

CZĘŚĆ D

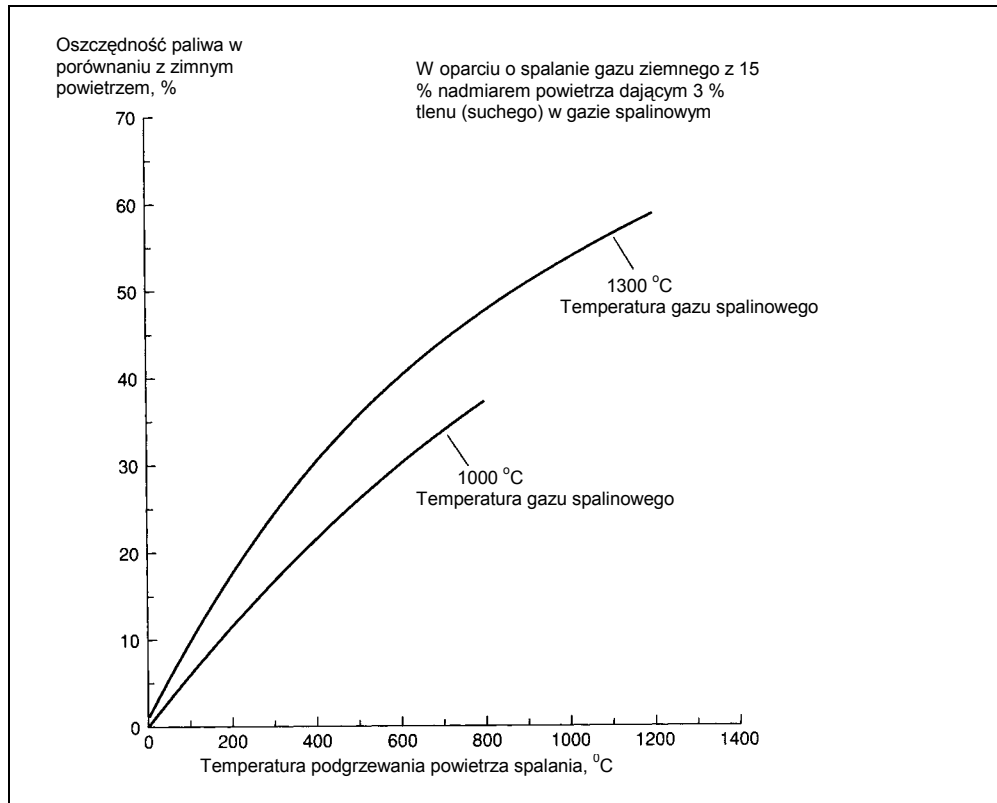
Techniki wspólne dla kilku podsektorów

Techniki, które należy wziąć pod uwagę w więcej niż jednym podsektorze przy ustalaniu BAT

Aby uniknąć powtarzania tych samych informacji przy opisywaniu pewnych technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT, część D zawiera szczegółowe opisy techniczne i informacyjne technik, które mogłyby być stosowane w kilku podsektorach. Aspekty technik charakterystyczne dla konkretnych sektorów (główne osiągnięte korzyści dla środowiska, możliwość zastosowania, skutki oddziaływania na środowisko, przykładowe zakłady, dane eksploatacyjne, aspekty ekonomiczne, cel wdrożenia i bibliografia) są omówione w odpowiedniej części niniejszego dokumentu (A,B lub C), w której, w razie potrzeby, zawarte są również odwołania do części D.

D.1 PIECE: SPRAWNOŚĆ CIEPLNA

W celu poprawienia sprawności cieplnej pieców gazy spalinowe z pieca mogą być wykorzystywane do podgrzewania powietrza spalania. Sprawność cieplna wzrasta w miarę wzrostu temperatury podgrzewanego powietrza i w miarę spadku temperatury gazu odlotowego. Wykres na rysunku D.1-1 pokazuje potencjalne oszczędności paliwa osiągnięte przez podgrzewanie powietrza spalania. Wartości rzeczywiste mogą różnić się od wartości teoretycznych, ponieważ podlegają one szeregowi innych wpływów.



