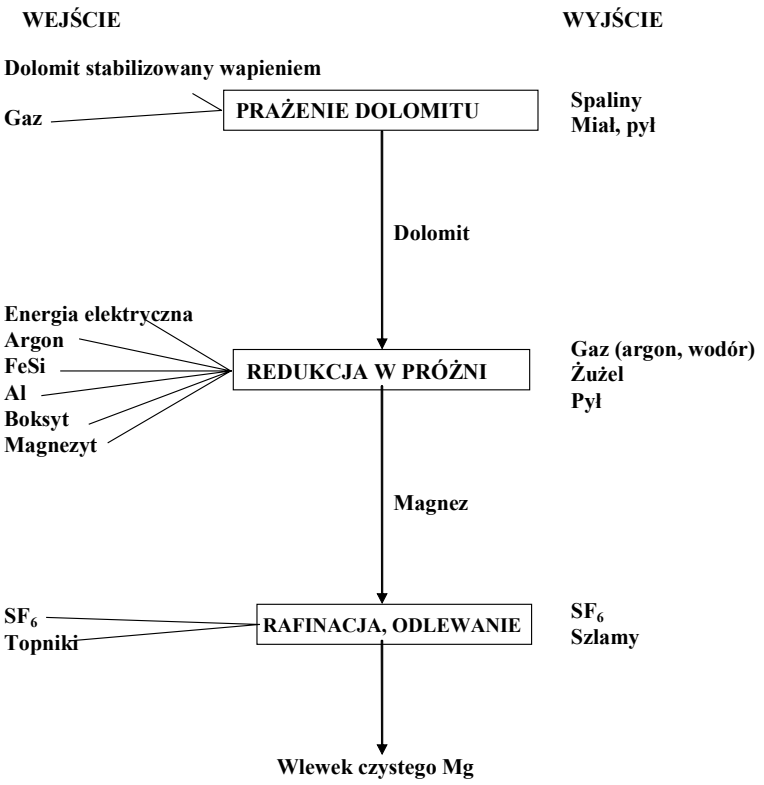
10.1.5 Magnez metaliczny

Magnez metaliczny i stopy zawierające magnez mają szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, na przykład jako pierwiastek stopowy w aluminium, jak również w zastosowaniach motoryzacyjnych, telekomunikacyjnych lub elektrycznych. Magnez może być stosowany również do katodowego zabezpieczenia rurociągów, zbiorników i mostów.

Magnez może być produkowany albo przez elektrolizę, albo przez proces redukcji cieplnej. Stosowanymi surowcami są dolomit, magnezyt, karnalit, solanki lub woda morska, zależnie od procesu. Magnez jest również odzyskiwany i produkowany z szeregu surowców wtórnych zawierających magnez.

10.1.5.1 Produkcja magnezu pierwotnego przez redukcję cieplną

W procesie redukcji cieplnej kalcynowany dolomit reaguje z żelazokrzemem, czasami razem z aluminium, w piecu lub retorcie. Proces kalcynowania odbywa się przez odwęglanie i odwadnianie dolomitu stabilizowanego wapieniem. Do kalcynowania dolomitu stabilizowanego można stosować piec obrotowy lub piec pionowy. Schematyczny obraz procesu redukcji cieplnej jest pokazany na poniższym rysunku.



Rysunek 10.5: Schemat technologiczny procesu redukcji cieplnej stosowanego do produkcji magnezu metalicznego

Proces metalotermiczny jest przeprowadzany pod próżnią i produkuje pary magnezu, które później skraplają się na fazę ciekłą albo zestalają na fazę stałą. Ta operacja jest wykonywana w piecu elektrycznym wykorzystującym ciepło Joule'a, w którym ciekły żużel działa jak rezystor pomiędzy elektrodą i węglowym wyłożeniem spodu pieca. Redukcja odbywa się przy 1700 °C i ciśnieniu 6 kPa. Środki redukujące i tlenki są ciągle wprowadzane nad żużel. Wdmuchiwany jest również argon dla tworzenia atmosfery obojętnej. Magnez jest skraplany w skraplaczu chłodzonym wodą (tygiel). Po napełnieniu tygla jest on zabierany i transportowany do odlewni, gdzie zawarty w nim ciekły magnez jest odlewany na wlewki.

10.1.5.2 Elektrolityczna produkcja magnezu pierwotnego

Proces elektrolityczny produkuje magnez przez elektrolizę chlorku magnezu, który może być produkowany z różnych surowców. Niżej opisana jest produkcja z dolomitu i wody morskiej, jak jest to stosowane przez producentów europejskich. Dolomit, który jest doprowadzany do instalacji, jest następnie kalcynowany w kalcynatorze zawiesinowo-gazowym. Wsad jest wprowadzany przez cyklony przeciwprądowo do gazów odlotowych, następnie kalcynowany na dolomit stabilizowany w reaktorze opalanym gazem.

Dolomit stabilizowany jest gaszony wodą morską w celu uzyskania strąconego wodorotlenku magnezu. Przed gaszeniem woda morska jest odwęglana przez odpędzanie powietrzem po zakwaszeniu kwasem solnym. Wodorotlenek magnezu jest koncentrowany w zagęszczaczu przez redukcję zawartości wody. Otrzymywana pulpa wodorotlenku magnezu jest ładowana do pieca obrotowego i kalcynowana na lekko przypalony tlenek magnezu. Następnie tlenek magnezu jest mieszany z węglem i grudkowany.

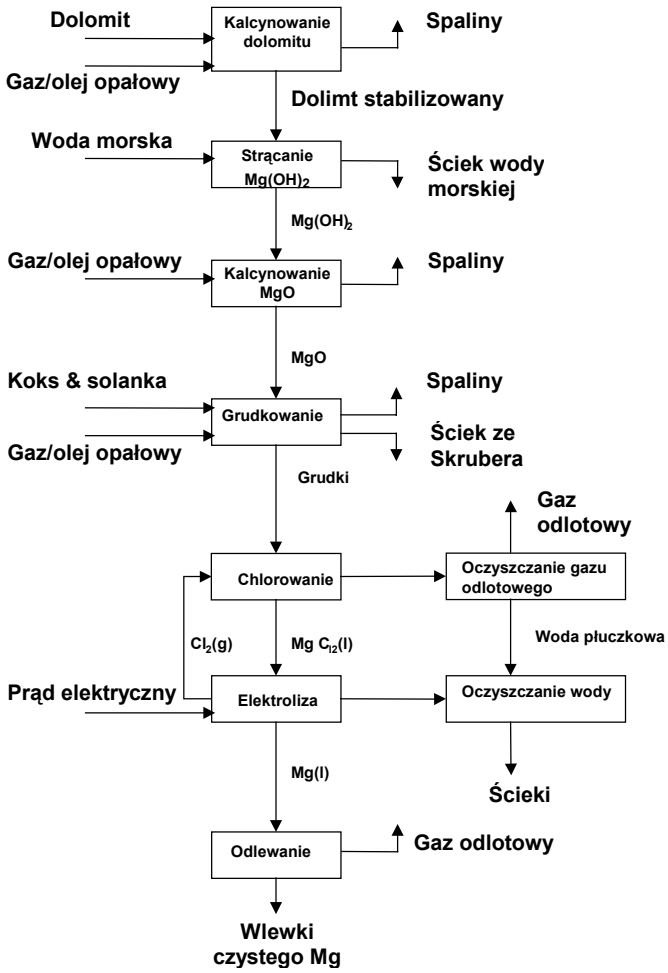
Grudki są ładowane do urządzeń chlorujących, którymi są piece szybowe wyłożone cegłami. Grudki są ładowane od góry pieca przez jego gardziel, a chlor gazowy, zawracany z etapu

elektrolizy, jest wprowadzany w pobliżu spodu pieca. Reakcja w piecu przekształca tlenek magnezu na chlorek magnezu, który w stanie ciekłym jest oczyszczany przez przepuszczanie go przez oporniki węglowe w przeciwprądzie do wpływającego chloru gazowego. Ciekły chlorek magnezu jest wyciągany z pieca i transportowany w zamkniętych zbiornikach do etapu elektrolizy.
Chlorek magnezu jest elektrolizowany w wannach elektrolitycznych (elektrolizerach) przy 300 – 400 kA na ciekły magnez metaliczny. Magnez metaliczny jest wyciągany z elektrolizerów i transportowany w zamkniętych zbiornikach na halę lejniczą, gdzie metal jest odlewany jako czysty magnez lub jako stopy magnezu, na wlewki. Dla ochrony metalu przed utlenianiem przez powietrze otoczenia stosowanie sześciofluorku siarki (SF_6) w procesie odlewania może chronić powierzchnię metalu.

Gazy odlotowe z pieców do chlorowania są oczyszczane w szeregu skruberów i filtrów elektrostatycznych mokrych przed końcowym spopielaniem. Pomiędzy stopniami odpylania mokrego do gazów odlotowych dodawany jest SO_2 gazowy, aby przekształcić Cl_2 na HCl i przez to poprawić skuteczność skrubera.

Zanieczyszczone strumienie wody, głównie z oczyszczania gazów odlotowych przez chlorowanie, są oczyszczane w 2-stopniowej oczyszczalni ścieków. Pierwszy stopień składa się z kłaczkowania i rozdzielania zawiesiny stałej, w drugim stopniu następuje oczyszczanie węglem aktywnym.

Proces produkcji magnezu metodą elektrolizy jest pokazany na poniższym rysunku.



Rysunek 10.6: Schemat technologiczny produkcji magnezu metodą elektrolizy

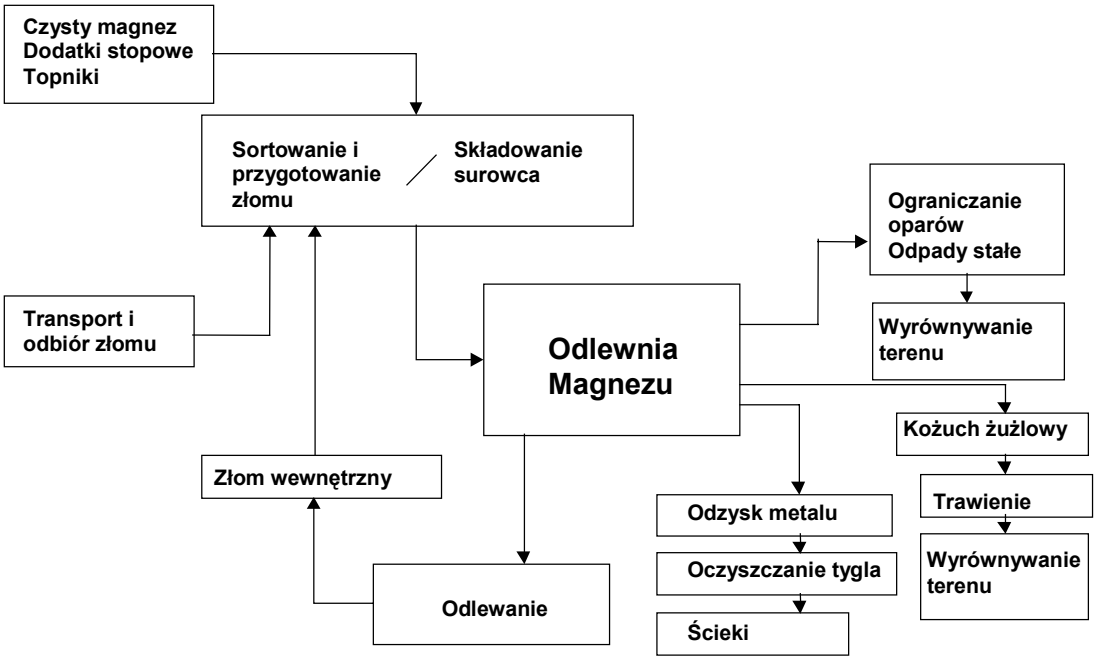
10.1.5.3 Produkcja magnezu z surowców wtórnych.

Z powodu rosnącej dostępności złomu magnezu i innych surowców wtórnych zawierających magnez produkcja wtórnego magnezu staje się coraz ważniejsza. Złom stopów magnezu może być zawracany do obiegu bezpośrednio w zakładzie lub wysyłany do zakładu recyklingowego. Stosownie do jakości magnezonośne surowce wtórne mogą być sklasyfikowane jak następuje.
.

Rodzaje surowca wtórnego	Klasyfikacja	Opis
Złom magnezu	Typ 1 A	Wysokogatunkowy czysty złom np. zezłomowane odlewy, biskwity itd.
	Typ 1 B	Czysty złom z dużym polem powierzchni np. cienkie odlewy, rąbki itd.
	Typ 2	Czysty złom z wkładkami ze stali/aluminium. Bez jakiegokolwiek zanieczyszczenia miedzią lub mosiądzem. Jeśli występuje zanieczyszczenie miedzią lub mosiądzem, to złom jest traktowany jako przypadek specjalny.
	Typ 3	Zezłomowane odlewy, malowane z/bez wkładek stalowych/aluminiowych. Jeśli występuje zanieczyszczenie miedzią lub mosiądzem, to złom jest traktowany jako przypadek specjalny.
Inne materiały zawierające magnez	Typ 4	Nieczysty złom metalowy np. zaolejony, zanieczyszczony mokrym środkiem Materiał może zawierać: • Zanieczyszczenie krzemem np. odpadki z polerowania, kuleczki, piasek itd. • Stopy aluminium • Stopy zanieczyszczone miedzią • Zmiotki nie zawierające magnezu
	Typ 5 A	Wióry, drobne wióry z obróbki maszynowej, które są czyste, suche i bez zanieczyszczeń
	Typ 5 B	Wióry, drobne wióry z obróbki maszynowej, które są zaolejone i/lub mokre
	Typ 6 A	Pozostałości wolne od topnika np. szlam z tygla, kożuch żużlowy itd., które powinny być suche i wolne od krzemionki (wolne od piasku)
	Typ 6 B	Pozostałości zawierające topniki np. szlam z tygla, kożuch żużlowy itd., które powinny być suche i wolne od krzemionki (wolne od piasku)

Tabela 10.1: Klasyfikacja złomu zawierającego magnez i definicja materiałów do recyklingu.

Typowa produkcja magnezu wtórnego jest pokazana na poniższym rysunku.



Rysunek 10.7: Schemat technologiczny procesu produkcji magnezu wtórnego

Proces zaczyna się odbiorem różnych surowców wtórnych. Po kontroli jakości, mającej na celu określenie typu złomu, jest on składowany oddzielnie dla ustalenia najwłaściwszego sposobu recyklingu. Następnie posortowany materiał jest przesyłany na wytapialnię. Wytapianie magnezu i wytwarzanie stopów jest wykonywane w pośrednich piecach gazowych lub elektrycznych. Mogą być stosowane topniki lub obojętny gaz chroniący przed utlenianiem, sześciofluorek siarki (SF_6). Następnie ciekły metal jest odlewany na wtórne wlewki magnezowe, stanowiące półwyrób.

10.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Produkcja metali alkalicznych, jak również metalicznego wapnia, strontu i magnezu powoduje oddziaływanie na powietrze, wodę i glebę, przy czym najważniejsze zrzuty do środowiska można zasadniczo sklasyfikować jak następuje.

- **Zużycie surowców i energii**
  - Zużycie surowców i energii

- **Emisje do powietrza**
  - pył z kalcynowania dolomitu i tlenku magnezu
  - chlor i HCl jako część gazów z elektrolizerni i wentylacji elektrolizerni. Chlorowane węglowodory ze stosowania technik zamrażania i sprężania do skraplania chloru
  - SF_6, który jest stosowany w operacji odlewania do ochrony ciekłego magnezu przed ponownym utlenianiem
  - dioksyny generowane przez etap chlorowania przy elektrolitycznej produkcji pierwotnego magnezu

- **Pozostałości stałe, odpady stałe i produkty uboczne**
  - pył, opary i szlam
  - glinian wapnia i strontu

- **Emisje ścieków**
  - woda przelewowa z systemów odpylania mokrego
  - dioksyny, ponieważ produkcja magnezu w procesie elektrolitycznym generuje dioksyny na etapie chlorowania; dioksyny te muszą być usuwane z wody płuczkowej.
  - zrzuty z obiegów chłodzenia wodnego

10.2.1 Zużycie surowców i energii

Ilość energii potrzebnej do produkcji wapnia metalicznego z zastosowaniem procesu metalotermicznego, wynosi około 20 – 25 kWh/kg wyprodukowanego metalu. Do tej bezpośredniej energii musi być dodana energia potrzebna do produkcji kalcynowanego CaO i elektrolitycznie produkowanego aluminium. Produkcja wapnia metalicznego metodą elektrolizy, która nie jest stosowana w Europie, wymaga około 33 – 35 kWh/kg wapnia metalicznego przy obecnej sprawności około 60 %.

Zużycie energii elektrycznej w elektrolizie magnezu mieści się w zakresie 13 – 14 kWh/kg Mg. Do tego musi być dodana energia potrzebna do produkcji chlorku magnezu z różnych surowców.

10.2.2 Emisje do powietrza

Dostępne dane dotyczące emisji do powietrza przy produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych wyrażone jako emisje jednostkowe tzn. odniesione do masy jednostkowej wytwarzanego produktu, są podane w dalszym tekście.

Substancja zanieczyszczająca	Sód metaliczny		Lit metaliczny	
	mg/Nm^3	g/t	mg/Nm^3	g/t
Chlor	0,1 - 1	0,05	1 - 16	18,2
HCl	n.a.	n.a.	1 - 2	103
Środek chłodniczy R 22 (N 1)		200	n.a.	n.a.
Pył	4 - 6	120	n.a.	n.a.
Uwagi: (N 1) R 22 jest środkiem ODS (substancja wyczerpująca ozon) przewidzianym do wycofania. n.a. = niedostępne				

Tabela 10.2: Emisje do powietrza z produkcji sodu i litu metalicznego

Głównymi emisjami do atmosfery przy produkcji wapnia i strontu metalicznego są emisje pyłów. Pył może być generowany przy rozładunku i kruszeniu wapna kalcynowanego, przy mieszaniu i zagęszczaniu wapna i aluminium i przy mieleniu i przesiewaniu produkowanego metalu. Z powodu wypalania, koniecznego do produkcji tlenku strontu dla produkcji strontu metalicznego, do atmosfery emitowane jest około 420 kg CO_2 na każdą tonę wyprodukowanego tlenku strontu.

Produkcja magnezu metalicznego jest związana z emisją pyłu SO_2, NO_x, Cl_2, HCl, dioksyny i, w kilku przypadkach, emisją sześciofluorku siarki (SF_6). Pył jest emitowany głównie z kalcynowania dolomitu stabilizowanego (dolime). Dioksyna jest generowana z pieca do chlorowania, w którym tlenek magnezu jest przekształcany na chlorek magnezu. Emisja sześciofluorku siarki (SF_6) jest wynikiem konieczności ochrony magnezu metalicznego przed ponownym utlenianiem. Należy pamiętać, że SF_6 posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globu ziemskiego (23900 razy większy niż CO_2) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. W związku z tym substancja ta powinna być zastąpiona innym środkiem tak szybko jak to możliwe.

Substancja zanieczyszczająca	Źródło i stężenie mg/Nm^3	Masa jednostkowa/t magnezu metalicznego
Pył	Z kalcynowania dolomitu 100 (N 1) Z kalcynowania MgO 16 Z suszenia grudek 40 Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 3 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 16	4 kg/t (reprezentujące cały proces)
SO_2	Z kalcynowania dolomitu 30 Z kalcynowania MgO 80 Z suszenia grudek 30 Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 200 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 50	7 kg/t (reprezentujące cały proces)
NO_x	Z kalcynowania dolomitu 80 Z kalcynowania MgO 110 Z suszenia grudek 50	3 kg/t (reprezentujące cały proces)
Cl_2 i HCl	Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 70 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 50 Z elektrolizy 3	4 kg/t (reprezentujące cały proces)
Dioksyna	Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 0,8 ng/Nm^3 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 0,8 ng/Nm^3 Z elektrolizy/chlorowania (hala/gaz)	12 µg/t TEQ 28 µg/t TEQ 13 µg/t TEQ
CO_2	Emisja z całego procesu	6,3 t/t
SF_6	Z hali lejniczej (N 2)	0,45 kg/t odlanego magnezu

Uwagi:

(N 1) Gaz odlotowy z kalcynatora zawiesinowo-gazowego, stosowanego do kalcynowania dolomitu, jest oczyszczany w filtrze elektrostatycznym.

(N 2) SF_6 jest stosowany w procesie odlewania do ochrony magnezu przed ponownym utlenianiem. SF_6 posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globalnego (23900 razy większy niż CO_2) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. Dlatego substancja ta powinna być zastąpiona inną tak szybko jak to możliwe

n.a. = niedostępne

Tabela 10.3: Emisja do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego przy zastosowaniu procesu chlorowania - elektrolitycznego

Substancja zanieczyszczająca	Źródło	mg/Nm^3	Masa jednostkowa/t magnezu metalicznego
Pył	Kalcynowanie dolomitu	< 100	3,5 kg/t.
CO_2		130 – 180 g/Nm^3	4,5 - 6 t/t
SO_2		0,5	0,016 kg/t
NO_x		90	3,1 kg/t
N_2O		4	0,13 kg/t
Pył	Redukcja w próżni	n.m.	0,5 kg/t (N 3)
Argon		n.m.	4,3 Nm^3/t
Wodór		n.m.	0,7 Nm^3/t
Dioksyna	Redukcja, rafinacja i wytapianie	0,08 ng/Nm^3	3 µg/t TEQ

SF_6	Rafinacja i odlewanie	n.m.	0,5 - 1 kg/t
Uwaga (N 1) SF_6 jest stosowane w procesie rafinacji i odlewania dla ochrony przed ponownym utlenianiem magnezu SF_6 posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globalnego (23900 razy większy niż CO_2) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. Dlatego substancja ta powinna być zastąpiona inną tak szybko jak to możliwe (N 2) Prezentowana wartość opiera się tylko na jednym pojedynczym pomiarze (N 3) Stosując skruber n.a. = niedostępne n.m. = nie mierzone			

Tabela 10.4: Emisje do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu redukcji cieplnej.

10.2.3 Typowe emisje do wody

Przy produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych emisje do wody są w dużym stopniu zależne od stosowanego procesu, na przykład od stosowanego systemu ograniczania i sposobu oczyszczania ścieków. Istnieje szereg systemów gromadzenia wody i oczyszczania ścieków. Głównymi zanieczyszczeniami wody są zawiesina stała, związki metali i, w przypadku elektrolizy magnezu, również chlorowane węglowodory i dioksyny. Produkcja wapnia metalicznego i strontu metalicznego nie jest związana z generowaniem ścieków specyficznych dla procesu. Dostępna informacja na temat emisji wody jest podana w następujących tabelach.

Składniki	Sód metaliczny	Lit metaliczny mg/l
Chlor całkowity	Ściek ponownie wykorzystywany	niedostępne
Zawiesina stała	Ściek ponownie wykorzystywany	20 – 40

Tabela 10.5: Emisje do wody przy produkcji sodu i litu metalicznego
[tm 106, Farrel, 1998]

Substancja zanieczyszczająca	Źródło	Emisje do wody mg/Nm3 wody	Masa jednostkowa/t
Wodorotlenek magnezu	Wypalanie dolomitu stabilizowanego		21 kg/t MgO
Wodorotlenek wapnia	Wypalanie dolomitu stabilizowanego		100 kg/t MgO
Koks	Grudkowanie		1,6 kg/t Mg-metalicznego
Węglowodory chlorowane (N 1)	Uzdatnianie wody	0,15	0,017 g/t Mg-metalicznego (Ogółem 0,053)
Dioksyna	Uzdatnianie wody	100 ng/Nm^3	13 µg/t Mg-metalicznego Ogółem 33 µg/t Mg-metalicznego (równoważniki TCDD)
Uwagi: (N 1) Suma sześciochlorobenzenu, pięciochlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu n.a. = niedostępne			

Tabela 10.6: Emisje do wody przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu elektrolitycznego

W produkcji magnezu metalicznego generowany jest kożuch żużlowy i pozostałości pochodzące z tygla, które nie mogą być poddane recyklingowi i dlatego muszą być ługowane w wodzie w celu uzyskania obojętnego wodorotlenku magnezu, z pierwiastkami stopowymi, w postaci uwodnionego szlamu. Na tonę metalu wytwarzane jest około 0,5 tony szlamu zawierającego około 50 % wody.

10.2.4 Produkty uboczne, pozostałości z procesu i odpady stałe

Produkcja metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jest związana z wytwarzaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów stałych, które są również wymienione w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości specyficzne dla procesu produkcji alkaliów i metali alkalicznych są wymienione poniżej.

Produkowany metal	Pozostałość	Źródło	Ilość
Sód	placek filtracyjny	stopień oczyszczania sodu	n.a.
	osad	zbiorniki magazynowe (N 1)	n.a.
	chlor	wytwarzany jako produkt uboczny	1,6 t Cl/t metalu
Lit	ług macierzysty	krystalizacja	n.a.
	zużyte anody	elektrolizer	n.a.
Wapń	glinian wapnia	piec próżniowy	n.a.
	zużyte wyłożenie pieca	piec próżniowy	n.a.
Stront	glinian strontu	piec próżniowy	n.a.
	zużyte wyłożenie pieca	piec próżniowy	n.a.
Magnez (proces elektrolityczny)	szlam i żwir	wypalanie dolomitu stabilizowanego	0,05 t/t MgO
	Żużel	piec do chlorowania	0,14 t/t metalu
	szlam zawierający dioksynę	uzdatnianie wody	0,01 t/t metalu
	szlam zawierający metal	elektroliza i hala lejnicza	0,04 t/t metalu
	pył z dolomitu stabilizowanego	produkt uboczny z kalcynowania dolomitu	0,28 t/t MgO
	elektrolit nadmiarowy	produkt uboczny z elektrolizy	0,18 t/t metalu
Magnez (proces cieplny)	pył dolomitowy i pofiltracyjny	Pył dolomitowy i pofiltracyjny	1 t/t metalu
	Żużel granulowany	redukcja w piecu próżniowym	2,5 - 3 t/t metalu
	Suchy żużel drobnoziarnisty		0,5 – 0,7 t/t metalu
	Żużel mokry		0,3 – 0,5 t/t metalu
	żużel	etap rafinacji	0,3 t/t metalu

Uwaga:
(N 1) Osady ze zbiorników magazynowych są spalane na otwartym trzonie a opary są zbierane i oczyszczane w skruberze dwustopniowym, następnie przepuszczane do trzeciego stopnia stosującego HCl; który oczyszcza również opary z płukania placka filtracyjnego

n.a. = niedostępne

Tabela 10.7: Pozostałości powstające przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych

10.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W tej części przedstawiony jest szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości, jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Podane przykłady mają na celu zademonstrowanie technik, które ilustrują wysoki poziom wyników w zakresie ochrony środowiska. Techniki podawane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczonych przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny ze strony Europejskiego Biura IPPC. Techniki ogólne, opisane w rozdziale 2 „powszechne procesy", mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów stosowanych w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i towarzyszące (pomocnicze).

Dotyczy to zwłaszcza transportu surowców i procesów obróbki wstępnej oraz systemów sterowania procesem i ograniczania. Ważna jest również kontrola parametrów roboczych elektrolizerów i pieców oraz zapobieganie emisjom niezorganizowanym z elektrolizerów, pieców a także z procesów spuszczania i odlewania. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, w szczególności te techniki, które dotyczą zbierania, transportu i odpylania mokrego chloru gazowego i produkcji podchlorynu sodu z zastosowaniem dwóch skruberów połączonych szeregowo. Techniki te są opisane w dokumencie referencyjnym BAT dla przemysłu chloru i alkaliów i należy je również wziąć pod uwagę.

10.3.1 Materiały, składowanie i transport

Surowcami stosowanymi do produkcji alkaliów i metali alkalicznych są chlorek sodu, węglan litu i strontu itd., kamień wapienny, dolomit, magnezyt i środki redukujące, np. proszek aluminiowy. Składowanie i transport tych materiałów powoduje emisje pyłów do powietrza. Czasami są to niezorganizowane emisje pyłów.

Wskazane jest magazynowanie i transport surowców wewnątrz, przy czym do zapobiegania emisjom niezorganizowanym do środowiska i stanowisk pracy stosowane są zamknięte beczki, silosy, zasobniki i leje samowyładowcze. Kamień wapienny i dolomit mogą być również składowane na hałdach; w takim przypadku należy podejmować odpowiednie środki zaradcze przeciw wytwarzaniu pyłów.

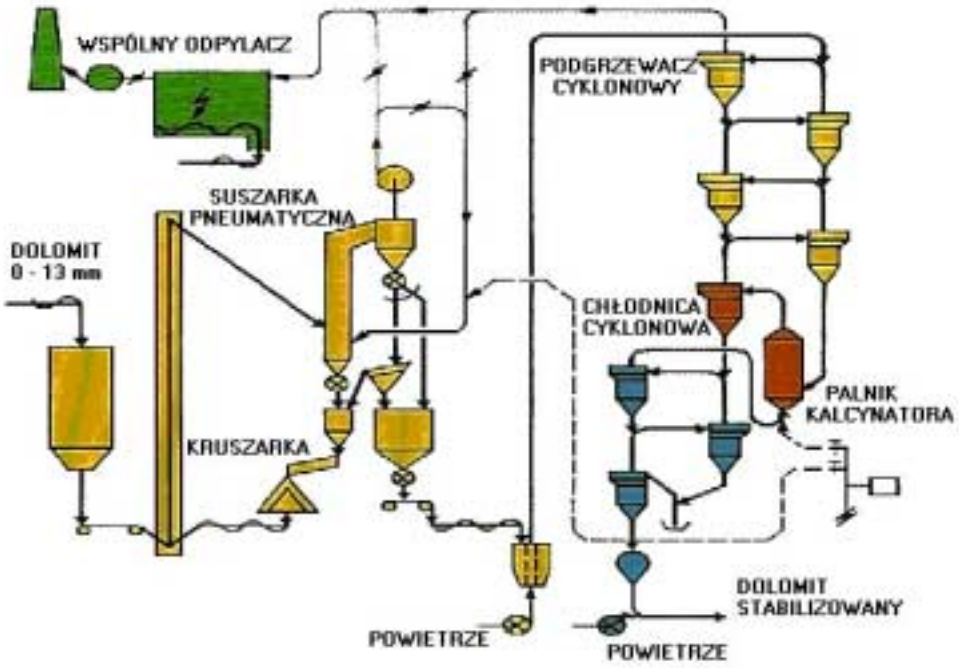
Do transportowania miałkich, pylących materiałów stosowane są zamknięte przenośniki i systemy przesypowe, gdzie w punktach powstawania pyłu stosowane jest wyposażenie wyciągowe i filtrujące. Powietrze obciążone pyłem z silosów, zamkniętych przenośników i systemów załadowczych jest oczyszczane za pomocą filtrów workowych, które mogą być kontrolowane przez pomiar spadku ciśnienia, który służy do sterowania mechanizmu oczyszczania. W niektórych instalacjach stosuje się kruszarki lub wyposażenie do aglomerowania i grudkowania w celu uzyskania pożądanego uziarnienia materiału wsadowego. Powietrze zasysane z rejonu kruszarek i wyposażenia aglomeracyjnego jest odpylane przez filtry workowe.

10.3.2 Techniki obróbki wstępnej

Produkcja magnezu metalicznego jest częściowo oparta na kalcynowanym dolomicie i magnezycie jako surowcach. Kalcynowanie może być realizowane w piecach obrotowych lub pionowych. Piece mogą być ogrzewane różnymi paliwami, na przykład gazem ziemnym. Nową technologią stosowaną do kalcynowania dolomitu jest kalcynowanie zawiesinowo-gazowe (GSC), które jest przedstawione w poniższym przykładzie.

PRZYKŁAD 10.01 PROCES KALCYNOWANIA ZAWIESINOWO-GAZOWEGO DO KALCYNOWANIA DOLOMITU I MAGNEZYTU JAKO PROCES OBRÓBKI WSTĘPNEJ PRZY PRODUKOWANIU MAGNEZU METALICZNEGO

Opis: - Proces GSC składa się z kilku etapów technologicznych. Pierwszym etapem jest suszenie dolomitu w suszarce pneumatycznej z zastosowaniem gorących gazów odlotowych z instalacji GSC. Następnie suchy materiał jest kruszony w specjalnej kruszarce stożkowej. Sproszkowany wsad jest wdmuchiwany do rury pionowej pomiędzy drugim i pierwszym podgrzewaczem cyklonowym. Po wejściu do kanału rury pionowej materiał początkowo spada przeciwprądowo do strumienia gorącego gazu. Po podgrzaniu w czwartym cyklonie materiał osiąga temperaturę kalcynowania i jest kierowany do kalcynatora, gdzie odbywa się kompletne kalcynowanie. Kalcynator jest w zasadzie pionowym cylindrem, do którego od spodu wchodzi powietrze, paliwo i materiał, a gazy odlotowe unoszące kalcynowany materiał opuszczają cylinder u góry. Kalcynowane cząsteczki są przenoszone przez strumień gazu do cyklonu rozdzielającego, z którego gorące gazy przechodzą do podgrzewacza, natomiast produkt spada grawitacyjnie do chłodnicy. Proces jest kontrolowany przez skomputeryzowaną aparaturę kontrolno-pomiarową i system sterowania o wysokim standardzie.



Rysunek 10.8: Kalcynator zawiesinowo-gazowy

Główne korzyści dla środowiska: - Redukcja zużycia paliwa w porównaniu z innym systemem dzięki intensywnemu wykorzystywaniu energii cieplnej produktu i gazów odlotowych.

Dane eksploatacyjne:

Zużycie paliwa	1145 kcal/kg
Zużycie energii elektrycznej	33 kWh/t

Przy stosowaniu filtru elektrostatycznego poziom emisji pyłu wynosi < 30 mg/Nm^3

Skutki oddziaływania na środowisko: - brak

Aspekty ekonomiczne: - Proces GSC ma niższe koszty eksploatacyjne niż inne systemy.

Możliwość zastosowania: - Proces może być zastosowany w nowych i istniejących zakładach (również w innych procesach produkcyjnych, gdzie odbywa się kalcynowanie, np. przy produkcji wapna)

Bibliografia: [tm 150, F.L.Schmidt 1992]

10.3.3 Procesy podstawowe

Najważniejszą częścią produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jest elektrolizer dla produkcji elektrolitycznej i piec próżniowy stosowany w procesie redukcji cieplnej. Ze względu na małą ilość producentów i w następstwie tego małą ilość instalacji produkcyjnych w UE i na świecie, techniki prezentowane jako techniki stosowane są również technikami branymi pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Cały magnez elektrolityczny jest produkowany przez elektrolizę chlorku magnezu, w większości przypadków chlorku bezwodnego. W tym procesie są więc dwa podstawowe etapy:

- Produkcja bezwodnego chlorku z surowców, i
- Elektroliza chlorku magnezu

Istnieje szereg procesów do wytwarzania bezwodnego chlorku. Poniższy przykład podaje opis ostatnio opracowanego i pomyślnie wdrożonego „Procesu odwadniania".

PRZYKŁAD 10.02 PRODUKCJA MAGNEZU PIERWOTNEGO Z ZASTOSOWANIEM PROCESU ODWADNIANIA.

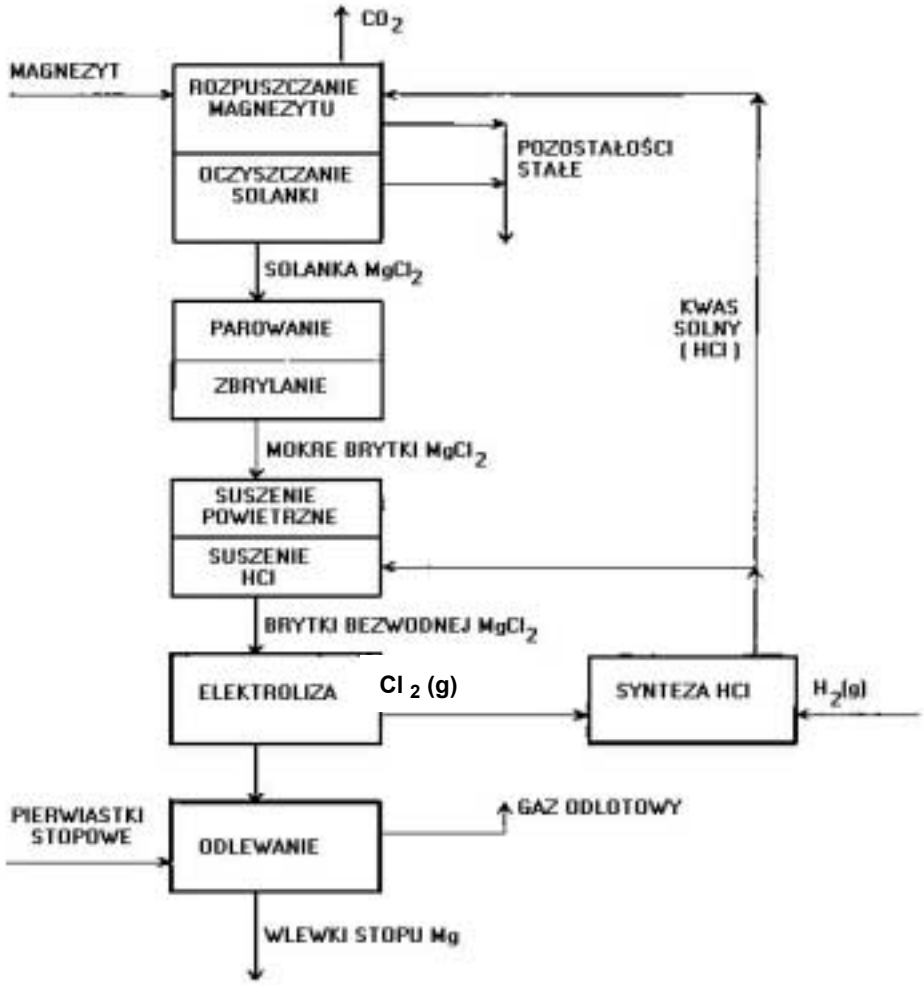
Opis ogólny: Proces odwadniania solanki $MgCl_2$ opracowany przez firmę Norsk Hydro został wdrożony w zakładzie Norsk Hydro Canada uruchomionym w 1989 r. Proces ten jest opisany niżej i zilustrowany w załączonym schemacie blokowym.

Instalacja odwadniania solanki $MgCl_2$: Instalacja produkuje solankę $MgCl_2$ przez rozpuszczenie skały magnezytowej w kwasie solnym (HCl). Po oczyszczaniu mającym na celu usuwanie rozpuszczonych zanieczyszczeń takich jak żelazo i glin solanka jest poddawana procesowi odparowywania i aglomeracji w celu tworzenia materiału ziarnistego (bryłki („prillis")) nadającego się do technik suszenia z użyciem złoża zawiesinowego. Następnie bryłki są suszone dwuetapowo, najpierw gorącym powietrzem, a następnie kwasem solnym gazowym w celu produkowania prawie bezwodnego $MgCl_2$.

Elektroliza i synteza HCl: Wysokoamperażowe elektrolizery konstrukcji Hydro pracują przy około 400 kA. Są one zasilane w sposób ciągły bryłkami bezwodnego $MgCl_2$ z instalacji odwadniania. Ciekły Mg metaliczny jest wyciągany okresowo z elektrolizerów i transportowany w zamkniętych kadziach do hali lejniczej.

Chlor gazowy generowany w procesie elektrolizy jest zawracany przez reakcję z wodorem tworząc kwas solny stosowany na stopniu rozpuszczania magnezytu. Z tego etapu syntezy HCl energia jest odzyskiwana w postaci wytwarzanej pary.

Rafinacja wytwarzanie stopu i odlewanie: W hali lejniczej magnezyt metaliczny jest rafinowany, wytwarzany jest stop i następuje odlewanie wlewków.



Rysunek 10.9: Schemat blokowy dla procesu odwadniania przy produkcji magnezu pierwotnego

Osiągnięty poziom emisji związany z użyciem BAT: osiągnięto następujące poziomy emisji:

Emisje do powietrza:

pył	0,4	kg/t Mg
SO_2	< 0,2	"
NOx	2	..."
Cl_2 + HCl	< 1	..."
SF_6	0,5	..."
Dioksyny[1]	< 1 0	µg/t Mg

Emisje do wody:

węglowodory chlorowane[2]		< 0,01	g/t Mg
Dioksyny[1]	< 0,1	µg/t Mg	

[1] Suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD

[2] Suma sześcio- i pięcio- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.

Możliwość zastosowania: nowe instalacje

10.3.4 Zbieranie gazu i ograniczanie

Techniki do zbierania oparów i ograniczania omawiane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla produkcji alkaliów i metali alkalicznych. Filtr workowy i skrubery, również skrubery wielostopniowe, są zwykle stosowane do oczyszczania gazów odlotowych. Powietrze wyciągane z elektrolizerni, gdzie produkowany jest sód metaliczny, może być oczyszczane z zastosowaniem dwustopniowego skrubera venturi i wieży z wypełnieniem, w której do usuwania chloru stosowana jest soda kaustyczna.

Jak wykazano w poniższym przykładzie, gaz odlotowy z pieca do chlorowania przy produkcji magnezu jest oczyszczany w szeregu skruberów i filtrów elektrostatycznych mokrych przed końcowym spopielaniem w dopalaczu. Chlor gazowy generowany podczas elektrolizy magnezu jest oczyszczany w filtrze workowym w celu usunięcia zawartych w nim soli przed zawróceniem do etapu chlorowania.

PRZYKŁAD 10.03 OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH DIOKSYNY I WĘGLOWODORY CHLOROWANE

Opis:

Opis ogólny: - Gazy odlotowe z pieców do chlorowania w instalacji do produkcji magnezu zawierają Cl_2 i HCl, a także dioksyny i węglowodory chlorowane (CHC). Gazy odlotowe są oczyszczane w szeregu skruberów dla usuwania Cl_2 i HCl, a następnie w filtrach elektrostatycznych mokrych w celu usuwania aerozoli z gazu przed końcowym spopielaniem. Do gazów odlotowych dodawany jest SO_2 gazowy pomiędzy etapami odpylania mokrego celem przekształcania Cl_2 na HCl i tym samym poprawienia skuteczności odpylania mokrego. Woda z oczyszczania gazów odlotowych jest przesyłana do oczyszczalni ścieków.

Instalacja spopielania: - Gazy odlotowe po odpylaniu mokrym zawierają jeszcze nadal niedopuszczalne ilości dioksyn i CHC, dlatego są poddawane końcowemu spopielaniu, podczas którego niszczone są lotne związki organiczne, łącznie z dioksynami i CHC.

Instalacja spopielania posiada 5 komór pionowych, wypełnionych profilami ceramicznymi do wymiany ciepła, przełączanych przez zawory regulacyjne przepływu dla osiągnięcia efektywnego odzyskiwania ciepła. Gaz wlotowy jest prowadzony przez komory w modelu „inlet" („wlot") i ogrzewany do temperatury reakcji przed wejściem do poziomej komory spalania na wierzchu komór. W komorze spalania CO zawarty w gazie (około 1-2%) jest spalany z gazem opałowym dostarczanym przez trzy palniki gazowe dla utrzymywania temperatury w komorze spalania powyżej 800 °C.

Oczyszczony gaz jest następnie przeprowadzany przez komory w trybie „outlet" („wylot") dla odzyskania swojej zawartości cieplnej do ogrzewania gazu wlotowego po przełączeniu komór. Oczyszczony gaz jest następnie doprowadzany do komina.

Główne korzyści dla środowiska: Znacząca redukcja węglowodorów chlorowanych i dioksyn. Odzysk energii cieplnej generowanej w komorze spalania instalacji spopielającej.

Osiągnięte sprawności niszczenia:

węglowodory chlorowane	99,9% (skuteczność całkowita)
dioksyny	99,9% (skuteczność całkowita)
CO	100%

Stężenie na wylocie:

węglowodory chlorowane	0,01 mg/Nm^3
dioksyny	0,8 ng/Nm^3

Węglowodory chlorowane jako suma sześcio- i pięcio- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.
Dioksyny jako suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD.

Dane eksploatacyjne dla instalacji spopielającej:

Przepustowość:	70000 Nm^3/h
Temperatura komory spalania:	ponad 800 °C
Czas pobytu w komorze spalania:	minimum 2 sekundy

Zużycie energii (zewnętrznej):

Paliwo gazowe	30000 GJ/r

Skutki oddziaływania na środowisko: - w skruberach dioksyny i węglowodory chlorowane przechodzą z gazu odlotowego do wody i dlatego konieczne jest dodatkowe uzdatnianie wody.

Aspekty ekonomiczne: - niedostępne

Możliwość zastosowania: - we wszystkich nowych i istniejących instalacjach.

Bibliografia: [tm 203, Hydro Magnesium, 1999]

10.3.5 Sterowanie procesem

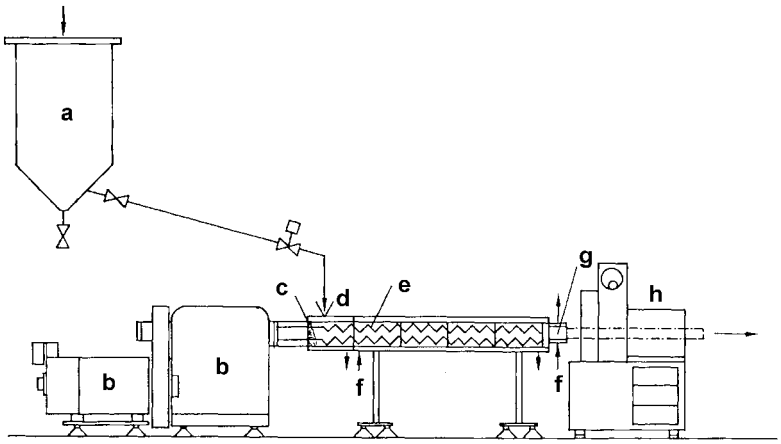
Zasady sterowania procesem omawiane w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej grupie. Dla większości etapów procesu i różnych trybów produkcji mogą być stosowane skomputeryzowane techniki sterowania.

10.3.6 Operacje popiecowe

Metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych są często sprzedawane w postaci wlewków, jak w przypadku magnezu, lub w postaci ukształtowanych kawałków różnej wielkości. Wlewki metalowe są produkowane przez odlewanie ciekłego metalu do wlewnic, przy czym metal musi być chroniony podczas odlewania przed powtórnym utlenianiem. Metale alkaliczne takie jak sód są również wyciskane na kęsy metalowe.

PRZYKŁAD 10.04 WYCISKARKA WYPŁYWOWA DO PRODUKCJI KĘSÓW SODU METALICZNEGO

Opis: - Metal jest podawany do podwójnej wyciskarki ślimakowej, która jest chłodzona w taki sposób, że temperatura spada nieznacznie poniżej temperatury topnienia tuż przed tłocznikiem wyciskającym. Kęsy sodu metalicznego mogą być cięte na przecinarce automatycznej w atmosferze gazu ochronnego.



ne

a) Zbiornik magazynowy sodu, podgrzewany; b) Napęd; c) Warstwa uszczelniająca sodu;
d) Dysza zasilająca; e) Podwójna wyciskarka ślimakowa;
f) Płaszcz ogrzewania i chłodzenia; g) Tłocznik wyciskający; h) Przecinarka

Rysunek 10.10: Schemat wyciskarki do produkcji kęsów metali alkalicznych

Główne korzyści dla środowiska: - zapobiega się tworzeniu zanieczyszczeń generowanych przez reakcję z powietrzem i wilgocią atmosferyczną.

Dane eksploatacyjne: - niedostępne

Skutki oddziaływania na środowisko: - Nie ma żadnej reakcji z powietrzem i wilgocią atmosferyczną

Aspekty ekonomiczne: - niedostępne

Możliwość zastosowania: - wszystkie nowe i istniejące instalacje

Bibliografia: - [tm 107, Ullmanns, 1996]

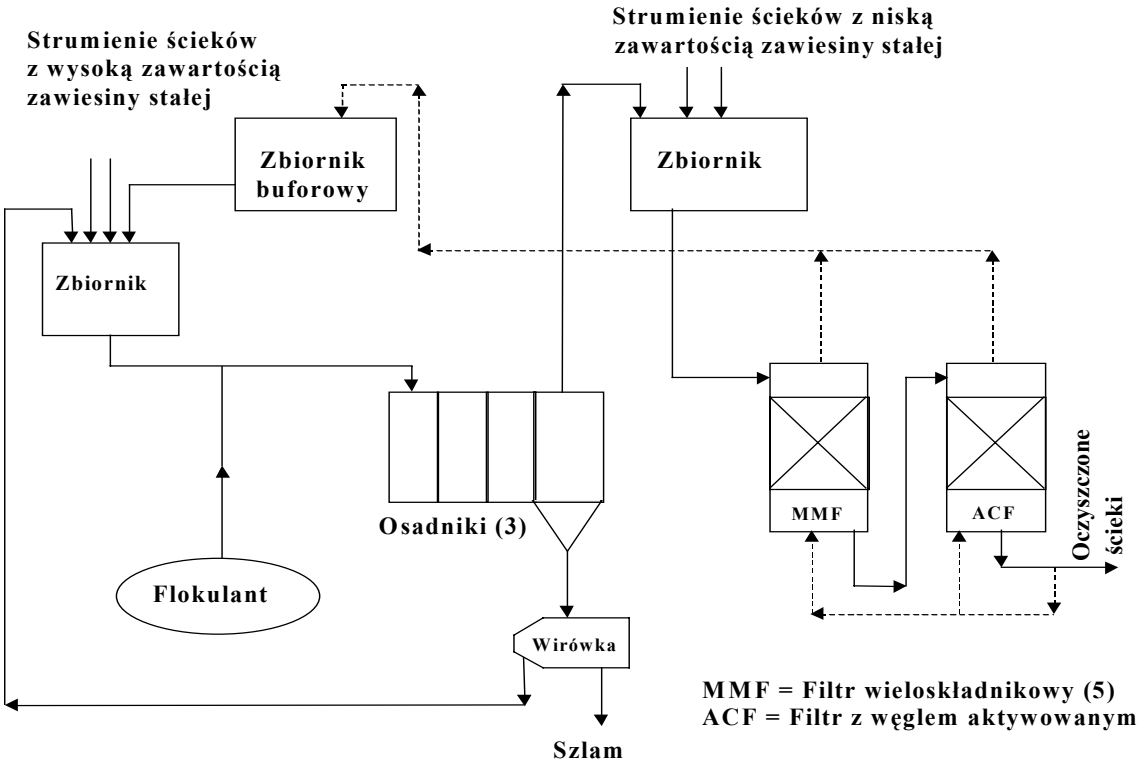
10.3.7 Uzdatnianie wody

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca; podaje się, że istniejące systemy uzdatniania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane dla usuwania rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej jak również dioksyn i węglowodorów chlorowanych. Konieczne jest usuwanie dioksyn i węglowodorów chlorowanych z wody płuczkowej. W poniższym przykładzie przedstawiona jest przykładowa oczyszczalnia ścieków, która redukuje dioksyny i węglowodory chlorowe z wody płuczącej.

PRZYKŁAD 10.05 OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW ZAWIERAJĄCYCH DIOKSYNY I WĘGLOWODORY CHLOROWANE.

Opis: - Zanieczyszczone strumienie ścieków z różnych części zakładu produkcyjnego magnezu, łącznie z wodą z oczyszczania gazów odlotowych instalacji chlorowania, są oczyszczane w oczyszczalni ścieków w celu obniżenia zawartości dioksyn i węglowodorów chlorowanych o więcej niż 99%.

Oczyszczalnia ścieków: - Oczyszczalnia ścieków, pokazana na następnym rysunku, bazuje na trzech różnych jednostkach operacyjnych.



Rysunek 10.11: Oczyszczalnia do usuwania dioksyn i węglowodorów chlorowanych ze ścieków

Zbierane są strumienie ścieków z wysokimi zawartościami zawiesiny stałej; zawiesina stała jest oddzielana przez kłaczkowanie i sedymentację. Szlam z osadników jest odwadniany w wirówce do zawartości wody około 50 %. Faza stała uzyskana z oczyszczania ścieków, zawierająca dioksyny i węglowodory chlorowane, jest spopielana na zewnątrz zakładu.

Większe ilości ścieków z niską zawartością zawiesiny stałej są oczyszczane w filtrach wieloskładnikowych (filtry piaskowe) usuwających cząsteczki o wielkości do 1 µm. Cząsteczki stałe są wypłukiwane okresowo z powrotem do osadników.

Ostatnim etapem w procesie oczyszczania jest oczyszczanie precyzyjne za pomocą węgla aktywnego. Małe cząstki i część dioksyn rozpuszczalna w wodzie oraz węglowodory chlorowane są adsorbowane na węglu aktywnym. Węgiel aktywny jest wymieniany okresowo, a zużyty węgiel jest spopielany poza zakładem.

Oczyszczalnia ścieków jest integralną częścią instalacji chlorowania. Instalacja jest sterowana za sterowni centralnej i nie są potrzebni żadni dodatkowi operatorzy. Okresowe prace są związane z transportem szlamu, konserwacją i wymianą węgla aktywnego.

Główne korzyści dla środowiska:

Osiągane skuteczności usuwania:

węglowodory chlorowane	99,5% lub lepiej
dioksyny	99,5% lub lepiej

Stężenia w wodzie zrzucanej:

węglowodory chlorowane	0,15 mg/Nm^3 wody
dioksyny	100 ng/Nm^3 wody

Węglowodory chlorowane jako suma sześcio- i pięcio- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.
Dioksyny jako suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD.

Dane eksploatacyjne:

Dla oczyszczalni ścieków

Przepustowość:	600 m^3/h
Materiały konstrukcyjne pozwalają na oczyszczanie kwaśnych ścieków do pH 1,5	
Ilość wytwarzanego szlamu:	około 350 t/r (50 % wody)

Skutki oddziaływania na środowisko: - Szlam z oczyszczalni ścieków musi być spopielany, co znowu powoduje emisje do powietrza i gleby.

Aspekty ekonomiczne: - niedostępne

Możliwości zastosowania: - wszystkie nowe i istniejące zakłady

Bibliografia: - [tm 204, Hydro Magnesium 1999]

Techniki podane w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane w obrębie procesu.

10.3.8 Redukcja pozostałości z procesu

Procesy, które były omawiane wcześniej jako techniki stosowane, opisane w rozdziale charakteryzującym aktualne poziomy emisji i zużycia, są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Najważniejszym środkiem do redukcji skutków oddziaływania zrzucanych pozostałości jako odpadów na środowisko są środki zaradcze zintegrowane z procesem, które prowadzą do generowania mniejszej ilości pozostałości. Jeśli ilość pozostałości z procesu jest minimalizowana przez stosowanie pierwotnych środków zaradczych, to pozostała, nieunikniona ilość powinna być zawracana do procesu lub wykorzystywana ponownie w maksymalnie możliwym stopniu. Na końcowy wybór procesu będą wpływać konkretne materiały wsadowe. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również brane pod uwagę w łączności z tymi procesami.

10.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału, należy zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia jak również zakresy poziomów, jakie

przedstawiono w niniejszym rozdziale zostały ocenione w wyniku powtarzania następujących etapów:

- rozpoznanie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska dla sektora; którymi w przypadku wytwarzania alkaliów i metali ziem alkalicznych są chlor, HCl, dioksyna, SF_6, pył, CO_2, SO_2, ścieki, pozostałości takie jak szlam, glinian, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) odgrywały główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych etapów, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia informacji w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości - poziomy emisji i zużycia, związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko, nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np. okresów uśredniania)

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów odpowiadających stosowaniu BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik oznacza to, że można go uzyskać przy zastosowaniu tych technik po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

10.4.1 Składowanie i transport materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik BAT dla składowania i transportu materiałów, przedstawione w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

10.4.2 Wybór procesu

10.4.2.1 Techniki obróbki wstępnej

Techniki prezentowane w rozdziale 2 do wstępnego przetwarzania surowców będą częściowo najlepszymi dostępnymi technikami BAT dla tego sektora. Tam gdzie do przygotowania surowca potrzebny jest proces kalcynowania, np. do kalcynowania dolomitu, tam z powodzeniem stosowana jest technika kalcynatora zawiesinowo-gazowego (GSC). Odpowiadający BAT poziom emisji dla pyłu wynosi < 30 mg/Nm^3, jeśli zapylony gaz odlotowy jest oczyszczany za pomocą filtru elektrostatycznego i 5 mg/Nm^3 przy stosowaniu filtra workowego. Z powodu wysokich kosztów inwestycyjnych dla instalacji takiego systemu kalcynatora, zakład produkcyjny powinien posiadać określoną zdolność produkcyjną.

10.4.2.2 Procesy podstawowe

W zależności od różnych produkowanych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych stosowany proces metalurgiczny ma duży wpływ na skutki oddziaływania produkcji na środowisko. Odpowiednio do produkowanych metali w przemyśle stosowane są następujące procesy metalurgiczne, uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora.

Produkowany metal	Proces	Jednostka produkcyjna	Technika ograniczania	Uwagi i okoliczności
Sód	elektroliza stopionego chlorku sodu	elektrolizer (elektrolizer Downsa)	skruber do oczyszczania powietrza z elektrolizerni	• Możliwy odpowiadający poziom chloru w powietrzu wentylacyjnym jest <1mg/Nm^3. • Alarmy przekroczenia dopuszczalnej zawartości chloru powinny być zainstalowane w elektrolizerni i w instalacji przetwarzania chloru.
Lit	elektroliza chlorku litu i potasu	elektrolizer (elektrolizer Downsa)	skruber do oczyszczania powietrza z elektrolizerni	• Możliwy odpowiadający poziom chloru w powietrzu wentylacyjnym jest <1mg/Nm^3. • Chlor produkowany w elektrowni jest zbierany przez próżnię częściową, a następnie pochłaniany w sodzie kaustycznej do produkcji podchlorynu sodu. • Alarmy przekroczenia dopuszczalnej zawartości chloru powinny być zainstalowane w elektrolizerni.
Potas	redukcja chlorku potasu sodem metalicznym	kolumna reakcyjna	skruber	• Nie ma żadnej informacji nt. instalacji produkującej potas metaliczny w UE.
Wapń	redukcja cieplna tlenku wapnia glinem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy		• Metal jest skraplany w chłodzonej części pieca. • Nie ma żadnych znaczących emisji z pracy pieca.
Stront	redukcja cieplna tlenku strontu glinem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy		• Metal jest skraplany w chłodzonej części pieca. • Nie ma żadnych znaczących emisji z pracy pieca.
Magnez	chlorowanie tlenku magnezu	piec szybowy do chlorowania	wielostopniowy skruber połączony z filtrem elektrostatycznym i dopalaczem. Proces może być połączony z wdmuchiwaniem węgla aktywnego	• Proces chlorowania nie może już być uważany za najlepszą dostępną technikę BAT dla nowych zakładów produkujących magnez metodą elektrolizy. •
	odwadnianie solanki $MgCl_2$	parowanie/zbrylanie		• Emisje dioksyn wynoszą < 10 µg/t TEQ/t zamiast 53 µg/t TEQ/t dla procesu, który potrzebuje etapu chlorowania. Dlatego proces odwadniania solanki $MgCl_2$ jest uważany za najlepszą dostępną technikę BAT dla nowych instalacji.

	elektroliza chlorku magnezu (N1)	elektrolizer wysokoamperażowy	filtr workowy do oczyszczania chloru gazowego generowanego w procesie elektrolizy, który jest następnie zawracany do etapu chlorowania	• Elektrolizer pracuje w zakresie 300 - 400 kA • Elektrolizer jest zasilany ciekłym chlorkiem magnezu w trybie przerywanym lub stałym chlorkiem magnezu w trybie ciągłym. • Ciekły magnez metaliczny jest wyciągany okresowo z elektrolizera. • Ilość SF_6 stosowana w hali lejniczej powinna być redukowana w maksymalnie możliwym stopniu i zastąpiona przez mniej szkodliwą substancję tak szybko jak to możliwe (N1).
	redukcja cieplna tlenku magnezu krzemem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy	filtr elektrostatyczny i filtr workowy (mokry)	• Możliwy odpowiadający BAT poziom pyłu przy stosowaniu filtru elektrostatycznego wynosi 20 - 30mg/Nm^3. • Ilość SF_6 stosowana w hali lejniczej powinna być redukowana w maksymalnie możliwym stopniu i zastąpiona przez mniej szkodliwą substancję tak szybko jak to możliwe (N1).
Uwaga: (N 1) Z powodu dużego potencjału SF_6, do ocieplania globalnego stwierdzono, że alternatywą mogłoby być stosowanie dwutlenku siarki.				

Tabela 10.8 Jednostki produkcyjne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji alkaliów i metali alkalicznych

10.4.2.3 Sterowanie procesem

Techniki prezentowane w różnych punktach rozdziału 2, opisującego możliwości sterowania procesem przez skomputeryzowane systemy, będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Za najważniejsze z tych technik uważa się:

- Sterowanie pracą elektrolizera dla optymalizowania warunków eksploatacyjnych. Kluczowymi parametrami są napięcie elektrolizera, wartość pH i temperatura.
- Sterowanie pracą pieca próżniowego w celu optymalizowania warunków eksploatacyjnych. Kluczowymi parametrami są ciśnienie i temperatura w różnych punktach pieca i w systemie transportu gazu, stężenie tlenu i tlenku węgla lub dwutlenku węgla i ciśnienie w układzie.
- Sterowanie procesem z użyciem odpowiednich metod tak, aby możliwe było utrzymywanie warunków eksploatacyjnych na optymalnym poziomie i aby zapewnić alarmy dla stanów, które są poza dopuszczalnym zakresem roboczym.
- Operatorzy obsługujący instalację powinni być szkoleni i instruowani w zakresie prawidłowych procedur roboczych i parametrów sterowania.
- Stosowanie dobrej praktyki konserwacji dla urządzeń technologicznych, systemów ograniczania i innych procesów towarzyszących. Należy wdrożyć system kontroli.
- W celu redukcji zagrożeń pożarowych należy zainstalować czujki pożarowe.

10.4.2.4 Operacje popiecowe

Techniki prezentowane jako techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT są również uważane za najlepsze dostępne techniki BAT w tym sektorze. Stosownie do zwykle stosowanych operacji popiecowych jak odlewanie, mielenie i przesiewanie, najlepsze dostępne techniki BAT są zdefiniowane jak następuje:

- Z powodu bardzo wysokiego potencjału ocieplania globalnego SF_6 (potencjał 23900 razy większy niż CO_2), ilość SF_6 stosowanego w hali lejniczej powinna być obniżona w maksymalnie możliwym stopniu, a SF_6 zastąpiony inną, mniej szkodliwą substancją tak szybko jak to możliwe.
- Różne etapy mielenia i przesiewania mogą być zamknięte w obudowach, w których utrzymywane jest ciśnienie nieznacznie niższe od ciśnienia zewnętrznego.
- Instalacje kruszenia i przesiewania mogą być wyposażone w cyklony i w filtry workowe dla odzyskiwania bardzo miałkich pyłów.
- Bardzo miałkie pyły wapnia i strontu metalicznego mogą być traktowane wodą w celu uniknięcia zagrożenia pożarowego. Końcowym produktem będzie wówczas mała ilość wapna.
- Dla redukcji zagrożenia pożarowego różne etapy mielenia i przesiewania powinny być odizolowane ogniowo jeden od drugiego.
- Dla zapobiegania rozprzestrzeniania się ognia przy składaniu wapnia różne części magazynu mogą być oddzielone materiałem obojętnym lub ścianami przeciwpożarowymi.
- W przypadku wykrycia pożaru wdmuchiwany jest azot.

10.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla technik zbierania gazów odlotowych jak również techniki ograniczania emisji do powietrza będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, prezentowanych dla ograniczania emisji do powietrza, za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora uważane są następujące techniki.

- Filtry workowe są odpowiednie do oczyszczania powietrza zasysanego ze składowiska surowców i urządzeń do transportu surowców. Odpowiadający najlepszym dostępnym technikom BAT poziom stężenia pyłu za filtrem workowym wynosi < 5 mg/Nm^3. Należy zauważyć, że filtr workowy mógłby osiągać bardzo niskie poziomy pyłu, co zależy od środka filtrującego. Jeśli specjalne przypadki (np. warunki BHP) wymagają bardzo niskich emisji pyłów, to można to osiągnąć stosując odpowiednie membranowe filtry workowe.
- Filtr elektrostatyczny lub filtr tkaninowy mogą oczyszczać gaz odlotowy z kalcynatora, przy czym odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT poziomy emisji pyłu wynoszą pomiędzy 20-30 mg/Nm^3 dla filtru elektrostatycznego i 5 mg/Nm^3 dla filtra workowego.
- Powietrze z elektrolizerni („stife") musi być oczyszczone, aby zminimalizować ilość chloru i HCl zrzucanych do środowiska. Do usuwania chloru nadają się wielostopniowe skrubery venturi połączone z wieżą z wypełnieniem, z zastosowaniem sody kaustycznej. Odpowiadający najlepszym dostępnym technikom BAT poziom chloru wynosi < 1mg/Nm^3
- Gaz odlotowy z pieców do chlorowania jest oczyszczany w wielostopniowych skruberach połączonych z filtrem elektrostatycznym mokrym i dopalaczem w celu obniżenia emisji dioksyn i węglowodorów chlorowanych do powietrza. Całkowita skuteczność usuwania kombinacji technik ograniczania powinna wynosić 99,9 %. Dla osiągnięcia niższych stężeń dioksyn w gazie odlotowym można wziąć pod uwagę dodatkowe wdmuchiwanie węgla aktywnego. Ścieki ze skrubera i filtru elektrostatycznego mokrego muszą być oczyszczane w celu minimalizacji emisji dioksyn i węglowodorów chlorowanych do wody.

Poniższa tabela podsumowuje osiągane emisje odpowiadające stosowaniu najlepszej dostępnej techniki BAT i technik, które można stosować dla osiągnięcia tych poziomów.

Substancja zanieczyszczająca	Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, które można stosować dla osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	< 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Do odpylania gazów odlotowych zazwyczaj stosowane są filtry tkaninowe
	< 20 - 30 mg/Nm^3	Filtr elektrostatyczny	Oczyszczanie gazów odlotowych z kalcynatora dolomitu stosowanego w produkcji magnezu metalicznego
Metale ciężkie		Filtr tkaninowy	Filtry tkaninowe o wysokiej skuteczności (np. membranowe filtry tkaninowe) mogą zapewniać osiąganie niskich poziomów metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
Cl	< 1 mg/Nm^3	Wielostopniowe skrubery venturi połączone z wieżą z wypełnieniem, z zastosowaniem sody kaustycznej	Do oczyszczania powietrza z elektrolizerni

Dioksyny i węglowodory z chlorowania przy produkcji Mg	Całkowita skuteczność niszczenia > 99.9%	Wielostopniowe skrubery połączone z filtrem elektrostatycznym mokrym i dopalaczem	Emisje dioksyn są < 10 µg/t TEQ/t dla odwadniania solanki $MgCl_2$ zamiast 53 µg/t TEQ/t dla procesu, który wymaga etapu chlorowania. Dlatego proces odwadniania solanki $MgCl_2$ jest uważany za najlepszą dostępną technikę BAT nowych instalacji.
Uwaga. Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe kontrolowanie (monitoring) w okresie eksploatacyjnym. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość jest średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, na etapie projektowania systemu pod uwagę będą brane charakterystyki gazu i pyłu oraz stosowana prawidłowa temperatura robocza			

Tabela 10.9: Poziomy emisji do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

10.4.4 Ścieki

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla oczyszczania ścieków i ponownego wykorzystywania wody będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, które są prezentowane dla uzdatniania wody, za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora uważane są następujące techniki:

- Przy produkcji magnezu metalicznego ściek płuczkowy z etapu chlorowania powinien być oczyszczany dla minimalizowania emisji do wody dioksyn i węglowodorów chlorowanych, przez stosowanie flokulacji i usuwanie zawiesiny stałej, a w drugim etapie uzdatniania przez stosowanie węgla aktywnego.
- Zamknięte obiegi wodne są odpowiednie dla skruberów, systemów chłodzenia i procesów granulacyjnych.
- Upust z zamkniętych obiegów wodnych musi być oczyszczany w celu usunięcia z wody zawiesiny stałej i związków metali.
- Oczyszczony ściek powinien być zawracany i ponownie wykorzystywany w maksymalnie możliwym stopniu.
- Ciecze płuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przed zrzucaniem.
- Objęcie systemami odprowadzania ścieków wszystkich ścieków zakładowych, gdzie to możliwe i oczyszczanie ścieków stosownie do ich zawartości, wraz z analizą przed ich zrzucaniem.

10.4.5 Pozostałości z procesu

Techniki prezentowane z rozdziale 2 dla minimalizacji odpadów będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora i dlatego powinny być brane pod uwagę przy wyborze techniki lub sposobu eksploatacji instalacji, który ma najmniejszy wpływ na środowisko. Najważniejszym czynnikiem redukcji skutków oddziaływania na środowisko ze strony pozostałości zrzucanych do środowiska w postaci odpadów są środki zaradcze zintegrowane z procesem, które dają w rezultacie mniejszą ilość pozostałości. Jeśli ilość pozostałości z procesu jest minimalizowana przez stosowanie pierwotnych środków zaradczych, to reszta odpadów powinna być zawracana lub ponownie wykorzystywana w maksymalnym możliwym stopniu.

Stosownie do procesów, które zdefiniowano jako techniki stosowane, następujące sposoby wykorzystania, recyklingu i ponownego wykorzystywania są uważane za najlepsze dostępne

techniki BAT dla tego sektora. Stosowany proces i konkretne materiały wsadowe będą wpływać na wybór końcowego procesu.

Produkowany metal	Pozostałość	Wykorzystanie, recykling i ponowne wykorzystanie
Sód	Placek pofiltracyjny	• Placek pofiltracyjny jest odwadniany a następnie spopielany
	Osad	• Osad jest odwadniany a następnie spopielany
	Chlor	• Chlor może być sprzedawany jako produkt uboczny
Lit	Roztwór macierzysty	• Roztwór macierzysty z krystalizacji może być zawracany
	Zużyte anody	• Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd.
Wapń	Glinian wapnia	• Glinian wapnia może być stosowany w procesie Bayera do produkcji tlenku glinu. • Może być on stosowany w metalurgii stali i w przemyśle cementowym.
	Zużyte wyłożenie pieca	• Wyłożenia pieca są profilami (cegłami) o wysokiej zawartości tlenku glinu; można je sprzedawać odbiorcom, którzy je mielą i ponownie wykorzystują.
Stront	Glinian strontu	• Glinian strontu może być stosowany w procesie Bayera do produkcji tlenku glinu • Może być on stosowany w metalurgii stali i w przemyśle cementowym
	Zużyte wyłożenia pieca	• Wyłożenia pieca są profilami (cegłami) o wysokiej zawartości tlenku glinu; można je sprzedawać odbiorcom, którzy je mielą i ponownie wykorzystują
Magnez (proces elektrolityczny)	Szlam i żwir	• Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.
	Żużel	• Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.
	Szlam zawierający dioksyny	• Szlam zawierający dioksyny może być spopielany, przy czym przy spopielaniu należy podejmować odpowiednie środki zaradcze, aby emisje dioksyn były minimalizowane.
	Szlam zawierający metal	• Szlam zawierający metal powinien być wysyłany do zakładu odzysku metalu.
	Pył dolomitu stabilizowanego	• Pył dolomitu stabilizowanego jest produktem ubocznym i może być stosowany w przemyśle nawozów sztucznych.
	Nadmiar elektrolitu	• Może być stosowany jako sól drogowa.
Magnez (proces cieplny)	Pył dolomitowy i pofiltracyjny	• Pył dolomitowy i pofiltracyjny mogą być stosowane dla celów rolniczych
	Żużel z pieca	• Żużel z pieca może być częściowo stosowany w podłożach drogowych. • Bardzo miałki żużel, który pozostaje w kokili, może być ponownie wykorzystywany jako pokrycie kadzi w hutnictwie stali.
	Żużel z rafinacji	• Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.

Tabela 10.10: Wykorzystanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości powstających przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych.

10.5 Nowo powstające techniki

Procesy do produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych są czasami opracowywane przez firmę, która stosuje te procesy i dlatego informacje na temat nowo powstających technik są bardzo ograniczone. Przeprowadzono badania dotyczące budowy dużych elektrolizerów do produkcji litu i sodu metalicznego jak również systemów sterowania procesem, które powinny zredukować wysokie koszty robocizny i zwiększyć produktywność.

11 Procesy do produkcji niklu i kobaltu

11.1 Stosowane procesy i techniki

Nikiel jest produkowany z rudy tlenkowej (lateryt i saprolit) lub rudy siarczkowej, około 60 % niklu pochodzi ze złóż siarczkowych a 40 % ze złóż tlenkowych. Istnieje kilka odmian procesów stosowanych do produkcji niklu z tych rud, a odmiany te zależą od gatunku koncentratu a także od innych metali obecnych w materiale [tm 94 Ni Expert Group, 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu, 1998]

Kobalt występuje zwykle w rudach niklu i miedzi i jest odzyskiwany podczas ich produkcji. Rafinowanie odzyskiwanego produktu ubocznego zawierającego Co jest realizowane przez kombinację procesów, która zależy od składu koncentratu oraz fizycznych i chemicznych charakterystyk produktu końcowego. Źródłami kobaltu są również rudy arsenkowe kobaltu. Rudy te są prażone w celu usunięcia większości arsenu jako tlenku arsenu [tm 108, Ullmanns 1996]. Proces ten nie jest jednakże stosowany w UE.

Ruda	Typ	Ni%	Cu%	Co%
Murrin Murrin	Lateryt	1,25		0,08
Cawse	Lateryt	1		0,07
Cerro Matoso	Lateryt	2,89		
Selebi-Phikwe	Siarczek	0,65	0,75	0,06
Falconbridge, Sudbury	Siarczek	1,7	1,8	0,05
Falconbridge, Raglan	Siarczek	3,2	0,9	0,05
INCO, Copper Cliff	Siarczek	1,55	2	0,04
Outokumpu, Silver Swan	Siarczek	9,8		0,11
Mount Keith	Siarczek	0,6	0	0,01

Tabela 11.1: Skład niektórych rud

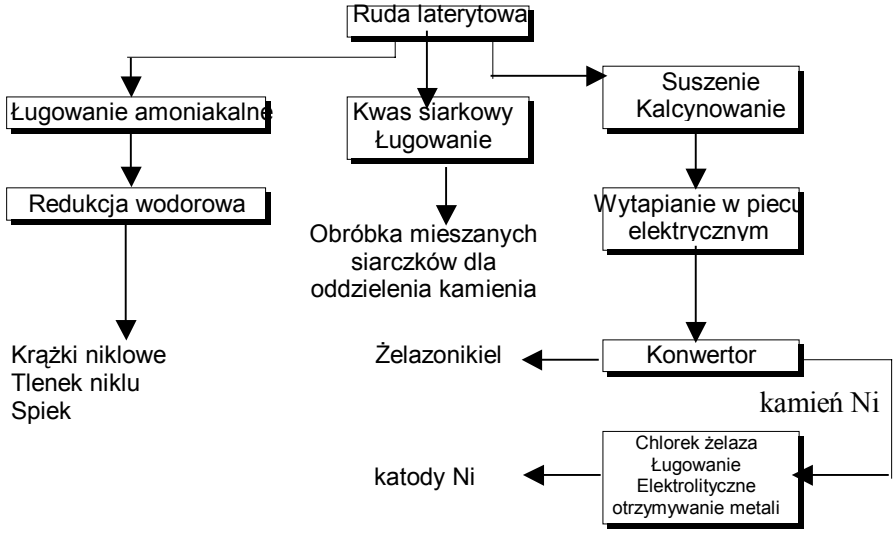
Wtórny nikiel i kobalt są zwykle zużywane bezpośrednio w postaci przetopionego złomu i innych zawracanych produktów najczęściej do produkcji żelazoniklu i stali nierdzewnej [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]. Inne materiały wtórne, takie jak katalizatory i pyły pofiltracyjne są odzyskiwane w procesach wytapiania, zazwyczaj w piecu żużlowym.

Ponieważ te metale są tak ściśle skojarzone ze sobą, to ich procesy produkcyjne są opisywane razem tak dalece, jak to jest możliwe [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]

11.1.1 Rudy tlenkowe

W rudach laterytowych nikiel jest związany z tlenkiem żelaza lub związkami krzemionkowymi i trudno jest dokonać wzbogacenia celem otrzymania koncentratu. Może być stosowane wytapianie z tych rud w piecu elektrycznym ze źródłem węgla. Produkowany jest żelazonikiel, można też wytwarzać kamień niklowy po dodaniu siarki.

Przed wytapianiem ruda jest zazwyczaj podgrzewana lub prażona w piecu obrotowym [tm 109, UNEP 1993 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1993]. Następnie do wytapiania stosuje się zwykle piec elektryczny.



Rysunek 11.1: Ogólny schemat technologiczny dla produkcji niklu z rudy laterytowej

Rudy saprolitowe mogą być topione z siarką tak, aby tlenek niklu przekształcał się na kamień siarczku niklu i żeby żelazo było usuwane jako żużel [tm 109, UNEP 1993 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1993]. Kamień jest obrabiany w taki sam sposób, jak kamień produkowany z rud siarczkowych.

Wytapianie dla uzyskania żelazoniklu uzasadnia duży udział produkcji niklu z rud laterytowych; procesy te są omawiane w rozdziale poświęconym żelazostopom. Ługowanie laterytu amoniakiem jest stosowane również do wyciągania niklu [tm 20, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Ni 1993; tm 57, Outokumpu 1997; tm 96, Outokumpu 1998] i proces ten staje się coraz ważniejszy. Chociaż przemiana tlenku niklu na zanieczyszczony nikiel a następnie na karbonyl niklu, który jest lotny, jest stosowana do produkcji rafinowanego niklu, to tlenek niklu jest produkowany z topienia rudy siarczkowej. Rudy laterytowe mają maksymalną zawartość niklu 3 % i dlatego nie są stosowane bezpośrednio w tym procesie.

Ługowanie ciśnieniowe laterytów za pomocą kwasu siarkowego jest zasadniczo prostym i bezpośrednim procesem. Temperatura, ciśnienie i inne parametry mogą się zmieniać w zależności od przypadku, dla osiągnięcia najlepszych możliwych warunków metalurgicznych zależnie od konkretnej rudy i produktów i od innych celów. Temperatura autoklawów do ługowania wynosi zazwyczaj pomiędzy 230 i 260 ^{o}C, a stosowane ciśnienia wynoszą do 43 bar. W procesie tym może być również stosowany tlen.

Powstały roztwór jest oczyszczany albo metodami nowoczesnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, albo klasycznymi metodami strącania. Na przykład siarczek wodoru jest stosowany do selektywnego strącania siarczków niklu i kobaltu, które są wysyłane do dalszego odzyskiwania metalu. Roztwór może być zobojętniany tak, aby strącało się żelazo. Nikiel i kobalt są strącane i ponownie ługowane za pomocą amoniaku.

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest stosowana do rozdzielania chlorków lub siarczków niklu i kobaltu. Nikiel metaliczny może być produkowany elektrolitycznie, a kobalt może być strącany jako siarczek kobaltu. Alternatywnie nikiel i kobalt mogą być odzyskiwane jako proszki metali z zastosowaniem redukcji wodorowej.

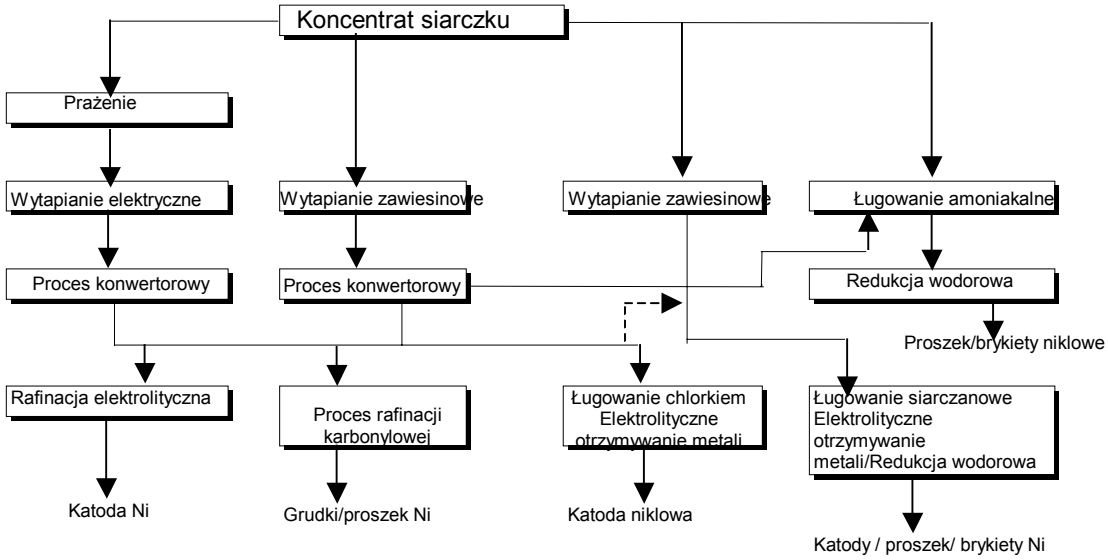
11.1.2 Rudy siarczkowe

Niklonośne rudy siarczkowe mogą być koncentrowane np. przez flotację dla podwyższenia zawartości niklu. Produkowane są koncentraty niklu, najczęściej zawierające 7-25 % Ni co ułatwia dalsze przetwarzanie. Koncentraty niklu są zazwyczaj topione w atmosferze utleniającej aby utleniać siarczki żelaza, co z innymi składnikami skały płonnej powoduje tworzenie żużla żelazo-krzemianowego. W Europie stosowany jest piec zawiesinowy Outokumpu; gdzie indziej w świecie stosowane są piece zawiesinowe Outokumpu i INCO oraz piece elektryczne lub szybowe.

Nikiel jest otrzymywany w postaci kamienia siarczkowego, zawierającego 35-70 % Ni, Co i Cu. Kamień może być przetwarzany w konwertorze Pierce Smitha lub alternatywnie może on być granulowany lub schładzany powoli przed etapem odzysku hydrometalurgicznego [tm 142, Finland Ni 1999 – Finlandia Ni 1999]. Etap konwertorowy nie jest stosowany w Europie w czasie pisania tego dokumentu.

Ważnymi składnikami kamieni niklowych są kobalt, miedź i metale szlachetne. Żużel wytwarzany podczas wytapiania zawiera również odzyskiwany metal i jest obrabiany w piecu elektrycznym dla wytwarzania więcej kamienia niklowego. Kamień ten może być granulowany i obrabiany oddzielnie [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998; Outokumpu 1998]. Materiały wtórne są niekiedy odzyskiwane w piecu elektrycznym.

Poniższy rysunek podaje przegląd opcji procesu.



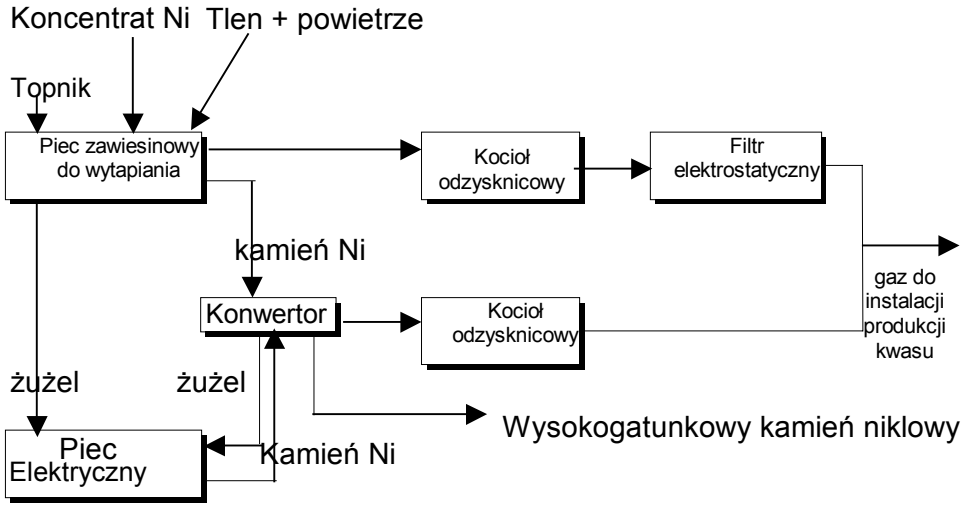
Rysunek 11.2: Ogólny schemat technologiczny dla produkcji niklu z koncentratów siarczkowych

11.1.2.1 Klasyczny proces wytapiania zawiesinowego

Klasyczne procesy wytapiania są stosowane do usuwania żelaza i innych składników skały płonnej z koncentratów siarczków dla produkcji kamienia niklowego. W Europie stosowany jest tylko piec do wytapiania zawiesinowego Outokumpu.

Na świecie jest jeszcze pięć innych zakładów, które stosują ten proces. Dwa z nich stosują zawiesinowy piec do wytapiania zaprojektowany przez Western Mining Corporation, gdzie piece do wytapiania i oczyszczania żużla zostały zbudowane razem tworząc jedną większą jednostkę.

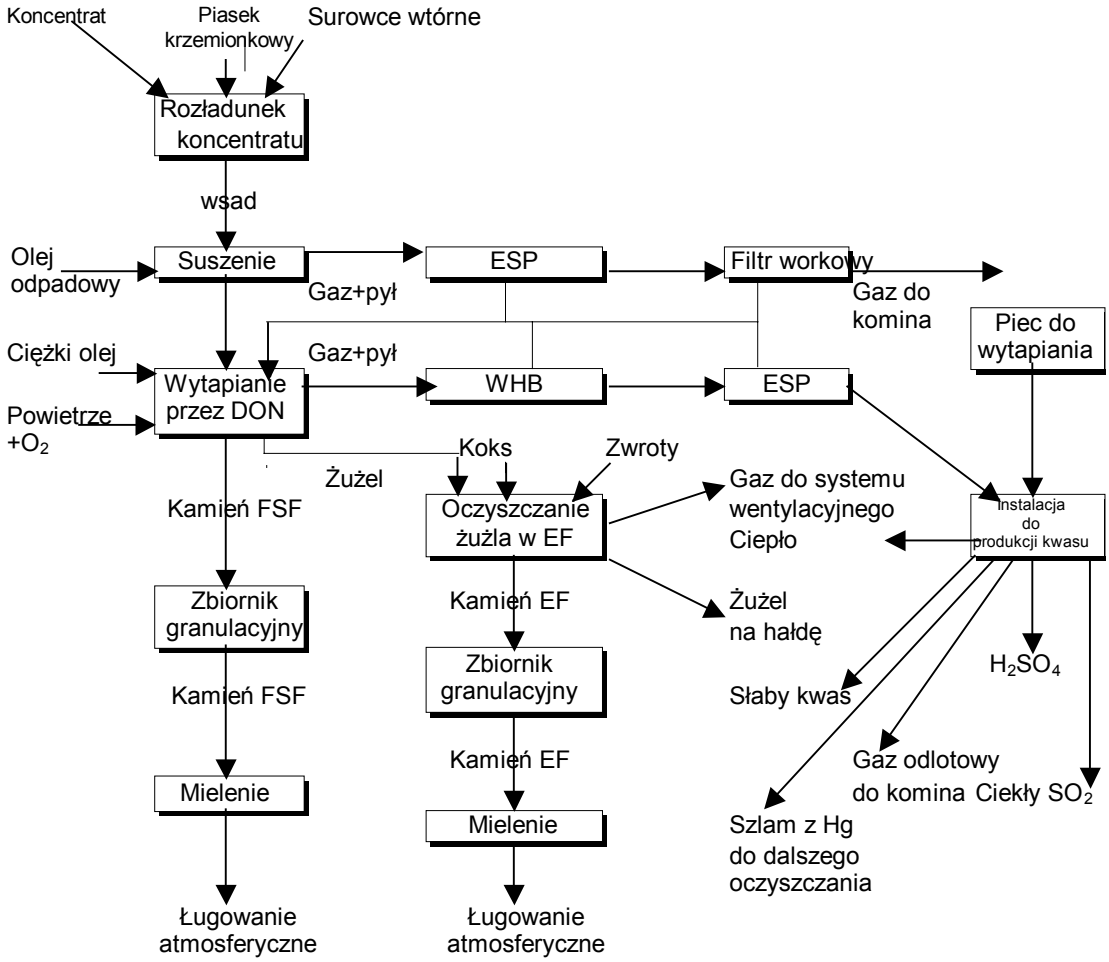
Istnieją różnice w operacjach produkcyjnych między zakładami. Najbardziej widoczną różnicą jest gatunek kamienia, ale zmienność składu surowców również powoduje pewne różnice. Niżej pokazany jest ogólny schemat technologiczny.



Rysunek 11.3: Klasyczne wytapianie płomienne

Najnowsze opracowania procesu wykorzystują koncepcję oddzielnej obróbki kamieni produkowanych podczas etapów wytapiania i obróbki żużla.

Bezpośredni proces niklowy Outokumpu (proces DON) stosuje piec zawiesinowy Outokumpu z powietrzem wzbogacanym tlenem i produkuje kamień miedź-nikiel z zawartością metalu ~75 % Cu + Ni i 2-6 % żelaza. Kamień jest granulowany i mielony przed przekazaniem go do stopnia ługowania. Żużel przechodzi rynną do pieca elektrycznego oczyszczającego żużel, gdzie żużel jest traktowany koksem w celu wytworzenia większej ilości kamienia i oczyszczonego żużla, który jest usuwany. Te dwa kamienie mają różne składy chemiczne i są obrabiane oddzielnie.

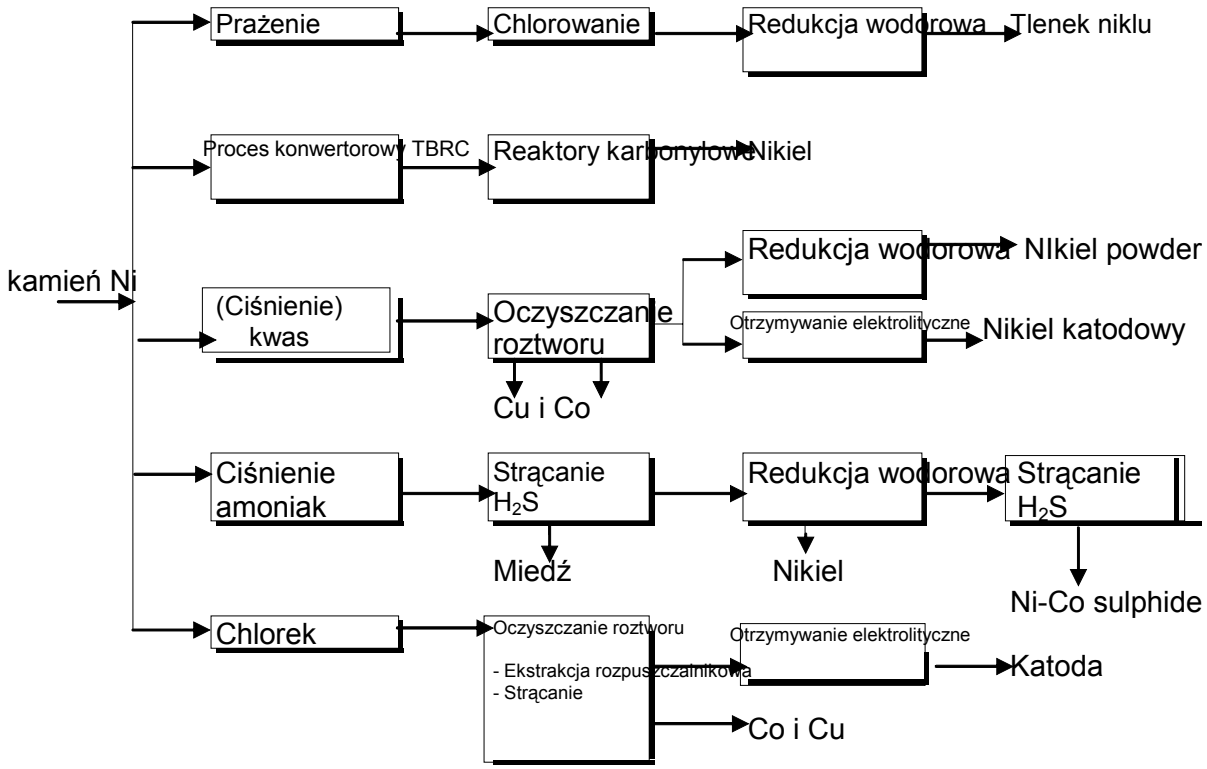


Rysunek 11.4: Proces DON

11.1.3 Proces rafinowania kamienia

Kamienie produkowane przez procesy wytapiania muszą być obrabiane dalej celem odzyskania i oczyszczenia metalu zawartego w kamieniach. Kamień niklowy musi przejść przez wielostopniowy proces rafinacji dla usunięcia żelaza i odzyskania miedzi, kobaltu i metali szlachetnych. Kamień może być obrabiany pirometalurgicznie, ale procesy hydrometalurgiczne są powszechniej stosowane. Wykonuje się różnorodne procesy elektrorafinacji, redukcji-ługowania i strącania. Nikiel jest odzyskiwany z oczyszczonych roztworów elektrolitycznie lub przez redukcję wodorową.

Następujący schemat technologiczny przedstawia ogólne przebiegi przetwarzania.

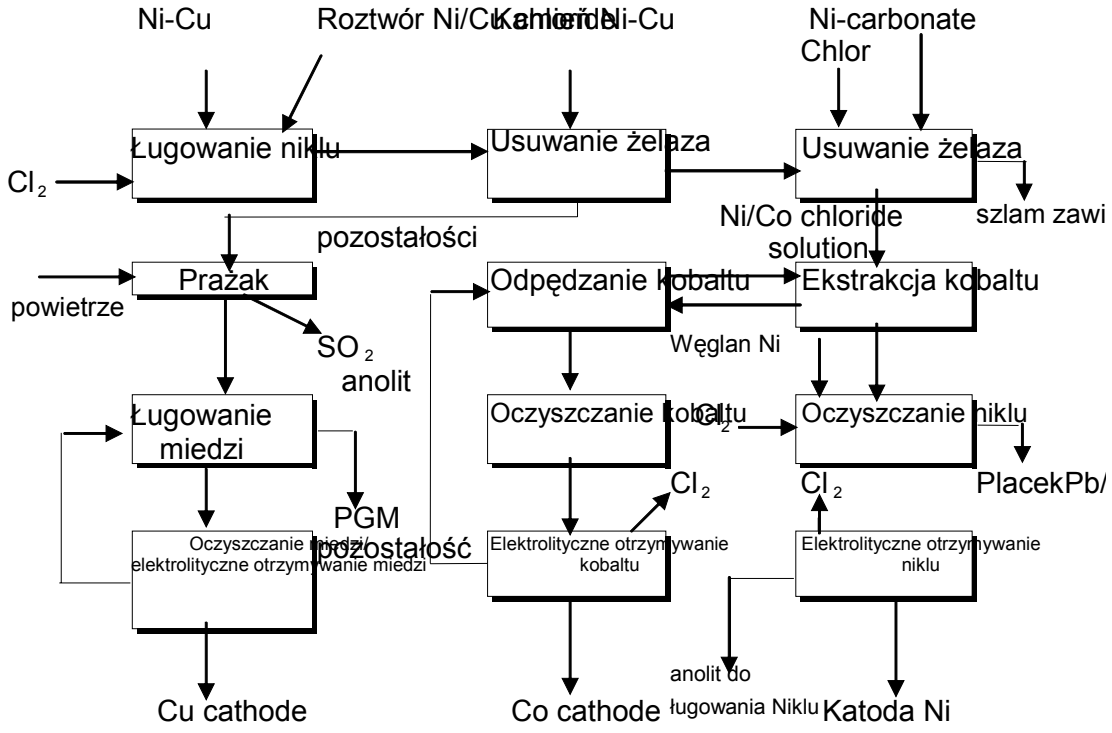


Rysunek 11.5: Ogólny schemat technologiczny dla procesów rafinacji kamienia niklowego

11.1.3.1 Ługowanie kamienia chlorkiem z późniejszym elektrolitycznym otrzymywaniem metalu

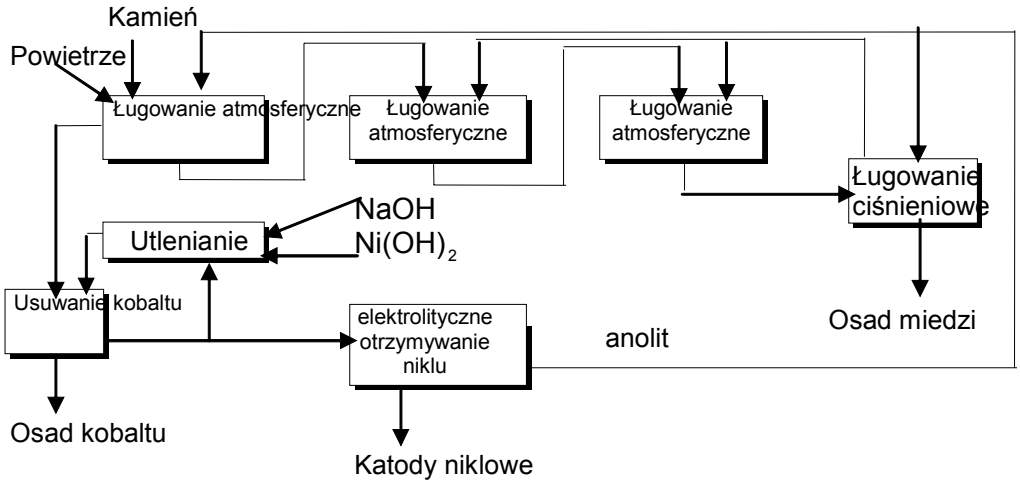
Kamień jest ługowany w roztworze chlorku w kilku etapach w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem z zastosowaniem chloru gazowego w charakterze środka utleniającego. Chlor gazowy jest generowany w elektrolizerach do otrzymywania metalu. Miedź jest strącana jako siarczek, a następnie żelazo i arsen strącane są jako wodorotlenki i arseniany, co daje w rezultacie oczyszczanie ługu. Siarczek miedzi jest prażony w piecu zawiesinowym a powstały produkt kalcynowany jest ługowany zużytym elektrolitem miedzianym, następnie miedź jest pozyskiwana elektrolitycznie.