Rysunek D.1-1: Potencjalne oszczędności paliwa przy stosowaniu podgrzewanego powietrza spalania [ETSU-G-76]

Zwykle istnieją dwa systemy: system palnika regeneracyjnego/palnika rekuperacyjnego.

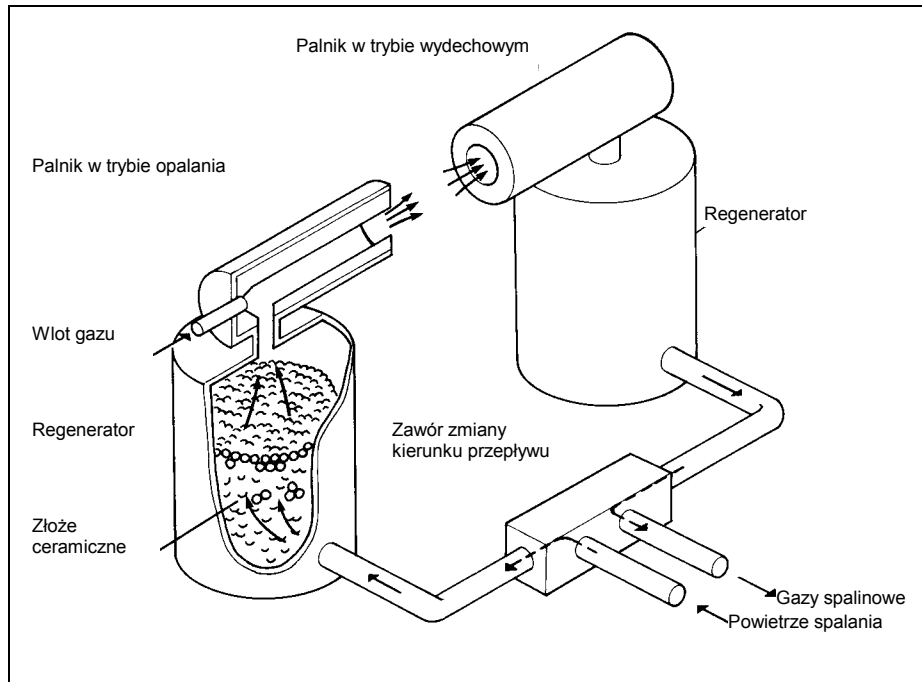
D.1.1 Palniki regeneracyjne

Systemy regeneracyjne stosują dwa komplety wymienników ciepła zawierające na przykład kratownicę z kształtek ogniotrwałych lub kule ceramiczne. Rysunek D.1-2 przedstawia przykład systemu takiego palnika regeneracyjnego. Kiedy jeden palnik jest w trybie opalania, to regenerator drugiego palnika jest ogrzewany przez bezpośredni kontakt ze spalinami i drugi regenerator ogrzewa wchodzące powietrze spalania. Po pewnym czasie przepływy są przełączane i proces zostaje odwrócony. Takie systemy mogą osiągać temperatury podgrzewania powietrza do 1100 °C (i 1300 °C), ale rzeczywiste temperatury zależą od temperatury gazu odlotowego na jego wlocie do regeneratora. W zależności od temperatur podgrzewania powietrza emisje NO_x mogą sięgać 3000 mg/m³. [CITEPA]

Specjalnym typem palnika regeneracyjnego jest palnik z integralnym złożem, który ma bardziej zwartą budowę, ponieważ złożo regeneracyjne jest wbudowane w korpus palnika.

Ten rodzaj palnika nadaje się szczególnie do pieców modernizowanych, gdzie problem stanowią ograniczenia miejsca, jak również do małych pieców.