Kobalt jest usuwany przez ekstrakcję rozpuszczalnikową roztworu chlorkowego z zastosowaniem rozpuszczalnika organicznego, a następnie jest pozyskiwany elektrolitycznie. Później roztwór niklu jest oczyszczany dalej z zastosowaniem chloru do usuwania ołowiu i manganu, zaś nikiel jest pozyskiwany elektrolitycznie w elektrolizerach membranowych przy użyciu anod tytanowych. Elektrolizery są szczelnie zamknięte dla odzysku chloru wydzielającego się na anodzie.



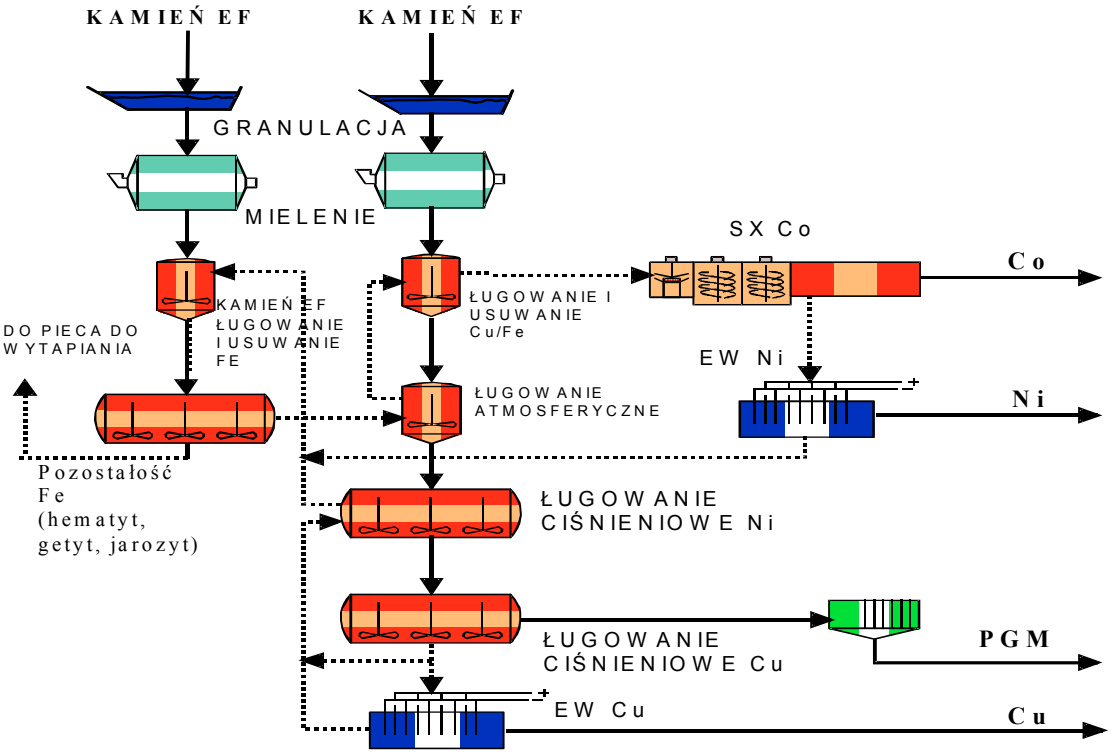
11.1.3.2 Atmosferyczne-ciśnieniowe ługowanie anolitu siarczanowego z późniejszym elektrolitycznym otrzymywaniem metalu /redukcją wodorową

Kamień jest ługowany w anolicie siarczanowym zawracanym z elektrolitycznego otrzymywania niklu [tm 58 & 59, Outokumpu 1997]. Kamień siarczku niklu jest ługowany w stopniu ługowania atmosferycznego z zastosowaniem natleniania lub napowietrzanych zbiorników do ługowania ze wspomaganiem w postaci jonów miedzi. Rozpuszczone żelazo jest utleniane tworząc tlenek żelaza, który się strąca.



Pozostałość z ługowania atmosferycznego jest podawana do stopnia ługowania ciśnieniowego, gdzie nikiel jest rozpuszczany, a miedź jest wytrącana jako siarczek miedzi, który jest zawracany do pieca wytapiania miedzi. Wytrącony osad tlenku żelaza jest zawracany do pieca do wytapiania niklu. Roztwór niklu z ługowania atmosferycznego jest oczyszczany przez ekstrakcję rozpuszczalnikową w celu usuwania kobaltu i zanieczyszczeń. Kobalt może być otrzymywany elektrolitycznie lub redukowany na proszek kobaltowy za pomocą wodoru. Nikiel może być otrzymywany elektrolitycznie z oczyszczonego roztworu siarczanu do wytwarzania katod.

Proszek niklowy może być wytwarzany przez dodawanie do roztworu amoniaku i siarczanu amonowego. Mieszanka jest następnie redukowana w autoklawie z zastosowaniem atmosfery wodorowej. Proszek jest sprzedawany albo może być spiekany na brykiety. Obecny kwas siarkowy jest zobojętniany amoniakiem. Siarczan amonu jest odzyskiwany na sprzedaż lub do ponownego wykorzystania w procesie.



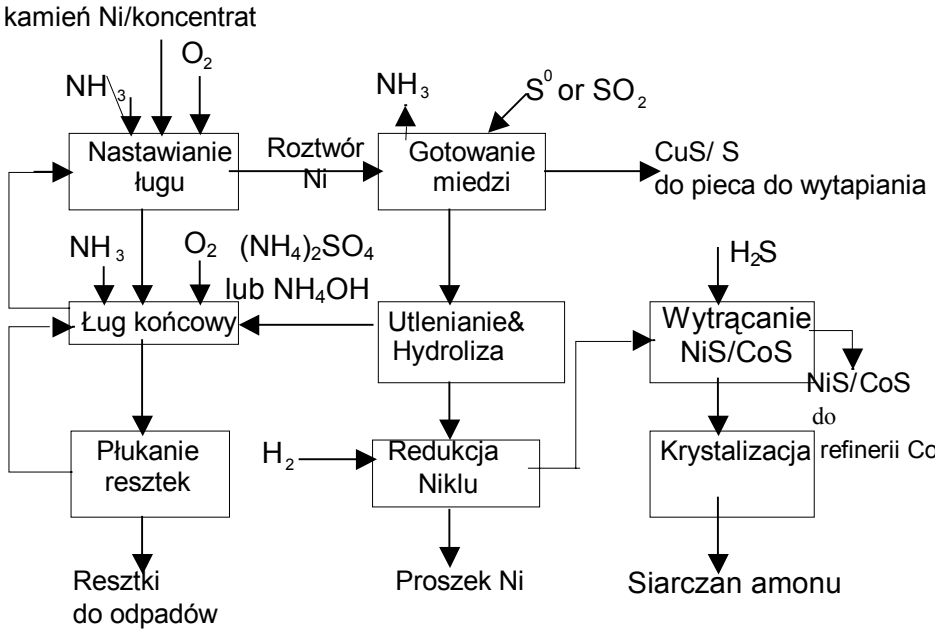
EF = piec elektryczny. FSF = piec zawiesinowy do wytapiania. EW = elektrolityczne otrzymywanie metalu.

Rysunek 11.8: Schemat technologiczny procesu rafinacyjnego DON

Proces ten został opracowany i wdrożony jako proces dwustrumieniowy umożliwiający oddzielną obróbkę kamieni wytwarzanych w piecu do wytapiania i w piecu do oczyszczania żużla w procesie pokazanym wyżej.

11.1.3.3 Ługowanie ciśnieniowe amoniakiem i redukcja wodorowa

Kamień jest ługowany na amoniakalny roztwór siarczanu amonu w autoklawach z zastosowaniem powietrza jako środka utleniającego. Po strącaniu siarczku miedzi roztwór niklu jest redukowany wodorem w autoklawach z wytworzeniem proszku niklu metalicznego. Siarczan amonu wytwarzany na etapie redukcji wodorowej jest odzyskiwany przez krystalizację. Po redukcji wodorowej reszta rozpuszczonego niklu i cały kobalt są wytrącane za pomocą siarczku wodoru dla dalszej obróbki. [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998; tm 96, Outokumpu 1998].



Rysunek11.9: Ługowanie amoniakalne Sherritta

11.1.3.4 Ługowanie chlorkiem żelaza

Kamień jest ługowany w kilku stopniach z użyciem zawracanego chlorku żelaza w obecności chloru (który jest generowany w elektrolizerach służących do otrzymywania metali) w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia. Siarka pozostaje w stanie pierwiastkowym i jest odfiltrowywana z roztworu końcowego. Następnie usuwane jest żelazo przez ekstrakcję rozpuszczalnikową z zastosowaniem fosforanu trójbutylowego umożliwiającego odzyskiwanie chlorku żelaza. Kobalt jest usuwany w dalszym stopniu ekstrakcji rozpuszczalnikowej przez trójizooktyloaminę. Roztwór chlorku kobaltu jest sprzedawany [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998; tm 96, Outokumpu 1998].

Inne mniejsze zanieczyszczenia, takie jak Cr, Al, Pb są usuwane poprzez kombinację elektrolizy, wymiany jonowej i węgla aktywnego. Następnie nikiel jest otrzymywany elektrolitycznie z oczyszczonego roztworu w elektrolizerach membranowych przy użyciu anod tytanowych i katod niklowych. Chlor jest zbierany i zawracany do obwodu ługowania.

11.1.3.5 Proces karbonylowy

W niskociśnieniowym procesie karbonylowym stosowany jest zanieczyszczony tlenek produkowany przez topienie rudy siarczkowej jako surowca do rafinowania niklu. Ten tlenek jest redukowany do zanieczyszczonego metalu przy użyciu wodoru, a metal ulega uaktywnianiu. Wówczas tworzony jest karbonyl niklu przez reakcję metalu z tlenkiem węgla przy niskiej temperaturze i niskim ciśnieniu. Karbonyl niklu jest lotny i jest rafinowany przez rozdzielanie od zanieczyszczeń stałych. Pozostałości stałe są zawracane do dalszego przetwarzania do pierwotnego pieca do wytapiania dla odzysku innych obecnych metali [tm 20, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Ni 1993; tm 26, PARCOM 1996].

Gaz karbonylu niklu opuszcza reaktor i następnie jest rozkładany cieplnie tworząc proszki i grudki. Może być on również rozkładany na innych podłożach, takich jak włókna węglowe, tworząc materiały powlekane niklem. Podczas rozkładu uwalniany jest tlenek węgla, który jest odzyskiwany

i ponownie wykorzystywany celem produkcji większej ilości karbonylu niklu. Czyste sole niklu są produkowane przez reakcję grudek niklu z kwasami. Gazy odlotowe z procesu są spopielane w celu niszczenia całego karbonylu niklu i tlenku węgla. Pył z dopalacza jest usuwany.

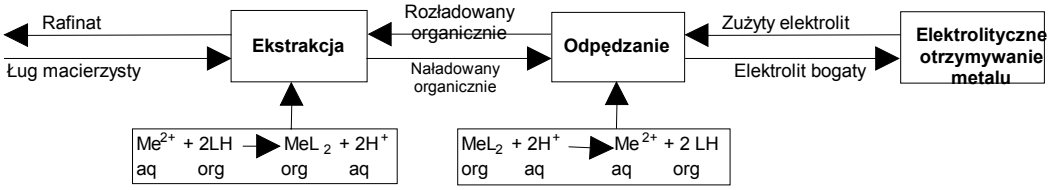
11.1.3.6 Elektrorafinacja kamienia

Z kamienia niklowego mogą być odlewane wlewki. Są one rozpuszczane w elektrolizerze membranowym przy użyciu elektrolitu chlorek/siarczan. Elektrolit z przestrzeni anodowej jest oczyszczany i przepuszczany przez worek katodowy. Anody są również oworkowane dla celu zbierania szlamu anodowego zawierającego siarkę. Ze szlamu odzyskiwana jest siarka elementarna i metale szlachetne. Ten proces jest ograniczony do kamieni, które mają niską zawartość miedzi. [tm 96, Outokumpu 1998].

11.1.3.7 Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Większość opisanych wyżej procesów stosuje etap ekstrakcji rozpuszczalnikowej do usuwania żelaza i do rozdzielania niklu i kobaltu przed elektrolitycznym otrzymywaniem metalu lub przed transformacją. Tworzone są jony kompleksowe metalu przy zastosowaniu środków chelatowych tak, ażeby jony pożądanych metali mogły być ekstrahowane do fazy organicznej. Następnie pożądane jony są z powrotem wciągane do drugiej fazy wodnej przez zmianę warunków drugiej fazy wodnej.

Wybór rozpuszczalnika i środka chelatowego (kompleksującego) umożliwia usuwanie jonów konkretnego metalu z roztworu wodnego i ich koncentrowanie. Mieszanina rozpuszczalnik/środek chelatowy podlega recyklingowi pomiędzy kąpielami ekstrakcyjnymi i elektrolitycznego otrzymywania metalu. Kąpiele zawierają mieszalnik/odstojnik umożliwiający kontakt rozpuszczalnik/woda, a następnie rozdzielenie faz. Aby zapobiec emisji oparów rozpuszczalnika stosowane są uszczelnione lub zakryte systemy. Poniższy rysunek przedstawia ogólny szkic procesu.



aq = wodny, org = organiczny

Rysunek 11.10: Szkic procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX)

11.1.4 Produkcja stopów niklu z materiałów wtórnych

Proces obejmuje przygotowanie surowców, topienie (łączenie ze spuszczaniem i odlewaniem), wyciąganie wlewków z wlewnic i ich wykańczanie, recykling złomu i „rafinację elektrożużlową" z produkcją około 7 000 t/rok.

Wsadem do procesu jest złom obiegowy (własny), złom kupowany i materiał pierwotny. Złom w postaci wiórów z toczenia, opiłek z przecinania itd. jest oczyszczany celem usunięcia z niego oleju przez odwirowywanie i/lub odtłuszczanie. Składniki wsadowe są odważane do naczyń wsadowych tak, aby uzyskać pożądany skład stopu. Naczynia wsadowe są następnie transportowane do właściwego pieca.

Topienie w powietrzu jest wykonywane w piecu indukcyjnym, przy czym opary są wyciągane przez jeden lub dwa systemy wyciągowe wyposażone w filtry workowe. Metal wytapiany w powietrzu jest dalej rafinowany w rafinacyjnych piecach próżniowych. Próżnia jest wytwarzana przez strumienice parowe, a gazy ze strumienic są chłodzone z zastosowaniem skraplaczy natryskowych.

Stosowane są trzy techniki odlewania: odlewanie z góry, odlewanie syfonowe i odlewanie typu durville. Podczas odlewania stosowane są zasypki odlewnicze i związki zapobiegające powstawaniu jamy usadowej. Kadzie stosowane do odlewania są podgrzewane palnikami gazowymi.

Indukcyjne topienie próżniowe (VIM) jest wykonywane w piecu o pojemności 7,5 tony. Odlewanie z pieca jest wykonywane albo w próżni albo w atmosferze argonu.

Przeprowadza się rafinację łukiem próżniowym (VAR), produkując lite wlewki w próżni.

Żużel jest rafinowany w piecu elektrycznym.

Z odlanych wlewków usuwane są resztki materiału ogniotrwałego itd. Odpady stałe z procesów odlewania, materiały ogniotrwałe z odlewania/kadzi, żużle itd. są zbierane dla odzysku zawartych w nich resztek metalu. Oczyszczone zewnętrznie wlewki mogą być następnie poddawane różnym procesom: obróbce maszynowej, przecinaniu, szlifowaniu i śrutowaniu. Złom z tych procesów w postaci pyłu, opiłek i wiórów jest zbierany dla ponownego przetwarzania lub na sprzedaż.

11.1.5 Redukcja kobaltu

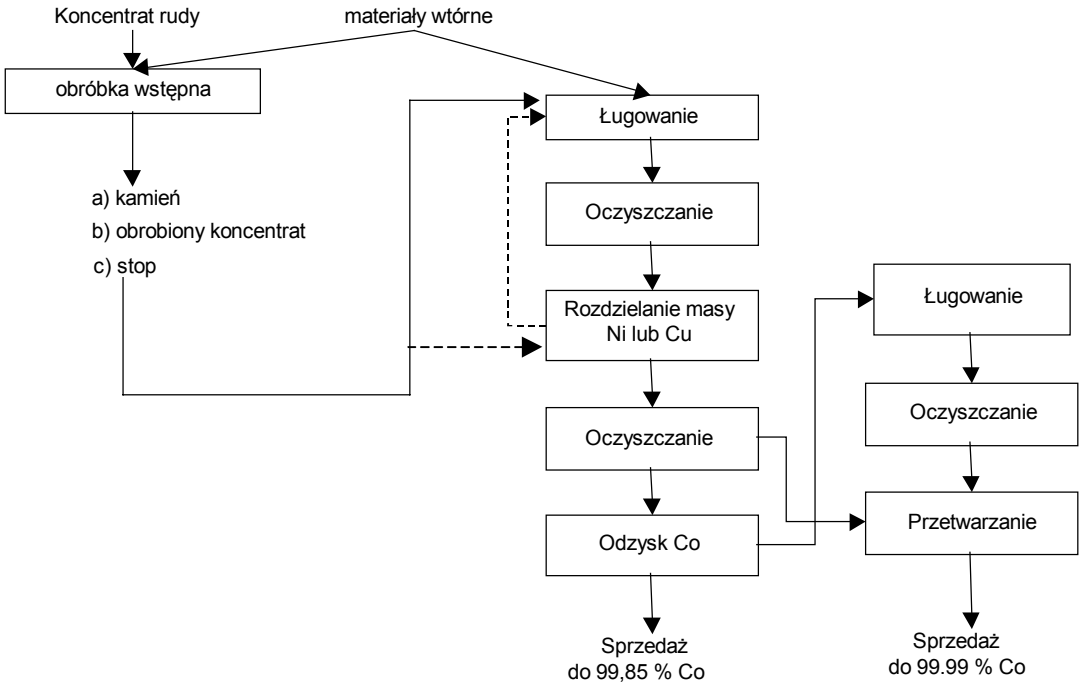
Kobalt jest produkowany podczas odzysku niklu po rozdzieleniu za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX), co jest opisane wyżej. Kobalt może być otrzymywany elektrolitycznie z roztworu przez wytwarzanie możliwych do sprzedaży katod, przy użyciu elektrolizerów membranowych w taki sam sposób, jak w przypadku niklu.

Kobalt może być również odzyskiwany z roztworu w postaci proszku z zastosowaniem redukcji wodorowej. Alternatywnie z roztworu można wytrącać zanieczyszczony produkt uboczny kobaltu dla dalszej rafinacji lub do sprzedaży.

Dalsza rafinacja tych lub innych produktów ubocznych, materiałów pośrednich i zawracanych, zawierających kobalt, jest wykonywana przy zastosowaniu ługowania atmosferycznego i ciśnieniowego z użyciem tlenu, w kwasie siarkowym lub kwasie solnym. Stosowane jest również rozdzielanie poprzez wodorotlenki, węglany i kompleksy aminowe lub amonowe. [tm 108, Ullmanns 1996].

Do oczyszczania roztworów stosowane są techniki strącania, ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej. Wówczas kobalt jest odzyskiwany w postaci proszku metalu, tlenku metalu lub soli. Produkowane są wyroby z szeroką gamą bardzo specyficznych charakterystyk fizycznych i chemicznych. W zależności od wymaganego uziarnienia lub innych wymaganych charakterystyk stosowane są techniki pirolizy karboksylatów, wysokotemperaturowa redukcja tlenków, strącanie i krystalizowanie. [tm 108, Ullmanns 1996].

Procesy te są poufne i mają charakter bardzo specyficzny dla konkretnego miejsca.



Rysunek 11.11: Ogólny schemat technologiczny przedstawiający możliwe etapy procesu do produkcji kobaltu.

11.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Pewne dane emisji i zużycia dla procesów rudy siarczkowej działających na świecie są przedstawione niżej.

Huta	Jednostki Technologiczne	Wydajność t/h	Roczna produkcja. t/a	Wzbogacenie tlenem %	Moc gazu SO_2%	SO_2 Emisja
Selebi-Phikve, Botswana	Suchy natrysk, piec zawiesinowy (FSF) OK, 3 PSC, elektryczne oczyszczanie żużlu, whb i 2 EP	100	46000 Kamień	24.5		
Nadezhda, Norilsk, Rosja	Suchy natrysk, OK FSF, PSC, piec do oczyszczania żużlu, whb, 3 EP, produkcja siarki.	170 – 180		45 – 55		
Kalgoorlie, Australia	Zmodyfikowany OK FSF, 3 PSC, whb, EP, instalacja kwasu	110	100000 Kamień	35 – 40		35000 t/r 350 kg/t
Jinchuan, Chiny	Suszarka obrotowa, zmodyfik. OK FSF, WHB, EP, instalacja kwasu	~ 45	21000 Ni	44 – 46		
Harajvalta, Finlandia	Suszarka obrotowa, OK FSF, DON proces, WHP, EP, instalacja kwasu	40	30000 Ni	70 – 92	19	18 kg/t
Fortaleza,	Suszarka parowa, OK	~ 20	19000	60 – 70		

Brazylia	FSF, proces DON, gaszenie, instalacja kwasu		Kamień			
Copper Cliff, Ontario, Kanada	Suszarka ze złożem zawiesinowym, INCO FSF, 6 PSC, instalacja Cu, instalacja kwasu i instalacja SO_2	~ 150	127000 Ni	100	10 – 11	230000 t/r 1000 kg/t
Sudbury, Ontario, Kanada	Prażak FB, Piec elektryczny, 3 PSC, Konwertor żużlu PS, chłodnia natryskowa, 3 EP, instalacja kwasu	n.a.	45000 Ni		6 - 9	50000 t/r 500 kg/t
Thompson, Kanada	Prażak FB, piec elektryczny, 3 PSC	n.a.	81600 Ni			
Pechenganick elRosja	Wytapianie elektryczne, proces konwertorowy, elektryczne oczyszczanie żużlu	n.a.	n.a.			

Uwaga: FB = Złoże zawiesinowe. OK = Outokumpu. PSC = Konwertor Pierce – Smitha. EP = Filtr elektrostatyczny. DON = Bezpośredni proces niklowy Outokumpu. whb = kocioł odzysknicowy. Instalacja kwasu obejmuje instalację kwasu siarkowego łącznie z chłodzeniem i oczyszczaniem gazu. n.a. = brak danych.

Tabela 11.2: Przykład danych wejścia i wyjścia dla światowej produkcji niklu

11.2.1 Zużycie energii

Podaje się, że zużycie energii na produkcję kamienia z rud siarczkowych mieści się w zakresie 25 do 65 GJ na tonę niklu dla rud zawierających 4 do 15 % Ni. Podaje się również, że energia zużywana na różnych etapach rafinacji wynosi 17 do 20 GJ/tonę niklu.

11.2.2 Emisje do powietrza

Potencjalnymi emisjami do powietrza, z produkcji niklu i kobaltu są:

- dwutlenek siarki (SO_2) i inne kwaśne gazy;
- tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu;
- metale i ich związki łącznie z As;
- pył;
- chlor;
- lotne związki organiczne (VOC) i zapachy;
- CO i karbonyle (poziomy alarmowe nastawione na 80 ppb).

Znaczenie możliwych substancji emitowanych z głównych źródeł jest podane w następującej tabeli i jest omawiane dalej w tym rozdziale:

Składnik	Prażenie lub wytapianie	Ługowanie i oczyszczanie	Elektroliza	Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Instalacja kwasu siarkowego
Dwutlenek i trójtlenek siarki *. HCl	•••*	•	•	•	•••

Lotne związki organiczne (VOC) (łącznie z CO i zapachami)	•	•		••	
Chlor		••	••		
Tlenki azotu	•*				•
Pył i metale	•••*	•	•		

Uwaga * Bezpośrednie emisje z etapów prażenia lub wytapiania rud siarczkowych są oczyszczane i/lub przekształcane w stopniach oczyszczania gazu i instalacji kwasu siarkowego; pozostające emisje dwutlenku siarki i tlenków azotu z instalacji kwasu siarkowego są nadal istotne. Istotne są również emisje niezorganizowane lub nie wyłapywane z tych źródeł.

••• Bardziej znaczące……• mniej znaczące

Tabela 11.3: Znaczenie potencjalnych emisji do powietrza z produkcji kobaltu i niklu

Źródłami emisji z procesu są:

- prażenie;
- inna obróbka wstępna;
- wytapianie, proces konwertorowy i obróbka żużlu;
- ługowanie i oczyszczanie;
- ekstrakcja rozpuszczalnikowa;
- elektroliza;
- końcowy odzysk lub etap przemiany;
- instalacja kwasu siarkowego;

11.2.2.1 Dwutlenek siarki i inne gazy kwaśne

Głównymi źródłami emisji dwutlenku siarki są emisje niezorganizowane z prażaka lub pieca do wytapiania. Znaczące są niewyłapywane emisje z etapów przekazywania kadzi i dmuchania w konwertorze oraz bezpośrednie emisje z instalacji kwasu siarkowego. Dobre wyciąganie i uszczelnienie pieców zapobiega emisjom niezorganizowanym; zbierane gazy przepływają do instalacji oczyszczania gazów a następnie do instalacji kwasu siarkowego. Gazy ze stopni konwertora są znaczącym źródłem emisji i ten aspekt jest omawiany w rozdziale 3 dotyczącym miedzi i jej stopów.

Po oczyszczaniu dwutlenek siarki zawarty w gazie z etapów prażenia jest przekształcany na trójtlenek siarki (SO_3) ze sprawnością pomiędzy 95 do 99,8 % zależnie od stosowanej instalacji kwasu siarkowego (pojedyncza lub podwójna absorpcja) i od stężenia dwutlenku siarki w doprowadzanym gazie. Stężenia SO_2 w gazie odlotowym wynoszą od 200 – 1300 mg/Nm^3. Podczas uruchamiania i zatrzymywania instalacji mogą zaistnieć sytuacje, kiedy gazy o niskiej zawartości SO_2 (gazy słabe) są emitowane bez przemiany SO_2 na kwas siarkowy. Takie zdarzenia muszą być zidentyfikowane dla poszczególnych instalacji; wiele firm dokonało istotnych usprawnień w zakresie sterowania procesu dla zapobiegania tym emisjom lub w celu ich redukcji.

Podczas elektrolizy występują emisje aerozoli (rozcieńczone kwasy solny i siarkowy oraz sole metali) do elektrolizerni. Emisje te opuszczają elektrolizernię przez (naturalną) wentylację lub przez chłodnie kominowe i są zaklasyfikowane do emisji niezorganizowanych. Elektrolizery mogą być pokryte piankami lub granulkami plastykowymi dla ograniczania tworzenia mgieł. Mgła z powietrza wentylacyjnego z elektrolizerni może być usuwana, a roztwór zawracany do stopnia elektrolizy.

Chlor jest tworzony podczas elektrolizy roztworów chlorku. Jest on zbierany w uszczelnionej przestrzeni anodowej i jest zawracany do stopnia ługowania. Do wykrywania przecieków chloru stosowane są czujki chlorowe, a do usuwania śladów chloru z powietrza wentylacyjnego i innych źródeł stosowane są skrubery.

Proces	Produkt	Produkcja metalu Tony/rok	Dwutlenek siarki kg na tonę wyprodukowanego metalu
Mielenie/ługowanie	Co i jego związki	5000	0,01
Piec do wytapiania Ni	Ni, Co, Cu	200000	18
Uwaga: Tabela dotyczy specjalnych surowców – mielenie kamienia produkowanego z rudy siarkczkowej – wytapianie koncentratów siarczkowych Cu/Ni.			

Tabela 11.4: Produkcja dwutlenku siarki z procesów niklu i kobaltu.

11.2.2.2 Lotne związki organiczne (VOC)

Lotne związki organiczne mogą być emitowane z etapów ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Stosowany jest cały szereg różnych rozpuszczalników, które zawierają różne środki kompleksotwórcze do tworzenia kompleksów z pożądanym metalem i które są rozpuszczalne w warstwie organicznej. Emisjom można zapobiegać lub minimalizować je poprzez zastosowanie zakrytych lub uszczelnionych reaktorów i w tym przypadku podano emisje rzędu 30 mg/Nm^3.

Rozpuszczalniki mogą mieć charakter alifatyczny lub aromatyczny, ale zwykle stosowana jest ich mieszanina. Lotne związki organiczne mogą być klasyfikowane według ich toksyczności, natomiast aromatyczne i chlorowane lotne związki aromatyczne są zwykle uważane za bardziej szkodliwe i wymagają skutecznego usuwania. Emitowane są pary rozpuszczalników, przy czym ich emisja zależy od temperatury stopnia ekstrakcji i ciśnienia par składników rozpuszczalnika w tej temperaturze. Raportowano stężenia lotnych związków organicznych do 1000 mg/Nm3 (~1 kg/h), ale nie są znane warunki robocze [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]. Charakter rozpuszczalników i warunki ich stosowania muszą być określone lokalnie tak, ażeby można było ocenić zagrożenie.

Lotne składniki organiczne mogą być usuwane przez skraplacze lub przez chłodzenie powietrza wentylacyjnego i odzyskiwanie rozpuszczalnika do dalszego wykorzystania. Podano emisję masy 0,2 kg/tonę wyprodukowanego metalu po skraplaniu [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]. Do dalszej redukcji emisji lotnych związków organicznych mogą być również stosowane filtry węglowe lub biofiltry, ale w ich przypadku nie można odzyskiwać rozpuszczalnika.

11.2.2.3 Pyły i metale

Pyły z procesów prażenia, wytapiania i procesu konwertorowego są potencjalnymi źródłami bezpośrednich i niezorganizowanych emisji pyłu i metali. W niektórych procesach gazy są zbierane i oczyszczane w procesach oczyszczania gazu instalacji kwasu siarkowego. Pył jest usuwany z gazu i zawracany do procesu ługowania.

Proces	Produkt	Produkcja	Pył	Ni kg/tonę	Co kg/tonę

		(tony)	kg/tonę metalu	metalu	metalu
Mielenie/ługowanie	Co		0,2	0,05	0,03
Mielenie kamienia	Ni		0,01	0,005	
Proces karbonylowy	Ni	41000	0,28	0,007	
Proces DON i piec do wytapiania miedzi	Ni, Co, Cu	200000	0,37	0,03	

Tabela 11.5: Emisja metali z niektórych procesów europejskich

11.2.2.4 Chlor

Chlor jest stosowany w niektórych stopniach ługowania i jest wytwarzany podczas późniejszej elektrolizy roztworów chlorku. Zbiorniki do ługowania (ługowniki) są uszczelnione i istnieje zabezpieczenie do usuwania niewyłapywanego chloru gazowego.

Anody w elektrolizerach są zawarte w membranie i zamknięte kołpakiem zbiorczym. Wydzielany chlor jest zbierany i ponownie wykorzystywany w stopniu ługowania. Systemy są uszczelnione i emisje niezorganizowane występują tylko podczas awarii membrany lub orurowania. Alarmy chlorowe są stosowane rozlegle w ługowniach i elektrolizerniach w celu wykrywania takich awarii i zazwyczaj nie ma żadnych emisji chloru.
Obecność chloru w ściekach może prowadzić do tworzenia organicznych związków chloru, jeśli rozpuszczalniki itd. są obecne w mieszanych ściekach.

11.2.2.5 Wodór, tlenek węgla i karbonyle

Tlenek węgla i wodór są stosowane w wyparkowo-metalurgicznej rafinacji niklu do produkcji surowego niklu a następnie karbonylu niklu. Gazy te są wybuchowe lub bardzo toksyczne i dlatego stosowane są skomplikowane uszczelnienia reaktora i wyposażenie sterujące dla zapobiegania emisjom; stosowane są również rozległe systemy monitoringu i alarmowania. Wodór jest stosowany również jako środek redukujący w procesach odzysku hydrometalurgicznego lub pirometalurgicznego, lub w procesach przetwarzania. Dla uniknięcia wybuchowych mieszanek gazowych stosowana jest solidna konstrukcja łącznie z wyskalowanym sprzętem i odpowiednimi systemami usuwania gazu.

Tlenek węgla jest odzyskiwany a gazy odlotowe z procesu są ostatecznie spopielane dla zniszczenia tlenku węgla lub karbonylu, który może występować; karbonyl niklu jest przekształcany na tlenek niklu, który jest odzyskiwany.

11.2.2.6 Tlenki azotu

Etapy (stopnie) prażenia i wytapiania są potencjalnymi źródłami tlenków azotu (NOx). NOx mogą być tworzone ze składników zawierających azot, które mogą występować w koncentratach lub jako termiczne NOx. Produkowany kwas siarkowy może wchłaniać dużą część NOx, a to może wpływać na jakość kwasu siarkowego. Jeśli po etapach prażenia obecne są wysokie poziomy NOx, to może być konieczne oczyszczanie gazów prażalniczych ze względu na jakość produktu i środowisko. W bezpośrednim wytapianiu stosowane jest wzbogacanie tlenem, z wyjątkiem spieniania żużlu, co może redukować termiczne NOx. W innych piecach, w których stosowane są palniki tlenowo-paliwowe, również następuje redukcja NOx i odwrotnie, może okazać się, że przy niższych poziomach wzbogacania tlenem poziomy NOx są wysokie, jeśli temperatura rośnie i zawartość azotu jest wysoka. Zakres dla wszystkich procesów wynosi 20 do 400 mg/ Nm^3.

11.2.2.7 Emisje niezorganizowane

Oprócz emisji z procesu występują emisje niezorganizowane. Głównymi źródłami emisji niezorganizowanych są:

- pył ze składowania i transportu koncentratów
- przecieki z prażaków, pieców do wytapiania i konwertorów
- pył z gazów odlotowych z naczyń do ługowania i oczyszczania
- gazy odlotowe (łącznie z HCl, Cl_2 i lotnymi związkami organicznymi) z jednostek ekstrakcji rozpuszczalnikowej i elektrolitycznego otrzymywania metali.
- pył z gazów odlotowych z pieców do odlewania
- inne łącznie z powietrzem wentylacyjnym budynku.

Chociaż emisje niezorganizowane są trudne do zmierzenia i oszacowania, to istnieją pewne metody, które stosowano z powodzeniem (rozdział 2.7). Następująca tabela podaje oszacowania z pieca do wytapiania pierwotnego, gdzie gazy wentylacyjne z pieca do wytapiania i konwertora są zbierane i oczyszczane z gazami po suszarce.

Emisje	**[t/r] z**		
	Wytapiania pierwotnego	Wyłapywania wtórnego	Niezorganizowane
Dwutlenek siarki	523	2242	147

Tabela 11.6: Znaczenie emisji z wtórnego wytapiania i emisji niezorganizowanych [tm 142, Finland Ni 1999 – Finlandia Ni 1999]

Powyższa tabela wykazuje, że emisja niezorganizowana może być znacząca w pierwotnym wytapianiu, jeśli gazy wentylacyjne nie są zbierane i oczyszczane. Podaje się, że procesy rafinacji posiadają niższe emisje niezorganizowane i że proces karbonylowy jest szczególnie dobrze uszczelniony. W wielu procesach może być konieczne zredukowanie emisji niezorganizowanych.

11.2.3 Emisje do wody

Metale i ich związki oraz zawiesina są głównymi zanieczyszczeniami emitowanymi do wody. Metalami tymi są Cu, Ni, Co, As i Cr. Innymi istotnymi substancjami są fluorki, chlorki i siarczany. Możliwymi strumieniami ścieków są:

- ścieki z procesów oczyszczania hydrometalurgicznego;
- ścieki ze skruberów;
- ścieki z filtrów elektrostatycznych mokrych;
- ścieki z granulacji żużlu;
- ścieki z płukania anod i katod;
- woda uszczelniająca z pomp;
- ścieki z operacji ogólnych, jak czyszczenie sprzętu, mycie podłóg itd.
- upusty (zrzuty) z obiegów wody chłodzącej;
- woda deszczowa z powierzchni (zwłaszcza z rejonów składowania) i dachów.

Najważniejszymi źródłami są ścieki ze stopni mokrego oczyszczania gazu (jeśli jest stosowane) pieca do wytapiania, z konwertora i z prażaka ze złożem zawiesinowym. Innymi źródłami są operacje czyszczenia i inne procesy. Stopnie ługowania pracują zwykle w obiegu zamkniętym i systemy odprowadzania z nich ścieków są odizolowane, ale istnieją potencjalne problemy jeśli nie

są stosowane dobre systemy zapobiegania i wykrywania przecieków – upusty zużytego elektrolitu są stosowane w stopniu ługowania.

11.2.3.1 Ścieki z instalacji ograniczania

Jeśli po procesach ługowania i prażenia stosowane są skrubery, to wytwarzany jest roztwór kwaśny. Skruber usuwa fluorki, chlor, chlorki, większość rtęci i selenu oraz część pyłów, które przechodzą mechaniczne oczyszczanie gazu. Ażeby uniknąć kumulacji zanieczyszczeń, część cieczy musi być upuszczana ciągle ze skrubera, a następnie oczyszczana. Przed zrzucaniem usuwany jest rozpuszczony SO_2.

Filtry elektrostatyczne mokre wytwarzają również kwaśną ciecz płuczkową. Po przefiltrowaniu jest ona zawracana. Część cieczy musi być upuszczana z tego obiegu ażeby uniknąć kumulacji zanieczyszczeń. Ten upust jest oczyszczany i analizowany przed zrzuceniem. Następująca tabela podaje skład ścieków z oczyszczania gazów przed oczyszczaniem tych ścieków.

Substancja zanieczyszczająca	Stężenie (rozpuszczony)	Skład zawiesiny stałej
Zawiesina stała		250 – 1500 mg/l
Siarczan Chlorek Fluorek	13 – 25 g/l 1, - 1,8 g/l 0, - 0,5 g/l	
Kobalt Nikiel Miedź Cynk Kadm Ołów	0, - 9 mg/l 0, – 10 mg/l 5 – 15 mg/l 0, – 2,5g/l 1 – 5 mg/l 1 – 3 mg/l	5 - 30% zawiesiny stałej 10 – 60% zawiesiny stałej < 0,5% zawiesiny stałej 2 – 6% zawiesiny stałej 5 – 50% zawiesiny stałej

Tabela 11.7: Typowe ścieki z oczyszczania gazu

11.2.3.2 Rozmaite źródła

Worki elektrodowe i membranowe, stosowane podczas elektrolizy, muszą być płukane okresowo, ażeby usunąć materiał osadzany na ich powierzchni. Na powierzchni anod może być tworzony dwutlenek manganu w wyniku reakcji tlenu z rozpuszczonym manganem. Po płukaniu anod mangan jest wydzielany z wody płuczącej do zewnętrznego ponownego wykorzystania. Katody są czyszczone po usunięciu arkuszy Co lub Ni. Ścieki z płukania anody i katody są kwaśne i zwykle zawierają miedź, nikiel i zawiesinę stałą.

Woda chłodząca z granulacji kamienia lub żużlu jest zawracana z powrotem do obiegu zamkniętego. Były informacje o tworzeniu się trwałych organicznych związków chloru i dioksyn w niektórych obiegach chłodzenia procesów ługowania chlorowego.

Filtry i ścieki z procesów rozdzielania hydrometalurgicznego i transformacji są oczyszczone w celu usuwania metalu i zawiesiny stałej. Produkty z tego oczyszczania mogą być zawracane do odpowiednich stopni procesu, zależnie od składu i wartości tych produktów.

Jednostka produkcyjna/proces technologiczny	Operacja/źródło	Opcje wykorzystania/oczyszczania

Czynności nieprodukcyjne	Woda deszczowa z dróg, placów, dachów Zmywanie dróg Czyszczenie wagonów,...	Oczyszczalnia ścieków/ponowne wykorzystanie Oczyszczalnia ścieków Oczyszczalnia ścieków, zawracanie do obiegu
Operacja wytapiania	Woda chłodząca z pieca, maszyn i wyposażenia	Recyrkulacja
Kamień lub granulacja żużlu	Ściek z filtra elektrostatycznego mokrego (jeśli jest potrzebny) Woda granulacyjna	Recyrkulacja, oczyszczalnia ścieków Recyrkulacja
System oczyszczania gazu	Kondensat z chłodzenia gazu, filtr elektrostatyczny mokry Kondensat z usuwania rtęci Przeciek	Usuwanie zawieszonych pyłów i ponowne wykorzystanie jako wsadu, oczyszczalnia ścieków Po usunięciu rtęci do oczyszczalni ścieków Recyrkulacja
Instalacja kwasu siarkowego	Wyposażenie wody chłodzącej Przeciek	Recyrkulacja Oczyszczalnia ścieków
Składowisko wsadu	Woda powierzchniowa (deszcz/zwilżanie)	Oczyszczalnia ścieków
Spiekalnia	Skruber (chłodzenie spieku drobnoziarnistego)	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczanie gazu z prażenia	Mokre oczyszczanie gazu	Oczyszczalnia ścieków
Prażenie/ Oczyszczanie gazu z prażenia	Mokre oczyszczanie gazów z prażenia	Oczyszczalnia ścieków
Ługowanie	Główne operacje łącznie z mokrym oczyszczaniem gazu	Odzysk metali
Oczyszczanie	Główne operacje Placki filtracyjne	Odzysk metali Płukanie przeciwprądowe (wsteczne)
Elektroliza	Czyszczenie elektrolizerów, anod i katod	Odzysk metali
Wszystkie jednostki produkcyjne/technologiczne	Utrzymanie i konserwacja	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczalnia ścieków	Oczyszczanie ścieków	Ponowne wykorzystanie dla określonych zastosowań/zrzuty

Tabela 11.8: Podsumowanie potencjalnych źródeł ścieków i opcji

	Ścisk	**Przepływ**	**Główne składniki [mg/l]**					
Proces	**[m³/t]**	**[m³/h]**	**Cu**	**Zn**	**As**	**Co**	**Ni**	**COD**
Co		200	< 0,1	< 1,5	< 0,1	< 1,5	< 1,0	25
Ługowanie Cl		55	0,1			0,2	0,7	
Ługowanie Cl			1,0	1,0		0,25	1,0	
Karbonyl		450	0,4			0,1	1,4	
Piec do wytapiania + ługowanie	135		17 g/t	9 g/t	2 g/t		16,5 g/t	

Tabela 11.9: Przykłady analizy ścieków

11.2.4 Pozostałości pochodzące z procesu i odpady

Produkcja metali jest związana z generowaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów stałych, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (Decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości specyficzne dla procesów podane są niżej.

Pozostałości powstają w wyniku oczyszczania ścieków. Główną pozostałością jest gips ($CaSO_4$) i wodorotlenki metali, które są produkowane w instalacji zobojętniania ścieków. Uważa się, że odpady te są skutkami tych technik oczyszczania, ale wiele z tych odpadów jest zawracanych do procesu metalurgicznego w celu odzysku metali, zależnie od ich wartości.

Pył lub szlam z oczyszczania gazów są stosowane jako surowce do produkcji innych metali, takich jak metale szlachetne i Cu itd. lub mogą być zawracane do pieca do wytapiania lub do stopnia ługowania dla odzysku.

11.2.4.1 Osady strąceniowe z procesów oczyszczania

Produkcja ciał stałych bazujących na żelazie powoduje powstawanie znacznych ilości odpadów zależnie od stosowanego procesu. Skład odpadów jest przedstawiony w poniższej tabeli.

Proces	Fe%	Zn%	Co%	Cu%	Ni%
Pozostałości w postaci wodorotlenku żelaza w procesie ługowania chlorkowego	40		0,1	< 0,1	1 - 2
Pozostałości w postaci gipsu		25	2 – 3		
Oczyszczanie ścieków	< 10	< 10	< 0,5	< 1	< 0,05

Tabela 11.10: Przykład składów różnych rodzajów pozostałości

Usuwanie tych pozostałości może być związane ze znacznymi kosztami, ponieważ do deponowania tych materiałów stosowane są specjalnie skonstruowane stawy z odpowiednim wyłożeniem. Szczególną uwagę zwraca się na przecieki do wody gruntowej i dlatego stawy te muszą mieć odpowiedni monitoring. Istnieją znaczące skutki oddziaływania na środowisko. Jeden zakład deponuje odpady w podziemnej grocie skalnej.

11.2.4.2 Pirometalurgiczne żużle i pozostałości

Żużle z procesów wytapiania zawierają zwykle bardzo niskie zawartości ługowalnych metali po oczyszczaniu żużlu. Dlatego nadają się do stosowania w budownictwie. Wagowo ilość żużlu wynosi 4 do 10 razy tyle, co ciężar produkowanego metalu, zależnie od źródła koncentratu.

Następująca tabela podaje przykłady pewnych żużli z produkcji niklu. Dokładny skład zależy również od źródła koncentratu.

Składnik	Piec płomienny	Piec elektryczny	Piec zawiesinowy Outokumpu*
Nikiel%	0,2	0,17	0,1 – 0,3
Kobalt%	0,1	0,06	0,1 – 0,25
Miedź%	0,08	0,01	0,05 – 0,25
Żelazo%	38		35 - 43
Krzemionka%	36	35	30 - 39
Wapno%	2		0,5 - 7

Uwaga. *Po oczyszczaniu w piecu elektrycznym

Tabela 11.11: Skład typowych żużli z produkcji niklu

W Państwach Członkowskich stosowany jest cały szereg znormalizowanych testów ługowalności i testy te są specyficzne dla danego kraju. Żużle niklowe podane są w UE na Bursztynowej Liście Przepisów dotyczących Transgranicznej Wysyłki Odpadów.

Kożuchy żużlowe i odpady stałe, usuwane podczas etapów topienia i rafinacji, zawierają metale nadające się do odzysku. Następująca tabela prezentuje niektóre opcje obróbki lub ponownego wykorzystania.

Etap procesu	Odpad stały	Opcje wykorzystania/Obróbki
Autoklaw	Pozostałość	Piec do wytapiania
Usuwanie żelaza	Osad strąceniowy	Piec do wytapiania lub usuwanie
Ograniczanie	Pył pofiltracyjny	Piec do wytapiania
Ługowanie ciśnieniowe	Pozostałość siarczkowa	Odzysk Cu
Odmiedziowanie	Cement Cu	Piec do wytapiania Cu
Odzysk niklu i kobaltu	Zanieczyszczony węglan niklu	Produkcja czystego siarczanu niklu
Oczyszczanie żużlu	Czysty żużel	Budownictwo
Usuwanie As itd.	Gips arseniano-żelazowy	Specjalne usuwanie lub odzysk As
Oczyszczanie ścieków	Osad strąceniowy	Odzysk innych metali lub usuwanie

Tabela 11.12: Pozostałości (odpady) stałe z procesów Ni i Co

11.2.4.3 Inne materiały

Inne pozostałości lub szlamy wynikające z różnych etapów procesu lub z ogólnego oczyszczania ścieków, zależnie od ich składu i wartości, mogą być zawracane lub wysyłane do ostatecznego deponowania.

11.3 Techniki które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Ten rozdział przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości, jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Podane są przykłady dla zademonstrowania technik, które ilustrują wysoki poziom wyników w zakresie ochrony środowiska. Techniki podawane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczonej przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny ze strony Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. Techniki ogólne, opisane w rozdziale 2 „Powszechne procesy", mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów stosowanych w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i towarzyszące (pomocnicze).

Zastosowanie mają również techniki stosowane przez inne sektory, a zwłaszcza techniki dotyczące stosowania systemów odzyskiwania siarki.

Techniki, które należy wziąć pod uwagę na bazie lokalnej zależą w bardzo dużym stopniu od surowców dostępnych w danym miejscu, w szczególności od rodzaju i zmienności koncentratu, od produktu pośredniego (np. kamienia) lub surowców wtórnych. Inne metale, które są zawarte w surowcach, są również decydujące dla wyboru procesu. W podobny sposób standard systemów zbierania i ograniczania, stosowanych na świecie w przemyśle, odzwierciedla lokalne, regionalne lub dalekosiężne normy jakości środowiska i dlatego bezpośrednie porównanie poziomów wyników ochrony środowiska kombinacji procesów jest bardzo trudne. Natomiast możliwa jest ocena, jak konkretny proces może się sprawować w przypadku stosowania odpowiedniego nowoczesnego wyposażenia ograniczającego.

Procesy opisane wyżej są stosowane do szerokiego zakresu surowców o zmiennej ilości i składzie i są reprezentatywne dla procesów stosowanych na świecie. Techniki opracowane przez firmy działające w tym sektorze biorą pod uwagę tą zmienność. Wybór techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej jest motywowany stosowanymi surowcami, ich ilością, zawartością zanieczyszczeń, wytwarzanym produktem i kosztem recyklingu i oczyszczania. Dlatego czynniki te są specyficzne dla konkretnego miejsca. W związku z tym podstawowe procesy odzysku opisane w rozdziale dotyczącym stosowanych technik stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę dla procesów odzysku przy stosowaniu odpowiednich stopni ograniczania. Techniki, które należy wziąć pod uwagę dla stopni zbierania i ograniczania i inne aspekty obsługi i sterowania procesu są opisane w rozdziale 2.6, 2.7 i 2.8.

11.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy obróbki wstępnej.

Surowcami są koncentraty, chlor i inne gazy, produkty pośrednie, topniki i paliwo, innymi ważnymi materiałami są produkty, kwas siarkowy, żużle i pozostałości pochodzące z procesu. Ważnymi aspektami są: zapobieganie ucieczkom pyłu i mokrego materiału, zbieranie i obróbka pyłu i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i roboczych procesów obsługi i zasilania.

Zagadnieniami specyficznymi dla tej samej grupy są:

- potencjalnie pylisty charakter koncentratów i topników oznacza, że technikami, które należy wziąć pod uwagę w tych przypadkach są systemy zamkniętego składowania, obsługi i obróbki.

- pył generowany przez operacje kruszenia oznacza, że zbieranie i ograniczanie pyłu może mieć zastosowanie do tego procesu.

- koncentraty są mieszane z topnikami dla przygotowywania wsadu o prawie niezmiennym składzie i dlatego powszechną praktyką jest pobieranie próbek i analiza w celu scharakteryzowania koncentratów i składowania poszczególnych koncentratów tak ażeby można było przygotować optymalną mieszankę do wytapiania. Jest to technika, którą należy wziąć pod uwagę.

- Produkty pośrednie, takie jak kamień, mogą również wymagać tego rodzaju postępowania, zależnie od potencjału do tworzenia pyłu.

- Z chlorem i innymi gazami należy postępować zgodnie ze specjalnymi wymogami bezpieczeństwa ażeby zapobiegać ulatnianiu gazów i ograniczać ich rozprzestrzenianie.

Gazy technologiczne takie jak chlor, wodór lub tlenek węgla mogą być magazynowane w dopuszczonych zbiornikach ciśnieniowych lub mogą być produkowane na miejscu. Produkcja tych gazów jest opisana gdzie indziej. Gazy te są zwykle odzyskiwane i zawracane podczas procesów do procesów lub do magazynowania.

Kwas produkowany podczas procesu powinien być magazynowany w zbiornikach z podwójnymi ścianami lub w zbiornikach umieszczonych w obwałowaniach odpornych chemicznie. Oczyszczanie kwaśnych szlamów z instalacji kwasu siarkowego i słabego kwasu z systemów płuczkowych zależy od lokalnego przetwarzania lub wymogów usuwania jeśli nie istnieje lokalna możliwość wykorzystania.

Szlamy i inne pozostałości zawierające metal, które są przeznaczone do odzysku poza zakładem, powinny być magazynowane w beczkach lub w inny odpowiedni sposób, zależnie od materiału.

Istnieje duża różnorodność stosowanych surowców wtórnych, począwszy od miałkich pyłów a skończywszy na dużych pojedynczych pozycjach. Zawartość metalu zmienia się dla każdego rodzaju materiału; zmienia się również zawartość innych metali i zanieczyszczeń. Dlatego techniki stosowane dla składowania, obsługi i obróbki wstępnej materiałów będą się zmieniać stosownie do wielkości materiału i wielkości zanieczyszczenia. Czynniki te zmieniają się w zależności od miejsca i techniki omawiane w rozdziale 2 będą miały zastosowanie na bazie specyficznej dla miejsca i materiału. Specyficzne zagadnienia, które stosują się do tej grupy, są przedstawione w tabeli 11.15 rozdziału dotyczącego najlepszych dostępnych technik BAT.

Składowanie surowców zależy od charakteru materiału opisanego wyżej. Stosowane jest składowanie miałkich pyłów w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach. Materiały zawierające składniki rozpuszczalne w wodzie są składowane pod przykryciem. Materiał niepylący jest składowany na zwałach pod gołym niebem podobnie jak duże pojedyncze pozycje.

11.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego

Jedynym procesem wytapiania stosowanym do bezpośredniej produkcji niklu lub kobaltu w Europie jest piec do wytapiania zawiesinowego Outokumpu, w którym stosowane jest wzbogacanie tlenem. Proces ten jest stosowany do produkcji kamienia niklowego i żużlu, który jest obrabiany dalej w piecu elektrycznym tworząc ponownie kamień i żużel obojętny. Kamienie są granulowane dla przetwarzania hydrometalurgicznego a żużel jest granulowany lub chłodzony i stosowany w budownictwie lądowym i wodnym. Stosowanie pieca zawiesinowego Outokumpu w ten sposób charakteryzuje się niskim zużyciem energii całego procesu (7 MWh/tonę Ni) i niezawodnym działaniem pieca. Proces charakteryzuje się odzyskiem ciepła w postaci pary wodnej i elektryczności a także zbieraniem i odzyskiem dwutlenku siarki w postaci kwasu siarkowego. Podaje się, że żywotność wymurówki pieca przekracza 5 lat. Inne procesy stosowane na świecie są również technikami , które należy wziąć pod uwagę.

W Europie nie jest stosowany konwertor Pierce-Smitha do produkcji niklu lub kobaltu. Stosowanie tego konwertora byłoby techniką, którą należy wziąć pod uwagę gdyby konwertor był stosowany w połączeniu z inteligentnym wtórnym systemem zbierania oparów i systemem sterowania dmuchania w piecu (patrz rozdział 3 „Miedź”).

Kobalt jest najczęściej odzyskiwany w połączeniu z niklem. Proces stosowany do produkcji żelazoniklu jest opisany w rozdziale 9 „żelazostopy”.

Systemem ograniczania stosowanym do wytapiania pierwotnego koncentratów siarczkowych jest odzyskiwanie dwutlenku siarki zazwyczaj przez przemianę na kwas siarkowy w procesie dwukontaktowym z czterema lub więcej przepustami, czasami stosowany jest katalizator z domieszką cezu. Praktykowana jest również przemiana części SO_2 na ciekły SO_2 z resztą SO_2 przetwarzaną na kwas siarkowy. Przed przemianą gazy są schładzane (z odzyskiem energii cieplnej) i oczyszczane. Stosowana jest kombinacja chłodni i filtrów elektrostatycznych gorących

lub kombinacja skruberów (promieniowych lub strumieniowych) i filtrów elektrostatycznych mokrych. W razie potrzeby zainstalowane są systemy odzysku rtęci z zastosowaniem technik omawianych w rozdziale 2.8.

11.3.3 Procesy rafinacji i transformacji

11.3.3.1 Ługowanie, oczyszczanie chemiczne i ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Procesy rafinacji opisane w stosowanych technikach są używane do dużego zakresu surowców o zmieniającej się ilości i składzie. Techniki opracowane przez firmy działające w tym sektorze biorą pod uwagę tę zmienność. Wybór techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej jest motywowany stosowanymi surowcami, występującymi zanieczyszczeniami i wytwarzanymi produktami. W szczególności morfologia produktu końcowego może być decydująca, na przykład, jeśli są wytwarzane proszki do produkcji baterii lub jeśli powłoki metalowe są nakładane na różnorodne podłoża, takie jak pianki.

Dlatego podstawowe procesy rafinacji naszkicowane wyżej stanowią techniki , które należy wziąć pod uwagę dla procesów odzysku. Technikami, które należy wziąć pod uwagę są techniki stosowania uszczelnienia reaktora, ograniczania, sterowania i zarządzania opisane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu.

PRZYKŁAD 11.01 MINIMALIZACJA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Charakterystyka: - Stosowanie mieszalnika o małym ścinaniu dla mieszaniny rozpuszczalnik/woda do optymalizowania wielkości kropel i minimalizowania kontaktu z powietrzem. Przykryty pokrywą mieszalnik i oddzielna, zakryta strefa osadzania redukuje emisje lotnych związków organicznych do powietrza i ich przenoszenie w fazie wodnej. Stosowanie pompowania o małym ścinaniu i zmiennej prędkości zmniejsza zużycie energii systemu.

Główne korzyści dla środowiska: - Zapobieganie emisjom lotnych związków organicznych

Dane eksploatacyjne: - Stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu technologicznym < 5 ppm (< 30 mg/Nm^3) przy zastosowaniu nafty jako rozpuszczalnika.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Skutek pozytywny przez zapobieganie emisjom lotnych związków organicznych, redukcja zużycia energii.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale proces funkcjonuje rentownie w kilku instalacjach

Możliwość zastosowania: - Wszystkie procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Przykładowe zakłady: - Finlandia

Bibliografia: - [tn 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]

11.3.3.2 Elektrolityczne otrzymywanie metalu

Przy elektrolitycznym otrzymywaniu metalu mogą być wytworzone gazy, które wydzielają się na anodzie i jest produkowany chlor lub kwaśna mgła. Muszą one być zbierane i usuwane, przy czym zbierana mgła jest zawracana do procesu, płukanie zbieranego gazu nie pozwala na ponowne wykorzystanie mgły i powoduje powstawanie ścieków. Do redukowania ilości tworzonej mgły mogą być stosowane pokrycia, ale nie są one tak wydajne jak usuwanie mgły; mogą być stosowane

pokrycia organiczne lub warstwy granulek plastykowych. W przypadkach procesów elektrolitycznego otrzymywania metalu opartego na chlorku odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie chloru wytworzonego w elektrolizerach jest uważane za część procesu.

PRZYKŁAD 11.02 ZBIERANIE I REDUKCJA CHLORU GAZOWEGO

Charakterystyka: - Zbieranie gazów produkowanych podczas procesów elektrolitycznego otrzymywania metali i ługowania. Elektrolizery są wyposażone w zintegrowany okap, który zbiera chlor gazowy. Reaktory ługowania (ługowniki) są uszczelnione. Gaz z elektrolitycznego otrzymywania metalu jest zbierany i wdmuchiwany do systemu centralnego i zawracany do stopnia ługowania.

Główne korzyści dla środowiska: - Redukuje konieczność rozległego systemu płukania gazu.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych

Skutki oddziaływania na środowisko: - Pozytywny skutek przez zapobieganie emisji chloru. Ponowne wykorzystywanie chloru minimalizuje ilość zakupywanego chloru. Redukcja ilości płukanego gazu zapobiega zrzutowi ścieków.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych. System jest zdolny do ekonomicznego przeżycia w większości procesów elektrolitycznego otrzymywania metalu stosujących roztwory chlorkowe.

Możliwość zastosowania: - Wszystkie instalacje elektrolitycznego otrzymywania metalu.

Przykładowe zakłady: - Norwegia, Francja

Bibliografia: - [tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]

Procesy i techniki do kontrolowania, zbierania mgły, odzysku kwaśnego gazu i usuwania nadają się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach.

Uszczelnione systemy odprowadzania ścieków z elektrolizerni, odzysk z upustu elektrolitu są również technikami, które należy wziąć pod uwagę.

11.3.3.3 Inne metale

Metale szlachetne i miedź często towarzyszą surowcom i albo są one odzyskiwane na miejscu, albo pozostałości pochodzące z procesu wysyłane są do innych rafinerii w celu ich odzysku. Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki dostępne są uważane za techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretne, specyficzne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 również powinny być rozpatrywane w powiązaniu z tymi procesami.

11.3.3.4 Wytwarzanie proszków metali, wlewków i innych produktów

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki dostępne są uważane za techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT.

Określone materiały wsadowe i produkty końcowe będą wpływać na wybór procesu, przy czym głównymi czynnikami mającymi wpływ są wielkość i kształt wyrobu. Techniki omawiane w rozdziale 2 również powinny być rozpatrywane w powiązaniu z tymi procesami.

11.3.4 Zbieranie i ograniczanie oparów/gazu

Techniki omawiane w rozdziale 2.7 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla różnych stopni procesu zaangażowanych w produkcję kobaltu i niklu itd. Stosowanie obudów i okapów wtórnych również jest techniką , które należy wziąć pod uwagę. Istnieje kilka zagadnień specyficznych dla konkretnego miejsca, które znajdą zastosowanie dla stosowanych technik ograniczania. Zależy to od odczynników stosowanych w procesie i od składników zawartych w gazie odlotowym. Niektóre z tych technik są przedstawione w następującej tabeli.

Stosowany odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda obróbki/oczyszczania
Rozpuszczalniki, lotne związki organiczne	Lotne związki organiczne, zapachy	Ograniczanie, skraplanie. Węgiel aktywny, biofiltr
Chlor, HCl	Cl_2	Zbieranie i ponowne wykorzystywanie. Skruber z sodą kaustyczną
Siarczki	Dwutlenek siarki	Instalacja kwasu siarkowego lub skruber
Kwas azotowy	NO_x	Utlenianie i absorpcja, recykling, skruber
Amoniak	NH_3	Odzysk, skruber
Wodór	H_2	Kontrola procesu, dopalacz
Tlenek węgla	CO	Odzysk i ponowne wykorzystywanie. Dopalacz i usuwanie pyłu

Tabela 11.13: Obróbka chemiczna dla niektórych składników gazowych

Zasadniczo technologie procesu omawiane w tym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem, będą spełniać surowe wymagania w zakresie ochrony środowiska. Podano przykład zbierania chloru gazowego, który jest wydzielany na anodzie podczas elektrolitycznego otrzymywania metalu i ługowania. Inne techniki obejmują ograniczanie oparów rozpuszczalnika poprzez zamknięte (uszczelnione) reaktory ekstrakcji rozpuszczalnikowej i zbieranie oraz ponowne wykorzystywanie rozpuszczalników i CO. Znaczenie składników lotnych związków organicznych dla środowiska zależy od stosowanego rozpuszczalnika, przy czym składniki te mogą być określone tylko na poziomie lokalnym. Stosowanie okapów odciągowych dla spuszczania i odlewania oraz stosowanie zbierania wtórnych oparów ze stopnia pieca do wytapiania i konwertora to również technikami, które należy wziąć pod uwagę. Opary ze spuszczania będą się składać z oparów z przepalania otworu spustowego lancą tlenową, z pyłu z przewiercania, oparów z mas zatykających jeśli stosowana jest odtykarka i z oparów z wszystkich odkrytych powierzchni metalu i żużlu. Opary te będą się składać głównie z tlenków metali zaangażowanych w procesie wytapiania. Konstrukcja okapów odciągowych musi uwzględniać dostęp dla załadunku pieca i inne operacje piecowe i sposób, w jaki zmienia się źródło gazów procesowych podczas cyklu technologicznego.

11.3.5 Sterowanie i zarządzanie procesem

Zasady sterowania procesem i zarządzania omawiane w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej grupie. Pewne procesy mogą być udoskonalone przez przystosowanie wielu z tych technik.

11.3.6 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla danego miejsca, podaje się, że istniejące systemy oczyszczania są na wysokim poziomie. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane, ażeby usunąć z nich

rozpuszczone metale i zawiesinę stałą. Techniki podane w rozdziale 2.9 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane do obiegu w obrębie procesów. Podobnie woda pogranulacyjna może wymagać odstania lub innego oczyszczania przed zrzuceniem do cieków wodnych.

11.3.7 Pozostałości pochodzące z procesu

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca ale należy wziąć pod uwagę minimalizację i ponowne wykorzystywanie pozostałości wszędzie tam, gdzie jest to wykonalne. Techniki, które należy wziąć pod uwagę, opisane w rozdziale 2.10, są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT.

11.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument". Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla produkcji niklu i kobaltu są pyły, opary, zapachy, SO_2, chlor, inne gazy kwaśne, ścieki, pozostałości takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla ochrony środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, głównie cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla tego sektora jako całości i które w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, oznacza to, że można go uzyskać przy zastosowaniu tych technik po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

W niniejszym podsektorze, na najlepsze dostępne techniki wpływa wiele czynników; konieczna jest tu więc metoda badania tych technik. Przyjęty sposób podejścia przedstawiony jest niżej

Przede wszystkim wybór procesu zależy w dużej mierze od surowców, które są dostępne w konkretnym miejscu. Najważniejszymi czynnikami są ich skład, obecność innych zawartych w nim metali, rozkład ich wielkości (łącznie z potencjałem do tworzenia pyłu) i stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym. Surowcami mogą być materiały pierwotne dostępne z jednego lub z wielu źródeł, surowce wtórne o zmieniającej się jakości lub produkt pośredni, który wymaga rafinacji lub transformacji.

Po drugie, technologia taka powinna być odpowiednia do zastosowania z najlepszymi dostępnymi systemami wychwytywania i ograniczania emisji gazów. Zastosowana technologia wychwytu spalin i ograniczania emisji zależeć będzie od charakterystyk głównych technologii, np. niektóre procesy są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne technologie mogą posiadać zdolność do łatwiejszej przeróbki materiałów niskiego gatunku i dzięki temu zmniejszać szerszy wpływ na środowisko przez zapobieganie likwidacji.

W końcu pod uwagę wzięto zagadnienia dotyczące wody i odpadów, w szczególności zminimalizowanie odpadów i zdolność do ponownego użycia pozostałości i wody w zakresie danej technologii lub w innych technologiach. Przy dobieraniu technologii, pod uwagę bierze się również czynnik w postaci energii zużywanej w określonych procesach.

Z tych względów, dobór BAT w sensie ogólnym jest złożony i uzależniony od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT wpływają głównie dostępne surowce na określonym terenie i wymagana wydajność instalacji, tj. problemy właściwe dla określonego terenu.

Zalecaną metodologię, którą zastosowano w niniejszym opracowaniu, można streścić w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie określonej technologii w przemyśle i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału wsadowego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału zasilającego i inne materiały w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji. – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna wydajność wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i efektywnych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i ograniczania emisji. Odpowiadające im emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

W czasie pisania tego dokumentu kilka procesów i kombinacji środków ograniczających jest w stanie pracować według najwyższych standardów środowiskowych i spełniać wymagania BAT. Procesy różnią się pod względem wydajności i materiałów, jakie mogą być stosowane i dlatego włączonych jest kilka kombinacji. Wszystkie procesy maksymalizują ponowne wykorzystywanie pozostałości i minimalizują emisje do wody. Procesy różnią się pod względem ekonomiczności. Niektóre procesy muszą pracować z wysoką wydajnością aby były ekonomiczne w eksploatacji, podczas gdy inne nie są zdolne do osiągania wysokich wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik , które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem metalurgicznym, będą dawać w wyniku wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano we wstępie ogólnym do niniejszego dokumentu, ten rozdział proponuje techniki i emisje, które są uważane zazwyczaj za zgodne z BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt wyjściowy poziomów odpowiadających BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesu instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na osiągi, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych osiągów instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca.

11.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapów obsługi/transportu i składowania materiałów są przedstawione w rozdziale 2.17 niniejszego dokumentu i mają zastosowanie do materiałów w tym rozdziale.

Następująca tabela podsumowuje techniki.

Materiał	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks.	Kryte place składowe, silosy.	Kryte przenośniki jeśli materiał nie pylący. Pneumatyczny		
Paliwo i inne oleje. Rozpuszczalniki	Zbiorniki lub beczki w obwałowanych miejscach	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny		Odpowietrzanie wsteczne zbiorników magazynowych
Topniki.	Zamknięte (silosy)	Zamknięte przenośniki ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Mieszanie z koncentratami lub innymi materiałem.	
Koncentraty, produkty pośrednie.	Zamknięte jest generowany jest pył	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Zamknięty przenośnik lub pneumatyczny	Mieszanie z zastosowaniem przenośników. Suszenie lub spiekanie.	
Gazy technologiczne	Dopuszczone zbiorniki ciśnieniowe.	Bezpieczne pompowanie gazu lub systemy próżniowe		Alarmy gazowe w rejonach magazynowania i procesu.
Pył miałki.	Zamknięte.	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny	Mieszanie, aglomerowanie	
Pył gruby (surowiec lub żużel granulowany)	Kryte place składowe	Ładowarka mechaniczna.	Kruszenie lub mielenie	Zbieranie oleju w razie potrzeby
Kawałkowiec (surowiec lub żużel)	Pod gołym niebem	Ładowarka mechaniczna.	Kruszenie lub mielenie	Zbieranie oleju w razie potrzeby
Całe pozycje	Pod gołym niebem lub kryte place składowe	Ładowarka mechaniczna.		Zbieranie oleju w razie potrzeby
Kwasy: - Kwas zużyty Kwas jako produkt z procesu	 Zbiorniki kwasoodporne. Zbiorniki kwasoodporne.		 Sprzedaż lub zobojętnianie Sprzedaż	
Produkty – Katody, kęsy i placek. Proszki.	Pod gołym niebem na betonowym podłożu lub składowisko kryte. Beczki lub worki			
Pozostałości pochodzące z procesu.	Kryte lub zamknięte zależnie od tworzenia pyłu.	Zależy od warunków.		Odpowiedni system drenażowy.
Odpady do usuwania.	Kryte lub zamknięte place składowane lub uszczelnione (beczki)	Zależy od warunków.		Odpowiedni system drenażowy.

	zależnie od fizycznego i chemicznego stanu materiału.			

Tabela 11.14: Metody składowania, transportu i obróbki wstępnej dla niklu i kobaltu

11.4.2 Wybór procesu

Nie można postawić wniosku, że pojedynczy proces produkcyjny może być stosowany do wszystkich etapów do produkcji metali w tej grupie.

11.4.2.1 Procesy pirometalurgiczne

Procesy pirometalurgiczne, które są opisane jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, tworzą bazę BAT. W czasie pisania tego dokumentu piec zawiesinowy Outokumpu, który stanowi cześć procesu DON, jest uważany za BAT dla wytapiania koncentratów niklu, jeśli jest stosowany ze skutecznym wyposażeniem zbierania i ograniczania. Podobnie piec zawiesinowy INCO i uszczelniony elektryczny piec łukowy z konwertorem może być również uważany za BAT.

11.4.2.2 Procesy rafinacji i transformacji

Procesy rafinacji i transformacji, które są opisane jako techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT, jeśli są stosowane ze skutecznymi technikami zbierania i oczyszczania gazów i cieczy. Tabela 11.16 podsumowuje stosowane techniki i opcje oczyszczania.

11.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu

Stosowanie uszczelnionych reaktorów, gdzie to możliwe, dla stopni ługowania i ekstrakcji rozpuszczalnikowej, umożliwia ograniczanie i zbieranie gazów i oparów i ich ponowne wykorzystywanie. Techniki te są uważane za BAT.

Istnieją sytuacje, kiedy uszczelnianie nie jest możliwe, na przykład w przypadku sedymentacyjnych kąpieli krytych. Zbieranie oparów z wyposażenia półszczelnego stanowi bardzo ważny składnik BAT, ponieważ masa emisji niezorganizowanych może być większa od masy emisji ograniczonych. Jest to zilustrowane w tabeli 11.6

Prawidłowe stosowanie uszczelnienia pieca i techniki zbierania oparów są uważane za BAT i jest związane ze stosowaniem właściwych technik zapobiegania i konserwacji. Techniki są podane w rozdziale 2.7 a kilka przykładów podano w rozdziale na temat technik , które należy wziąć pod uwagę.

Poniższa tabela daje przegląd pewnych technik odzysku i ograniczania, które mogą być stosowane dla różnych stopni procesu, pracującego na poziomie odpowiadającym BAT.

Stopień/etap procesu	Składnik w gazie odlotowym	Opcja ograniczania
Transport i składowanie materiałów.	Pył i metale.	Prawidłowe składowanie, transport i przesypywanie. W razie potrzeby zbieranie pyłu i filtr tkaninowy.
Mielenie, suszenie.	Pył i metale.	Prowadzenie procesu. Zbieranie gazu i filtr

		tkaninowy.
Wytapianie i proces konwertorowy (ruda siarczkowa)	Pył, metale i dwutlenek siarki	Zbieranie gazu, oczyszczanie gazu i instalacja gazu siarkowego.
Obróbka żużlu	Pył i metale. Dwutlenek siarki. Tlenek węgla.	Zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Skruber. Dopalacz.
Ługowanie i rafinacja chemiczna.	Chlor.	Zbieranie gazu i ponowne wykorzystywanie, skruber chemiczny.
Rafinacja karbonylowa.	Tlenek węgla. Wodór.	Proces uszczelniony, odzysk i ponowne wykorzystywanie. Dopalacz i usuwanie pyłu w filtrze tkaninowym dla gazu wydmuchowego.
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa.	Lotne związki organiczne (zależne od stosowanego rozpuszczalnika i powinny być oznaczone lokalnie dla oceny możliwego zagrożenia)	Ograniczanie, zbieranie gazu, odzysk rozpuszczalnika w razie potrzeby adsorpcja na węglu.
Rafinacja cieplna.	Pył i metal. Dwutlenek siarki.	Zbieranie gazu i filtr tkaninowy. W razie potrzeby skruber dla SO_2.
Produkcja proszku	Amoniak	Zbieranie gazu i odzysk. Skruber z czynnikiem kwaśnym.
Redukcja wysokotemperaturowa	Wodór.	Proces uszczelniony, ponowne wykorzystanie. Dopalacz.
Elektrolityczne otrzymywanie metalu.	Chlor Kwaśna mgła.	Zbieranie gazu i ponowne wykorzystanie. Skruber. Eliminator mgły.
Topienie i odlewanie.	Pył i metale.	Zbieranie gazu i filtr tkaninowy.
Uwaga. * Ograniczanie pyłu za pomocą filtra tkaninowego może wymagać usuwania gorących cząsteczek pyłu aby zapobiec możliwości powstania pożaru. W systemie oczyszczania gazu byłyby stosowane gorące filtry elektrostatyczne przed instalacją kwasu siarkowego.		

Tabela 11.15: Podsumowanie opcji ograniczania uważanych za najlepsze dostępne techniki

11.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do powietrza obejmują zbierane/ograniczane emisje z różnych źródeł, plus emisje niezorganizowane lub emisje niewyłapywane z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze prowadzone systemy ograniczania skutecznie usuwają substancje zanieczyszczające, a informacje dostępne w czasie pisania tego dokumentu wskazują, że emisje niezorganizowane mogą być największym źródłem emisji do powietrza.

a) Przy wytapianiu koncentratów niklu całkowite emisje do powietrza pochodzą z:

- odbioru materiału, składowania, mieszania i pobierania próbek.
- wytapiania, procesu konwertorowego i pieców do oczyszczania żużlu łącznie z systemem przesyłania i oczyszczania gorącego gazu.
- systemu transportu żużlu.
- mokrego chłodzenia gazu i sekcji oczyszczania oraz instalacji kwasu siarkowego.

b) Przy rafinacji kamienia niklowego całkowite emisje do powietrza pochodzą z:

- procesu przygotowania i rozdrabniania kamienia niklowego.
- stopni ługowania i strącania.
- ekstrakcji rozpuszczalnikowej i stopni oczyszczania.
- procesu elektrolitycznego otrzymywania metalu.

c) Przy procesie rafinacji karbonylowej całkowite emisje do powietrza pochodzą z:

- odbioru i składowania materiału.
- reaktorów uwodorniania i rafinacji.
- urządzeń rozkładających substancje szkodliwe łącznie z systemem transportu gazu i dopalania.

d) Przy produkcji blach lub wlewków całkowite emisje do powietrza pochodzą z:

- odbioru i składowania materiału.
- pieców topienia, rafinacji i podtrzymywania łącznie z systemem transportu i oczyszczania gorącego gazu.
- maszynerii odlewniczej, jednostek produkcyjnych i wyposażenia pomocniczego.

Przeprowadzono pomiary u jednego z głównych takich producentów miedzi/niklu. Wyniki wyraźnie dowodzą, że emisje niezorganizowane dominowałyby gdyby nie były zbierane i oczyszczane (tabela 11.16). Następujące tabele podsumowują emisje odpowiadające stosowaniu BAT.

Środek zanieczyszczający	**Zakres odpowiadający stosowaniu BAT**	**Techniki jakie mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów**	**Uwagi**
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Wysokosprawne filtry tkaninowe mogą zapewnić niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z zawartością pyłu i zawartością metali w pyle
NO_x	< 100 mg/Nm^3 < 100 - 300 mg/Nm^3	Palnik z niskimi zawartościami NO_x Palnik tlenowo-paliwowy	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem w celu redukcji zużycia energii. W tych przypadkach redukowana jest masa i wielkość (objętość) emisji.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 - 15 mg/Nm^3 < 5 - 50 mg/Nm^3	Dopalacz Zoptymalizowane spalanie.	

Dioksyny	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm^3	Wysokoskuteczny system usuwania pyłu (tj. filtr tkaninowy), dopalacz z następującymi po nim gaszeniu. Do dyspozycji są inne techniki (np. adsorpcja przez węgiel aktywny, katalizator utleniający).	Dla uzyskania niskich poziomów dioksyn konieczne jest dalsze oczyszczanie odpylonego gazu.
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring w okresie roboczym. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość jest średnią za okres pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowaniu prawidłowej temperatury roboczej.			

Tabela 11.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT pochodzące z obróbki wstępnej spopielania materiałów lub dopalania, prażenia, wytapiania, rafinacji cieplnej, i topienia przy produkcji niklu i kobaltu

Środek zanieczyszczający	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki jakie mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Kwaśne mgły Kwaśne gazy Amoniak	< 50 mg/Nm³ < 50 mg/Nm³ < 5 mg/Nm³	Eliminator mgły Skruber alkaliczny. Skruber kwaśny	Eliminator mgły umożliwia ponowne wykorzystanie zbieranego kwasu.
Chlor	0,5 mg/Nm³	Zbieranie i ponowne wykorzystanie. Skruber alkaliczny.	
CO i karbonyle	5 mg/Nm³	Sterowanie procesu i uszczelniony reaktor.	Tylko dla procesu karbonylowego – patrz wyżej dla stopnia spopielania.
NO_x	< 100 mg/Nm^3	Skruber utleniający	
Lotne związki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 5 - 15 mg/Nm^3	Ograniczanie, skraplacz, filtr węglowy lub biofiltr.	
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające BAT podane są jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring w okresie roboczym. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość jest średnią za okres pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowaniu prawidłowej temperatury roboczej.			

Tabela 11.17: Emisje do powietrza, odpowiadające stosowaniu BAT, pochodzące z ługowania, ekstrakcji chemicznej i rafinacji, elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej, przy produkcji niklu i kobaltu

Środek zanieczyszczający	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki jakie mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi

Gazy odlotowe z niską zawartością SO_2 (~ 1 – 4%)	> 99,1	Jednokontaktowa instalacja kwasu siarkowego lub WSA, (zawartość SO_2 w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego)	Dla gazów z niską zawartością SO_2. W połączeniu z suchą płuczką lub półsuchą płuczką do redukcji emisji SO_2 i produkcji gipsu jeśli jest rynek na gips.
Gazy odlotowe z wysoką zawartością SO_2 (> 5%)	Współczynnik przemiany > 99,7%	Dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego (zawartość SO_2 w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego) Eliminator mgły może być odpowiedni do końcowego usuwania SO_3	Bardzo niskie poziomy dla innych środków zanieczyszczających przenoszonych przez powietrze mogą być osiągane przez intensywne oczyszczanie gazu przed instalacją kwasu siarkowego (płukanie mokre, elektrofiltr mokry i, w razie potrzeby, usuwanie rtęci dla zapewnienia dobrej jakości produkowanego H_2SO_4
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring w okresie roboczym. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość jest średnią za okres pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowaniu prawidłowej temperatury roboczej.			

Tabela 11.18: Emisje do powietrza, odpowiadające stosowaniu BAT, pochodzące z prażenia i wytapiania koncentratów siarczkowych i produktów pośrednich przy produkcji niklu i kobaltu.

Zawartość metalu w pyle zmienia się w szerokim zakresie pomiędzy procesami. Oprócz odmian wśród podobnych pieców istnieje znacząca zmienność wynikająca ze stosowania różniących się surowców. W związku z tym nie można dokładnie podać w tym dokumencie osiągalnych stężeń dla wszystkich metali emitowanych do powietrza. Zagadnienie to jest specyficzne dla danego miejsca.

Pewne metale posiadają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i dlatego muszą być redukowane aby spełnić specyficzne lokalne, regionalne lub dalekosiężne normy jakości powietrza. Uważa się, ze niskie stężenia metali ciężkich są związane ze stosowaniem wysokowydajnych, nowoczesnych systemów ograniczania takich jak membranowy filtr tkaninowy pod warunkiem, że temperatura robocza jest właściwa i że przy projektowaniu są brane pod uwagę charakterystyki gazu i pyłu.

11.4.4 Ścieki

Ścieki są zagadnieniem specyficznym dla danego miejsca. Wszystkie ścieki są oczyszczane ażeby usunąć z nich zawiesinę stałą, metale, oleje i materiał organiczny oraz wchłonięte składniki; w razie potrzeby ścieki powinny być zobojętniane. Mają zastosowanie następujące podstawowe zasady.

- Dla skruberów i systemów chłodzenia odpowiednie są zamknięte obiegi wody.
- Upusty (zrzuty) z obiegów zamkniętych wody muszą być oczyszczane ażeby usunąć z wody zawiesinę stałą i związki metalu.
- Oczyszczone ścieki powinny być zawracane i ponownie wykorzystywane w maksymalnie możliwym stopniu.
- Ciecze popłuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przed zrzucaniem.

- W miarę możliwości objęcie systemami ściekowymi całego zakładu i oczyszczanie ścieków stosownie do ich zawartości z analizą przed zrzucaniem.

Przy produkcji kobaltu i niklu całkowite emisje do wody pochodzą z:

- Systemu obróbki lub granulacji żużlu.
- Stosowanego procesu rafinacji, z procesu elektrolitycznego otrzymywania metali i z sekcji ługowania.
- Systemu oczyszczania ścieków.

11.4.5 Pozostałości pochodzące z procesu

Procesy produkcyjne zostały opracowane przez przemysł tak, ażeby w maksymalnym stopniu ponownie wykorzystywać większość pozostałości pochodzących z procesu w jednostkach produkcyjnych lub ażeby produkować pozostałości w postaci, która umożliwia ich wykorzystywanie w innych procesach produkcyjnych metali nieżelaznych. Tabela 11.12 podaje przegląd możliwych zastosowań końcowych pozostałości i przykładowe ilości.

Ilość generowanych pozostałości w decydującym stopniu zależy od surowców, a zwłaszcza od zawartości żelaza w materiałach pierwotnych, od zawartości innych metali nieżelaznych w materiałach pierwotnych i wtórnych i od obecności innych zanieczyszczeń takich jak materiały organiczne. W związku z tym emisje do gleby są bardzo specyficzne dla materiału i miejsca i dlatego nie jest możliwe sporządzenie realistycznej, typowej tabeli ilości, które odpowiadają stosowaniu BAT.

Techniki prezentowane w rozdziale 2.10 dla minimalizacji odpadów będą częścią BAT dla tego sektora.

11.4.6 Koszty związane z technikami

Dane kosztów zostały zebrane dla szeregu odmian procesu i systemów ograniczania. Koszty są bardzo specyficznego dla danego miejsca i zależą od szeregu czynników ale podane zakresy umożliwiają dokonanie pewnych porównań. Dane są podane w załączniku do tego dokumentu tak, że można przeprowadzić porównanie kosztów dla procesów i systemów ograniczania dla całego przemysłu metali nieżelaznych.

11.5 Nowo powstające technologie

Informowano o różnych opracowaniach w zakresie stosowania niskociśnieniowego i atmosferycznego ługowania dla produkcji niklu z rud siarczkowych. Głównymi procesami są [tm 112, Finlandia Ni 1999]: -

- Ługowanie activox – rozdrabnianie na miał i ługowanie w 100 oC, 10 bar.
- Bio-ługowanie dla rud mieszanych zawierających miedź lub złoto, wykorzystując bakterie utleniające żelazo i siarkę.
- Proces CESL – ługowanie chlorkowe w roztworze siarczkowym stosujące chlorek żelaza.

Procesy sprawdziły się w skali doświadczalnej.

- W budowie są trzy nowe instalacje lub są na etapie rozruchu dla ciśnieniowego ługowania laterytów z zastosowaniem kwasu siarkowego [tm 142, Finland Ni 1999 – Finlandia Ni 1999].

Procesy są podobne do procesu stosowanego na Kubie, ale do usuwania innych metali stosowane są inne stopnie oczyszczania. W trakcie opracowywania jest również proces atmosferycznego ługowania chlorkowego dla laterytów.

- W Niemczech w trakcie rozruchu jest proces odzyskiwania niklu i cynku z pozostałości stosujący piec tlenowo-paliwowy i system rafinacji z użyciem ekstrakcji rozpuszczalnikowej z roztworów siarczanu. W czasie pisania tego dokumentu dane nie były dostępne.

-

12 Procesy produkcji elektrod węglowych i grafitowych

12.1 Stosowane procesy i techniki

Istnieje szereg procesów stosowanych do produkcji szerokiej gamy produktów z węgla i grafitu. Węglowe lub grafitowe elektrody (anody i katody) oraz ogniotrwałe wyłożenia pieca są produkowane dla różnorodnych procesów produkcji metali żelaznych i nieżelaznych a w szczególności przy pierwotnym wytapianiu aluminium oraz produkcji żelazostopów i stali.

Ponad 200 produktów różnych wielkości, kształtów i własności produkuje się dla innych zastosowań.

Wszystkie procesy wykorzystują koks, węgiel i inne surowce jak smoła do produkcji past, elektrod i kształtek. Przy przechowywaniu, przeładowywaniu oraz transporcie surowców stosuje się specjalne zamknięte systemy dla koksu i filtry odpylające. Pak węglowy i smołę dostarcza się i przewozi przy użyciu cystern z odpowietrzaniem wstecznym oraz skraplaczami dla oddychania zbiornika. Głównymi typami produktów i stopniami procesu są: -

12.1.1 Procesy produkcji elektrod

Pasta Søderberga, elektrody Søderberga (elektrody samospiekające się), wstępnie wypalone anody i grafitowe elektrody są produkowane również w specjalnych instalacjach lub w procesach związanych z pierwotnym wytapianiem aluminium.

Surowce	**Proces**	**Produkty**
Antracyt	Kalcynacja	Antracyt kalcynowany
Koks Dodatki (w stanie stałym)	Składowanie, Przeładunek, Rozdrabnianie, Przesiewanie	Koks – frakcje ziarniste
Smoła, dodatki (ciekłe)	Składowanie, Przeładunek,	Smoła, dodatki (ciekłe)
Koks Smoła Dodatki	Mieszanie	Pasty, np. odlewnicza Pasta Søderberga
Pasta	Formowanie	Profile niewypalone np. elektrody Søderberga
Profile niewypalone, impregnowane	Spiekanie	Profile wypalone np. wstępnie spiekane anody
Profile wypalone Smoła, żywice inne dodatki	Impregnacje	Impregnowane profile

Spiekane profile	Grafityzowanie	Profile grafitowe
Spiekane i grafityzowane Profile	Obróbka (maszynowa)	Grafitowe i węglowe komponenty

Rysunek 12.1: Przegląd etapów procesu

12.1.1.1 Pasta niewypalona (surowa), pasta Søderberga, elektrody Søderberga i niewypalone (surowe) wyroby kształtowe

Produkcja pasty niewypalonej jest początkowym etapem wytwarzania wszystkich węglowych i grafitowych produktów. Wszystkie pasty niewypalone są wytwarzane z mieszaniny kalcynowanego koksu naftowego i do 28 % paku węglowego, który stosowany jest jako spoiwo. Koksy naftowe stanowią produkt uboczny destylacji ropy naftowej i dlatego mogą być zanieczyszczone metalami (np. niklem) oraz związkami siarki. Wysoko wyżarzone koksy metalurgiczne i lignitowe są wykorzystywane jako pomocniczy wypełniacz. Kalcynowany i wyżarzony koks sam w sobie jest wolny od węglowodoru i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Koks jest zwykle przesyłany za pomocą szczelnego przenośnika lub pneumatycznych systemów do przenoszenia fazy gęstej i jest przechowywany w silosach. Smołę transportuje się w stanie ciekłym, przesyła przez pompowanie i przechowuje w ogrzewanych cysternach; gazy z odpowietrzania cystern (zbiorników) zawierają opary węglowodorów i są zwykle oczyszczane. Stosowane są skraplacze lub skrubery olejowe [tm 77 Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998] a także odpowietrzanie wsteczne zbiorników w celu usunięcia gazów. Koks naftowy jest rozdrabniany a następnie mieszany ze smołą w ogrzewanych mieszalnikach. Proporcje koksu i smoły zależą od zastosowania i podatności pasty na kształtowanie/obróbkę.

W przypadku pasty Søderberga produkowana jest taka mieszanka, która będzie nadawała się do pokrywania płaszcza elektrody. Preferowana jest sucha pasta elektrodowa (o niskiej zawartości smoły) w celu minimalizacji zawartości węglowodorów uwalnianych podczas stosowania [tm 6, HIMP Al 1993]. Sucha pasta poprawia również przewodnictwo elektryczne, ale połączenie elektryczne wymaga również pasty na otwór w elektrodzie, która zawiera do 40 % smoły. Pasta Søderberga jest zwykle stosowana na elektrody wykorzystywane w pierwotnych procesach uzyskiwania aluminium, ale może być przetwarzana na elektrody przez formowanie pod ciśnieniem; elektrody te mogą być stosowane do innych celów, np. w piecach elektrycznych do produkcji żelazostopów.

Elektrody Søderberga są również produkowane z past poprzez proces formowania. W tym przypadku niewypalone elektrody są formowane na wymagany rozmiar i kształt oraz sprzedawane [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Te elektrody są powszechnie stosowane w elektrycznych piecach łukowych z elektrodą zanurzeniową. Istnieje szereg innych wariantów, np. elektrody wydrążone produkowane dla pieców zasilanych przez elektrodę, czy elektrody kompozytowe wytwarzane w celu pokonania problemów produkcyjnych.

12.1.1.2 Wstępnie spiekane anody

Pierwotny proces wstępnego spiekania aluminium wymaga użycia wstępnie spiekanych anod, które są produkowane w specjalnych zakładach. Mogą one działać w obrębie zakładu wytapiającego aluminium; kilka z tych zakładów produkuje elektrody, które są sprzedawane innym zakładom i dla

innych procesów. Inne wyspecjalizowane zakłady (miejsca) produkcyjne wytwarzają różnorodne elektrody łącznie z katodami i wyłożeniami pieca.

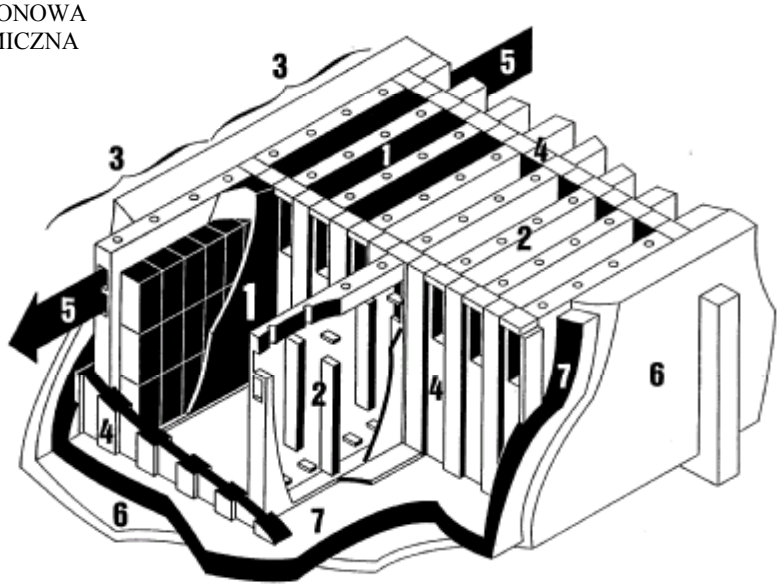
Elektrody te są również wyrabiane z mieszaniny koksu naftowego i 14 do 18 % paku węglowego i materiału odzyskowego ze starych anod [tm 77, Al Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Aluminium, tm 119,VDI 1998]

Produkcja elektrod wiąże się z kruszeniem, rozdrabnianiem i mieszaniem surowców. Zmieszane materiały są wtedy formowane na niewypalone (surowe) elektrody. Surowe elektrody są następnie spiekane w piecach pierścieniowych posiadających wiele wgłębień, które zawierają elektrody. Wgłębienia oddzielone są ścianami z cegieł ogniotrwałych, ponadto istnieją kanały do odprowadzania gazów spalania. Surowe elektrody są układane w szereg stosów w piecu do wypalania anod i formowane są kanały grzewcze. Warstwy koksu uszczelniającego rozdzielają anody i zapobiegają utlenianiu. Koks jest zużywany podczas cyklu ogrzewania i chłodzenia w ilości od 12 do 18 kg na tonę elektrod; pozostały koks jest powtórnie wykorzystywany. W odpowiednim czasie wgłębienia w oddzielnych częściach pieca są wypełniane, ogrzewane, chłodzone lub opróżniane [tm 93, PARCOM 1992].

Gorące powietrze przechodzi przez kanały przy zastosowaniu ruchomych palników opalanych gazem a elektrody ulegają spiekaniu w 1100 ^{o}C przy braku powietrza. W kanałach utrzymywane jest podciśnienie zapobiegające wyziewom. Na koniec cyklu grzewczego kanały zostają połączone z dmuchawami dla schłodzenia danej sekcji. Gorące powietrze pochodzące z chłodzonej sekcji pieca jest następnie zawracane przez palniki lub przez inne sekcje pieca w celu podgrzania tej części systemu.