Systemy regeneracyjne są preferowane dla gazów odlotowych o wysokich temperaturach, aby uzyskać temperatury podgrzewanego powietrza powyżej 600 °C. Temperatura podgrzewania powietrza jest ograniczona przez temperaturę procesu i najczęściej wynosi 150 do 200 °C mniej niż temperatura procesu. Można osiągać sprawność cieplną pieca równą 80 % i oszczędności paliwa do 60%. [EUROFER HR], [EUROFER CR]

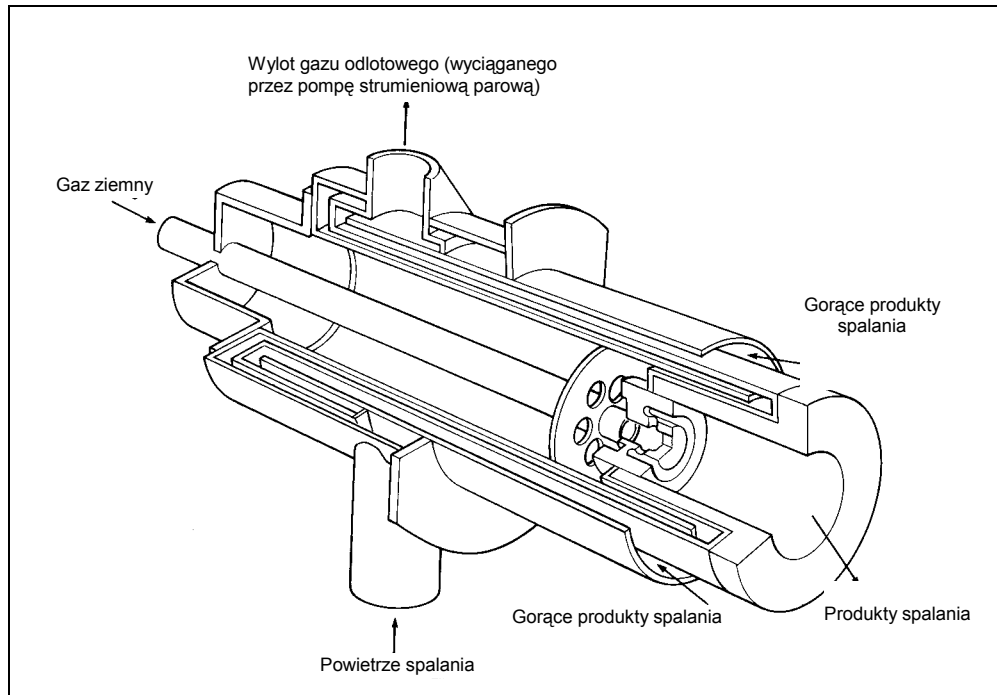


Rysunek D.1-2: Schemat systemu palnika regeneracyjnego [ETSU-G76]

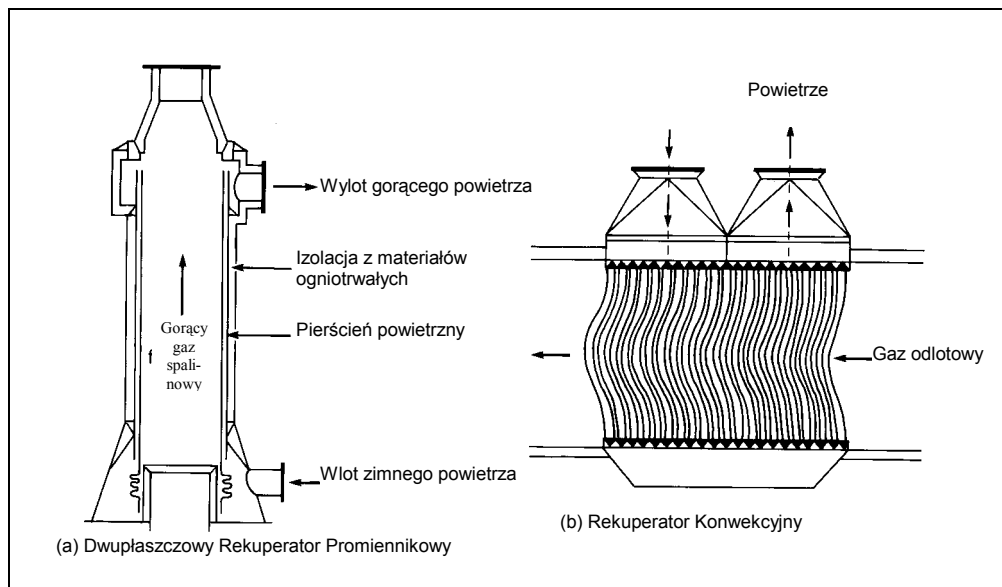
System regeneracyjny jest szczególnie przydatny przy procesach nieprzelotowych, ponieważ najczęściej nie posiadają one strefy podgrzewania. W piecach ciągłych wyposażonych w system rekuperatora centralnego podobna sprawność cieplna jest osiągana za pomocą długiej nieogrzewanej (podgrzewanej) strefy, gdzie ciepło spalin jest przekazywane konwekcyjnie zimnemu wsadowi [EUROFER HR]