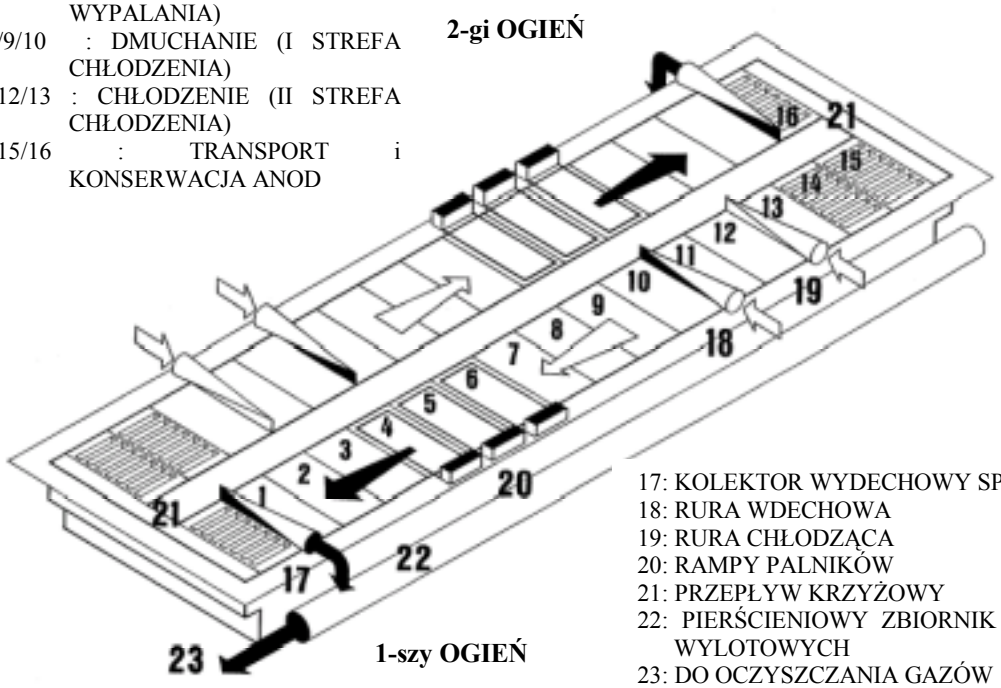
WIDOK SEKCJI PIECA DO WYPALANIA TYPU OTWARTEGO

1: WGŁĘBIENIE (ANODA + KOKS USZCZELNIAJĄCY)
2: ŚCIANA KANAŁU SPALINOWEGO
3: SEKCJA
4: PRZEDNIA ŚCIANA
5: OBIEG GAZU W LINII ŚCIANY KANAŁU SPALINOWEGO
6: OBUDOWA BETONOWA
7: IZOLACJA TERMICZNA



WIDOK PIECA DO WYPALANIA TYPU OTWARTEGO

1/2/3 : PODGRZEWANIE (I STREFA WYPALANIA)
4/5/6 : OGRZEWANIE (II STREFA WYPALANIA)
7/8/9/10 : DMUCHANIE (I STREFA CHŁODZENIA)
11/12/13 : CHŁODZENIE (II STREFA CHŁODZENIA)
14/15/16 : TRANSPORT i KONSERWACJA ANOD

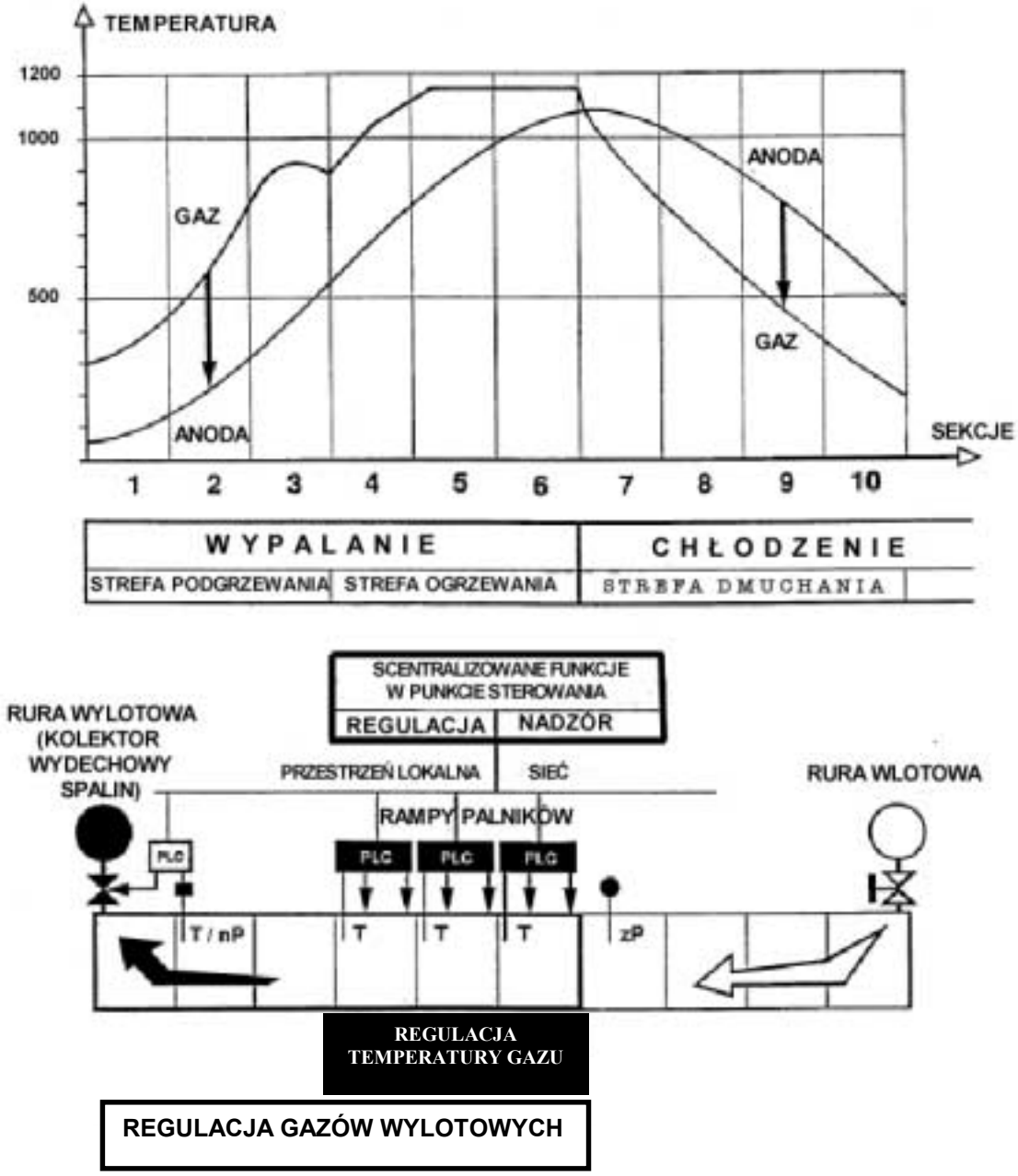


17: KOLEKTOR WYDECHOWY SPALIN
18: RURA WDECHOWA
19: RURA CHŁODZĄCA
20: RAMPY PALNIKÓW
21: PRZEPŁYW KRZYŻOWY
22: PIERŚCIENIOWY ZBIORNIK GAZÓW WYLOTOWYCH
23: DO OCZYSZCZANIA GAZÓW

Rysunek 12.2: Widok ogólny otwartego pieca do wypalania anod

Do wypalania anod używane są dwa typy pieców pierścieniowych: otwarty i zamknięty. W piecach otwartych stosowane są poziome kanały spalinowe a w piecach zamkniętych pionowe kanały spalinowe. Piece otwarte stanowią około 60 % zdolności produkcyjnych. Poziome kanały pieca otwartego są odseparowane i równoległe, co pozwala na optymalizowanie cyklu ogrzewania w każdym kanale oraz na redukcję zużycia paliwa [tm 93, PARCOM 1992]. Wielokomorowa konstrukcja pieca pozwala na wykorzystywanie ciepła z jednej sekcji w innych sekcjach jak pokazano poniżej.

REGULACJA TEMPERATURY I PRZEPŁYWU GAZU



Rysunek 12.3: Wykres temperatury podczas wypalania anod

Podczas procesu wypalania pak węglowy jest przekształcany na koks, tworząc materiał posiadający przewodnictwo elektryczne. Podczas wypalania utrata masy wynosi 5 % [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998], sam proces wypalania trwa około 18 - 21 dni.

W przemyśle aluminiowym wstępnie wypalane anody są połączone ze słupkami anod za pomocą prętów. Następnie wstępnie wypalane anody są mocowane prętami w formie instalacji prętowej umożliwiającej instalowanie anod w górnej części elektrolizera przy użyciu wieszaków. Anody te są zużywane podczas elektrolizy i muszą być wymienione, gdy około 80 % anody zostanie zużyte [tm 6, HIMP Al 1993; tm 29, PARCOM 1997]. Pozostałości anod (20 % początkowego ciężaru anody) używa się powtórnie do produkcji anod, po uprzednim usunięciu resztek elektrolitu. Pręty stalowe są odnawiane do dalszego wykorzystania, choć niewielka ich część jest złomowana z powodu skorodowania.

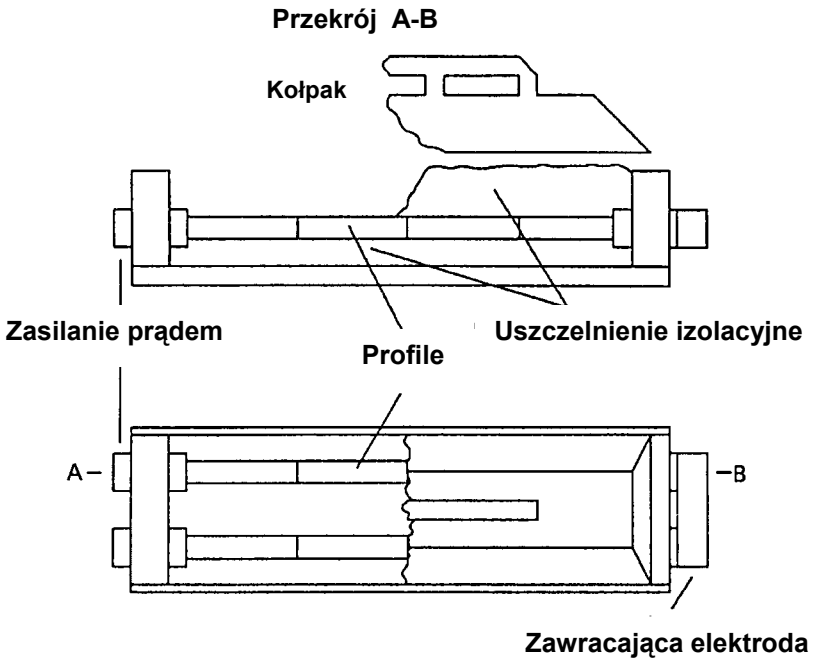
12.1.1.3 Elektrody grafitowe

Proces produkcji elektrod grafitowych (anod i katod) jest bardzo podobny do produkcji elektrod wstępnie wypalanych; zwykle w mieszance nie stosuje się żadnych pozostałości materiału anodowego. Surowe profile są przede wszystkim wypalane w temperaturze ok. 1000°C, przy czym utrata masy podczas wypalania wzrasta do 15 %.

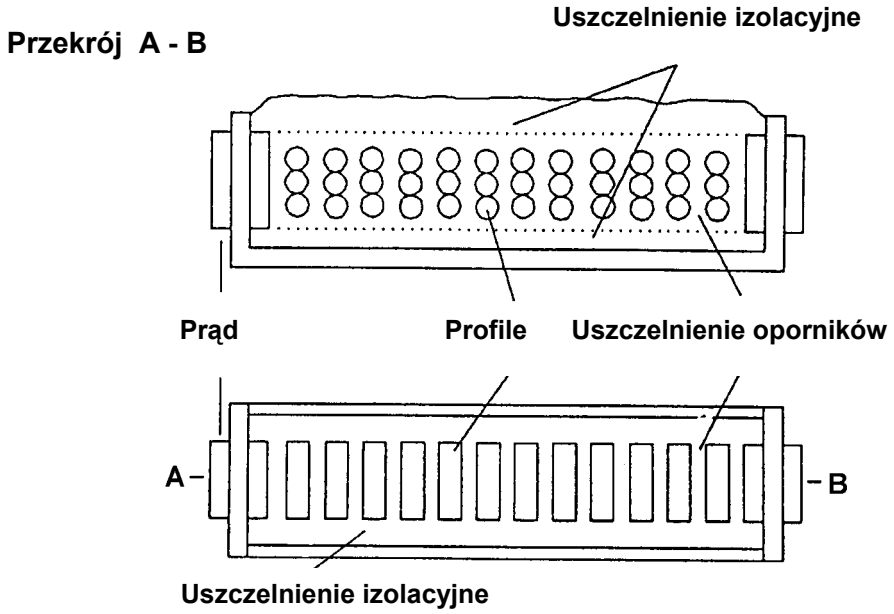
Piece jednokomorowe lub piece wgłębne jak również zamknięte piece pierścieniowe są stosowane na etapie wypalania podczas produkcji elektrod grafitowych. Piece tunelowe są stosowane do produkcji na małą skalę ze specjalnych gatunków węgla.

Spiekany materiał anodowy jest następnie impregnowany smołą, powtórnie wypalany i grafityzowany. Późniejsze etapy obróbki maszynowej i wykańczania prowadzą do powstania elektrod grafitowych.

Grafit jest formowany, gdy wstępnie wypalany węgiel zostanie ogrzany do około 2800 °C. Grafityzacja elektrod jest zwykle kontynuowana w piecach Achesona lub Castnera.



Rysunek 12.4: Piec grafityzacyjny Castnera



Rysunek 12.5: Piec grafityzacyjny Achesona

W pewnych przypadkach, jeśli występują tylko małe emisje niezorganizowane pyłów i jeśli tlenki węgla dobrze się rozpraszają w linii dachowej, nie stosuje się kołpaków.

Piec Achesona jest stosowany do kształtek węglowych o nieregularnych wymiarach i przekrojach, natomiast piec Castnera do kształtek o równoległych powierzchniach czołowych i równych przekrojach. Oba piece są elektrycznymi piecami oporowymi zbudowanymi z ogniotrwałego materiału. Różni je sposób doprowadzania prądu. W piecu Achesona profile są umieszczane wewnątrz korpusu pieca a szczeliny wypełniane są mieszaniną węgla i grafitu (uszczelnienie oporników) – prąd przepływa przez uszczelnienie oporników i profile. W piecu Castnera wyroby kształtowe tworzą całą ścieżkę prądu, co może prowadzić do zwiększenia wydajności prądu.

W piecu Achesona izolacja termiczną zapewnia mieszanina węgliku krzemu, koksu, trocin i piasku. W piecu Castnera stosuje się tylko koks. Cykle grzania różnią się czasem trwania od 2 do 7 dni, cykl chłodzenia trwa do 14 dni. Na koniec cyklu uszczelnienie izolacyjne i oporników zostaje przerobione i powtórnie wykorzystane [tm 119, VDI 1998].

Grafityzowane profile są wykańczane przez toczenie, wiercenie, mielenie itp., w zależności od wymagań klientów. Produkty końcowe są następnie polerowane. Pyły generowane podczas tych procesów są zbierane i ponownie wykorzystywane w maksymalnym możliwym stopniu. Przebieg konkretnego procesu zależy od produktu końcowego.

Elektrody te są stosowane w elektrycznych piecach łukowych w różnorodnych procesach. Wyłożenia pieca są również produkowane w tym samym procesie i mogą być stosowane w aluminiowym elektrolizerze jako katoda (bloki katodowe mogą być wykonane ze wstępnie wypalonego materiału grafitowego). Katody węglowe są również stosowane w elektrycznych piecach łukowych.

12.1.2 Proces produkcji innych wyrobów węglowych i grafitowych

Inne wyroby grafitowe, takie jak uszczelki, szczotki, tygle i inne tym podobne produkty są wytwarzane w podobny sposób jak elektrody grafitowe. Różnice wpływające na proces produkcyjny tkwią w rozmiarach i złożoności produktów. Inne dodatki, jak siarka i metale, mogą być dodawane do mieszanki surowców aby nadać produktowi pożądane własności fizyczne. Czasami zamiast smoły stosowane są żywice.

Etapy mielenia i mieszania mają duże znaczenie, ponieważ istnieje szeroka gama produktów grafitowych i ich specyfikacji. Charakterystyka tych produktów często zależy od konkretnego uziarnienia. Wybór techniki rozdrabniania lub mielenia jest dokonywany stosowanie do uziarnienia węgla potrzebnego dla określonego produktu. Surowe profile są kształtowane przez formowanie i mogą być wypalane, ponownie wypalane i grafityzowane.

Ogrzewanie wyrobów kształtowych do 2800 ^{o}C prowadzi do powstania grafitu, który jest następnie poddawany szeregowi procesów wykańczania, takich jak obrabianie maszynowe i polerowanie [tm 119,VDI 1998].

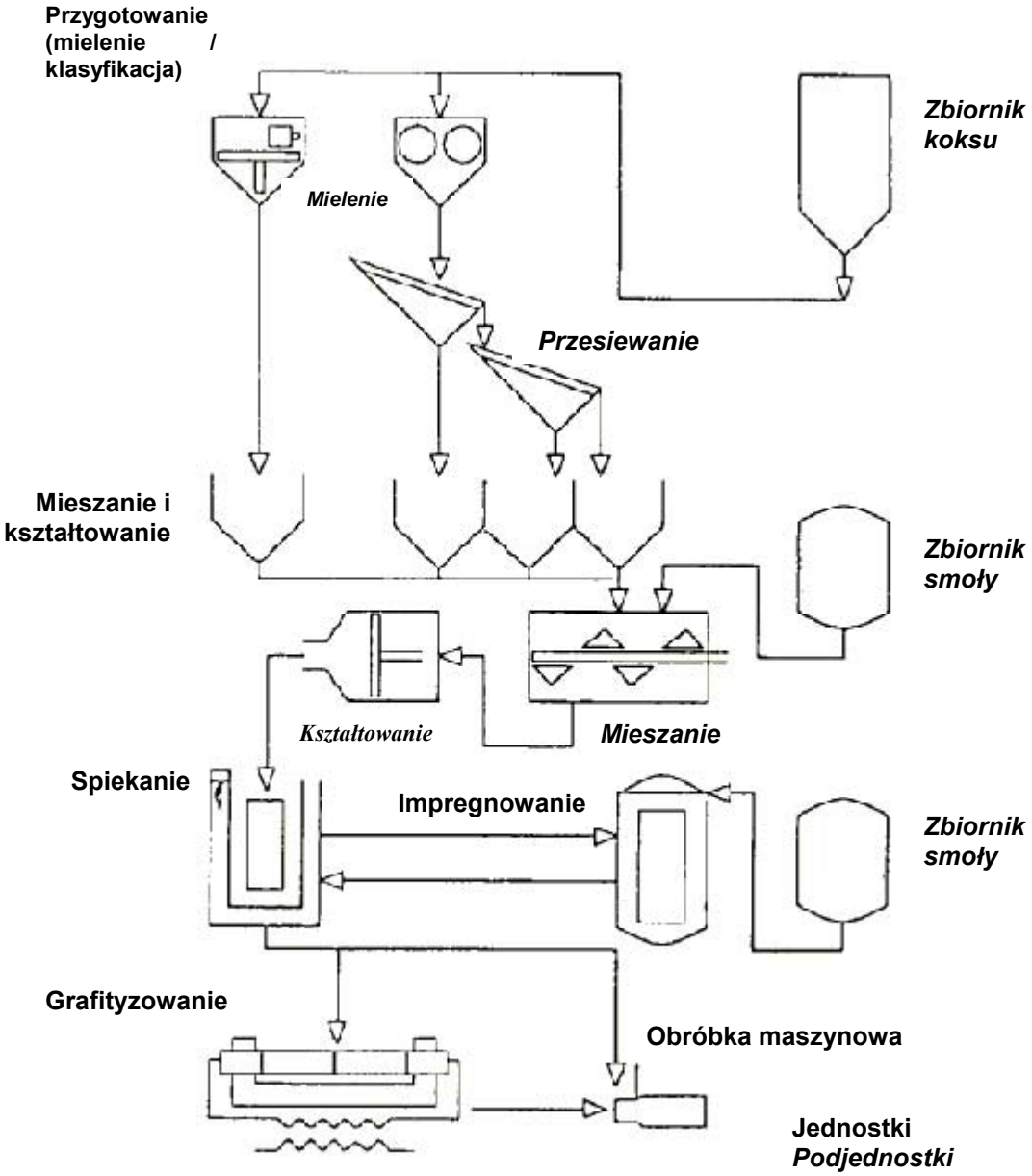
Wypiekane lub grafityzowane składniki mogą być impregnowane innymi materiałami np. żywicami lub metalami. Impregnacja jest wykonywana przez „nasączanie", czasami w próżni a czasami pod ciśnieniem z użyciem autoklawów. Zaimpregnowane lub połączone pakiem węglowym komponenty są ponownie wypalane. Jeśli użyto żywicy, są one utwardzane.

Grafit porowaty jest również produkowany w podstawowym procesie przez mieszanie trocin z surowcami. Podczas wypalania trociny są spalane, pozostaje natomiast porowata osnowa węglowa czy grafitowa.

Grafit wysokiej czystości jest produkowany w podobny sposób, ale grafityzacja jest stosowana do usuwania zawartych zanieczyszczeń, takich jak metale. W tym przypadku w strumieniu gazu stosowane są freony, które rozkładają się z wydzieleniem chloru i fluoru, które z kolei reagują z metalami tworząc lotne sole, co pozwala oczyścić grafit z metali. Obecnie stosuje się freony odzyskiwane z aparatury oraz urządzeń i dlatego proces ten stanowi użyteczną metodę postępowania z tymi materiałami. Nadmiar chlorowców i sole metali są usuwane z gazów odlotowych przez suche oczyszczanie.

Wytwarzane są również specjalne produkty, takie jak węgiel wzmacniany z węgla aktywnego (CFRC), włókna węglowe, i tkaniny węglowe z zastosowaniem pieców indukcyjnych lub wgłębnych. Procesy stosowane do produkcji włókien węglowych i materiałów towarzyszących mogą zawierać akrylonetryle pełniące funkcję prekursora w postaci tkanin poliakrylonetrylowych (tkanina PAN) lub czynnika impregnującego [tm 131, Davies 1998]. W tych przypadkach podczas etapu ogrzewania w piecu może być produkowany cyjanowodór i cyjanek sodowy. Cyjanek sodu może być przekształcony w wysokiej temperaturze w węglan sodu, w obecności tlenków węgla. Do utleniania spalin stosowany jest dopalacz.

Etapy produkcji zostały opisane w dalszej części jak również przedstawione na poniższym schemacie.



Rysunek 12.6: Produkcja wyrobów grafitowych

12.1.2.1 Sporządzanie mieszanki i formowanie

Surowce są mieszane w celu wytwarzania wsadu o stałym składzie; systemy ważenia są stosowane do realizowania receptur zależnych od produktu. Stosowane są rozmaite mieszalniki w zależności od wymaganego produktu, uziarnienia surowców i wymaganej wydajności. Ogrzewane mieszalniki i przenośniki śrubowe (zwykle w 200 ^{o}C) są stosowane dla zapobiegania zbrylania wsadu i umożliwiają wydajne wyładowywanie zawartości. Stosowane są mieszalniki ugniatające, łopatkowe oraz o działaniu ciągłym. W zależności od skali produkcji praktykuje się eksploatację ciągłą lub okresową.

Surowa mieszanka przechodzi przez proces kształtowania w celu nadania jej wymaganych kształtów. Stosowane jest: prasowanie, wytłaczanie i wibrowanie. Podczas produkcji specjalnego węgla z surowych kształtek można stosować alkohol do przemywania w celu usuwania nadmiaru żywicy. Duże profile mogą być również chłodzone w kąpielach wodnych z obiegiem zamkniętym.

12.1.2.2 Wypalanie i ponowne wypalanie

Surowe profile (lub profile impregnowane) są wypalane (spiekane) w temperaturach do 1300 ^{o}C przy użyciu różnorodnych pieców, takich jak: tunelowe, jednokomorowe, wielokomorowe, pierścieniowe i przepychowe, zależnie od wielkości i złożoności produktu. Stosowane jest również ciągłe wypalanie. Operacje zachodzące w piecu są podobne do operacji stosowanych przy spiekaniu (wypalaniu) elektrod, ale piece są zwykle mniejsze.

W piecach tunelowych stosuje się wsad wstępnie ukształtowany, który jest przesuwany przez strefę opalaną w metalowych garnkach do wyżarzania, owiniętych materiałem uszczelniającym. Piec jest zwykle opalany gazem lub olejem i zazwyczaj wbudowany jest rekuperator do podgrzewania paliwa lub powietrza spalania.

12.1.2.3 Impregnacja

Pak, smoła, żywice, stopione metale (Si, Sb) mogą być dodawane do wypalanych wyrobów kształtowych a inne odczynniki są stosowane do wypełniania pustek powstających w nawęglanym materiale. Stosuje się nasączanie przy użyciu próżni lub bez próżni oraz proces w autoklawie. Wykorzystywane są różne techniki impregnowania zależnie od produktu, w tym operacje okresowe lub pseudo ciągłe. Cykl impregnacji składa się zazwyczaj z podgrzewania, impregnacji i chłodzenia. Może być również stosowany reaktor służący do utwardzania.

Wyłącznie specjalne węgle są impregnowane różnymi metalami.

12.1.2.4 Grafityzacja

Grafit jest tworzony przez ogrzewanie wstępnie wypalonego węgla do temperatury w przybliżeniu 2800 ^{o}C. Grafityzację wykonuje się w piecach: tunelowych, Achesona, Castnera lub indukcyjnych, zależnie od rozmiarów lub kształtu stosowanych komponentów lub surowców. Stosowane są również inne piece specjalistyczne, np. próżniowy piec grafityzacyjny dla specjalnych produktów takich jak kompozyty węglowe.

Piec Achesona używany jest do kształtek węglowych o nieregularnych wymiarach i przekrojach, natomiast piec Castnera wykorzystuje się do kształtek o równoległych powierzchniach czołowych i równych przekrojach poprzecznych. Oba piece są elektrycznymi piecami oporowymi zbudowanymi z materiału ogniotrwałego. Różni je sposób doprowadzania prądu. W piecu Achesona profile są umieszczane wewnątrz korpusu pieca, szczeliny wypełnione są węglowo-grafitową mieszaniną (uszczelnienie oporników) – prąd przepływa przez profile i uszczelnienie oporników. W piecu Castnera profile tworzą całą ścieżkę prądu, co może prowadzić do zwiększenia skuteczności prądu. W piecu Achesona izolację termiczną stanowi mieszanina węglika krzemu, koksu, piasku i czasami trocin. W piecu Castnera używa się tylko koksu. Cykle ogrzewania różnią się czasem trwania od 2 do 7 dni; cykl chłodzenia trwa do 14 dni. Zużycie energii mieści się w przedziale od 9 do 20 GJ/t. Na koniec cyklu uszczelnienie izolacyjne i oporników zostaje przetworzone i ponownie wykorzystane [tm 119, VDI 1998].

12.1.2.5 Kształtowanie produktu

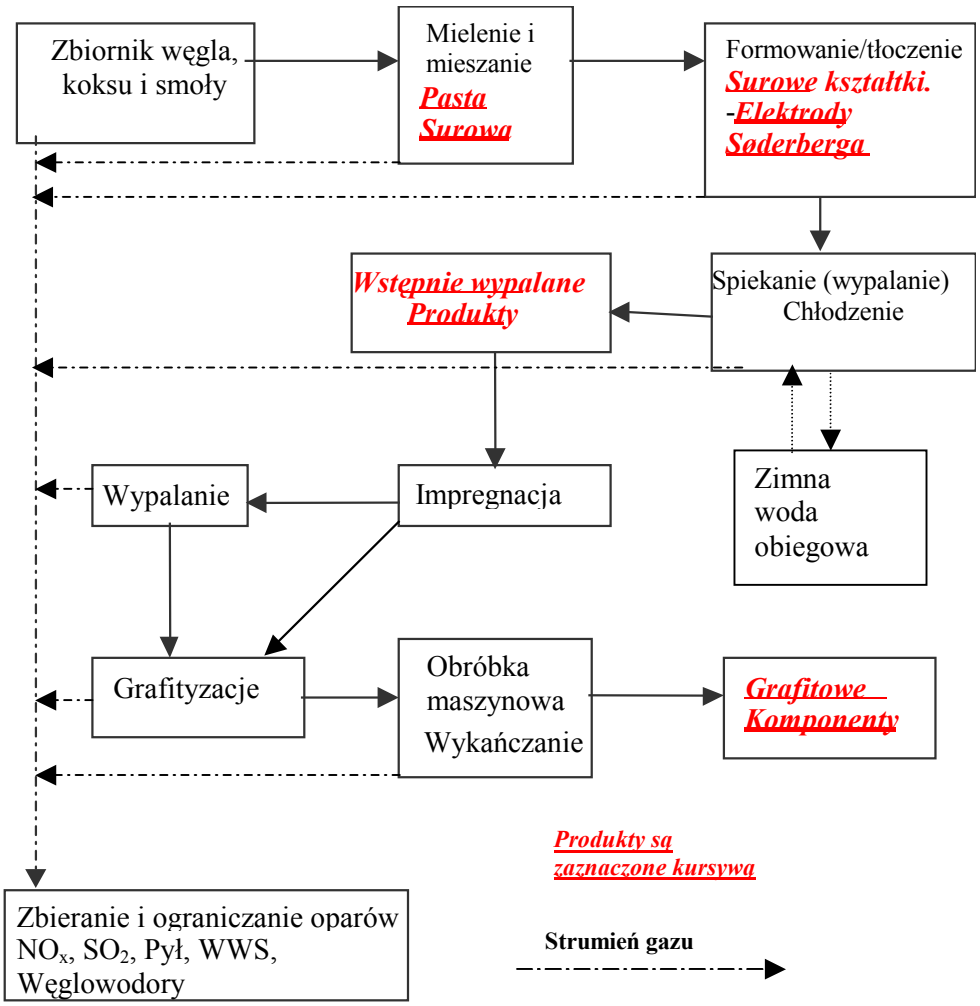
Piłowanie, toczenie, wiercenie i mielenie oraz podobne procesy są stosowane do obróbki kształtek grafitowych. Produkt finalny jest następnie polerowany. Pyły powstające przy tych procesach są zbierane i ponownie wykorzystywane w maksymalnym możliwym stopniu. Przebieg konkretnych procesów zależy od produktu końcowego.

12.1.2.6 Specjalne procesy

Inne procesy takie jak: impregnowanie żywicą lub metalem, rozszerzanie grafitu czy tworzenie włókna węglowego są również stosowane, przy wykorzystaniu kontrolowanej obróbki cieplnej. Stosuje się wiele procesów produkcji na wymiar, które nie zostały tu opisane.

12.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Podczas wypalania ulatnia się około 40 % paku węglowego i w wysokiej temperaturze w piecu spala się ponad 95 % lotnych węglowodorów. Dlatego wypalanie (spiekanie) prowadzi do szczątkowej emisji węglowodorów i WWA z powodu ich obecności w paku węglowym. Potencjalne punkty powstawania emisji na różnych etapach procesu zostały przedstawione na poniższym rysunku.



Rysunek 12.7: Ogólny schemat emisji w stosowanych procesach

Gazy piecowe są oczyszczane przez dopalanie, płukanie na mokro, płukanie na sucho przy użyciu koksu, filtra elektrostatycznego mokrego lub, w przypadku produkcji elektrod w zakładzie wytapiającym pierwotne aluminium, przez kontakt z tlenkiem glinu w systemie skruber/filtr workowy. [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Pyły z procesów transportowych i mechanicznych są zbierane w filtrach tkaninowych. Rozpuszczalniki z etapów przemywania przy produkcji węgli specjalnych są zbierane i, jeśli to możliwe, ponownie wykorzystywane lub usuwane w biofiltrach.

Energia wejściowa w produkcji anod wynosi ~ 2300 MJ na tonę i pochodzi ze zużycia paliwa. Istnieją również straty energii związane z elektrodami, koksem, uszczelniającym materiałem ogniotrwałym i oparami. Całkowita energia potrzebna do produkcji tony anod wynosi 5500 – 6000 MJ [tm 93, PARCOM 1992]. Koks uszczelniający jest zużywany w ilości od około 12 do 18 kg na tonę elektrod [tm 119, VDI 1998]. Energia zużywana przy grafityzacji wynosi 9 do 20 GJ/tonę.

12.2.1 Emisje do powietrza

Emisje mogą uwalniać się albo w formie emisji kominowych, albo jako emisje niezorganizowane w zależności od wieku instalacji i stosowanej technologii. Emisje kominowe są zwykle monitorowane ciągle lub okresowo, w zależności od mierzonych składników, i są raportowane przez personel wewnętrzny lub przez zewnętrznych konsultantów właściwym organom.

Potencjalne emisje do powietrza obejmują: węglowodory, WWA, dwutlenek siarki, fluorki (tylko przy produkcji anod jeśli zużyte anody są źródłem węgla), węglowodory (jeśli używane są rozpuszczalniki) oraz cyjanki (tylko przy produkcji włókien z akrylonitryli). Na powstawanie SO_2 ma wpływ paliwo i surowce, podczas gdy tworzenie NOx jest zależne od temperatury spalania.

Jeśli instalacja anodowa jest połączona z instalacją do wytapiania pierwotnego aluminium, gazy z procesu mogą być łączone z gazami z elektrolizera i reagować z tlenkiem glinu w suchej płuczce. Filtr tkaninowy spełnia funkcję płuczki a zbierany tlenek glinu jest stosowany w elektrolizerach. Dane dotyczące procesów łączonych są zawarte w rozdziale 4.

W niezależnych procesach bądź innych procesach węglowych lub grafitowych stosowana jest kombinacja następujących technik: dopalanie, filtry elektrostatyczne i filtry tkaninowe. Zalecane były filtry koksowe [tm 29, PARCOM 1997], ale ustalono, że frakcja smoły emitowana podczas procesu wypalania jest frakcją łatwo skraplającą się. Może ona nie być w pełni zwęglona podczas późniejszych wczesnych etapów wypalania koksu (lub jeśli koks przechodzi w pastę Søderberga). Poniższy rysunek ilustruje, co dzieje się z różnymi frakcjami.

frakcja gazowa ~ 30%	- spalona w procesie
frakcja zdolna do kondensacji ~ 25%	- zbierana w systemie ograniczania
frakcja zwęglona ~ 45%	- formowana na produkt

Rysunek 12.8: „Losy” frakcji paku węglowego

Jeśli na etapach spiekania (wypalania) stosowana jest wyłącznie absorpcja w koksie prawdopodobne jest, że nie wszystkie zdolne do kondensacji frakcje zostaną zebrane. Znaczna ilość smoły może być zawracana z materiału filtra koksowego przy gradiencie temperatur podczas etapu podgrzewania w piecu do wypalania (rysunek 12.3). Podaje się, że jeśli tlenek glinu jest stosowany jako środek absorbujący w towarzyszącym procesie aluminiowym, to stałe wysokie temperatury w kąpieli elektrolizera niszczą wszelkie węglowodory zbierane na zawracanym tlenku glinowym pod warunkiem, że nie jest on stosowany jako materiał pokrywający kąpiel [EAA]. Filtr koksowy jest właściwy dla procesów mieszania i formowania, jeśli smoła nie została rozłożona.

12.2.1.1 Lotne związki organiczne (VOC), węglowodory i WWA

Pasty na anody innych elektrod i większość specjalnych produktów węglowych są produkowane z koksu ponaftowego i paku węglowego. Emisja węglowodorów ze smoły może występować podczas transportu, przekazywania, mieszania i wypalania. Pak węglowy zawiera też WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), które również będą emitowane. WWA mogą być niebezpieczne dla środowiska jak również wewnątrz zakładów przemysłowych, co stanowi poważny problem w przemyśle węglowym. Według badań przeprowadzonych w 1989 roku całkowita emisja (niekontrolowana) WWA przy spiekaniu anod wynosi 0,432 kg na tonę anod [tm 29, PARCOM 1997]. Dlatego w nowoczesnych instalacjach emisje z mieszania i spiekania są oczyszczane, np. w systemach skraplających, po których następują systemy suche płuczek stosujących tlenek glinu w zakładzie związanym z piecem do wytapiania pierwotnego aluminium lub [system] kokso/wapno, gdzie węglowodory i WWA są zawracane do procesu produkcyjnego [tm 119, VID 1998]. Alternatywnie można stosować dopalanie i filtr elektrostatyczny mokry w zależności od miejsca i skali produkcji.

12.2.1.2 Pył

Podczas produkcji emisje pyłu występują podczas wszystkich etapów produkcji (składowanie, przesypywanie, mieszanie, rozdrabnianie, spiekanie, grafityzowanie i kształtowanie). Emisja jest głównie powodowana przez pył generowany podczas procesów rozdrabniania, przesiewania i kształtowania oraz ze zwęglania gazów. Etapy mechanicznej dostawy i obróbki są zwykle zamknięte i wyposażone w wyciągi. [tm 119, VID 1998]. Źródło pyłu i jego charakterystyka wpływa na metody jego usuwania; pył węglowy może być bardzo drobny i ścieralny.

W pewnych przypadkach produkcji specjalnych węgli i grafitu stosuje się filtry absolutne do usuwania pyłu; oczyszczone powietrze wykorzystywane jest wtedy na stanowisku pracy.

Techniki i osiągalne emisje zostały opisane w rozdziale 2.

12.2.1.3 Gazy spalania

Z procesu będą emitowane gazy produkowane w wyniku spalania gazu lub oleju opałowego. Możliwa jest emisja tlenków węgla, siarki i azotu. Powszechnie praktykowana jest optymalizacja warunków spalania i stosowanie palników o niskiej zawartości NO_x a wyboru paliwa dokonuje się stosowanie do lokalnych warunków.

12.2.1.4 Dwutlenek siarki

Surowce, z których wytwarzane są produkty zawierające siarkę i paliwo, służące do ogrzewania mogą również zawierać siarkę, co powoduje emisję dwutlenku siarki podczas spiekania [tm 6, HIMP Al 1993]. Emisja SO_2 mieści się w zakresie od 0,5 kg (dla gazu) do 2 kg (dla oleju paliwowego) na tonę aluminium zależnie od paliwa (w oparciu o zużycie anody 0,4 tony na tonę aluminium). Jest to znacznie mniej niż emisja dwutlenku siarki powstająca podczas elektrolizy [tm 100, NL Al 1998]. Siarka jest również dodawana do mieszanki w produkcji specjalnych wyrobów grafitowych o pożądanej charakterystyce. Może to być znaczącym źródłem dwutlenku siarki, który jest usuwany przy zastosowaniu płuczek mokrych.

12.2.1.5 Fluorki. (Produkcja anodowa jeśli stosowane są resztki anod)

Fluorki są emitowane, jeśli stosuje się zużyte anody z procesu elektrolizy aluminium, w mieszance przeznaczonej do produkcji anod. Zużyte anody są lekko zanieczyszczone fluorkami z elektrolitu. Emisja poszczególnych fluorków z instalacji do spiekania anod jest nieistotna. Emisja fluorowodoru

ze spiekanych anod (jeśli były one płukane) wynosi około 1 % emisji wytwarzanej podczas elektrolitycznego otrzymywania aluminium [tm 100, NL Al 1998].

12.2.1.6 Lotne związki organiczne (VOC) (Wytwarzanie specjalnych produktów węglowych i grafitowych)

VOC (lotne związki organiczne) mogą być emitowane z próżniowych i innych systemów stosowanych do impregnacji. Dopalanie i techniki adsorpcyjne są stosowane do ograniczania tych substancji [tm 119, VDI 1998]. W etapach przemywania i suszenia specjalnego węgla stosuje się rozpuszczalniki takie jak etanol. Materiały te są potencjalnym źródłem nieprzyjemnych zapachów i zwykle są usuwane u źródła. Stosowane są biofiltry do pochłaniania i rozkładu składników organicznych oraz do usuwania zapachów ze strumienia gazu. Gaz jest wstępnie nawilżany i zwykle przepuszczany przez szereg filtrów połączonych szeregowo. Biofiltry działają w trybie okresowym i na podłożu biologicznym (torf, chrust itp.), które jest okresowo wymieniane.

12.2.1.7 Cyjanki (produkcja włókien węglowych bazująca na poliakrylonitrylach (PAN))

Cyjanki powstają podczas rozkładu akrylonitrylu (w tkaninach z PAN) stosowanego w produkcji włókien węglowych. W okresach, w których ograniczanie nie było dostępne podawano stężenie cyjanowodoru (HCN) rzędu 55 mg/Nm^3 [tm 131, Davies 1998]. Do rozkładu cyjanowodoru stosuje się dopalacze.

Cyjanek sodu tworzy się również, jeśli jako rozpuszczalnik akrylonitryli stosowany jest rodanek sodowy. W tym przypadku sód jest wyprowadzany z włókna węglowego podczas etapu wysokotemperaturowej obróbki a cyjanek sodu tworzy się podczas chłodzenia. W obecności CO_2 w wysokiej temperaturze cyjanek sodowy przechodzi w większości w węglan sodu.

12.2.1.8 Dioksyny

Rezultaty bieżących testów źródeł emisji i jednostek redukujących w tym sektorze pokazują, że dioksyny nie są obecne w konwencjonalnych procesach wytwarzania węgla i grafitu. Istnieje potrzeba zbadania, czy dioksyny nie są generowane, jeśli stosuje się związki chloru lub dodatki.

12.2.1.9 Podsumowanie głównych zanieczyszczeń powietrza

Składnik	Zawartość w gazie surowym (kg/tonę aluminium*)	Uwagi
Fluorki (gazowe)	0,05 – 0,6	Emisja stałych fluorków jest zwykle nieistotna
WWA Węglowodory	0,15 – 0,5 25 – 40	Oszacowana wartości bazują na stracie 5% podczas spiekania
Pył	5 – 10	Wartość szacunkowa
Uwaga. Dla procesów związanych z produkcją aluminium pierwotnego. Masy różnych zanieczyszczeń w gazie surowym. Wychwycone emisje są oczyszczane w płuczkach z tlenkiem glinu/filtrach tkaninowych stosowanych dla gazów z elektrolizy.		

Tabela 12.1: Gaz surowy (nieoczyszczony) z produkcji anod w instalacji związanej z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego

Składnik	Typowy zakres	Komentarz
Fluorki kg/t	0,01 – 0,1	
Pył kg/t	0,01 – 1,0	
BaP g/t	0,0015 – 3,0	
SO_2 kg/t	0,1 – 6,0	
NO_x kg/t	0,1 – 0,4	

Tabela 12.2: Masa emitowana z produkcji wstępnie spiekanych anod

Źródło	Rodzaj ograniczania	Zanieczyszczenie	Zakres stężenia w mg/Nm^3
Składowanie materiału i transport koksu	Odpylacz odśrodkowy	Pył	20 - 150
	Filtr tkaninowy	Pył	1 - 90
Składowanie materiałów i transport smoły	Powtórne odpowietrzanie, Skraplanie	Węglowodór	1 - 75
Rozdrabnianie i mieszanie	Dopalacz	Pył	1 - 15
		Węglowodór	1 - 100
		WWA VDI $_{I+II}$	0,007 – 8,0
		Benzen	0,06 – 0,25
	Adsorber	Pył	1 - 50
		Węglowodór	19 - 150
		WWA VDI $_{I+II}$	0,1 – 1,0
	Skruber	Pył	10 - 50
		Węglowodór	20 - 150
		WWA	0,1 – 1,0
Spiekanie i powtórne spiekanie	Filtr elektrostatyczny Adsorber	Pył	2,5 - 90
		Węglowodór	50 - 250
		WWA	0,003 - 6
		Benzen	1 - 11
	Dopalacz - Konwencjonalny utleniacz termiczny (CTO)	Pył	1 - 40
		Węglowodór	2 - 17
		WWA VDI $_{I+II}$	0,003 – 0,2
		Benzen	0,15 – 7,5
		SO_2	20 - 100
		NO_x	50 - 250
	Dopalacz – regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)	Pył	1 - 60
		Węglowodór	6 - 100
		WWA VDI $_{I+II}$	0,01 – 0,5
		Benzen	0,1 – 3,5
		SO_2	2 - 150
		NO_x	10 - 40
	Sucha płuczka. (tlenek glinu lub	Pył	<1 - 14
		Węglowodór	1 - 135

	węgiel/wapno)	WWA	0,002 - 55
Impregnacja	Dopalacz - (CTO)	Pył	1 - 40
		Węglowodór	3,5 – 7,5
		WWA	0,0002 – 0,2
		Benzen	0,4 – 7,5
		SO_2	20 - 100
		NO_x	50 - 250
	Chłodnica i filtr	Pył	1 – 4
		Węglowodór	4 – 40
		WWA VDI $_{I+II}$	0,001 – 0,1
Grafityzacja	Filtr tkaninowy	Pył	1 – 20
		Węglowodór	1 – 25
Obróbka maszynowa i kształtowanie	Filtr tkaninowy	Pył	1 – 35
		Węglowodór	1 – 25

Tabela 12.3: Zakresy emisji dla szeregu procesów węgla i grafitu. Regeneracyjny dopalacz (regeneracyjny termiczny utleniacz RTO) jest ciągle udoskonalany

Składnik	Kalcynowanie	Składowanie i transport	Rozdrabnianie i mielenie	Mieszanie i formowanie	Spiekanie	Impregnowanie	Grafityzacja	Obróbka maszynowa
Dwutlenek siarki	••[1 i 2]				••[1 i 2]		••[2]	
Halogenki		• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)		••[3]	
Węglowodór łącznie z WWA	•	•••[5] •[6]	•	••	•••	•••		
Cyjanki					••[4]		••[4]	
Tlenki azotu					••[2]		••[2]	
Pył	•	••	•••	••	•		••	•••

••• Bardziej znaczące……• mniej znaczące
1 Z surowcami zawierającymi siarkę.
2 Spaliny.
3 Grafit o dużej czystości.
4 Z włóknami węglowymi.
5 Wysokie stężenie podczas ładowania. Smoła w stanie stałym.
6 Wysokie stężenie podczas ładowania. Smoła w stanie ciekłym

Tabela 12.4: Znaczenie potencjalnej emisji do powietrza z procesów produkcji węgla i grafitu

Wartości dotyczące wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) są niepewne. Istnieje kilka znormalizowanych metod pomiaru i raportowania zawartości WWA; istnieją następujące grupy WWA zawarte w przytaczanych danych: VDI-grupa I (2), VDI-grupa II (7), OSPAR 11 (11), EPA (Agencja Ochrony Środowiska) (16). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) o niskich masach cząsteczkowych są bardzo czułe na pobieranie próbek, warunki i procedury badania. Dlatego istnieje ryzyko, że dane EPA będą nieprecyzyjne, z powodu możliwej niekompletności ich zbierania. Związki WWA zmierzone i przytoczone dla tych konwersji zostały przedstawione w tabeli 12.10.

Poniższa tabela podaje zakresy obserwowanych emisji WWA z różnych systemów ograniczania zanieczyszczeń przy zastosowaniu tych konwencji.

Metoda ograniczania	BaP µg/Nm^3	VDI-I µg/Nm^3	VDI-I+II µg/Nm^3	OSPAR 11 µg/Nm^3	EPA µg/Nm^3
CTO	0,03	0,04	3,35*	64,6	75,6
CTO		< 1	10		260 - 330
RTO		< 1 - 4	10 - 50		
RTO		0,08 – 0,92	10 - 20		
Płuczka mokra		1 – 27			1670 - 2980
Płuczka sucha		1 – 12	14		
Płuczka sucha		6,7 – 9,2	11 - 1350		2320 - 3754
Płuczka sucha	1.3	1,4	153*	46875	55383
Płuczka sucha	0,6 – 2,6	0,8 – 2,8	150 - 293*	38831 - 46865	47794 - 55334
Filtr elektrostatyczny	34	43,8	471	6251	8049
Filtr elektrostatyczny	10,6 – 45,3	13,7 – 56,5	199 – 613		
Filtr elektrostatyczny	1 - 8	1 - 8	200 - 800		2650 – 6300

Tabela 12.5: Przykłady pewnych zakresów raportowanych zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przy zastosowaniu różnych grup związków
***) VDI –I+II bez benzo(b)naftalo(2,1-d)triofenu.**

12.2.2 Ścieki

Produkcja elektrod i kształtek grafitowych jest procesem suchym. Zrzucanie ścieków technologicznych zwykle ogranicza się do wody chłodzącej lecz w większości procesów stosuje się szczelny system chłodzenia. Woda deszczowa ściekająca z powierzchni dachów może zawierać pył węglowy i towarzyszące mu materiały. źródłem potencjalnych zanieczyszczeń są otwarte składowiska surowców i emisje z hałd. Typowe wartości zanieczyszczeń dla procesów związanych z produkcją pierwotnego aluminium wynoszą < 0,03 kg/tonę dla zawiesin stałych i < 0,02 kg/tonę dla rozpuszczonych fluorków [tm 100, Al 1998]. Obecną praktyką jest stosowanie systemu próżniowego dla transportu materiału i zamkniętych silosów do magazynowania. Dzięki temu zanieczyszczenia tego typu są redukowane.

Znaczne ilości ścieków mogą być zrzucane, gdy mokry system jest stosowany do ograniczania zanieczyszczenia powietrza. Ścieki produkowane przez mokre systemy są traktowane jako skutek oddziaływania technik ograniczania na środowisko. Filtry elektrostatyczne mokre są często stosowane do usuwania węglowodorów z gazów odlotowych z pieca, co stanowi potencjalne źródło zanieczyszczenia ścieków. Niektóre biofiltry mogą również wytwarzać ścieki w zależności od stosowanego procesu biologicznego.

Procesy mogące generować ścieki, obejmują wodę chłodzącą stosowaną do chłodzenia surowych anod; ścieki mogą również powstawać z procesu oczyszczania gazów spalania. Proces chłodzenia może być realizowany przy zastosowaniu pośrednich systemów wodnych, dzięki czemu można

zrzucać czystą wodę chłodzącą. Pośrednie systemy wodne mogą również być stosowane do chłodzenia spalin, umożliwiając przez to ich oczyszczanie za pomocą powszechnie stosowanych technik [tm 93, PARCOM 1993] (filtry workowe, filtry elektrostatyczne)

12.2.3 Pozostałości pochodzące z procesu

Produkcja węgla i grafitu wiąże się z powstawaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które figurują na liście Europejskiego katalogu odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze typowe pozostałości pochodzące z procesu zostały wymienione poniżej.

Cegły ogniotrwałe z pieców do spiekania. Cegły te mogą być powtórnie wykorzystane w innych zastosowaniach po oczyszczeniu lub mogą być składowane na hałdach jako odpad. Typowe wyłożenie pieca do wstępnie spiekanych anod ma żywotność około 100 cykli i odpowiada w przybliżeniu 10 kg cegieł na tonę wyprodukowanych anod.

Inne resztki obejmują materiał usuwany podczas etapów kształtowania, cięcia i rozdrabniania razem z frakcjami paku i smoły. W zależności od materiału nadają się one zwykle w obrębie procesu do recyklingu jako surowce lub w innych procesach jako paliwo lub nawęglacz. W pewnych przypadkach zwęglany i grafityzowany materiał jest celowo produkowany tak, że może być mielony i zawracany jako surowiec, żeby można było kontrolować własności produktu.

Zużyte podłoża biologiczne są również usuwane ale posiadają pewną wartość jako kondycjoner gleby, pod warunkiem, że zostały rozłożone związki toksyczne.

12.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Niniejszy rozdział przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne na rynku. Podano przykłady technik, które ilustrują wysoki poziom wyników w zakresie ochrony środowiska. Przykłady te są zależne od informacji dostarczonych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE i od oceny Europejskiego Biura IPPC. Techniki ogólne - opisane w rozdziale 2 „powszechne procesy”- mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów stosowanych w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i towarzyszące (pomocnicze).

Konkretne techniki - właściwe dla tej grupy - są opisane poniżej. Transport surowców i procesy obróbki wstępnej oraz systemy sterowania procesu i ograniczania zanieczyszczeń mają szczególne znaczenie. Kontrolowanie parametrów roboczych pieca i zapobieganie emisjom niezorganizowanym jest również ważne. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, a zwłaszcza te techniki, które dotyczą systemów usuwania węglowodoru i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Techniki, które należy wziąć pod uwagę w zależności od lokalnych okoliczności, w dużym stopniu zależą od specyfikacji produktu, a to ma wpływ na stosowane surowce i procesy. Dlatego podstawowe procesy opisane w rozdziale dotyczącym stosowanych technik powinny zostać wzięte pod uwagę dla procesów produkcyjnych, jeśli są stosowane z odpowiednimi etapami ograniczania zanieczyszczeń. Techniki które należy wziąć pod uwagę dla etapów zbierania i ograniczania oraz inne aspekty prowadzenia i sterowania procesu zostały opisane w rozdziale 2.

12.3.1 Składowanie materiałów, procesy obsługi (transport, kruszenie itd.) materiałów i obróbki wstępnej materiałów

Surowcami są węgiel, koks, smoła, trociny, wypełniacze i żywice. Ważne aspekty to zapobieganie emisjom pyłu i ucieczkom mokrego materiału, zbieranie i oczyszczanie pyłu i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i roboczych procesów obsługi i doprowadzania materiałów wsadowych.

Następujące zagadnienia są specyficzne dla tej grupy:

- Potencjalnie pylisty charakter niektórych surowców oznacza, że w takich przypadkach stosowane są systemy zamkniętego składowania, transportu i oczyszczania.

- Pył generowany przez operacje kruszenia, mielenia oznacza, że dla tego procesu może mieć zastosowanie zbieranie i ograniczanie.

- Składowanie surowców zależy od wyżej opisanego charakteru materiału. Stosuje się składowanie miałkich pyłów w zamkniętych budynkach lub w uszczelnionych opakowaniach. Magazynowanie ciekłej smoły w zbiornikach ze skraplaczami do usuwania węglowodorów podczas napowietrzania i odpowietrzania wypartych gazów z powrotem do cysterny podczas dostawy.

- Materiały zawierające składniki rozpuszczalne w wodzie są składowane pod przykryciem.

- Składowanie niepylącego, nierozpuszczalnego materiału na zwałkach pod gołym niebem i dużych elementów indywidualnie pod gołym niebem.

Poniższa tabela podsumowuje techniki, które należy wziąć pod uwagę dla etapów składowania, transportu i obróbki wstępnej materiałów.

Surowiec	**Składowanie**	**Transport**	**Obróbka wstępna**	**Uwagi**
Węgiel lub koks	Silos	Pneumatyczny. Kryte przenośniki jeśli materiał niepylący	Rozdrabnianie lub mielenie	
Paliwo, smoła i inne oleje. Rozpuszczalniki lub żywice.	Zbiorniki lub beczki w obwałowanych rejonach.	Zabezpieczone rurociągi lub system ręczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie, impregnowanie	Zbieranie oleju jeśli jest konieczne. Wsteczne odpowietrzanie cystern, odzysk rozpuszczalników
Miał węglowy i pył grafitowy oraz materiał ziarnisty	Zamknięte.	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Węgiel gruboziarnisty, grafit ziarnisty i kawałkowy	Kryte lub otwarte place składowe.	Ładowarka mechaniczna	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Produkty: – Profile	Kryte lub		Impregnowanie	

Proszki.	otwarte magazyny. Beczki lub worki.			
Pozostałości pochodzące z procesu do odzysku.	Kryte lub zamknięte w zależności od tworzenia pyłu.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania
Odpady do likwidacji.	Kryte lub zamknięte place lub uszczelnione (beczki) zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania

Tabela 12.6: Techniki, które należy wziąć pod uwagę dla metod, składowania, transportu i wstępnej obróbki

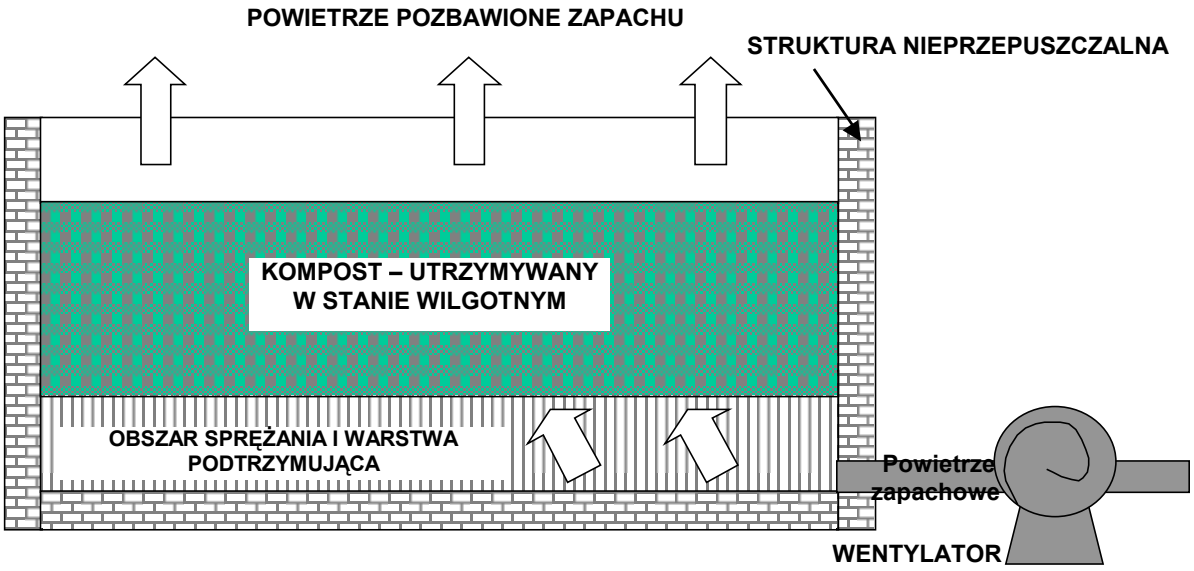
12.3.2 Inne etapy procesu

Stosowane procesy w dużym stopniu zależą od produktu i jego właściwości. Z tego powodu czynniki te są specyficzne dla określonego miejsca. Mieszanie, formowanie, spiekanie (produkcja anod), impregnacja, grafityzacja, kształtowanie produktu, systemy zbierania oparów i ograniczania opisane jako stosowane techniki są dlatego technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT. Zasadniczo technologie procesu omawiane w tym rozdziale w połączeniu z odpowiednią metodą ograniczania przedstawioną w rozdziale 2 będzie spełniać surowe wymagania ochrony środowiska [tm 207, TGI 1999]. Niżej podane są najważniejsze techniki, które należy wziąć pod uwagę:

- Zamknięte i wyposażone w odciągi rozdrabnianie i mieszanie surowców, filtry tkaninowe do ograniczania.
- Stosowanie pieców z odpowiednim wyciąganiem gazów procesowych. Piece prowadzone na planowanych parametrach roboczych pozwalających na maksymalne odzyskanie ciepła z gazów w okresach ogrzewania i chłodzenia.
- Rozkład cyjanków, smoły i węglowodorów w dopalaczu, jeśli nie zostały one usunięte przez inne ograniczenia.
- Stosowanie palników z niskimi NOx lub opalania tlenowo-paliwowego. Kontrola opalania pieców dla optymalizacji zużycia energii i redukcji emisji WWA i NOx.
- Odpowiednia konserwacja pieców w celu utrzymania szczelności kanałów dla gazów odlotowych i powietrznych.
- Monitoring systemu zbierania gazów odlotowych w celu wykrywania blokad lub potencjalnych mieszanin wybuchowych powstających przez skraplanie węglowodorów.
- Stosowanie mokrego lub półsuchego płukania w celu usuwania dwutlenku siarki, jeśli jest to konieczne.
- Stosowanie filtrów ze złożem koksowym lub suchych płuczek oraz filtrów tkaninowych
- Filtry elektrostatyczne do usuwania smół, węglowodorów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych emitowanych z etapów składowania smoły, mieszania, impregnacji, formowania i spiekania. Stosowanie dopalaczy do ich dalszej redukcji, jeśli to konieczne.
- Stosowanie biofiltrów do usuwania składników zapachowych, jeśli to konieczne (produkcja specjalnego węgla).
- Stosowanie uszczelnionych lub pośrednich systemów chłodzenia.

Odczynnik stosowany	Składnik w gazie odlotowym	Metoda usuwania
Rozpuszczalniki, lotne związki organiczne (VOC)	VOC	Kondensacja. Węgiel aktywny, biofiltry
Freony, halogenki	Cl_2, F_2, HF, HCl	Zbieranie. System płuczek zasadowych (kaustycznych)
Kwas azotowy	NO_x	Utlenianie i adsorpcja, zawracanie, system płuczek
Smoły, paki	Węglowodory, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Dopalacz, kondensacje, EP, filtr węglowy, płuczka z tlenkiem glinu
Siarka	SO_2	System mokrych lub suchych płuczek
Poliakrylonitryle	HCN	Dopalanie

Tabela 12.7: Metody usuwania składników gazowych



Rysunek 12.9: Przykład biofiltra

PRZYKŁAD 12.01. SUCHA ADSORPCJA FLUORKÓW I WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA)

Opis: - Emisja z produkcji niewypalonych anod i spiekania anod może być zmniejszana przez suchą adsorpcję połączoną z usuwaniem pyłu. Technika suchej adsorpcji polega na adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni środka adsorbującego, składającego się z cząstek stałych zawieszonych w gazie. Fluorki, węglowodory a szczególnie WWA mają tendencje do przylegania do tych cząstek stałych zawieszonych w gazie. Cząsteczki z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami są usuwane ze spalin za pomocą zwykłych technik ograniczania pyłu takich jak filtry tkaninowe.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie węglowodorów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i pyłu.

Dane eksploatacyjne: - Tlenek glinu (Al_2O_3) jest często stosowany jako substancja adsorbująca w instalacjach aluminiowych ze zintegrowanymi urządzeniami do produkcji anod. Pył koksowy i wapno mogą być również stosowane jako substancja adsorbująca. Substancja adsorbująca jest często usuwana ze spalin przez filtry tkaninowe. Ich zaletą jest dodatkowa warstwa adsorbująca, która powstaje na powierzchni filtra. Zastosowanie filtrów tkaninowych jest ograniczone przez wilgotność i temperaturę strumienia gazu. Z tego powodu spaliny są często wstępnie oczyszczane w wieży klimatyzacyjnej. Filtry elektrostatyczne są również stosowane do wstępnego oczyszczania spalin z pyłu przed suchą adsorpcją.

Substancja absorbująca musi być okresowo usuwana z systemu i często jest stosowana ponownie w procesach produkcyjnych. Tlenek glinu może być powtórnie użyty do elektrolizy a pył koksowy do produkcji anod. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i zdolne do kondensacji węglowodory są spalane w wysokich temperaturach w tych procesach. SO_2 jest początkowo również usuwany, ale jest uwalniany ponownie podczas powtórnego stosowania substancji adsorbującej i zostanie we właściwym czasie wyemitowany do atmosfery.

Ponieważ w większości instalacji aluminiowych stosuje się już suchą adsorpcję z tlenkiem glinu połączoną z usuwaniem pyłu w celu redukcji ich emisji z elektrolizy, to technika ta jest często stosowana do spalin z produkcji anod. Inne instalacje stosują systemy oparte na pyle koksowym jako środku absorbującym, który jest potem ponownie używany przy produkcji anod (np. samodzielna produkcja anod). Należy zauważyć, że sucha adsorpcja z użyciem tlenku glinu połączona z usuwaniem pyłu jest często stosowana w obrębie kombinacji technik (kondensacja, sucha adsorpcja i-w pewnych sytuacjach – mokra płuczka) w celu redukcji emisji podczas produkcji anod.

Skutki oddziaływania na środowisko: - zależą od ponownego wykorzystania adsorbentu w procesie. Sucha adsorpcja połączona z usuwaniem pyłu wiąże się z dodatkowym zużyciem energii. Nie można było uzyskać żadnych informacji na temat jednostkowego zużycia energii dla tej techniki ograniczenia emisji spowodowanej produkcją anod.

Aspekty ekonomiczne: - Bazując na danych z dwóch anonimowych zakładów, można stwierdzić, że koszty eksploatacyjne suchego płukania zawierają się w przedziale od 2 do 5 ECU na tonę aluminium.

Możliwość zastosowania: - Płuczki z tlenkiem glinu – instalacje do wyrobu anod lub past połączone z piecem do wytapiania pierwotnego aluminium. Płuczka koksowa – pod warunkiem, że adsorbent koksowy może być powtórnie użyty w obrębie procesu jako proszek lub ziarno.

Przykładowe instalacje: Francja, Niemcy

Bibliografia: [tm 100, Nl Al 1998]

PRZYKŁAD 12.02 STOSOWANIE KONDENSACJI I FILTRÓW ELEKTROSTATYCZNYCH (EP)

Opis: - Lotne węglowodory emitowane podczas spiekania anod mogą być skraplane a zawiesina tych węglowodorów jest usuwana ze spalin. Ponieważ wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) mają skłonność do przywierania do zawiesiny skondensowanych węglowodorów, to emisja WWA jest również ograniczana. Skraplanie może być osiągane przez zewnętrzne i/lub wewnętrzne chłodzenie systemem powietrznym i/lub wodnym. Kondensacja jest często osiągana w wieżach klimatyzacyjnych.

Skondensowana zawiesina węglowodorów może być usuwana z gazów spalania przez zwykłe techniki ograniczania, takie jak filtry tkaninowe lub filtry elektrostatyczne.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie i odzyskiwanie węglowodorów zdolnych do kondensacji.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych

Skutki oddziaływania na środowisko: - Korzystny skutek dzięki odzyskiwaniu węglowodorów do wykorzystania w procesie. Pewne koszty energii potrzebnej do chłodzenia.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji jest rentownych.

Możliwości zastosowania: - Etap obróbki wstępnej dla kilku etapów procesów ograniczania.

Przykładowe instalacje: - Niemcy

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

PRZYKŁAD 12.03 STOSOWANIE REGENERACYJNEGO DOPALACZA

Opis: - Dopalacz regeneracyjny jest wykorzystywany w wielu zastosowaniach. Proces zależy od przemiennej pracy cyklicznej gazów przepuszczanych przez szereg stref podporowych, gdzie mają miejsce cykle ogrzewania, chłodzenia i oczyszczania. Frakcja palna jest ogrzewana w strefie grzewczej i przechodzi do wspólnej komory spalania gdzie spalanie jest całkowite; gorące gazy przechodzą następnie do strefy chłodzenia, która jest ogrzewana, przez co staje się kolejną strefą grzewczą. Strefy są zmieniane a system rur pozwala na oczyszczanie.

Główne korzyści dla środowiska: - Energia zawarta w zanieczyszczeniach (węglowodór i WWA) jest wykorzystywana do ogrzewania materiałów podporowych i dlatego możliwy jest proces adiabatyczny.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych, ale podawano poniżej 0,1 ng dioksyn /Nm^3 w instalacji obsługującej piec szybowy.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji jest rentownych.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Proces adiabatyczny.

Możliwości zastosowania: - Zastosowanie w różnych procesach. Podstawowa zasada jest dobra, ale przełączenie na fazę oczyszczania może powodować emisję niespalonego materiału, jeśli proces został źle zaprojektowany. Uważa się ją za nowopowstającą technikę dla węglowodorów o wysokiej masie cząsteczkowej, zdolnych do skraplania.

Przykładowe instalacje: - Niemcy, Zjednoczone Królestwo WB i IP

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

12.3.3 Ścieki

Kwestia ta zależy od specyfiki terenu; powszechnie stosowana jest recyrkulacja wody, Podaje się, że istniejące systemy oczyszczania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki zostaną oczyszczone w celu usunięcia węglowodorów i zawiesiny stałej. Techniki wyszczególnione w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W wielu instalacjach woda chłodząca i oczyszczone ścieki łącznie z wodą deszczową są ponownie wykorzystywane lub zawracane w obrębie procesu.

12.3.4 Pozostałości pochodzące z procesu

Zasady minimalizacji i ponownego wykorzystywania pozostałości są technikami, które tworzą część BAT.

12.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału, należy zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument". Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale zostały ocenione w wyniku powtarzania następujących etapów:

- rozpoznanie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska dla sektora; którymi w przypadku produkcji węgla i grafitu są wielopierścieniowe węglowodory, pył, opary, nieprzyjemne zapachy, SO_2, zapobieganie powstawaniu ścieków i pozostałości, takich jak pył pofiltracyjny;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) odgrywały główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych etapów, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia informacji w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości - poziomy emisji i zużycia, związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT" oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko, nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np. okresów uśredniania)

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów odpowiadających stosowaniu BAT" od określenia „osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT" dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

Na najlepsze dostępne techniki ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane podejście opisano poniżej.

Po pierwsze wybór procesu zależy w dużej mierze od wytwarzanych produktów, a w szczególności od ich wielkości i potrzebnych dodatków.

Po drugie proces powinien nadawać się do stosowania z najlepszymi dostępnymi systemami zbierania gazu i ograniczania. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą uzależnione od charakterystyk procesów głównych, na przykład niektóre są łatwiejsze do uszczelnienia.

Ponadto wzięto pod uwagę zagadnienia wody i odpadów, a w szczególności minimalizację odpadów i możliwość ponownego wykorzystania pozostałości i wody w obrębie procesu lub przez inne procesy. Energia zużywana przez proces jest również czynnikiem branym pod uwagę przy wyborze procesów.

W związku z tym wybór BAT w ogólnym znaczeniu jest skomplikowany i zależy od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT mają głównie wpływ pożądane produkty i ich właściwości

Następujące punkty podsumowują zalecaną metodologię zastosowaną w niniejszym opracowaniu: -

- Czy proces jest sprawdzony przemysłowo i niezawodny?
- Czy są ograniczenia dotyczące wsadu, który może być przetwarzany?
- Rodzaj wsadu i inne metale zawarte w nim wpływają na wybór procesu dla poszczególnych produktów.
- Czy są ograniczenia poziomu produkcji? – np. czy opłacalna jest maksymalna czy minimalna wydajność.
- Czy do procesu mogą być zastosowane najnowsze i najskuteczniejsze techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń?
- Czy proces i kombinacje środków ograniczających mogą osiągać najniższe poziomy emisji? Możliwe do osiągania emisje są podane później.
- Czy są inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo, związane z procesami?

W czasie pisania tego dokumentu kilka procesów i kombinacji środków ograniczających było w stanie pracować według najwyższych standardów środowiskowych i spełniać wymagania BAT. Procesy różnią się pod względem wydajności, materiałów, jakie mogą być stosowane, wytwarzanych produktów, zatem etap procesu, które zostały określone jako techniki, które należy wziąć pod uwagę tworzą podstawę BAT. Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i, jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem, będą dawać w rezultacie wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, rozdział ten proponuje techniki i emisje, które są uważane za ogólnie zgodne z BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt odniesienia dla poziomów odpowiadających BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesu instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na osiągi, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych osiągów instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca.

12.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapu transportu i składowania materiałów przedstawiono w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu; są one odpowiednie dla materiałów w tym rozdziale. Poniższa tabela podsumowuje metody brane pod uwagę jako BAT.

Surowiec	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks	Silos	Pneumatyczny. Kryte	Rozdrabnianie lub mielenie	

		przenośniki jeśli materiał jest niepylący		
Paliwo, smoła i inne oleje. Rozpuszczalniki lub żywice.	Zbiorniki lub beczki w obwałowanych rejonach.	Zabezpieczone rurociągi lub system ręczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie, Impregnowanie	Zbieranie oleju jeśli jest konieczne. Wsteczne odpowietrzanie cystern, odzysk rozpuszczalników
Miał węglowy i pył grafitowy oraz materiał ziarnisty	Zamknięte.	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Węgiel gruboziarnisty, grafit ziarnisty i kawałkowy	Kryte lub otwarte place składowe.	Ładowarka mechaniczna	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Produkty: – Profile Proszki.	Kryte lub otwarte magazyny. Beczki lub worki.		Impregnowanie	
Pozostałości pochodzące z procesu do odzysku.	Kryte lub zamknięte w zależności od tworzenia pyłu.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania
Odpady do likwidacji.	Kryte lub zamknięte place lub uszczelnione (beczki) zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania

Tabela 12.8: Metody składowania transportu i obróbki wstępnej uważane za BAT

12.4.2 Wybór procesu

Nie można stwierdzić, że w tej grupie może być stosowany pojedynczy proces produkcji. Wybór procesów w dużym stopniu zależy od wymaganych fizycznych i chemicznych charakterystyk produktu końcowego. Techniki opisane powyżej, jeśli są stosowane z dobrze zaprojektowanymi i eksploatowanymi systemami ograniczania, powinny osiągać podobne efekty, jeśli chodzi o ochronę środowiska.

12.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu

Stosowane systemy zbierania oparów (dymów) powinny być wyposażone w systemy uszczelniania pieców lub reaktorów i być projektowane tak, by utrzymać podciśnienie w celu uniknięcia przecieków i emisji niezorganizowanych. Systemy zapewniające szczelność pieca lub stosujące kołpaki są uważane za BAT. Jako przykład może posłużyć stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w układzie zasilania. Wtórne zbieranie oparów jest drogie i zużywa wiele energii, ale jest konieczne w przypadku pewnych pieców. Stosowany system powinien być systemem

inteligentnym, zdolnym do nastawiania się na wyciąganie oparów w źródle ich powstawania i na czas ich trwania.

Najlepsze dostępne techniki dla systemów oczyszczania gazów i oparów są takimi technikami, które stosują chłodzenie i odzysk ciepła przed filtrem tkaninowym, jeśli jest to praktyczne. Stosuje się filtry tkaninowe wykorzystujące nowoczesne wysokowydajne materiały w dobrze skonstruowanych i utrzymanych konstrukcjach. Charakteryzują się one systemami wykrywania pęknięć worków i metodami bezpośredniego oczyszczania.

Oczyszczanie gazów dla etapów procesu stosujących dodatki siarkowe powinno zawierać etap usuwania dwutlenku siarki a procesy, które wytwarzają węglowodory lub węglowodory aromatyczne w piecach takich jak piece wgłębne, tunelowe lub jednokomorowe powinny stosować dopalanie lub suche płuczki.

Systemy regeneracji rozpuszczalników i kwaśnych gazów stosowane szczególnie w produkcji grafitu i specjalnego węgla i połączone z etapami regeneracji pyłu są opisane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu. Systemy zbierania oparów powinny być zgodne z najlepszymi praktykami opisanymi w punkcie 2.6. Stosowanie lub zawracanie do obiegu pyłów pofiltracyjnych jest uważane za część procesów.

Inne systemy ograniczania, mające zastosowanie w innych częściach procesów, są opisane w poniższej tabeli.

Źródło	Opcja ograniczania	Składniki spalin
Transport i składowanie materiałów	Zapobieganie, chłodnia, dopalacz, wsteczne odpowietrzanie cystern	Pył, węglowodór i WWA. Potencjalnie znaczące–
Mielenie,	Odpylacz odśrodkowy, filtr tkaninowy	Pył Transport suszonego materiału –
Mieszanie i formowanie	Dopalacz. Filtr węglowy	Pył, węglowodór i WWA. Transport suszonego materiału –
Spiekanie anod	Dopalacz. Chłodnica, pochłanianie na wapnie/węglu i filtr tkaninowy. Płuczki z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy jeśli połączone z wytapianiem pierwotnego aluminium.	Pył, SO_2, węglowodory i WWA. Filtr elektrostatyczny może być stosowany do usuwania materiałów zdolnych do kondensacji.
Spiekanie lub powtórne spiekanie innych elektrod.	Chłodnia i filtr powlekany. Dopalacz (i filtr tkaninowy)	Pył, SO_2, węglowodory i WWA Filtr elektrostatyczny może być stosowany do usuwania materiałów zdolnych do kondensacji. Zależy od zbierania gazu z pieca
Płukanie i suszenie	Zbieranie gazu i biofiltr.	Zapachy, rozpuszczalniki organiczne
Impregnowanie	Dopalacz. Zbieranie gazu i filtr (filtr	Węglowodory i WWA, zapachy, rozpuszczalniki

	węglowy lub biofiltr dla rozpuszczalnika)	organiczne, opary metali
Grafityzacje	Zbieranie gazu i filtr tkaninowy (płuczka SO_2 jeśli to konieczne).	Pył, SO_2. Zależy od zbierania gazu z pieca.
Obróbka maszynowa i kształtowanie	Cyklon i filtr tkaninowy.	Pył – pył zbierany i zawiesiny zawracane jako surowiec.
Uwaga: Nowoczesne, dobrze skonstruowane filtry elektrostatyczne mogą być zdolne do osiągania takich samych wyników jak płuczka sucha.		

Tabela 12.9: Źródła i oczyszczanie ograniczanych emisji niezorganizowanych powstających przy produkcji grafitu i węgla

12.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT

Emisje do powietrza obejmujące wyłapywane/ograniczane emisje z różnych źródeł oraz niezorganizowane lub niewyłapywane emisje z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze działające systemy dają efekt w postaci skutecznego usuwania zanieczyszczeń; dane dostępne w czasie opracowywania tego dokumentu wskazują, że emisje niezorganizowane mogą być największym składnikiem emisji całkowitych.

W przypadku wszystkich procesów emisje do powietrza składają się z emisji pochodzących z:

- transportu i składowania materiałów,
- etapów tworzenia mieszanki,
- spiekania, impregnowania, grafityzowania i etapów wykańczania.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo istotne i mogą być przewidywane na podstawie skuteczności zbierania oparów, jak również szacowane dzięki monitoringowi (patrz rozdział 2.6).

Wartości dotyczące wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są niepewne. Istnieje kilka znormalizowanych metod pomiaru i raportowania WWA: dla tego raportu używane były następujące grupy: grupa VDI I (2), VDI II (7), VDI I+II (9), OSPAR 11 (11), EPA (16).

WWA o niskich masach cząsteczkowych są bardzo czułe na warunki pobierania próbek, testowania i procedury. Dlatego istnieje znaczna niepewność odnośnie danych EPA z powodu możliwości niekompletnego ich zbierania. Zwykle oczekuje się jednak, że techniki ograniczania, przeznaczone do usuwania WWA, będą osiągały podobne skuteczności usuwania dla każdej konwencji raportowania, mimo że wartości liczbowe są różne dla każdej z tych konwencji.

Poniżej przedstawiono zarejestrowane i raportowane dla tych konwencji wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

WWA	VDI-I	VDI-II	VDI-I+II	OSPAR 11	EPA
naftalen					**X**
acenaftalen					**X**
acenaften					**X**
fluoren					**X**
fenantren				**X**	**X**

antracen				X	X
fluoranten				X	X
piren					X
α - benzopiren	X		X	X	X
dibenzo (a,h) antracen	X		X	X	X
α - benzo (a) antracen		X	X	X	X
β - benzofluoranten		X	X	X	X
j - benzofluoranten		X	X		
k - benzofluoranten		X	X	X	X
chryzen		X	X	X	X
indeno (1,2,3, cd) piren		X	X	X	X
benzo(ghi)perylen				X	X
β - benzonafto (2,1-d) triofen		X	X		

Tabela 12.10: Konwencje raportowania dla WWA

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Cyklon i/lub filtr workowy	Zależny od rodzaju charakterystyki pyłu.
	< 30 mg/Nm^3	Izolowane jednostki filtrujące stosowane tylko dla silosów	
Węglowodory (lotne)	< 10 mgC/Nm^3	Skraplacz, adsorber. Wsteczne odpowietrzanie gazów podczas dostawy	
Węglowodory (skraplające się)	< 50 mgC/Nm^3		
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.			

Tabela 12.11: Emisja do powietrza odpowiadająca stosowaniu BAT podczas transportu i składowania węgla i smoły.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Cyklon plus filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu
WWA (VDI I)	< 10 µg/Nm^3	Dopalacz (CTO/RTO)*	
WWA (VDI I+II)	< 100 µg/Nm^3	Dopalacz (CTO/RTO)* Adsorber/sucha płuczka	
Węglowodory (ogółem)	< 5 mgC/Nm^3	Dopalacz*	
	< 25 mgC/Nm^3	Adsorber/sucha płuczka	
SO_2	< 50 - 200 mg/Nm^3	Mokra lub półsucha płuczka alkaliczna	Jeśli siarka jest dodawana do

			mieszanki lub paliwo zawiera wysoki procent siarki.
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza. *Dopalacz regeneracyjny był stosowany w wielu zastosowaniach i wymaga mniejszego wkładu energii i może mieć mniejszą objętość gazu, jakkolwiek proces ten jest ciągle na etapie dalszego rozwoju. Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane.			

Tabela 12.12: Emisja do powietrza odpowiadająca zastosowaniu BAT w procesach rozdrabniania i mieszania

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
WWA (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm^3	*Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węglu i filtr tkaninowy.	
WWA (EPA)	200 - 500 µg/Nm^3	Dopalacz	
Węglowodory (lotne)	< 10 - 25 mgC/Nm^3	Dopalacz	
	< 10 - 50 mgC/Nm^3	*Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węglu i filtr tkaninowy.	
Węglowodory (skraplające się)	< 1 - 5 mgC/Nm^3	Dopalacz lub *Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węglu i filtr tkaninowy.	
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza. Filtr elektrostatyczny może być stosowany do specjalnych zadań, ze specjalnymi produktami i/lub niskimi jednostkowymi obciążeniami pieca. W tych przypadkach emisje powinny być równoważne emisjom osiąganym przy stosowaniu płuczek suchych. Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane. * Nowoczesne, dobrze zaprojektowane filtry elektrostatyczne mogą być zdolne do osiągania takich samych wyników jak sucha płuczka.			

Tabela 12.13: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod, gdzie nie jest wykonalne uczestniczenie ograniczania gazów z pieca do wytapiania w ograniczaniu gazów z elektrolizera oraz gazów ze spiekania, impregnowania i w produkcji węgla i anod grafitowych

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	1 – 5 mg/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
BaP *	< 0,5 µg/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i	BaP jest

		filtr tkaninowy	wskaźnikiem
WWA (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
Węglowodory (ogółem)	< 1 - 10 mgC/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
HF	< 0,2 mg/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
Fluorki - ogółem	< 0,5 mg/Nm^3		
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Podane poziomy są dla gazów łączonych z elektrolizerni i instalacji produkcji anod po oczyszczaniu w płuczce z tlenkiem glinu/filtrze tkaninowych. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza. * Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane, BaP jest stosowane tylko jako wskaźnik, stosunek poszczególnych WWA będzie się zmieniał.			

Tabela 12.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod z procesu z systemem ograniczania połączonym z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Cyklon plus filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
Hydrocarbons (Total)	< 10 mgC/Nm^3	Filtr tkaninowy	Tylko w przypadku użycia surowego materiału.
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.			

Tabela 12.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach obróbki maszynowej i grafityzacji.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągania tych poziomów	Uwagi
Lotne składniki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 20 mg/Nm^3	Ograniczenie, kondensator pary, filtr węglowy lub biofiltr	
Cyjanki	< 2 - 5 mg/Nm^3	Dopalacz	Tylko jeśli do produkcji włókien węglowych z zastosowaniem PAN
Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas			

okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.

Tabela 12.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach mieszania i impregnowania, jeśli stosowane są rozpuszczalniki i w produkcji włókien węglowych

12.4.4 Emisje do wody

Procesy opisane powyżej mogą pracować w obiegu zamkniętym, co jest uważane za BAT. W nowych instalacjach oczekuje się zerowych zrzutów do wody. Szlamy z uszczelnionych obiegów i zrzucana woda są odpadami do specjalnego usuwania.

12.4.5 Pozostałości pochodzące z procesów

Pozostałości pochodzące z procesów produkcyjnych mogą być ponownie wykorzystywane w procesie lub innych procesach.

12.4.6 Koszty związane z technikami

Dane dotyczące kosztów zostały zebrane dla różnorodnych odmian procesu i systemów ograniczania. Dane dotyczące kosztów są bardzo specyficzne dla danego miejsca i zależą od wielu czynników, ale podane zakresy dają możliwość dokonania pewnych porównań. Dane zostały przedstawione w załączniku do niniejszego dokumentu, tak że koszty dla procesów i systemów ograniczania dla całego przemysłu metali nieżelaznych mogą być porównane.

12.5 Nowo powstające techniki

Regeneracyjny dopalacz był wykorzystywany w wielu zastosowaniach i wymaga mniejszego wkładu energii dla uzyskania podobnych efektów. Proces zależy od przemiennego obiegu gazów przez szereg stref, gdzie następują cykle grzania, chłodzenia i oczyszczania. Uważa się, że podstawowa zasada jest dobra, ale nadal trwają prace w celu poprawy etapu czyszczenia. W momencie zamknięcia niniejszego dokumentu mogą pojawić się zastosowania w innych procesach w tej sekcji.

13 Wnioski

13.1 Ramy czasowe pracy

Praca nad opracowaniem tego dokumentu BAT zaczęła się w grudniu 1997 kiedy to zostały sporządzone podstawowe dokumenty opisujące zakres prac i podstawowe zagadnienia środowiskowe.

Pierwsze spotkanie Technicznej Grupy Roboczej (TGR) trwało 4 dni od 20 do 23 stycznia 1998 i uczestniczyły w nim przemysły pierwotne i wtórne tak, że odzwierciedlona została rzeczywista struktura tego przemysłu. Uzgodniono zakres i kluczowe zagadnienia. 42 metale wchodzące w rachubę podzielono na 10 grup, które mają takie same lub bardzo podobne procesy produkcyjne.

Pierwszy projekt raportu przewodniego opracowano w październiku 1998 i członkowie TGR zgłosili uwagi do niego. Dostarczono nowe raporty (sprawozdania) i nowe dane.

Drugi projekt kompletnego dokumentu został sporządzony w lipcu 1999 i uwagi z tej rundy konsultacji stworzyły dodatkowe dane i raporty.

Końcowe spotkanie TGR odbyło się od 24 do 26 listopada 1999, na którym osiągnięto wysoki poziom zgodności. Niektóre zagadnienia takie jak poziomy emisji odpowiadające BAT dla SO_2, dioksyn i lotnych związków organicznych były żywo debatowane. Dodatkowe informacje dostarczone podczas konsultacji i po spotkaniu TGR zostały zawarte w końcowym dokumencie. Dokument BAT uzyskał szerokie poparcie ze strony TGR i uczestników na siódmym spotkaniu Forum Wymiany Informacji. Krytyczne uwagi dotyczyły głównie luk informacyjnych i sposobu prezentowania niektórych zagadnień (prośby o więcej poziomów zużycia i emisji odpowiadających BAT zostały ujęte w Podsumowaniu Wykonawczym).

Główne wnioski odnośnie BAT dla różnych etapów produkcyjnych i procesu metalurgicznego zostały zaprezentowane w punktach dotyczących BAT w rozdziałach 2 do 12.

13.2 Źródła informacji

42 metale (plus żelazostopy oraz węgiel i grafit) przydzielono do 10 grup a eksperci ds. ołowiu z przemysłu reprezentowali 7 z tych grup. Przedstawiciele Państw Członkowskich brali udział w spotkaniach tych grup ekspertów i było to źródło użytecznych danych i raportów. Zaangażowani eksperci są uznawani za jednych z najbardziej wykształconych i doświadczonych w świecie. grupy ekspertów reprezentujące Cu, Al., Zn/Pb, metale szlachetne, Ni/Co i żelazostopy przedstawiły wysokiej jakości raporty dotyczące podsektorów.

Główne, wysokiej jakości raporty na temat konkretnych sektorów w obrębie Państw Członkowskich zostały przedłożone przez Niemcy (Cu i Pb/Zn), Finlandię (Cu, Ni, żelazostopy i pierwotny Zn), Holandię (pierwotne Al i pierwotny Zn), Austrię (wtórna Cu i Al), Hiszpanię (wszystkie sektory).

Istniejące raporty sporządzone dla Komisji Europejskiej; Zjednoczonego Królestwa WB i IP; Komisji Ekonomicznej dla Europy; PARCOM, OSPARCOM; USEPA i Norwegii wykorzystano razem z szeregiem materiałów referencyjnych, które są podany w bibliografii.

Dane dla opisów procesu, osiągalnych emisji, skuteczności technik i czynników związanych z nadzorem, gospodarką i polityką uzyskano z 60 wizyt lokalnych i 21 Spotkań Grup Ekspertów.

Połączenie tych źródeł informacji umożliwiło przeprowadzenie dokładnego badania danych i informacji. Jakość wszystkich raportów była bardzo wysoka a dostarczone dane były rzetelne i dokładne.

Jak podano wyżej, dalsze dane i informacje zostały przedłożone podczas etapu konsultacji dla pierwszego i drugiego projektu postaci dokumentu BAT. Dodatkowa informacja została również dostarczona po drugim spotkaniu TGR dla wsparcia poprawionej metody raportowania poziomów emisji odpowiadających stosowaniu BAT.

13.3 Zalecenia dla prac w przyszłości

Jak stwierdzono, jakość raportów przedłożonych przez różne źródła była bardzo wysoka ale w danych znaleziono pewne luki. Rozpoznano obszary gdzie muszą być prowadzone dalsze prace ażeby pomóc w określeniu poziomów emisji odpowiadających BAT albo ażeby pomóc w następnym korygowaniu niniejszego dokumentu. Zidentyfikowano następujące obszary wymagające dalszej pracy.

- Musi być określony najlepszy system ograniczania i odpowiadający mu poziom emisji do powietrza dla gazów zawierających mgły rtęciowe. Obecnie prowadzona jest praca nad tym zagadnieniem i informacja mogłaby być dostępna do jesieni 2000. Potrzebny jest wczesny raport tak, ażeby te dane mogły być zawarte w następnej rewizji niniejszego dokumentu.
- Stosowanie dopalaczy do usuwania węgla całkowitego (lotne związki organiczne) jest ustalone w tym sektorze. Najnowsze rozwiązania obejmują dopalacz regeneracyjny stosowany do oczyszczonego gazu. Dopalacz ten wykorzystuje zawartość energii w końcowych gazach odlotowych i w ten sposób redukuje stosowanie dodatkowego paliwa potrzebnego do ogrzewania gazu do temperatury reakcji. Bardzo dobre wyniki zademonstrowano dla instalacji wtórnej miedzi ale w innych podsektorach raportowano zmienne wyniki. Rozumie się, że dane z innych sektorów dotyczyły wczesnych wersji techniki a dane z bardziej rozwiniętych dopalaczy będą dostępne do wiosny 2001. Te dane powinny być raportowane i zawarte w następnej rewizji niniejszego dokumentu.
- Zakres osiąganych poziomów przez inne systemy dopalaczy jest potrzebny dla następnej rewizji niniejszego dokumentu ażeby potwierdzić emisje z dopalaczy odpowiadające BAT lub zoptymalizowane systemy spalania. Istniejące dane są bardzo ograniczone a dane z innych sektorów zostały wykorzystane do stworzenia szerszego tła danych dla niniejszego dokumentu.
- Emisje niezorganizowane zostały zidentyfikowane jako potencjalnie największe emisje do powietrza w tym sektorze. Potrzeba dalszej pracy w zakresie pomiarów i raportowania emisji niezorganizowanych z instalacji i redukcji, jakie są osiągane przy stosowaniu metod zbierania oparów raportowane w tym dokumencie. Dane te powinny być zebrane i dostarczone dla następnej rewizji niniejszego dokumentu.
- Więcej danych potrzeba dla następnej rewizji tego dokumentu dla potwierdzenia osiągów eksploatacyjnych mokrych i półsuchych płuczek alkalicznych do usuwania SO_2. Istniejące dane są bardzo ograniczone a dane z innych sektorów zostały wykorzystane do stworzenia szerszego tła danych dla niniejszego dokumentu.
- Raportowano nowopowstające techniki dla większości grup metali i następna rewizja niniejszego dokumentu powinna zbadać postęp. W szczególności zastosowanie anod obojętnych dla produkcji pierwotnej Al wydaje się wolniej wyłaniać ale mogłoby oferować kilka poważnych korzyści środowiskowych gdyby praca zakończyła się sukcesem.
- Dane emisji dla powietrza, wody i pozostałości pochodzących z procesów z wykorzystaniem energii powinny być zebrane i dostarczone dla następnej rewizji niniejszego dokumentu. Zbieranie tych danych powinno się zacząć tak szybko jak to

możliwe i powinno obejmować objętości jednostkowe (to jest objętość na tonę wyrobu) gazów lub ścieków tak ażeby można było obliczać emisje jednostkowe dla procesów BAT i etapów procesów. Zużycie energii powinno być również raportowane na tej bazie. Dane jednostkowe emisji umożliwią dokonanie porównania różnych instalacji wśród Państw Członkowskich.

- W wielu przypadkach zidentyfikowano zagadnienia skutków oddziaływania na środowisko ale informacja na ten temat, dostarczona dla niniejszego dokumentu, nie może być wyczerpująca. Tam, gdzie to możliwe powinny być dostarczone uwagi na temat skutków oddziaływania na środowisko z różnych procesów, dla następnej rewizji niniejszego dokumentu.
- Pomiar WWA był oparty na szeregu parametrów takich jak BaP, Całkowite WWA, VDI i OSPAR 11 do powietrza i Borneff 6 do wody. W niektórych przypadkach podstawa raportowanych wartości nie została udostępniona, dane dla następnej rewizji tego dokumentu powinny zawierać informację na temat składników, które są mierzone. Protokół dla pomiaru i raportowania WWA jest obecnie opracowywany przez grupę OSPARCOM kierowaną przez Norwegię.
- Sprzęt sterowania procesu dla niektórych pieców i procesów, zwłaszcza dla niektórych pieców szybowych, może być udoskonalony. Zaleca się, żeby ta praca była prowadzona i raportowana dla następnej rewizji niniejszego dokumentu.
- Dane i informacje na temat firm małych i średniej wielkości nie były w pełni dostępne podczas wymiany informacji. Ta informacja powinna być dostarczona dla następnej rewizji tego dokumentu tak ażeby można było wziąć pod uwagę sytuacje tych firm.

Zaleca się ażeby niniejszy dokument był rewidowany co cztery lata ze szczególną oceną powyższych punktów.

BIBLIOGRAFIA

[tm 1, Davy Consultants (UK – Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1993]
HMIP [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM] (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
Davy Consultants (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1993
Pollution Control for Magnesium Production Processes

[tm 2, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993
Pollution Control in the Secondary Aluminium Industry

[tm 3, McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993
Pollution Control in the Titanium Industry

[tm 4, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for Secondary Lead Production

[tm 5, B R Lerwill, St. Barbara Consultancy Services 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
B R Lerwill, St. Barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control in the Precious Metals Industry

[tm 6, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993
Pollution Control in the Primary Aluminium Industry

[tm 8, St. Barbara Consultancy Services 1993]
HMIP [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM]
St. Barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control for the Refractory Metals Industries

[tm 9, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for the Tin, Bismuth and Silicon Industries

[tm 10, Hatch Associates Ltd. 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
Hatch Associates Ltd. 1993
Pollution Control for Cadmium and Mercury Production

[tm 11, Saint Barbara Consultancy Services 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
Saint Barbara Consultancy Services 1993
Pollution Control in the Cobalt and Nickel Industry

[tm 12, Hatch Associates Ltd 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] Hatch Associates Ltd 1993
Pollution Control for Primary Zinc Production

[tm 13, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Process for the Production of Zinc and Zinc Alloys

[tm 14, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Processes for the Production of Lead and Lead Alloys

[tm 15, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Processes for the Production of Refractory Metals

[tm 16, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Processes for the Production, Melting and Recovery of Cadmium, Mercury and their Alloys

[tm 17, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Processes for the Production of Aluminium

[tm 18, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Processes for the Production of Copper and Copper Alloys

[tm 19, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994

Processes for the Production of Precious Metals and Platinum Group Metals

[tm 20, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
The Extraction of Nickel by the Carbonyl Process and the Production of Cobalt and Nickel Alloys

[tm 21, HMIP - UK 1994 - Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP 1994]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP] 1994
Tin and Bismuth Processes

[tm 22, DGXI 1991]
Komisja Europejska, DG XI
Technical BAT Note Heavy Metal Emissions from Non-Ferrous Industrial Plants

[tm 23, OSPARCOM 1996]
OSPAR
OSPAR 1996
Draft PARCOM Recommendation concerning BAT and Best Environmental Practice for the Primary Non-Ferrous metal Industry (Zinc, Copper, Lead and Nickel)

[tm 24, DFIU 1996]
DFIU-Uniwersytet w Karlsruhe (D)
DFIU- Uniwersytet w Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part I - sulphur and nitrogen oxides

[tm 25, DFIU 1996]
DFIU- Uniwersytet w Karlsruhe (D)
DFIU- Uniwersytet w Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part II - heavy metals

[tm 26, OSPARCOM 1996]
Oslo and Paris Commissions [Komisje w Oslo i Paryżu]
Oslo and Paris Commissions [Komisje w Oslo i Paryżu] 1996
Description of BAT for the Primary Production of Non-Ferrous Metals (Zinc, Copper, Lead and Nickel)

[tm 27, McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993]
HMIP - UK [Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM – Zjednoczone Królestwo WB i IP]
McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993
Pollution Control in the Copper Industry

[tm 28, WRC 1993]
Komisja Europejska DG XI
M Barry, T F Zabel and C Young 1993

Study on the Technical and Economic Aspects of Measures to reduce (on the Basis of Best Available Technology) the Pollution of Water and Other Environmental Areas from the Non-Ferrous Metal Industry (Contract B6612-90-006931)

[tm 29, OSPARCOM 1997]
Oslo and Paris Commissions [Komisje w Oslo i Paryżu]
Oslo and Paris Commissions [Komisje w Oslo i Paryżu] 1997
Description of Existing Techniques and Best Available Techniques in the Aluminium Electrolysis Industry

[tm 30, EPA (IRL) 1996 - Irlandzka Agencja Ochrony Środowiska 1996]
Environmental Protection Agency (IRL) [Irlandzka Agencja Ochrony Środowiska]
Environmental Protection Agency (IRL) [Irlandzka Agencja Ochrony Środowiska] 1996
Integrated Pollution Control Licensing - Batneec Guidance Note for the Extraction of Alumina

[tm 31, Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994]
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N)
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994
The Norwegian Aluminium Industry and the Local Environment

[tm 32, NL Al 1998]
Holenderskie Ministerstwo Środowiska, Departament Powietrza/Energii
Witteveen+Bos, Deventer (NL) 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium

[tm 33, Mantle 1988]
E C Mantle, Metallurgical & Environm. Consultant 1988
Potential for Air Pollution Emissions form the Aluminium Industry and the Best Available Technology for Abatement (final report)

[tm 34, US EPA 1995 - Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska 1995]
US EPA [Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska]
US EPA [Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska] 1995
EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Nonferrous Metals Industry

[tm 35, UNECE 1995 – Komisja Gospodarcza ONZ ds. Europy 1995]
Komisja Gospodarcza ONZ ds. Europy
Heavy Metals Emissions - Long-range Transboundary Air Pollution

[tm 36, Panorama 1997]
Komisja Europejska - DG III
Panorama of EU Industry 1997 - An extensive review of the situation and outlook of the manufacturing and service industries in the EU

[tm 37, Mounsey 1995]
COPPER 95 International Conference
Mounsey, E.N. 1995
Copper Bearing Materials

[tm 38, Ausmelt 1995]
Ausmelt Ltd., Australia

EAF Dust Processing with Ausmelt Technology

[tm 39, Lightfoot 1994]
Ausmelt Ltd., Australia
Lightfoot, Brian 1994
Waste Treatment by Ausmelt Technology

[tm 40, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd, Australia
Treatment of Incinerator Ash in an Ausmelt Furnace System

[tm 41, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Treatment of Lead and Zinc Residues using the Ausmelt Process

[tm 42, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Application of Ausmelt Technology to the Recycling of Spent Pot Liner for the Aluminum Industry

[tm 43, Ausmelt 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Short, W.E.; Sutton, D.J.; Swayn, G.P. 1996
Commercial application of Ausmelt's top submerged lance technology in the lead industry

[tm 44, Ausmelt 1997]
Ausmelt Ltd., Australia
Sofra, J.; Mounsey, E.N.; Piret, N.L. 1997
Technology in Secondary Copper Smelting and Converting

[tm 45, Floyd 1996]
Ausmelt Ltd., Australia
Floyd, J.M. 1996
The Third Decade of Top Submerged Lance Technology

[tm 46, Svens 1985]
Metal News, tom 7
Svens, K. 1985
Outokumpu Mercury Recovery

[tm 47, Mahmound 1996]
International Precious Metals Institute [Międzynarodowy Instytut Metali Szlachetnych]
Dr. Mahmound I. El Guindy 1996
Precious Metals 1996 - Proceedings of the Twentieth International Precious Metals Conference, Newport Beach, California

[tm 48, Järvinen, O.]
Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Wenmec/Outokumpu Technology Update of Current Developments for Anode Slime

[tm 49, Järvinen, O.]

Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Current Developments for Anode Slime Precious Metals Treatment

[tm 50, Hyvärinen 1989]
Journal of Metals
Hyvärinen, O.; Lindroos, L.; Yllö, E. 1989
Recovering Selenium from Copper Refinery Slimes

[tm 51, Kuusisto 1986]
Outokumpu Oy
Kuusisto, R. 1986
Process Equipment for Electrolyte Purification and Anode Slime Treatment

[tm 52, Hyvärinen 1984]
113th AIME Annual Meeting [CXIII Doroczne Spotkanie AIME]
Hyvärinen, O. 1984
Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes

[tm 53, Newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998]
Kennecott Utah Copper Corporation, Magna, Utah
newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998
Kennecott Utah Copper Smelter Modernization

[tm 54, Asteljoki 1985]
Annual meeting of AIME [Doroczne Spotkanie AIME] Nowy York, luty. 85
Asteljoki, J.; Kytö, M. 1985
Alternatives for Direct Blister Copper Production

[tm 55, Biswas]
Biswas, A.K.; Davenport, W.G.
Extractive Metallurgy of Copper

[tm 56, Kojo]
Kojo, I.V.; Riekkola-Vanhanen, M.
Copper Production by Leaching - Solvent Extraction - Electrowinning

[tm 57, Knuutila 1997]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finlandia
Knuutila, K. 1997
Nickel electrolysis process

[tm 58, Knuutila]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finlandia
Knuutila, K.; Hultholm, S.-E., Saxén, B
New Nickel Process Increasing Production

[tm 59, Kojo]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Kojo, I.V.; Mäkinen, T.; Hanniala, P.
Direct Outokumpu Nickel Flash Smelting Process (DON)

[tm 60, Hanniala 1994]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Hanniala, P. 1994
Outokumpu Flash Technology for the Existing Copper Smelters

[tm 61, Kytö 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Kytö, M.; Kojo, I.V.; Hanniala, P. 1996
Outokumpu Flash Technology Meeting the Environmental and Business Challenges of the Next Century

[tm 62, Hanniala 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Hanniala, P. 1996
Advances in Copper Smelting Technology: Economic and Quality Considerations

[tm 63, Helle]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Helle, L.; Kojo, I.
Copper production by flash-converting technology: process and equipment

[tm 64, Kennecott 1995]
Mining Environmental Management
Kennecott's smelter and refinery modernisation

[tm 65, Hanniala 1996]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Hanniala, P. 1996
The Environmental and Economic Benefits of the Outokumpu Flash Smelting Technology for Different Kinds of Concentrates

[tm 66, Outokompu 1997]
Outokompu Harjavalta Metals Oy
Sulphur Dioxide Emissions

[tm 67, George 1995]
Copper 95 - International Conference [Miedź 95 – Międzynarodowa Konferencja]
George, D.B.; Gottling, R.J.; Newman, C.J. 1995
Modernization of Kennecott Utah copper smelter

[tm 68, Hanniala 1989]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Hanniala, T.P.T.; Sulanto, J.S. 1989
The Development Trends of the Outokumpu Flash Smelting Process for the Year 2000

[tm 69, Hanniala 1995]
Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finlandia
Hanniala, P.; Kojo, I.V. 1995
Utilization of Outokumpu Flash Technology to meet Environmental Requirements

[tm 70, Mercury Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998]
Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.

Metalurgia del Mercurio - Métodos de Producción de Mercurio

[tm 71, various 1974]
Conference Barcelona [Konferencja w Barcelonie] 6 - 10.5.74
various 1974
Congreso Internacional del Mercurio (Tomo I, II),

[tm 72, Ajima 1994]
Metallurgical Review of MMIJ, tom 11, nr 1
Ajima, S.; Hayashi, M.; Shimizu, T. 1994
Copper Smelting and Refining at Naoshima

[tm 73, Shibasaki 1993]
Mitsubishi Materials Corp., Japonia
Shibasaki, T.; Hayashi, M.; Nishiyama, Y. 1993
Recent Operation at Naoshima with a larger Mitsubishi Furnace Line

[tm 74, Mitsubishi 1993]
Mitsubishi Materials Corporation, Japonia
The Mitsubishi Process - Technical and Environmental Advantages

[tm 75, Theodore 1992]
ETS International, Inc (USA)
Theodore, L.; Buonicore, A. 1992
Air Pollution Control Equipment

[tm 76, Startin 1998]
Cerafil (Ceramic Filter Elements), Zjednoczone Królestwo WB i IP
Startin, A. 1998
Solve your gas filtration problems

[tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]
European Aluminium Association EAA [Europejskie Stowarzyszenie Aluminium]
Nordheim, E. 1998
Minutes from IPPC BREF Notes - Aluminium Expert Group Meeting - Brussels 27 April 1998

[tm 78, Soud 1993]
IEA Coal Research
Soud 1993
Particulate control handbook for coal-fired plants

[tm 79, Soud,]
IEA Coal Research (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
Soud, H.N.
Developments in particulate control for coal combustion

[tm 80, Warner, 1998]
CIM/CMMI/MIGA Montréal 98
Warner, N.A. 1998
Copper and Nickel Smelting With Virtually Zero Gas Emission - A Vision for the Future

[tm 81, Warner 1998]
TMS, Annual Meeting [Doroczne Spotkanie]
Warner, N.A. 1998
Gas Recirculation and Endothermic Dissociation of Sulphur Trioxide for Smelting high Energy Sulphides with Technically Pure Oxygen

[tm 82, Warner, 1998]
AusIMM 98 - The Mining Cycle
Warner, N.A. 1998
Refined Zinc Metal Production at the Minesite

[tm 83, Ministerium in NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium in NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in verlorenen Formen - Sandgußverfahren

[tm 84, Ministerium NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in Dauerformen - Druckgußverfahren

[tm 85, NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Schwermetallen

[tm 86, Ministerium NRW (D) 1997]
Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft
Ministerium NRW (D) 1997
NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Leitmetallen

[tm 87, Brueggemann 1998]
ASARCO Inc. (USA)
Brueggemann, M.; Caba, E. 1998
Operation of the Contop Process at the Asarco El Paso Smelter

[tm 88, Torres 1998]
Sulfide Smelting
Torres, W.E. 1998
Current Teniente Converter Practice at the SPL ILO Smelter

[tm 89, Arthur 1998]
ISASMELT
Arthur, P. 1998
MIM Process Technologies

[tm 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]
EEA
Nordheim, E. 1998
Aluminium Expert Group Site Visits

[tm 91, OSPARCOM 1998]
Ospar Point Workshop
UBA (D) 1998
Revision of the Draft Decision on Limits for Emissions to the Atmosphere and Discharges into Water of Contaminants from the Primary Non-Ferrous Metal Industry

[tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]
Eurometaux (B)
Traulsen, H. 1998
Plant Information - Copper Industry (Draft)

[tm 93, OSPARCOM 1992]
Paris Commission [Komisja Paryska]
Paris Commission [Komisja Paryska] 1992
BAT for the Preparation of Anodes in the Primary Aluminium Industry

[tm 94, Ni Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Niklu 1998]
Eurometaux
Laine, L. 1998
The Support of the Nickel and Cobalt Section of the BREF Note

[tm 95, García-Agocheaga 1998]
ASER (E)
García-Agocheaga, B. 1998
Zinc Recovery Processes

[tm 96, Laine, L. 1998]
Outokumpu (SF)
Laine, L. 1998
NI Production

[tm 97, Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998]
Hatch Associates ltd. (CAN)
Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998
Recent Developments in D.C. Furnace Design

[tm 98, Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998]
Mintek (Afryka Pd.)
Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998
Plasma Developments in Africa

[tm 99, Bontoux, L.; Leone, F. 1997]
IPTS, Komisja Europejska
Bontoux, L.; Leone, F. 1997
The Legal Definition of Waste and it's Impact on Waste Management in Europe

[tm 100, NL Al 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium

[tm 101, NL Zn 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Zinc

[tm 102, DFIU Lead 1998]
Uniwersytet w Karlsruhe DFIU (D)
Hähre, S. 1998
Report on BAT in German Zinc and Lead Production (Draft)

[tm 103, Rodermund 1997]
Metaleurop Weser Zink (D)
Rodermund, R. 1997
New Gas Cleaning Technology in the Solution Purification of a Zinc Smelter

[tm 104, Various 1990]
Technology of Metalforming

[tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]
Degussa (D)
Hasenpusch, W. 1998
Precious Metals

[tm 106, Farrell, 1998]
Europejskie Biuro IPPC w Sewilli
Farrell, F. 1998
Personal Discussions

[tm 107, Ullmann's 1996]
Ullmann's Encyclopedia
Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry

[tm 108, Winter 1992]
Umweltbundesamt (A)
Bericht über die Umweltsituation an ausgewählten langjährigen Industriestandorten

[tm 109, UNEP 1993 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1993]
UNEP [Program Ochrony Środowiska ONZ[
Raffinot, P.; Bozec, C. 1993
Environmental Management of Nickel Production

[tm 110, UNEP 1987 - Program Ochrony Środowiska ONZ 1987]
United Nations Environment Programme (UNEP) [Program Ochrony Środowiska ONZ]
United Nations Environment Programme (UNEP) [Program Ochrony Środowiska ONZ] 1987
Environmental Aspects of Nickel Production

[tm 111, Salmon 1998]
Kennecott Utah Copper Corporation
Salmon, L. 1998
Emission Information

[tm 112, Various 1998]
Europejskie Biuro IPPC w Sewilli
Technical information from TWG -meeting presentations

[tm 113, Anthony 1997]
Minerals Industry International
Anthony, T.; Flett, D.S. 1997
Nichel Processing Technology: A Review

[tm 114, Shunan Denko, Japan 1998 – Shunan Denko, Japonia 1998]
Shunan Denko, Japonia
Shunan Denko, Japonia 1998
High-Carbon Ferrochrome Smelting Process Cuts Electric Power Consumption

[tm 115, Outokumpu Oy (SF) 1998]
Outokumpu Oy (SF)
Outokumpu Oy (SF) 1998
Outokumpu oy Ferrochrome Process Results in Energy Savings

[tm 116, ALFED 1998]
ALFED (Aluminium Federation ltd) Zjednoczone Królestwo WB i IP
ALFED (Aluminium Federation ltd) Zjednoczone Królestwo WB i IP 1998
Secondary Aluminium Refining and Remelting

[tm 117, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]
Eurometaux
Eurometaux 1998
Fabrication of Semi-Finished Products from Copper and Copper Alloys

[tm 118, ETSU (UK – Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1996]
ETSU (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
ETSU (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1996
Waste heat recovery from high temperature gas streams

[tm 119, VDI 3467 1998]
VDI (D)
VDI (3467) 1998
Production of Carbon and Electrographite Materials

[tm 120, Lead and Zinc Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Ołowiu i Cynku 1999]
Eurometaux
Krüger, J. 1999
Proposal for a BREF-note for Pb, Zn, Cd, Sb (Part 1)

[tm 121, Hoogovens 1998]
Hoogovens (NL)
Laheye, R.; Burggraaf, D. 1998
Greenmelt: An Environmentally Sound Remelting Concept

[tm 122, McLellan 1998]
ETSU
McLellan 1998

Electromagnetic Pumping Improves the Efficiency of Melting Aluminium

[tm 123, McLellan 1998]
ETSU
McLellan 1998
Electromagnetic Pumping of Aluminium; Audit of Fluxless Melting Technology at Calder Aluminium Ltd., Willington

[tm 124, DFIU Cu 1999]
Uniwersytet w Karlsruhe (DFIU)
Rentz, O,; Krippner, M.; Hähre, S. 1999
Report on BAT in German Copper Production (Final Draft)

[tm 125, ETSU 1994]
Departament Środowiska
ETSU 1994
Oxy-Fuel Melting of Secondary Aluminium

[tm 126, Robson 1998]
Agencja ds. Środowiska Zjednoczonego Królestwa WB i IP
Robson, T.G.; Coleman, J. 1998
A Review of the Industrial Uses of Continuous Monitoring Systems: Metals Industry Processes

[tm 127, ETSU 1994]
ETSU
ETSU 1994
Energy Efficiency in the Provision and Use of Industrial Gases

[tm 128, Euro Alliages (B) 1998]
Euro Alliages (B)
Euro Alliages (B) 1998
Ferromolybdenum Notes

[tm 129, Madelin 1991]
EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy
Madelin, B; Ferquel, S.; Martin, J.L. 1991
Lead blast-furnace evolution: a new approach

[tm 130, Chadwick 1994]
Mining Magazine
Chadwick, J. 1994
Zaldivar Copper Mine

[tm 131, Davies 1998]
Agencja ds. Środowiska Zjednoczonego Królestwa WB i IPDavies, N. 1998
Emissions from Carbon Fibre Production

[tm 132, Kola 1997]
XX International Mineral Processing Congress [XX Międzynarodowy Kongres nt. Przetwarzania Minerałów]
Kola, R. et alles 1997

Depuration and upgrading of waelz oxides in a new hydrometallurgical plant

[tm 133, Eurometaux Copper Industry 1998]
Eurometaux Copper Industry
Eurometaux Copper Industry 1998
Draft Report from IPPC BAT Copper Experts Group Meeting, Hamburg July 1998

[tm 134, Nordheim 1998]
European Aluminium Association [Europejskie Stowarzyszenie Aluminium]
European Aluminium Association [Europejskie Stowarzyszenie Aluminium] 1998
Aluminium BREF Note - Primary Aluminium Section on Spent Potlinings

[tm 135, Ahmadzai, H. 1994]
Szwedzka Agencja Ochrony Środowiska
Ahmadzai, H. 1994
Survey and Trends Pertaining to Control Methodologies in the Primary Smelting Industry

[tm 136, Torfs 1996]
Iron Control in Hydrometallurgy
Torfs, K.J. 1996
The Union Minière Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects

[tm 137, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]
Metallurgiacal Consulting Traulsen GmbH
Eurometaux, Copper Industry 1998
Technologies Applied Outside the EU and New Technologies (draft 2nd version)

[tm 138, Gershel 1998]
EMCI
Gershel, T. 1998
Copper and its Alloys

[tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]
Fińska Agencja Ochrony Środowiska
Fugleberg, S. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Zinc Production

[tm 140, Finland Cu 1999 – Finlandia Cu 1999]
Fińska Agencja Ochrony ŚrodowiskaRiekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Copper Production and By-Production of Precious Metals

[tm 141, Niemelä, P. 1999]
Fińska Agencja Ochrony Środowiska Niemelä, P. 1999
Finnish Epert Report on BAT in Ferrochromium Production

[tm 142, Finland Ni 1999 – Finlandia Ni 1999]
Fińska Agencja Ochrony ŚrodowiskaRiekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Nickel Production

[tm 143, Ferro-Alloy-Expert-Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Żelazostopów 1998]
Euroalliages (B)
Ferro-Alloy-Expert-Group [Grupa Ekspertów ds. Żelazostopów] 1998

BAT for Ferro-Alloy-Production

[tm 144, Elkem Asa 1998]
Elkem Asa
Elkem Asa 1998
Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology

[tm 145, Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998]
UBA (A)
Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998
Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie

[tm 146, Byrdziak 1998]
Environment & Innovation in Mining & Mineral Tech.
Byrdziak, H.; Dobrzanski, J.; Garbaczewski, J. 1998
Environmental Measures by the Polish Copper Industry

[tm 147, Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986]
Carl Hanser Verlag München Wien
Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986
Chemische Technologie

[tm 148, Dairymple, I. 1999]
EA Technology ltd. Chester (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
Dairymple, I. 1999
Setting New Standards of Performance and Economy for Effluent Treatment and Heavy an Precious Metal Recovery

[tm 149, Kemmer, F. N. 1988]
Nalco Chemical Company
Kemmer, F. N. 1988
The Nalco Water Handbook (second edition)

[tm 150, FL Smidth (DK) 1992]
FL Smidth (DK)
FL Smidth (DK) 1992
GSC Processing of Carbonate Rocks

[tm 151, Kolbeinsen, L. et al. 1995]
INFACON (N)
Kolbeinsen, L. et al. 1995
Energy Recovery in the Norwegian Ferro Alloy Industry

[tm 152, Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998]
Tapir Forlag, Trondheim (N)
Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998
Production of High Silicon Alloys

[tm 153, Wintersto, D.]
Elkem ASA (N)
Wintersto, D.
Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology

[tm 154, Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.]
DNV Industri Norge AS (N)
Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.
Results of a Comprehensive Survey of Emissions of Air Pollutants from Ferrosilicon and High Purity Silicon Metal Furnaces

[tm 155, Tveit, H.]
INFACON 8
Tveit, H.
Environmental Aspects of the Ferro Alloy Industry

[tm 156, Lindstad, T.]
INFACON 8
Lindstad, T.
CO_2-Emissions and the Ferroalloys Industry

[tm 157, Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994]
SINTEF, Trondheim (N)
Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994
10th International Ferro-Alloys Conference

[tm 158, Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.]
SINEF, Trondheim (N)
Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.
CO_2 Emissions from the Production of Ferrosilicon and Silicon metal in Norway

[tm 159, VDI 3478 1996]
VDI (D)
VDI 3478 (D) 1996
Biologische Abgasreinigung - Biowäscher und Rieselbettreaktoren Biological Waste Gas Purification - Bioscrubbers and Trickle Bed Reactors

[tm 160, Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999]
UBA (A)
Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999
Stand der Technik in der Sekundärkupfererzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie

[tm 161, Petersen 1999]
Umweltbehörde, Hamburg (D)
Petersen, K. 1999
Determination of specific emission values (BAT)

[tm 162, Coulton, G. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co. ltd.
Coulton, G. 1999
IPPC BREF Notes- Refractory Metals (Chromium) and Ferro Alloys (Ferro Titanium)

[tm 163, Steudtner 1998]
TÜV Ecoplan, Umwelt GmbH, Mönchengladbach (D)
Steudtner 1998

Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen im Rahmen des Projektes RWO an den Dachreitern der Konverterhalle sowie des Nebenhaubenfilters (Esse 48) in der Rohhütte Werk Ost bei der Firma Norddeutsche Affinerie Hamburg

[tm 164, Bobeth 1999]
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Bobeth, A. 1999
Precious Metals

[tm 165, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999
Topsoe WSA Technology for Desulphurization of Off-gas from Pb and Zn Smelters

[tm 166, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996
Topsoe WSA Technology for Desulphurization of SO2 Gas from PB Sintering Machine at Metaleurop, Noyelles-Godault, France

[tm 167, Bendixen, O. R. 1997]
TOPSOE Technologies (DK)
Bendixen, O. R. 1997
H_2SO_4 from Low Strength Gases

[tm 168, Neuhaus, W. 1999]
Global Symposium on Recycling, Waste Treatment itp. [Światowe Sympozjum nt. Recyklingu, Oczyszczania Wody itp.]
Neuhaus, W. 1999
Enforcement Programme Concerning Avoidance and Recycling of Waste at non-ferrous Metal Smelting Plants and Foundries in North-Rhine Westphalia

[tm 169, Clark, J.H. 1995]
Blackie Academic & Professional
Clark, J.H. 1995
Chemistry of Waste Minimization

[tm 170, U.S. Department of Commerce, Springfield (USA) 1995 - Amerykański Departament Handlu, Springfield (USA) 1995]
National Technical Information Service (NTIS) [Krajowy Serwis Informacji Technologicznej]
U.S. Department of Commerce [Amerykański Departament Handlu], Springfield (USA) 1995
Revitalize the US Silicon/Ferrosilicon Industry Through Energy-Efficient Technology, Final Report, Addendum Furnace Modeling

[tm 171, Steil 1999]
DFIU, Uniwersytet w Karlsruhe (D)
Steil, H.U.; Hähre, S. 1999
Kontakt osobisty

[tm 172, Cunningham, L.D. 1997]
U.S.G.S.
Cunningham, L.D. 1997

Columbium (Niobium) and Tantalum

[tm 173, Papp, J.F. 1997]
U.S.G.S.
Papp, J.F. 1997
Chromium

[tm 174, Jones, T.S. 1997]
U.S.G.S.
Jones, T.S. 1997
Manganese

[tm 175, Shedd, K.B. 1997]
U.S.G.S.
Shedd, K.B. 1997
Tungsten

[tm 176, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Molybdenum

[tm 177, Gambogi, J. 1997]
U.S.G.S.
Gambogi, J. 1997
Titanium

[tm 178, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Rhenium

[tm 179, Hedrick, J.B. 1997]
U.S.G.S.
Hedrick, J.B. 1997
Zirconium

[tm 180, Fenton, M. 1997]
U.S.G.S.
Fenton, M. 1997
Ferroalloys

[tm 181, Winter 1998]
UBA (A)
UBA (A) 1998
Emissionserklärung Treibacher Chemische Werke

[tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999 - Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu] (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1999]
International Tungsten Industry Association [Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu] (Zjednoczone Królestwo WB i IP)

International Tungsten Industry Association [Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu] (Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1999
BREF Note for Tungsten

[tm 183, Encyclopaedia Britannica 1996]
Encyclopaedia Britannica
Encyclopaedia Britannica 1996
Extraction and Processing Industries

[tm 184, London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999
Titanium Sware Degreasing Plant

[tm 185, London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co ltd. 1999
Production of Chromium Metal

[tm 186, ABB (S) 1999]
ABB (S)
ABB (S) 1999
Information on Systems for Pollution Control

[tm 187, Elkem (N) 1999]
Elkem (N)
Elkem (N) 1999
Energy recovery from hot gas in ferroalloy and silicon industry

[tm 188, SFPO (F) 1999]
SFPO (F)
SFPO (F) 1999
Energy balance

[tm 189, Kramer, D. 1997]
U.S.G.S.
Kramer, D. 1997
Magnesium

[tm 190, Ober, J.A. 1997]
U.S.G.S.
Ober, J.A. 1997
Lithium

[tm 191, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Radial Flow Scrubber for Dedusting, Cooling, Gas Absorption

[tm 192, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Electrostatic Precipitators

[tm 193, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Corrosion-Proof Wet Precipitators

[tm 194, Lurgi 1997]
Lurgi GmbH
Low Pressure Pulse Technology

[tm 195, SFPO 1999]
SFPO
Dedusting Equipment of the Casting Area on BF Nr. 7 of SFPO

[tm 196, Elkem 1998]
Elkem-Spigerverket a/s, Oslo, Norway
Semi-Closed Furnace with waste Heat Boiler and Filter

[tm 197, Mezger 1999]
Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemb.
Mezger, G. 1999
German Aluminium Expert Group

[tm 198, Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991]
Lurgi AG, Frankfurt/M. (D)
Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991
Cleaning of Process and Waste Gases

[tm 199, Finkeldei, L. 1999]
Finkeldei, L.
Finkeldei, L. 1999
Personal Discussions

[tm 200, Kantola, E. 1999]
Lapin Ympäristökeskus
Kantola, E. 1999
Dust emissions from closed electric arc furnaces for ferro-chrome production

[tm 201, Velten 1999]
Norddeutsche Affinerie
Velten 1999
Primary Smelter, Converter Secondary Hood System

[tm 202, EnviroSense 1995]
EnviroSense
Closed Ferro-Alloy Furnace with Dry Removal

[tm 203, Amundsen 1999]
Norsk Hydro ASA
Amundsen 1999
Primary magnesium production techniques

[tm 204, Amundsen 1999]
Norsk Hydro ASA

Amundsen 1999
Primary magnesium production techniques

[tm 205, Sadaci S.A. (B) 1999]
Sadaci S.A. (B)
Sadaci S.A. (B) 1999
Production of Sulphuric Acid with a WSA plant

[tm 206, TGI 1999]
Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente
Tecnología y Gestión de la Innovación S.A. 1999
Metalurgia no Férrea, Epígrafes 2.5.a, 2.5b

[tm 207, TGI 1999]
Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente (E)
Tecnologia y Gestión de la Innovación S.A. (E) 1999
Fabricación de Carbono y Electrografito

[tm 208, Alwast, H. et al. 1998]
Ministerium NRW (D)
Alwast, H. et al. 1998
Abschlußbericht zur Untersuchung der NE-Metall-Schmelzanlagen und NE-Metall-Gießereien

[tm 209, Stephens, R.L. 1999]
Journal of Metals
Stephens, R.L. 1999
Innovations in Smelter Gas Control

[tm 210, Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999]
Eurometaux Copper Industry Expert Group [Grupa Ekspertów Przemysłu Miedzi]
Traulsen, H.
Information on the Copper Industry Section 6 and 7

[tm 211, Noyes 1994]
Robert Noyes
Unit Operations in Environmental Engineering

[tm 212, Noyes 1993]
Robert Noyes
Pollution Prevention Technology Handbook

[tm 213, PRAM 1999]
OSPARCOM
Progress Report 3-7 May 1999

[tm 214, Vaartjes 1999]
Chemisch 2 Weekblad 8
Jarosite Processing

[tm215, Mining Engineering 1999]
Newman, Probert, Weddick

Kennecott Utah Modernisation

[tm 216, Gryllia 1999]
Grecka Dyrekcja ds. Środowiska
Olympias Project

[tm 217, VDI 2442 1987]
VDI (D)
VDI (2442) 1987
Waste gas treatment by Thermal Combustion

[tm 218, VDI 2443 1995]
VDI (D)
VDI (2443) 1995
Waste gas purification by oxidative gas scrubbing

[tm 219, VDI 3674 1998]
VDI (D)
VDI (3674) 1998
Waste gas treatment by adsorption

[tm 220, VDI 3476 1990]
VDI (D)
VDI (3476) 1990
Catalytic exhaust gas purification

[tm 221, VDI 3677 1997]
VDI (D)
VDI (3677) 1997
Filtering separators

[tm 222, VDI 3678 1998]
VDI (D)
VDI (3678) 1998
Electrostatic precipitators

[tm 223, VDI 3679 1998]
VDI (D)
VDI (3679) 1998
Wet separators for particle separation

[tm 224, VDI 3927 1998]
VDI (D)
VDI (3927) 1998
Abatement of halide, sulphur oxides and nitrogen oxides in off-gases from combustion processes

[tm 225, VDI 3460 1997]
VDI (D)
VDI (3460) 1997
Emission Control, Thermal treatment of waste

[tm 226, VDI 2102 1999]
VDI (D)
VDI (2102) 1999
Emission Control, secondary copper smelting and refining plants

ZAŁĄCZNIK I DANE DOTYCZĄCE KOSZTÓW JEDNOSTKOWYCH DLA PRODUKCJI METALI ORAZ DLA SYSTEMÓW OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Niniejszy załącznik zestawia dane umożliwiające porównanie kosztów dla niektórych procesów i instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Podane dane skupiają się na instalacji technologicznej i głównych danych zużycia. Czynniki kosztów specyficzne dla określonego miejsca zostały wyeliminowane w maksymalnym możliwym stopniu. Informacje podają rząd wielkości zakresu kosztów i umożliwiają ograniczone porównanie kosztów pomiędzy stosowanymi technikami.

Brak jest dostępnych danych dla wszystkich grup metali, a dostępne dane prezentowane są jako załącznik, tak aby pewne koszty np. dla pieców, systemów ograniczania zanieczyszczeń itd. mogły być odnoszone do tych grup. Koszty są głównie podawane na podstawie kosztów na tonę produkcji. Tam gdzie jest to możliwe podawana jest wielkość instalacji technologicznej (zdolność produkcyjna) lub instalacji ograniczania zanieczyszczania, tak aby dane mogły być stosowane do określenia zgrubnych oszacowań dla sektorów, które mogą nie być reprezentatywne.

Kilka źródeł przedstawiło dane i wszystkie te dane podają jednostkowy koszt inwestycyjny na tonę wyprodukowanego metalu. Dane zostały podane w różnorodnych walutach będących w użyciu w momencie zakupu. Aby umożliwić bezpośrednie porównania waluty te przeliczono na euro stosując kurs wymiany obowiązujący 16 czerwca 1999 – 1,06 USD = 1€ (euro). Różne kursy wymiany, które obowiązywały od 1950, są podane niżej, tak by można było w razie potrzeby dojść do kosztów początkowych (oryginalnych).

Rok	DM / £	DM / US $	US $ / £	DM / ECU *	US $ / ECU *
1950	11,76	4,20	2,80	-	-
1960	11,71	4,17	2,81	-	-
1970	8,74	3,65	2,40	-	-
1980	4,23	1,82	2,33	2,48	1,36
1990	2,88	1,62	1,79	2,07	1,26
1993	2,48	1,65	1,50	1,90	1,15
1996	2,35	1,50	1,56	1,90	1,27
1998	2,91	1,76	1,66	1,97	1,12

* tylko od 1979

Tabela I.1: Niektóre kursy wymiany walut

Dane kosztów przedstawione w tym załączniku wskazują tylko rząd wielkości.

Pewne źródła podały również koszty finansowania i koszty eksploatacyjne tylko dla konkretnej instalacji. Nie można ich stosować do innych miejsc, ponieważ koszty indywidualnych operacji zawierałyby znaczny udział składników kosztowych specyficznych dla danego miejsca i dla danej firmy.

I.1 Czynniki wpływające na koszty

Niektóre z czynników wpływających na wspomniane powyżej koszty specyficzne dla danego miejsca, obejmują co następuje:-

- Transport:
  - Koszty transportu materiału wsadowego (wpływ na koszt obróbki i rafinacji).
  - Koszty transportu produktu (produktów).

- Bezpośrednie koszty eksploatacyjne:
  - Robocizna, warunki klimatyczne, przygotowanie instalacji produkcyjnych (koszty transportu wewnętrznego), zasilanie energetyczne, dostępna infrastruktura, szczególne wymagania dotyczące ochrony środowiska.

- Koszty sprzedaży:
  - Dostęp do rynku, infrastruktura, warunki klimatyczne.

- Koszty kapitałowe:
  - Opcje wysyłki materiału wsadowego, dostęp do rynku i warunki rynkowe/sprzedaż produktu, struktura korporacyjna.

- Koszty inwestycyjne:
  - Warunki klimatyczne, dostępna infrastruktura, energia i materiały eksploatacyjnego zużycia, specyficzne lokalne wymagania ochrony środowiska.

Powyższe czynniki wskazują, że bardzo trudno podać wiarygodne dane dotyczące kosztów, które mogłyby być stosowane w bardziej ogólnym znaczeniu bez ryzyka wprowadzających w błąd wyników. Kompletna i wiarygodna kalkulacja ekonomiczna/ocena może zostać dokonana tylko dla inwestycji w konkretnym miejscu. Tylko na takiej podstawie dostępne są określone dane dotyczące kosztów. Na przykład następujące czynniki mają decydujący wpływ na aspekty ekonomiczne projektu i nie zawsze mogą być oszacowane w tym załączniku –

- koszty obróbki i rafinacji koncentratu,
- koszty koncentratu, topnika itd. i innych zakupów,
- cena zakupu surowców (po odliczeniach),
- cena zakupu rafinowanego metalu,
- sprzedaż produktów ubocznych jak kwas siarkowy lub podobne,
- wybrany kraj (podatki, robocizna, koszty energii i usuwania, inflacja),
- konkretne miejsce (transport czystych materiałów i wyrobów),
- infrastruktura (dostępność energii, wody, tlenu, konserwacja),
- wydajność instalacji,
- rodzaj i skład wsadu,
- harmonogram i czas trwania inwestycji,
- finansowanie inwestycji,
- koszty budowy i montażu (wykonanie krajowe).

Tam gdzie koszty są znane dokładnie dla konkretnych instalacji, zostały one włączone, ale są one podane oddzielnie, tak by można było wziąć pod uwagę różnorodność w zależności od miejsca. Tam gdzie było to możliwe załączono komentarze, aby zilustrować jak zmiany kosztów, np. kosztów usuwania odpadów, mogą powodować istotną zmianę w kosztach.

I.2 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla zakładów produkcyjnych miedzi

Jak wyjaśniono powyżej, na koszty zakładów produkcyjnych miedzi ma wpływ szereg czynników specyficznych dla danego miejsca, a nie tylko wybrana technologia procesu i techniki ograniczania zanieczyszczeń. Następujące tabele podają niektóre dane związane z technologią.

Tabela podaje dla zakładów zbudowanych w terenie nieuzbrojonym-

- rok inwestycji;

- kluczowe instalacje zakładu objęte inwestycją;
- wydajność produkcyjną w odniesieniu do wskaźnika kosztów.

Normalne techniki ograniczania zanieczyszczeń w zakładzie zostały włączone do wskaźnika kosztów. Koszty inwestycyjne zostały podane jako koszt jednostkowy na tonę miedzi. Dane dotyczące kosztów należy rozumieć jako wskazanie rzędu wielkości. Koszty ziemi, finansowe, wewnętrznej i zewnętrznej infrastruktury zakładu, koszty właściciela podczas budowy i wszystkie pozostałe inwestycje, które nie są bezpośrednio związane ze wspomnianymi instalacjami zakładu nie zostały włączone.

Rok	Zainwestowany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1977	2250 – 2450	Miedź anodowa 70000 t/r	Transport/składowanie materiału, częściowe prażenie i wytapianie w piecu elektrycznym, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, piec elektryczny do oczyszczania żużla, dwukatalityczna instalacja kwasu
1980	2450 – 2650	Miedź anodowa 150000 –160000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec zawiesinowy Outokumpu, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, piec elektryczny do oczyszczania żużla, dwukatalityczna instalacja kwasu
1981	1700 – 1850	Miedź anodowa 280000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec zawiesinowy Outokumpu, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, piec elektryczny do oczyszczania żużla, dwukatalityczna instalacja kwasu
1981	2850 – 3000	Miedź anodowa 100000 t/r	Transport/składowanie materiału, ciągłe wytapianie Mitsubishi, instalacja do produkcji anod, dwukontaktowa instalacja kwasu
1981	2250 – 2550	Miedź anodowa 120000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec zawiesinowy INCO, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, dwukatalityczna instalacja kwasu
1992	2150 – 2250	Miedź anodowa 150000 t/r	Transport/składowanie materiału, proces ISA Melt, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, piec elektryczny do oczyszczania żużla, dwukatalityczna instalacja kwasu
1994	2250 – 2350	Miedź anodowa 285000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec zawiesinowy Outokumpu do wytapiania, konwertor zawiesinowy, instalacja do produkcji anod, dwukatalityczna instalacja kwasu. Flotacja żużla nie włączona.
1995	2350 – 2750	Miedź anodowa 120000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec zawiesinowy Outokumpu, konwertor pierwotnego wytapiania, instalacja do produkcji anod, piec elektryczny do oczyszczania żużla, dwukatalityczna instalacja kwasu
1997	1950 - 2150	Miedź anodowa 160000 t/r	Transport/składowanie materiału, ciągłe wytapianie Mitsubishi, instalacja do produkcji anod, dwukontaktowa instalacja kwasu
1998	2550 – 2650	Miedź anodowa 303000 t/r	Piec zawiesinowy Outokumpu do wytapiania, konwertor zawiesinowy, instalacja do produkcji anod, dwukatalityczna instalacja kwasu
1998	2950 – 3150	Miedź anodowa 200000 t/r	Transport/składowanie materiału, ciągłe wytapianie Mitsubishi, instalacja do produkcji anod,

			dwukontaktowa instalacja kwasu
Uwaga: Wskazania kosztów w podanym roku nie uwzględniają rozbudowy lub dostosowania! Oryginalne koszty były podane w $ i zostały przeliczone po kursie € = 1,06$.			

Tabela I.2: Kompleksy pieca do wytapiania pierwotnej miedzi/instalacji produkcyjnej kwasu Źródło: przemysł miedziowy – [tm 92, Copper Export Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998, Copper Conference 1999 - Konferencja nt. miedzi 1999]

Projekt Ronnskar,

Opis elementów projektu: -

- Rozbudowa nabrzeża do rozładunku surowców.
- Obudowanie przenośników do transportu surowców.
- Instalacja mieszania i przenośniki.
- Piec zawiesinowy Outokumpu.
- Nawa konwertorów z trzema konwertorami Pierce-Smith każdy o pojemności 250 t.
- System wyciągowy powietrza wentylacyjnego i filtr tkaninowy.
- Rafinacja ogniowa i instalacja odlewania anod – dodatkowa wydajność 45 t/h.
- 33 % wzrost w elektrorafinerii miedzi, wyparka do produkcji siarczanu miedzi.
- Modernizacja instalacji kwasu siarkowego w celu umożliwienia obróbki 280000 Nm^3/h. Stopień usuwania rtęci.
- Aparatura kontrolno-pomiarowo-regulacyjna procesu.
- Koszty robót budowlanych.

Dane eksploatacyjne:

Dostępna są najnowsze informacje nt. modernizacji konkretnego procesu. W tym przypadku publikowane koszty są podane niżej. Zakład w budowie w 1999 – dodatkowa produkcja 100000 ton miedzi/rok.

Aspekty ekonomiczne:

Całkowity koszt projektu – 2 miliardy koron szwedzkich (224 miliony euro). Przewidywany okres zwrotu nakładów inwestycyjnych – 6,5 roku.

Źródło – Boliden

Rok	Zainwesto-wany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1990	1300 – 1500	Miedź anodowa 50000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec szybowy, konwertor, instalacja do produkcji anod.
1990	1100 – 1300	Miedź anodowa 80000 – 100000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec elektryczny, konwertor, instalacja do produkcji anod.
1991	1250 – 1400	Miedź anodowa 60000 t/r	Transport/składowanie materiału, piec TBR, instalacja do produkcji anod. *)

Uwaga *) Koncepcja techniczna jest inna niż proces stosowany teraz w Metallo Chimique i Elmet. Wskazania kosztów w podanym roku nie uwzględniają rozbudowy lub dostosowania! Oryginalne koszty były wyrażone w $ i zostały przeliczone po kursie € = 1,06$. Źródło: Przemysł miedziowy – tm 92, Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998.

Tabela I.3: Piece do wytapiania miedzi wtórnej.

Rok	Zainwesto-wany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1976	470	Miedź katodowa 380000 t/r	Koncepcja klasycznego procesu z arkuszami rozruchowym i mechanizacją.
1987	550 – 600	Miedź katodowa 40000 t/r	Koncepcja procesu ISA z katodami stałymi.
1990	400 – 450	Miedź katodowa 180000 t/r	Koncepcja procesu ISA z katodami stałymi.
1993	450 – 480	Katody Miedziowe 150000 t/r	Koncepcja procesu ISA z katodami stałymi.
1994	650	Katody Miedziowe 280000 t/r	Modernizacja/rozbudowa istniejącej rafinerii w oparciu o koncepcję Kidd Creek ze stałymi katodami
1996	400 – 450	Katody Miedziowe 200000 t/r	Koncepcja procesu ISA z katodami stałymi.
Uwaga: Wskazania kosztów w podanym roku nie uwzględniają rozbudowy lub dostosowania! Oryginalne koszty były wyrażone w $ i zostały przeliczone po kursie € = 1,06$.			

Tabela I.4: Elektrolityczne rafinerie miedzi
Źródło: Przemysł miedziowy – [tm 92, Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

Rok	Zainwesto-wany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1992	180 – 200	Walcówka miedziana 220000 t/r	Ciągła linia walcownicza typu Southwire do walcowania walcówki z piecem szybowym do topienia
1995	280 – 320	Walcówka miedziana 80000 t/r	Ciągła linia walcownicza typu Southwire do walcowania walcówki z piecem szybowym do topienia
1995	290 – 330	Walcówka miedziana 80000 t/r	Ciągła linia walcownicza typu Contirod do walcowania walcówki z piecem szybowym do topienia
Uwaga: Wskazania kosztów w podanym roku nie uwzględniają rozbudowy lub dostosowania! Oryginalne koszty były w $ i zostały przeliczone po kursie € = 1,06$.			

Tabela I.5 Instalacje do produkcji walcówki miedzianej
Źródło: Przemysł miedziowy – [tm 92, Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

I.3 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla procesów pierwotnego i wtórnego aluminium

Piece do wytapiania pierwotnego aluminium

Niżej podane są zakresy kosztów inwestycyjnych na przekształcenia, które są identyfikowane jako możliwe opcje dla poprawy osiągów istniejących instalacji lub na budowę nowych, nowoczesnych instalacji.

Przekształcenie pieca wielokomorowego (z szybem bocznym i załadowczym) do wstępnego spiekania (SWPB) na piec do wstępnego spiekania z punktowym urządzeniem wsadowym (PFPB):

400 – 1000 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Przekształcenie pieca z szybem centralnym (CWPB) do wstępnego spiekania na piec do wstępnego spiekania z punktowym urządzeniem wsadowym

100 – 200 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Przekształcenie pieca z pionową elektrodą Søderberga (VSS) na piec do wstępnego spiekania z punktowym urządzeniem wsadowym:

2500 – 4000 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Przekształcenie klasycznego VSS na zmodernizowane VSS:

100 – 250 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Nowy piec do wstępnego spiekania z punktowym urządzeniem wsadowym (teren nieuzbrojony):

4000 – 5000 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Przekształcenie SWPB lub VSS na piec do wstępnego spiekania z punktowym urządzeniem wsadowym w większości przypadków nie może dać nigdy osiągów porównywalnych z wynikami nowej instalacji PFBP.

Koszt eksploatacyjny dla pieca do wytapiania pierwotnego zależy całkowicie od podanych wyżej czynników i zgodnie z raportami różnych konsultantów będzie się mieścił w zakresie 950 – 1500 euro na tonę, z wyłączeniem kosztów kapitałowych.

Koszty inwestycyjne na wyposażenie ograniczania zanieczyszczeń będą zależeć od warunków specyficznych dla danego miejsca, ponieważ warunki te będą określać zakres dodatkowego wyposażenia i prac dodatkowo do już zainstalowanych urządzeń. Można podać następujące zakresy.

Instalacja do oczyszczania na sucho:

150 – 250 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Skruber z wodą morską do usuwania SO_2 z gazów z elektrolizerni:

40 – 70 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Skruber z alkaliami do usuwania SO_2 z gazów z elektrolizerów:

100 – 200 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Dane dotyczące kosztów dla pieców do wytapiania wtórnego

Koszty instalacji technologicznych:

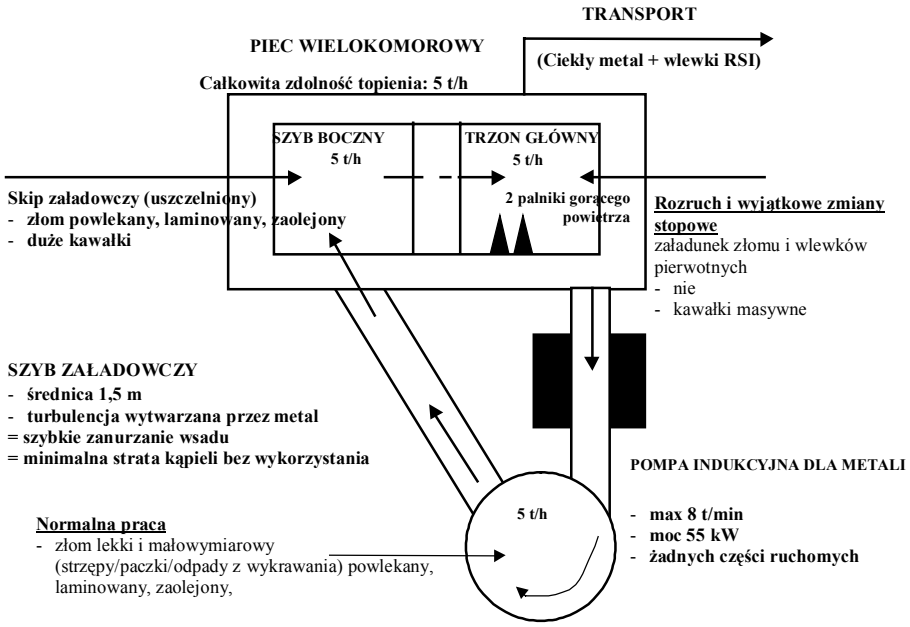
Piec obrotowy: 15 – 60 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Koszty instalacji do ograniczania zanieczyszczeń:

System filtrów workowych: 30 – 75 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej
System filtrów ceramicznych:
< 30 euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej

Zastosowanie systemu do pompowania ciekłego metalu w piecu do wytapiania wtórnego.

Opis:
Piec płomieniowy z szybem bocznym, szybem załadowczym i systemem pompowania ciekłego metalu.



Główne korzyści dla środowiska

Potencjalne wyeliminowanie topnika solnego. Większy zakres surowców niż w prostym piecu płomiennym, lepsze wyłapywanie gazów odlotowych z pieca.

Dane eksploatacyjne:

Zwiększenie uzysku metalu z 83 do 88 %, redukcja kosztów energii.

Aspekty ekonomiczne:

Koszt (1997) 30-tonowego pieca i systemu EMP: 1 800 000 funtów (2,73 miliona euro).
Szacunkowa wielkość oszczędności (energia, większy uzysk, oszczędność topników i oszczędność na oczyszczaniu): 832 000 funtów (1,26 miliona euro) na rok.
Zwrot nakładów inwestycyjnych: 2,2 roku
Koszt systemu pompowania i szybu wsadowego: ~ 300 000 funtów (456 000 euro).

Możliwość zastosowania:

Nowe i modernizowane piece.

Instalacje przykładowe:

Belgia i Zjednoczone Królestwo WB i IP

Bibliografia:

[tm 123, ETSU 1998, tm 122 Mclelan 1998]

I.4 Jednostkowe koszty inwestycyjne dla procesów Pb-Zn

Następujące tabele podają pewne dane dla pieców do wytapiania pierwotnego i wtórnego ołowiu, dla instalacji cynku elektrolitycznego, jak również dla pieców szybowych Zn-Pb, dla pieca Waelza, dla instalacji produkcji tlenku cynku i ołowiu metodą przewałową i dla instalacji H_2SO_4. Koszty są podane w USD na tonę rocznej zdolności produkcyjnej. Kurs wymiany USD na lokalną walutę jest znów bardzo ważny i zależny od czasu.

Prezentowane dane obejmują:

- rok oceny tych wielkości kosztów
- wielkość dostawy
- wielkość pieca do wytapiania
- jednostkowe koszty inwestycyjne na tonę metalu.

W przypadku pieców szybowych Pb-Zn koszty inwestycyjne są związane z produkcją samego Zn, jak również z całkowitą produkcją Zn+Pb. Koszty ukazują tylko rząd wielkości dla takich inwestycji.

Rok	Zainwesto-wany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1980	660	100000 t Pb/r	Maszyna spiekalnicza, piec szybowy, H_2SO_4, rafinacja ołowiu
1990	400	60000 t Pb/r	Surowce wtórne, oddzielanie plastyku, wytapianie, rafinacja ołowiu
1990	635	30000 t Pb/r	Surowce wtórne, oddzielanie plastyku, wytapianie, rafinacja ołowiu (taki sam rząd wielkości dla systemu CX)
1997	625	100000 t Pb/r	Instalacja QSL, H_2SO_4, bez rafinacji ołowiu (proces Kivcet i TBRC powinny wykazywać podobne koszty inwestycyjne)
1997	330	30000 t Pb/r	Surowce wtórne, piec szybowy, rafinacja ołowiu
1997	145	100000 t Pb/r	Rafinacja ołowiu

Tabela I.6: Procesy produkcji ołowiu
[tm 120, TU Aachen 1999]

Rok	Zainwestowany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1980	1580	100000 t Zn/r	Prażenie, ługowanie, oczyszczanie, elektroliza, instalacja H_2SO_4, odlewnia
1996	1530	100000 t Zn/r	Prażenie, ługowanie, oczyszczanie, elektroliza, instalacja H_2SO_4, odlewnia
1997	1450	100000 t Zn/r	Prażenie, ługowanie, oczyszczanie, elektroliza, instalacja H_2SO_4, odlewnia

Tabela I.7: Procesy produkcyjne cynku
[tm 120, TU Aachen 1999]

Rok	Zainwestowany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1980	1550	100000 t Zn/r, 40000 t Pb/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn
1996	1380	100000 t Zn/r, 40000 t Pb/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn
1996	2080	100000 t Zn/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn
1997	1790	100000 t Zn/r, 40000 t Pb/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn
1997	2580	100000 t Zn/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn
1994	2800	85000 t Zn/r, 35000 t Pb/r	Spiekanie - prażenie, ISF, instalacja H_2SO_4, rafinacja Zn

(ISF = angielski piec do wytapiania)

Tabela I.8: Procesy cynku i ołowiu
[tm 120, TU Aachen 1999]

Rok	Zainwestowany koszt w euro na tonę rocznej wydajności produkcyjnej	Wytwarzany produkt i projektowa zdolność produkcyjna w t/r	Instalacje zakładu objęte inwestycją
1980	480	21000 t tlenku Waelza/r	Piec Waelza, chłodnia, filtr
1997	415	20000 t żużla/r	Suszenie, odzysk tlenku cynku i ołowiu, kocioł odzysknicowy, PSA, filtr

Tabela I.9: Pozostałości pochodzące z procesu produkcji cynku
[tm 120, TU Aachen 1999]

I.5 Dane dotyczące kosztów technik ograniczania zanieczyszczeń

I.5.1 Ograniczanie zanieczyszczeń powietrza w przemyśle produkcji miedzi

Techniki stosowane do oczyszczania gazów odlotowych i gazów wentylacyjnych z produkcji miedzi są ukierunkowane na eliminowanie pyłów i substancji gazowych łącznie z SO_2 i SO_3. Przykładami szeroko stosowanych systemów oczyszczania gazów/instalacji do oczyszczania gazów są: suche oczyszczanie gazu: filtr elektrostatyczny, filtry tkaninowe (stacja filtrów workowych), filtry typu kasetowego, filtry ceramiczne, itd.

Poniższe dane są podane dla kotła odzysknicowego, filtrów elektrostatycznych gorących i mokrych, chłodzenia gazu i oczyszczania gazu.

Dane dla kompletnych instalacji kwasu siarkowego są podane dalej.

Zastosowanie: Kocioł odzysknicowy pieca do wytapiania	
Baza projektowa:	
Temperatura gazu: na wlocie: na wylocie:	 1300 – 1350 °C 300 – 400 °C
Przepływ gazu	100000 Nm³/h
Produkcja pary	35 t/h
Całkowity zainwestowany koszt: milion euro	**7,0 – 8,0**

Tabela 1.10: Pośrednie chłodzenie gazu – odzysk energii

Zastosowanie: Odpylanie gazów z pieca do wytapiania z usuwaniem SO_2		
	Filtr elektrostatyczny pieca zawiesinowego	**Filtr elektrostatyczny pieca zawiesinowego**
Baza projektowa: Temperatura robocza Przepływ gazu Pył przed filtrem Pył za filtrem Skuteczność	 300 –400 °C 43000 Nm³/h 10 - 20 g/Nm³ 150 - 200 mg/Nm³ 99,9%	 300 – 400 °C 61000 Nm³/h 10 – 15 g/Nm³ 200 - 300 mg/Nm³ 99,8%
Charakterystyka filtra elektrostatycznego:	4 pola, powierzchnia zbierania 3000 m^2, jedna jednostka	3 pola, powierzchnia zbierania 4800 m^2, jedna jednostka
Koszty dostawy wyposażenia: Ogółem = miliony euro	1,0 *)	2,0 *)
Główne zużycie: elektryczność	Zainstalowano 250 kW	Zainstalowano 400 kW
Uwaga. *) W tej kwocie nie ujęto robót budowlanych, montażu itp.; do zainwestowanych kosztów należy dodać około 80 – 100 %.		

Tabela I.11: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego suchego

Źródło: Lurgi Umwelt GmbH

Stacja filtrów workowych, filtr tkaninowy			
Zastosowanie:	**Piec szybowy, konwertor & piec anodowy**	**TBRC**	**Chłodnia i filtr tkaninowy**
Baza projektowa: Temperatura robocza Przepływ gazu Pył za filtrem	 ~ 100 °C 750000 Nm³/h < 10 mg/Nm³	 ~ 100 °C 730000 Nm³/h < 10 mg/Nm³	 ~ 100 °C 70000 Nm³/h < 10 mg/Nm³
Całkowity zainwestowany koszt: miliony euro	20 *)	14 **)	2 – 2,5 ***)
Główne zużycie: Elektryczność Inne	 2.5 - 3 kWh/1000 Nm³ 1 g wapna /Nm³ ****)	 2 – 3 kWh/1000 Nm³	 1,5 – 4 kWh/1000 Nm³
Uwaga. *) Łącznie z kanałami i kominem. **) Z wyłączeniem kanałów i komina. ***) Całkowity zainwestowany koszt łącznie z chłodnią i kominem. ****) Dla strumienia gazu z pieca anodowego			

Tabela I.12: Filtry tkaninowe
[tm 92, Copper Export Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

Filtr elektrostatyczny mokry do odpylania i oczyszczania gazu z SO_2	
Typ:	Dwa filtry elektrostatyczne mokre w linii
Zastosowanie:	Końcowe oczyszczanie gazu z SO_2 dla dalszej obróbki
Baza projektowa: Temperatura robocza Przepływ gazu Skuteczność oczyszczania dla pyłu arsenu H_2SO_4	 27 °C na wlocie 88,00 Nm³/h 99% 99% 99%
Całkowity koszt dostaw wyposażenia: **miliony euro**	 **2,0 *)**
Główne zużycie Elektryczność	 112 kW
Uwaga *) Nie ujęto robót budowlanych, montażu itp.; do zainwestowanych kosztów należy dodać około 60 – 80%	

Tabela I.13: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego mokrego
Źródło: Lurgi Umwelt GmbH

System mokrego chłodzenia i oczyszczania z SO_2 gazów z pieca do wytapiania		
System:	**System mokrego oczyszczania z SO_2 gazów z pieca**	**System mokrego chłodzenia i oczyszczania z SO_2 połączonych gazów z pieca i konwertora**
Wyposażenie systemu:	1 skruber o przepływie promieniowym, 1 wentylator wyciągowy, 2 filtry elektrostatyczne mokre w linii z całkowitą powierzchnią zbierania 2000 m^2, chłodnia kwasu i pompy obiegowe kwasu, 1 chłodnia kominowa, obieg czynnika chłodzącego z przepływem 900 m^3/h	2 skrubery z przepływem promieniowym, 3 linie z 2 filtrami elektrostatycznymi mokrymi w linii z całkowitą powierzchnią zbierania 7000 m^2, chłodnia kwasu i pompy obiegowe kwasu, 2 chłodnie kominowe, obieg czynnika chłodzącego z przepływem 2200 m^3/h
Baza projektowa: Temperatura robocza Przepływ gazu Skuteczność usuwania: pyłu arsenu mgły	 390 °C na wlocie, 35 °C na wylocie 96000 Nm^3/h 96 – 97% 99,0 % > 99,5%	 370 °C na wlocie, 27 °C na wylocie 250000 Nm^3/h 96 – 97% 99,0 % > 99,5%
Koszty dostawy wyposażenia: miliony euro	**7,5 - 8 *)**	**16 - 17 **)**
Zużycie energii elektrycznej	828 kW	1250 kW
Uwaga. *) Nie ujęto kosztów robót budowlanych, montażu itd.; do zainwestowanych kosztów należy dodać około 60 – 80 % **) Nie ujęto kosztów robót budowlanych, montażu itd.; do zainwestowanych kosztów należy dodać około 70 – 100 %		

Tabela I.14: Oczyszczanie gazu za pomocą filtra elektrostatycznego mokrego
Źródło: Lurgi Umwelt GmbH

Poniższe dane dotyczące kosztów są podane dla systemów ograniczania zanieczyszczeń stosowanych w procesach produkcji wtórnej miedzi i zostały dostarczone przez Austrię. Koszty są podane w szylingach austriackich (ATS) i w euro, podano również lokalne jednostkowe koszty inwestycyjne i koszty usuwania [tm 160, Winter Cu 1999].

Instalacja dopalacza regeneracyjnego z reaktorem i filtrem workowym do oczyszczania gazów odlotowych z pieca szybowego		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 20 000 Nm^3/h.	Ilość produkowanego metalu 18000 t/r miedzi surowej. Godziny robocze 6300 h/r	
Dane wyjściowe: - < 0,1 ng/Nm^3 PCDD/F		
Opis: Regeneracyjny dopalacz zainstalowany za filtrem		**Koszty w**

tkaninowym oczyszczającym 20 000 Nm^3/h odpylonego gazu z 98% redukcją dioksyn.		**ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego Koszty inwestycyjne (milion ATS) Ilość lat Stopa procentowa (%) Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion. ATS/r) **Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami**	 12 +/- 20% 15 6 1,24	 **68,64 (4,99 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych = 0,24 miliona ATS/r)	2	**13,33 (0,97 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne) Paliwo MJ/t Zużycie energii elektrycznej (kWh/t) po 0,9 ATS/kWh	 1342 13,5	 80,52 12,15
Koszty całkowite		**~ 175 (12,72 euro/t)**

Tabela I.15: Dopalacz, reaktor i filtr tkaninowy
Źródło: Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm 160, Winter Cu 1999]

Dopalacz umieszczony pomiędzy piecem szybowym i kotłem odzysknicowym		
Dane wejściowe: Ilość gazów odlotowych 20 000 Nm^3/h	Ilość produkowanego metalu 18000 t/r miedzi surowej. Godziny robocze 6300 h/r	
Opis: Usuwanie dioksyn ze skutecznością 98%		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego Koszty inwestycyjne (milion ATS) Ilość lat Stopa procentowa (%) Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion. ATS/r) **Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami**	 8 +/-20% 15 6 0,82	 **45,76 (3,33 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2	

		8,89 (0,65 euro/t)
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Paliwo MJ/t	1304	78,24
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t)	16,0	5,4
Koszty całkowite		**~ 138 (10,03 euro/t)**

Tabela I.16: Dopalacz
Źródło: Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm 160, Winter Cu 1999]

Proces mokrego odsiarczania do usuwania dwutlenku siarki z gazów odlotowych z konwertora złomu		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 35000 Nm^3/h. Średnia zawartość SO_2 w gazie przed oczyszczaniem ~2300 mg/Nm^3, zawartość maksymalna 4000 mg/Nm^3.	Ilość produkowanego metalu 12000 t/r surowej miedzi. Godziny robocze 1200 h/r	
Dane wyjściowe: - Średnia roczna zawartość SO_2 < 50 mg/Nm^3 – szczytowa zawartość < 200 mg/Nm^3		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	25	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion. ATS/r)	2,54	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**214,51 (15,59 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2	**41,67 (3,03 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Koszt CaO kg/t po1 ATS/kg	6,74	6,74
Koszt usuwania gipsu kg/t po 0,2 ATS/kg	22,99	4,6
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t) po0,9 ATS/kWh	16,39	14,75
Koszty całkowite		**~ 282 (20,49 euro/t)**

Tabela I.17: Mokre odsiarczanie
Źródło: Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm 160, Winter Cu 1999]

Proces półsuchego odsiarczania do redukcji dwutlenku siarki z pieca anodowego		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 80 000 Nm^3/h. Spadek ciśnienia 20 mbar SO_2 ~500 mg/Nm^3	Ilość produkowanego metalu 60 000 t/r miedzi anodowej. Godziny robocze 7000 h/r	
Dane wyjściowe SO_2 ~ 50 mg/Nm^3, 95% redukcja PCDD/F		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	30 +/- 20%	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion. ATS/r)	3,09	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**51,48 (3,74 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	3	**15 (1,09 euro/t)**
Koszty jednostkowe		
CaO kg/t Cu	7,35	7,35
Węgiel kg/t Cu	1,87	6,53
Powietrze spalania	23,33	3,97
Usuwanie kg/t Cu	13,42	26,83
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t)	14,08	12,67
Koszty całkowite		**~ 124 (9,01 euro/t)**

Tabela I.18: Skruber półsuchy
Źródło: Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm 160, Winter Cu 1999]

Filtr końcowy z węgla aktywnego dla produkcji miedzi surowej	

Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 20 000 Nm^3/h. Spadek ciśnienia 25 mbar	Ilość produkowanego metalu 18000 t/r miedzi surowej. Godziny robocze 6300/h/r	
Dane wyjściowe: - PCDD/F < 0,1 ng/Nm^3		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	12	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	1,24	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**68,64 (4,99 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2	**13,33 (0,97 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Zużycie i usuwanie węgla aktywnego kg/t po 6,5 ATS/kg	1,4	9,1
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t) po 0,9 ATS/kWh	17,51	15,76
Koszty całkowite		**~ 107 (7,78 euro/t)**

Tabela I.19: Filtr z węgla aktywnego
Źródło: Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm 160, Winter Cu 1999]

Selektywna redukcja katalityczna dla obniżania zawartości tlenków azotu		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 20000 Nm^3/h	Ilość produkowanego metalu 18000 t/r miedzi surowej. Godziny robocze 6300 h/r	
Dane wyjściowe: - NO_x < 100 mg/Nm^3, 98% redukcja PCDD/F		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	10	

Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	1,03	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**57,2 (4,16 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2	**11,11 (0,81 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Koszt amoniaku kg/t po 1,8 ATS/kg	2,07	3,73
Wymiana katalizatora m^3/r po 200000 ATS/m^3	0,5	5,56
Energia na ogrzewanie MJ/t po 60 ATS/GJ	284	17,01
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t) po 0,9 ATS/kWh	19,03	17,13
Koszty całkowite		**~ 112 (8,14 euro/t)**

Tabela I.20: Selektywna redukcja katalityczna
Źródło: - Austriackie dane dotyczące kosztów w [tm, Winter Cu 1999]

I.5.2 Ograniczanie zanieczyszczeń powietrza – przemysł aluminium

Następujące dane dotyczące kosztów systemów ograniczania zanieczyszczeń stosowanych w procesach produkcyjnych wtórnego aluminium są dostarczone przez Austrię. Koszty są podane w szylingach austriackich (ATS) i w euro; podano jednostkowe koszty eksploatacyjne i koszty usuwania [tm 145, Winter Al 1998]

Proces oczyszczania gazów odlotowych za pomocą filtra tkaninowego		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 40000 Nm^3/h zawierających ~ 600 mg pyłu /Nm^3, 500 mg SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 i 50 mg HF/Nm^3.	Ilość produkowanego metalu 40000 t Al/r Godziny robocze 5500 h/r	
Dane wyjściowe: - < 5 mg pyłu/Nm^3 < 300 mg SO_2/Nm^3, < 30 mg HCl/Nm^3 i < 5 mg HF/Nm^3.		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	15	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	1,54	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**38,61 (2,81 euro/t)**

Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	3	**11,25** **(0,82 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Zużycie CaO (kg/t metalu)	22	22
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t)	102	14,03
Koszty technologiczne		**86** **(6,25 euro/t)**
Usuwanie pyłu pofiltracyjnego (kg/t metalu)	35 - 60	**70 - 240** **(5,09 – 17,44 euro/t)**
Koszty całkowite		**~ 156 - 326** **(11,34 – 23,69 euro/t)**

Tabela I.21: Skruber suchy i filtr tkaninowy
[tm 145, Winter Al 1998]

Na zakres kosztów całkowitych wpływa zmienność kosztów usuwania pyłu pofiltracyjnego. Czynnik ten wykazuje dość znaczne zróżnicowanie w UE.

Proces półsuchej redukcji z zastosowaniem absorbera natryskowego, filtra tkaninowego i recyrkulacji absorbera		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 40000 Nm^3/h, ~ 600 mg pyłu/Nm^3, 1000 mg SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 i 50 mg HF/Nm^3	Ilość produkowanego metalu 40000 t Al/r Godziny robocze 5500 h/r	
Dane wyjściowe: - < 5 mg pyłu/Nm^3, < 200 mg SO_2/Nm^3, < 10 mg HCl/Nm^3, < 1 mg HF/Nm^3 i < 0,1 ng PCDD/F/Nm^3.		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	20	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	2,06	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**51,48** **(3,74 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	3	**15** **(1,09 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		

Zużycie CaO (kg/t metalu) Zużycie węgla aktywnego (kg/t metalu) Zużycie energii elektrycznej (kWh/t)	22 1 110	22 3,5 15,13
Koszty technologiczne		**107,11 (7,78 euro/t)**
Usuwanie pyłu pofiltracyjnego (kg/t metalu)	35 - 60	**70 - 240 (5,09 – 17,44 euro/t)**
Koszty całkowite		**~ 180 - 350 (13,08 – 25,44 euro/t)**

Tabela I.22: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy
[tm 145, Winter Al 1998]

Na zakres kosztów całkowitych wpływa zmienność kosztów usuwania pyłu pofiltracyjnego. Czynnik ten wykazuje dość znaczne zróżnicowanie w UE.

Proces półsuchej redukcji z zastosowaniem absorbera natryskowego, filtra tkaninowego i recyrkulacji absorbera dla gazu wolnego od dwutlenku siarki		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 40000 Nm^3/h,. ~ 600 mg pyłu/Nm^3	Ilość produkowanego metalu 40000 t Al/r Godziny robocze 5500 h/r	
Dane wyjściowe: - < 5 mg pyłu/Nm^3, < 0,1 ng PCDD/F/Nm^3.		
Opis		**Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)**
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego Koszty inwestycyjne (milion ATS) Ilość lat Stopa procentowa (%) Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r) Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami	 14 15 6 1,44	 **36,04 (2,62 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	3	**10,5 (0,76 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne) Zużycie $NaHCO_3$ (kg/t metalu) po 3ATS/kg	 12	 36

Zużycie energii elektrycznej (kWh/t) po 1 ATS/kWh	110	15,13
Koszty technologiczne		**97,67 (7,1 euro/t)**
Usuwanie pyłu pofiltracyjnego (kg/t metalu)	15 - 30	**15 – 30 (1,09 – 2,18 euro/t)**
Koszty całkowite		**~ 110 - 130 (7,99 – 9,45 euro/t)**

Tabela I.23: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy
[tm 145, Winter Al 1998]

Na zakres kosztów całkowitych wpływa zmienność kosztów usuwania pyłu pofiltracyjnego. Czynnik ten wykazuje dość znaczne zróżnicowanie w UE. W tym konkretnym przykładzie pył pofiltracyjny zawiera głównie wodorowęglan sodu i chlorek sodu i nadaje się do przetwarzania w procesie odzysku soli.

Procesy mokre z zastosowaniem filtra elektrostatycznego i skrubera		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 40000 Nm^3/h ~ 600 mg pyłu/Nm^3, 1000 mg SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 i 50 mg HF/Nm^3	Ilość produkowanego metalu 40000 t Al/r Godziny robocze 5500 h/r	
Dane wyjściowe: - ~5 - 15 mg pyłu/Nm^3, < 50 mg SO_2/Nm^3, < 5 mg HCl/Nm^3 i < 1 mg HF/Nm^3		
		Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	17	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	1,75	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		43,76 **(3,18 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2	**8,5 (0,62 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Zużycie wody (m^3/t metalu) i usuwanie ścieków	0,3	1,5 - 9
Zużycie CaO (kg/t metalu)	11	11
Zużycie energii elektrycznej (kWh/h)	90	12,38

Koszty technologiczne		**77,14 – 84,64 (5,61 – 6,15 euro/t)**
Usuwanie pyłu pofiltracyjnego (kg/t metalu)	10 - 35	20 - 140 **(1,45 –10,17 euro/t)**
Usuwanie szlamu zobojętniania (kg/t metalu)	15	22,5 - 45 **(1,64 – 3,28 euro/t)**
Koszty całkowite		**~ 120 - 270 (8,72 – 19,62 euro/t)**

Tabela I.24: Skruber mokry i filtr elektrostatyczny [tm 145, Winter Al 1998]

Na zakres kosztów całkowitych wpływa zmienność kosztów usuwania pyłu pofiltracyjnego i szlamu. Czynnik ten wykazuje dość znaczne zróżnicowanie w UE.

Kombinacja procesu półsuchego z serią skruberów z zastosowaniem absorbera natryskowego i filtra tkaninowego		
Dane wejściowe: - Ilość gazów odlotowych 40000 Nm^3/h ~ 600 mg pyłu/Nm^3, 1000 mg SO_2/Nm^3, 300 mg HCl/Nm^3 i 50 mg HF/Nm^3	Ilość produkowanego metalu 40000 t Al/r Godziny robocze 5500 h/r	
Dane wyjściowe: - < 5 mg pyłu/Nm^3, < 50 mg SO_2/Nm^3, < 5 mg HCl/Nm^3, < 1 mg HF/Nm^3 i redukcja dioksyn do poniżej 0,1 ng/Nm^3.		
		Koszty w ATS/t metalu (euro/t metalu)
Czynniki wejściowe dla nakładu rocznego		
Koszty inwestycyjne (milion ATS)	22	
Ilość lat	15	
Stopa procentowa (%)	6	
Roczna spłata łącznie z odsetkami (milion ATS/r)	2,27	
Jednostkowe koszty inwestycyjne łącznie z odsetkami		**56,63 (4,16 euro/t)**
Konserwacja + zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	3	**16,5 (1,2 euro/t)**
Koszty jednostkowe (proporcjonalne)		
Zużycie CaO (kg/t metalu)	11	11
Zużycie węgla aktywnego (kg/t metalu)	1	3,5
Zużycie energii elektrycznej (kWh/t)	160	22

Koszty technologiczne		**109,63** (7,97 euro/t)
Usuwanie pyłu pofiltracyjnego (kg/t metalu)	25 - 50	**50 - 200 (3,63 – 14,53 euro/t)**
Koszty całkowite		~160 - 310 (11,63 – 22,53 euro/t)

Tabela I.25: Skruber półsuchy i filtr tkaninowy
[tm 145, Winter Al 1998]

Na zakres kosztów całkowitych wpływa zmienność kosztów usuwania pyłu pofiltracyjnego. Czynnik ten wykazuje dość znaczne zróżnicowanie w UE.

I.5.3 Instalacje kwasu siarkowego

Sekcja chłodzenia i oczyszczania gazu, dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego. Stosowana w zakładach z piecem do wytapiania miedzi		
System chłodzenia i oczyszczania gazu: Dostarczone wyposażenie:	Sekcja mokrego chłodzenia i oczyszczania dla gazu zawierającego SO_2 i pochodzącego z połączenia gazów odlotowych z pieca i konwertora 2 skrubery z przepływem promieniowym, 3 linie z 2 filtrami elektrostatycznymi mokrymi w linii, chłodnia kwasu i pompy obiegowe kwasu, 2 chłodnie kominowe, cyrkulacja czynnika chłodzącego 2200 m³/h.	Sekcja mokrego chłodzenia i oczyszczania dla gazu zawierającego SO_2 i pochodzącego z połączenia gazów odlotowych z pieca i konwertora 1 skruber ze strumieniem wstecznym (przeciwprądowym), 1 chłodnia kominowa, 3 linie pierwszego stopnia filtrów elektrostatycznych mokrych, chłodnia kwasu, układ odpędzania SO_2, pompy obiegowe kwasu, 2 chłodnie kominowe, ściek słabego kwasu 6 – 24 m³/h.
Kontaktowa instalacja kwasowa: Dostarczone wyposażenie:	Dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego Jedna żyła, Konwertor 4 przepustowy z absorbcją międzyprzepustową po 2-gim przepuście	Dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego Jedna żyła, Konwertor 5 przepustowy z absorbcją międzyprzepustową po 3-cim przepuście
Baza projektowa dla oczyszczania gazu: Temperatura robocza Przepływ gazu Skuteczność usuwania pyłu	 370 °C na wlocie, 27 °C na wylocie 91000 – 123000 Nm³/h 96,7%	 370 °C na wlocie, 27 °C na wylocie 45000 – 115000 Nm³/h 96,7%
Baza projektowa dla		

kontaktowej instalacji kwasu:		
Przepływ gazu	91000 – 123000 Nm³/h	45000 – 115000 Nm³/h
SO_2	10 – 15,1% (średnia 13%)	6 – 11,3%
Przemiana SO_2/SO_3	> 99,5%	> 99,5%
Produkcja H_2SO_4	1700 t/d	1350 t/d
Zainwestowane koszty: **milion euro**	**44 – 45**	**51 – 52**
Główne zużycie:	*)	*)
Elektryczność	75 – 80 kWh/t kwasu	55 – 60 kWh/t kwasu
Olej opałowy		2 – 3 kg/t kwasu
Gaz ziemny	3 - 4 Nm³/t kwasu	
Katalizator	0,02 –0,04 l/t kwasu	0,02 –0,04 l/t kwasu
Robocizna	0,1 h/t kwasu	0,1 h/t kwasu

*) odniesione do tony kwasu = nominalna produkcja wg projektu

Tabela I.26: Instalacje do produkcji kwasu siarkowego z gazów odlotowych pieców do wytapiania miedzi.
Źródło: Przemysł miedziowy –tm 92, Copper Export Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998

Instalacje kwasu siarkowego Piece do wytapiania ołowiu/cynku			
Rok	**Rodzaj urządzenia**	**Koszt inwestycyjny w euro na tonę rocznej zdolności produkcyjnej kwasu**	**Produkcja kwasu**
1995	Instalacja dwukontaktowa	40	800000 t kwasu/r
1996	Instalacja dwukontaktowa + usuwanie Hg	155 120	100000 t kwasu/r 200000 t kwasu
1997	Instalacja dwukontaktowa + usuwanie Hg	130 100	100000 t kwasu/r 200000 t kwasu

Tabela I.27: Instalacje kwasu siarkowego
Źródło: Przemysł ołowiu/cynku – Tm 120, TU Aachen 1999

I.5.4 Systemy oczyszczania ścieków

Neutralizacja kwasu z instalacji kwasu siarkowego i z innych kwaśnych wód pochodzących z procesu	
Wyposażenie systemu:	Zagęszczacze, zbiorniki, pompy, prasa filtracyjna
Zastosowanie:	Neutralizowanie słabego kwasu, powstałego z gazu odlotowego o przepływie 200000 Nm³/h zawierającego SO_2
Baza projektowa: Przepływ	32 m³ słabego kwasu/h
Zainwestowany koszt:	

milion euro	**2,5*)**
Główne zużycie: Elektryczność Mleko wapienne (10%) H_2SO_4 (10%) $FeSO_4.7\ H_2O$	 200 kW 15 m³/h 0,8 m³/h 80 kg/h
Uwaga. *) Nie ujęto kosztów robót budowlanych, montażu itd.; do zainwestowanych kosztów należy dodać około 90 - 110%. ŹRÓDŁO: Lurgi Umwelt GmbH	

Tabela I.28: Neutralizacja kwasu

ZAŁĄCZNIK II PRZEPISY MIĘDZYNARODOWE (PRZEGLĄD)

W niniejszym rozdziale przedstawiony jest pobieżny przegląd istotnych przepisów na poziomie międzynarodowym dotyczących przemysłu produkcji miedzi. Przepisy międzynarodowe i uzgodnienia wypracowano na różnych poziomach. Oprócz poziomu europejskiego należy wspomnieć różne komitety międzynarodowe pod auspicjami Narodów Zjednoczonych jak UNEP, UNCED, UNECE, WHO, IFCS, a także należy uwzględnić implikacje z protokołów z Kyoto i Montrealu. Również OECD pracuje nad zagadnieniami ochrony środowiska. Do ważnych przepisów międzynarodowych dotyczących zanieczyszczenia różnych mediów środowiskowych należą:

II.1 Traktat o transgranicznym przenoszeniu zanieczyszczeń powietrza na dalekie odległości (LTRAP)

Starania międzynarodowe mające na celu redukcję negatywnych skutków zakwaszenia transgranicznego: lasów, ekosystemów wodnych oraz ich wpływu na zdrowie człowieka, za sprawą międzynarodowo koordynowanych redukcji emisji zostały podjęte w 1979 roku w Konwencji na temat transgranicznego przenoszenia zanieczyszczeń powietrza (LRTAP).
Po wejściu w życie w 1983, konwencja LRTAP została rozszerzona o:

(1) 1984 - Protokół o długoterminowym finansowaniu;
(2) 1985 - Protokół helsiński o redukcji emisji siarki lub jej przepływu przez granice o co najmniej 30 %;
(3) 1988 - Protokół sofijski o zamrożeniu poziomu emisji tlenków azotu;
(4) 1991 - Protokół genewski o kontroli emisji lotnych związków ograniczonych;
oraz
(5) 1994 - Protokół z Oslo o dalszej redukcji emisji dwutlenku siarki.
(6) 1998 - Protokoły z Aarhus o Trwałych Związkach Organicznych (PoPs) i Metalach Ciężkich.

II.2 Konwencje Bazylejskie

Konwencje Bazylejskie deklarują odpowiedzialność państw OECD odnośnie kontroli transgranicznego przemieszczania niebezpiecznych odpadów i ich usuwania. Konwencja została przyjęta w marcu 1989 roku i weszła w życie w maju 1992 r. W 1996 roku uczestnikami konwencji było ponad 100 państw oraz Wspólnota Europejska. Konwencje zawierają Wytyczne Techniczne dla gospodarki odpadami. W tych wytycznych materiały są podzielone na substancje objęte zakazem eksportu (lista A) i substancje, które mogą być nadal eksportowane do krajów nie należących do OECD. Decyzja przyjęta przez uczestników w 1994 r. zakazuje ze skutkiem natychmiastowym eksportu z krajów OECD niebezpiecznych odpadów przeznaczonych do końcowego usuwania w krajach nie należących do OECD. Decyzje te również stopniowo ograniczają podobny eksport przeznaczony do operacji recyklingu lub odzyskiwania przed całkowitym ich zakazem z dniem 31 grudnia 1997 r.

II.3 Decyzja Rady OECD w sprawie Transgranicznego Przemieszczania Niebezpiecznych Odpadów

W reakcji na „Konwencję Bazylejską" Narodów Zjednoczonych rada OECD ratyfikowała decyzję rady C 88 (90). Zaproponowano trójstopniowy system przeprowadzania kontroli zastosowanej dla

transgranicznego przemieszczania: odpady przeznaczone do operacji odzysku, wyszczególnione na zielonej liście, byłyby przemieszczane między krajami członkowskimi OECD w celu operacji odzysku podlegając wszystkim istniejącym kontrolom zwykle stosowanym w transakcjach handlowych. Dla odpadów przeznaczonych do operacji odzysku umieszczonych na żółtej liście istniałaby procedura zgłaszania, a odpady przeznaczone do odzysku umieszczone na liście bursztynowej lub czerwonej byłyby przedmiotem surowszych lub bardziej rygorystycznych kontroli.

II.4 Ochrona środowiska wodnego

Istnieje kilka międzynarodowych inicjatyw dotyczących ochrony środowiska wodnego. Do najważniejszych z nich należą: Komisja Oslo-Paryż (OSPARCOM) dla ochrony morskiego środowiska Morza Północnego i Północno-wschodniego Atlantyku oraz Komisja Helsińska dla krajów wybrzeża Morza Bałtyckiego (HELCOM) dla ochrony ich środowiska morskiego.

Ponadto istnieje kilka międzynarodowych umów o zapobieganiu zanieczyszczaniu głównych mórz europejskich (Konwencja nt. Ochrony Morza Północnego), jezior (Jezioro Bodeńskie), i rzek (np. Renu (IKSR), Łaby (IKSE), Dunaju (IKSD), Odry (IKSO)). Istnieją na przykład dwie międzynarodowe umowy z 1978 roku związane z zapobieganiem zanieczyszczaniu Renu odnoszące się do zanieczyszczeń chemicznych i chlorków.

II.5 Globalny System Monitoringu Zanieczyszczeń (WHO/UNEP)

UNEP i WHO prowadzą GEMS (Globalny System Monitoringu Zanieczyszczeń) i programy kontrolujące zanieczyszczenia środowiska w zakresie jakości powietrza miejskiego (AIR), żywności, oceny lokalnej ekspozycji ludzi (HEAL) i wody.
Pierwotne cele określone przez GEMS obejmują:

- wzmocnienie monitoringu i zdolności oceny w krajach uczestniczących.
- zwiększenie mocy prawnej i porównywalności informacji i danych środowiskowych
- oceny szczytowych osiągnięć produkcyjnych globalnych/regionalnych w wybranych dziedzinach i zestawianie informacji o środowisku na globalnym poziomie.

II.6 Wartości graniczne emisji wśród Państw Członkowskich

Substancja zanieczyszcza-jąca	Państwo	Przemysł	Jednostki	Wartość graniczna[5)]
Pył	Belgia	Pb Inne metale nieżelazne	mg/Nm^3 mg/Nm^3	10 20
	Francja	Zn/Pb piro Zn/Pb piro	mg/Nm^3 kg/h	10 2,5
	Niemcy	Nieżelazne Pb	mg/Nm^3 mg/Nm^3	20 10
	Holandia	Zn Sn Przemysł (ogólnie)	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	30,0 5 25
	Norwegia	Zn	kg/h	50,0

		Cu, Ni	kg/h	2,0
	Hiszpania	Zn Pb (ogólnie) Pb (rafinacja) Przemysł (ogólnie) Cu wytapianie Cu rafinacja Cu hydrometalurgia	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	50 50 10 150 150 300 300
	Szwecja	Cu, Pb, Zn Cu, Pb, Zn Cr-Ni-Pb-Zn Cr-Ni, Pb-Zn	mg/Nm^3 t/r kg/t kamienia wsadowego t/r	20 250 0,1 7
Arsen	Francja	Zn/Pb piro	kg/h	0,01
	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	1[1)]
	Szwecja	Cu, Pb, Zn	t/r	8
Kadm	Francja	Zn/Pb piro	kg/h	0,2
	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	0,1[6)]
	Holandia	Nieżelazne	mMg/Nm^3	0,2
	Norwegia	Cu	kg/h	2,0
	Hiszpania	Nieżelazne	mg/Nm^3	17,0
	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	0,8
Kobalt	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	1[1)]
Chrom	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5[1)]
Miedź	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5[3) 4)]
	Hiszpania	Nieżelazne	mg/Nm^3	5
	Szwecja	Cu wytapianie Cu rafinacja Cu hydrometalurgia	mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	150 300 300
		Zn, Cu, Pb	t/r	10
Rtęć	Francja	Zn/Pb piro	kg/h	0,01
	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	0,2[2)]
	Szwecja	Zn, Cu, Pb Cr, Ni, Pb, Zn	t/r g/t materiału wsadowego	0,35 0,4
Mangan	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5[3)]
Nikiel	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	1[1)]
Ołów	Francja	Zn/Pb piro Zn/Pb piro	kg/h t/r	0,5[3)] 50
	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5
	Hiszpania	Pb (przepływ < 300 m^3/min) Pb(przepływ > 300 m^3/min)	mg/Nm^3 mg/Nm^3	80 10
	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	30
Antymon	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5[3)]
	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	8
Selen	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	1[1)]
Cyna	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	5[3)]
	Holandia	Nieżelazne	mg/Nm^3	5
Tellur	Niemcy	Wszystkie	mg/Nm^3	1[1)]
Tal	Niemcy	Wszystkie		0,2[2)]
Cynk	Francja	Zn/Pb piro	kg/h	0,15

	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	40

Tabela II.1: Zanieczyszczenie atmosfery – limity emisji dla pyłu i zanieczyszczeń metalicznych [tm 026, OSPARCOM 1998]

H w Niemczech: -
[1)] Suma arsenu, kobaltu, niklu, selenu, chromu(VI) i telluru (jeśli przepływ masy wynosi 5 g/h lub więcej) nie powinna przekroczyć 1 mg/Nm³.
[2)] Suma kadmu, rtęci i talu, (jeśli przepływ masy wynosi 1 g/h lub więcej) nie powinna przekroczyć 0,2 mg/Nm³.
[3)] Suma ołowiu, chromu (całkowitego), manganu, miedzi, antymonu, cyny (i kilku innych), (jeśli przepływ masy wynosi 25 g/h lub więcej) nie powinna przekroczyć 5 mg/Nm³.
[4)] Wytapianie katody miedzianej w piecu szybowym: emisja miedzi nie powinna przekroczyć 10 mg/Nm³.
[5)] Dla zgodności z wartościami granicznymi stosuje się następujące reguły:
a) żadna średnia dzienna nie powinna przekroczyć wartości granicznej
b) 97% średnich z pomiarów półgodzinnych nie może przekroczyć 120% wartości granicznej.
c) żadna półgodzinna średnia nie może przekroczyć 200% wartości granicznej
[6)] Wartość graniczna emisji dla kadmu i jego związków została zawężona do 0,1 mg/Nm^3 (jeśli przepływ masy wynosi 0,5 g/h lub więcej) na 37-ej konferencji federalnych ministrów środowiska, 21/22 listopada 1991

Substancje zanieczyszczające	Przemysł	Stężenia zrzutów po ograniczaniu (mg/Nm^3)
Pyły - globalnie	Zn, Pb	10
	Ni (proces karbonylowy)	30
	Ni (inne procesy)	10
Pb	Zn, Pb	2
As + Se + Te	Zn, Pb	1
Sb + Cu + Sn	Zn, Pb	2
Cd + Hg + Tl	Zn, Pb	0,5

(Uzupełnienie): Zanieczyszczenia atmosfery – Osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji stosującej BAT (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
[tm 026, OSPARCOM 1998]

Składnik	NE-Metallverordung BGBI.II 1/1998 Stężenie w mg/Nm^3
Pył	20
Węgiel organiczny (ogółem)	50
z czego	
α - benzopiren	0,1
SO_2	300 (1,2)
	500 (3)
CO	100 (1)
	175 (2)
	250 (3)
NO_2	250 (1)
	350 (2)
	500 (3)

Emisja w postaci pary lub pyłu	Pb, Zn, Cr (oprócz Cr VI), Cu, Mn, V, Sn	5 ogółem
	Cu	10 (7)
	As, Co, Ni, CrVI, Se, Te	I ogółem
	Cd, Be, Hg, Tl z czego: - Cd Be + Hg	0,2 ogółem 0,05 0,1

Uzupełnienie 2 – Austriackie wartości graniczne emisji

Związek	Państwo	Przemysł	Jednostki	Wartość graniczna[4)]
Kwas siarkowy - mgła	Norwegia	Cu, Ni	kg/h	0,75
	Hiszpania	Nieżelazne	mg/Nm^3	150
	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	40
Dwutlenek siarki	Belgia	Nieżelazne	mg/Nm^3	800
	Francja	Zn/Pb piro Zn/Pb piro	t/r kg/t H_2SO_4	10000 10
	Holandia	Zn	mg/Nm^3	1200
	Norwegia	Cu, Ni	kg/h	32,5
	Hiszpania	Cu Nieżelazne	mg/Nm^3 mg/Nm^3	1500 1425
	Szwecja	Zn, Cu, Pb	t/r	5000
Trójtlenek siarki + dwutlenek siarki	Holandia	Zn	mg/Nm^3	100
	Niemcy*	Produkcja surowych metali nieżelaznych Wszystkie pozostałe	mg/Nm^3 mg/Nm^3	800[1)] 500[1)]
	Norwegia	Zn	kg/h	10
Chlorki	Norwegia	Cu, Ni	kg/h	1,5
Chlor	Niemcy*	Piece do wytapiania Al Wszystkie pozostałe	mg/Nm^3 mg/Nm^3	3 5[2)]
Kwas solny	Niemcy*	Ogółem	mg/Nm^3	30[3)]
	Norwegia	Cu, Ni	kg/h	2,5
	Hiszpania	Cu Nieżelazne	mg/Nm^3 mg/Nm^3	300 460
Tlenki azotu	Niemcy*	Wszystkie	mg/Nm^3	500[1)]
Substancje rakotwórcze	Niemcy*	Wszystkie[5)] Klasa I Klasa II Klasa III	 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	 0,1[6)] 1[7)] 5[8)]
Substancje organiczne	Niemcy*	Wszystkie[5)] Klasa I Klasa II Klasa III	 mg/Nm^3 mg/Nm^3 mg/Nm^3	 20[9)] 100[10)] 150[11)]

Tabela II.2: Zanieczyszczenia atmosfery – limity emisji dla zanieczyszczeń niemetalicznych [tm 026, OSPARCOM 1998]

* dla Niemiec: - [1]jeśli przepływ masy wynosi 5 kg/h lub więcej.
[2] Suma bromu, chloru i fluoru, (oraz ich związków), (jeśli przepływ masy wynosi 50 g/h lub więcej) nie powinna przekroczyć 5 mg/Nm.
[3] Jeśli przepływ masy wynosi 0,3 kg/h lub więcej
[4] Dla zgodności z podanymi wartościami granicznymi stosuje się następujące reguły:
a) żadna średnia dzienna nie powinna przekroczyć wartości granicznej.
b) 97% średnich z pomiarów półgodzinnych nie może przekroczyć 120% wartości granicznej.
c) żadna półgodzinna średnia nie może przekroczyć 200% wartości granicznej.
[5] Zależy od szkodliwości
[6] Jeśli przepływ masy wynosi 0,5 g/h lub więcej.
[7] Jeśli przepływ masy wynosi 5 g/h lub więcej.
[8] Jeśli przepływ masy wynosi 25 g/h lub więcej.
[9] Jeśli przepływ masy wynosi 0,1 kg/h lub więcej.
[10] Jeśli przepływ masy wynosi 2 kg/h lub więcej.
[11] Jeśli przepływ masy wynosi 3 kg/h lub więcej.

Substancje zanieczyszczające	Przemysł	Stężenia zrzutów po ograniczaniu
Tlenki siarki (jako SO_2) Tlenki azotu (jako NO_2) Fluorki (jako HF)	Zn, Pb Ni Ni	800 300 5

Tabela 2 (Uzupełnienie): Zanieczyszczenia atmosfery. Zanieczyszczenia niemetaliczne – osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji stosującej BAT (Zjednoczone Królestwo) [tm 026, OSPARCOM 1998]

Substancje zanie-czyszcza-jące	Państwo	Warunki	Przemysł	Jednostka	Wartości graniczne
Srebro	Belgia	ogółem	Wszystkie	mg/l	0,1
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/l	0,1 [2]
Aluminium	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Al_2O_3 Piece do wytapiania Al	kg/t kg/t	0,009 0,02
Arsen	Belgia	ogółem	Wszystkie	mg/l	1
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l g/t(*)	0,1 [2] 2 [1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	4
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	20 0,001
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	0,5

Kadm	Belgia	ogółem istniejące instalacje średnia miesięczna, istniejące instalacje ogółem, nowe instalacje średnia miesięczna, nowe instalacje ogółem	Zn, Pb Zn, Pb Zn, Pb Zn, Pb Cu, Ni, Sn	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l	0,9 0,3 0,5 0,2 1
	Francja		Zn	mg/l	0,5
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l g/t	0,2[2)] 3[1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni Zn prażenie i produkcja H_2SO_4 Instalacja ekstrakcji cynku	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	0,01 0,2 0,03 0,2 0,3
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	0,4 0,001
	Hiszpania	średnia miesięczna średnia dzienna	Wszystkie Rozpuszczone metale	mg/l mg/l	0,2 0,4
Kobalt	Belgia	rozpuszczony	Wszystkie	mg/l	3
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l	1[2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	2,5

I Dane ze Szwecji dotyczą jednej instalacji

Chrom	Belgia	rozpuszczony ogółem	Wszystkie Wszystkie	mg/l mg/l	2 5
	Niemcy	ogółem	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	0,5[2)] 10[1) 2)]
	Hiszpania	Cr (iii)	Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	2
	Belgia	Cr (vi)	Wszystkie	mg/l	0,2
	Niemcy	Cr (vi) próbka losowa	Pb, Cu, Zn	mg/l	0,1[3)]
	Norwegia	Cr (vi) średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	0,01
	Hiszpania	Cr (vi)	Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	0,2
	Szwecja		Cr-Ni-Pb-Zn	t/r	0,025
Miedź	Belgia	rozpuszczona rozpuszczona ogółem ogółem	Zn Pb Ni Cu Zn Pb Ni Cu	mg/l mg/l mg/l mg/l	2 3 4 6

	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l g/t	0,5[2)] 10[1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni Zn prażenie i produkcja H_2SO_4 Instalacja ekstrakcji cynku	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	10 0,2 0,03 0,2 0,3
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	2 0,04
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	0,2
Wolne cyjanki	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l	0,1[3)]
Węglowo-dory	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wytapianie Al Odlewanie Al i proces gotowych półwyrobów	kg/t kg/t	0,02 0,05
Żelazo	Belgia	rozpuszczone ogółem	Wszystkie Wszystkie	mg/l mg/l	2 20
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	kg/t	0,1
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	40
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	2

(*) kg/t w Niemczech oznacza kilogram zanieczyszczeń na tonę produkowanego metalu

Rtęć	Belgia	ogółem	Wszystkie	mg/l	0,1
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l g/t	0,05[2)] 1,0[1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni Zn prażenie i produkcja H_2SO_4 Instalacja ekstrakcji cynku	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	0,01 0,1 0,02 0,03 0,05
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	0,1 0,01
	Hiszpania	średnia miesięczna średnia dzienna	Wszystkie rozpuszczone metale Wszystkie	mg/l mg/l	0,05 0,10
Nikiel	Belgia	rozpuszczony	Wszystkie	mg/i	3

	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/i g/t	0,5[2)] 15[1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	15
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	2
	Szwecja		Cr-Ni-Pb-Zn	t/r	0,01
Ołów	Belgia	ogółem	Wszystkie	mg/l	2
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Wszystkie	mg/l g/t	0,5[2)] 15[1) 2)]
	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni	kg/d	1,0
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	2 0,01
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	0,2
Wolny chlor	Niemcy	próbka losowa	Al (ścieki z oczyszczania gazów odlotowych po rafinacji chloru)	mg/l	0,5[3)]
Fluorki	Francja		Zn	mg/l	10
Fluorki	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Piece do wytapiania Al Odlewanie Al i półwyroby	kg/t kg/t	0,3 0,3
Siarczki (roz-puszczone)	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/l	1[2)]
Cyna	Belgia	rozpuszczone	Wszystkie	mg/l	2[2)]
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/l	2
	Hiszpania		Wszystkie rozpuszczone metale	mg/l	10
Tal	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/l	1
Cynk	Belgia	rozpuszczone ogółem	Wszystkie Wszystkie	mg/l mg/l	3 7
	Francja	ogółem	Zn	mg/l	1
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	1[2)] 30[1) 2)]

	Norwegia	średnia miesięczna	Cu, Ni Zn prażenie i produkcja H_2SO_4 Instalacja ekstrakcji cynku Elektroliza cynku i odpady	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d kg/d	4 5 0,75 5 7,5 30
	Szwecja		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/r t/r	8 0,1
	Hiszpania		Wszystkie Rozpuszczone metale	mg/l	3
Cd+Zn+Cu+ Fe+ Cr+Ni	Francja		Zn	mg/l	10
Ni+Cr+Cu+ As+ Pb	Belgia	rozpuszczone	Wszystkie	mg/l	8
pH	Norwegia		Ługowanie Zn	pH	9 - 11
	Hiszpania			pH	5,5 – 9,5
Zawiesina stała	Francja		Zn	mg/l	30
	Hiszpania		Wszystkie	mg/l	80
Sześcio-chloro-benzen	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Al (ścieki z oczyszczania gazów odlotowych po rafinacji chloru)	mg/l	0,003
Toksycz-ność dla ryb, jako współ-czynnik rozcieńcze-nia T_F	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn		4
AOX	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Al, Pb, Cu, Zn	mg/l	1
ChZT	Francja		Zn	mg/l	40
	Niemcy	kwalifikowana próbka losowa lub 2 godzinna próbka mieszana	Pb, Cu, Zn Al_2O_3 Piece do wytapiania Al Odlewanie Al i półwyroby gotowe	kg/t	1,5 0,5 0,3 0,5
	Hiszpania			mg/l	160

Tabela II.3: Zanieczyszczenia wody – wartości graniczne dla emisji do wody [tm 026, OSPARCOM 1998]

Dla Niemiec: - [1] dodatkowe wymagania przy zdolności produkcyjnej > 10 t/d
[2] przed zmieszaniem z innymi ściekami,
[3] w miejscu wytwarzania ścieków

Substancje zanieczyszczające	Przemysł	Stężenie emisji po ograniczeniu (µg/litr)
Kadm	Zn, Pb	100
Rtęć	Zn, Pb	20

Tabela 3 (Uzupełnienie) – Zanieczyszczenie wody. Osiągalne poziomy emisji dla nowej instalacji przy stosowaniu BAT (Zjednoczone Królestwo WB i IP)
[tm 026, OSPARCOM 1998]

	średnia dzienna	średnia półgodzinna	średnia z próbki
pył ogółem	10 mg/Nm³	30 mg/Nm³	
związki organiczne	10 mg C/m³	20 mg C/m³	
CO	50 mg CO/m³	100 mg CO/m³	
nieorganiczne, gazowe, związki chloru	10 mg HCl/m³	60 mg HCl/m³	
nieorganiczne, gazowe, związki fluoru	1 mg HF/m³	4 mg HF/m³	
SO_2 i SO_3	50 mg SO_2/m³	200 mg SO_2/m³	
NO i NO_2	200 mg NO_2/m³	400 mg NO_2/m³	
związki kadmu i talu - sumarycznie			0,05 mg metal/m³
związki rtęci	0,03 mg Hg/m³	0,05 mg Hg/m³	
związki: Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn sumarycznie			0,5 mg metal/m³
suma PCDD/F			0,1 ng TE/m³

Tabela II.4: Niemieckie wartości graniczne emisji dla procesów spopielania.

Zasadniczo, wartości te stosuje się dla wszystkich instalacji lub części instalacji, w których odpady są spalane. Stąd te wartości graniczne są częściowo stosowane dla obróbki cieplnej materiałów wsadowych w kilku gałęziach wtórnej produkcji metali nieżelaznych (np. ołów, metale szlachetne, nikiel). Jeśli tylko część wsadu do instalacji jest klasyfikowana jako odpad, wartość graniczna będzie obliczana z uwzględnieniem mniejszych wartości granicznych, wartości granicznych dla produkcji metalu pierwotnego i procentowego udziału odpadów.