D.1.2 Rekuperatory i palniki rekuperacyjne

Rekuperator jest wymiennikiem ciepła wyposażonym w wylot gazu odlotowego, który umożliwia ciągłe przekazywanie ciepła przez powierzchnie grzewcze wchodącemu powietrzu spalania. Istnieją różne konstrukcje tego wyposażenia. (Samo) rekuperacyjne palniki mają wbudowane wymienniki ciepła do podgrzewania powietrza spalania.



Rysunek D.1-3: Schemat palnika samorekuperacyjnego [ETSU-G76]



Rysunek D.1-4: Typowe rekuperatory gazu odlotowego [ETSU-G76]

Odzyskiwanie ciepła gazów spalinowych pozwala na podgrzewanie powietrza do 550 lub 620°C, zależnie od temperatury procesu. Wyższe temperatury podgrzewania powietrza są technicznie możliwe, ale, z powodu wymaganych żaroodpornych materiałów konstrukcyjnych, pociągają za sobą nadmierne koszty. Można osiągnąć sprawność cieplną rzędu 65%. [EUROFER HR]

D.2 PIECE: ŚRODKI REDUKCJI NO_x

Najprostszą metodą obniżenia emisji NO_x jest przestawienie się z „brudnego” paliwa na „czyste”, co w praktyce oznacza przejście na paliwo gazowe. To jednak może nie być możliwe w istniejących zakładach i, w rzeczywistości gazy będące do dyspozycji w zakładzie wyznaczają rodzaj paliwa stosowanego w piecach. Również w przypadku paliw ciekłych i stałych zawartość siarki jest zwykle większym problemem niż zawartość azotu. [HMIP-95-003]

Inną prostą metodą jest ograniczenie temperatury podgrzewania powietrza spalania, co obniża emisje NO_x w gazach spalinowych, ale równocześnie zwiększa zużycie paliwa i powoduje wyższe emisje CO₂. W tym przypadku należy znaleźć wyważony kompromis pomiędzy sprawnością cieplną i redukcją emisji.

Metody redukcji NO_x można podzielić na pierwotne i wtórne. *Metody pierwotne* modyfikują proces spalania sam w sobie w celu ograniczenia powstawania NO_x w komorze spalania. Jest to osiągane zazwyczaj przez regulowanie ilości tlenu dostępnego dla paliwa i/lub szczytowej temperatury płomienia. Taka regulacja może być osiągnięta najłatwiej dzięki modyfikacji klasycznych palników przez wprowadzenie „palników z niskimi emisjami NO_x”, w których mieszanie paliwa i powietrza jest dokładnie regulowane w celu wywołania stopniowanego spalania. Inne metody, łącznie z tak zwanymi palnikami bezpłomieniowymi, z zewnętrzną cyrkulacją spalin, lub wtryskiwaniem wody są jeszcze na etapie rozwoju/opracowania i zostały opisane w rozdziale 6. [HMIP-95-003]

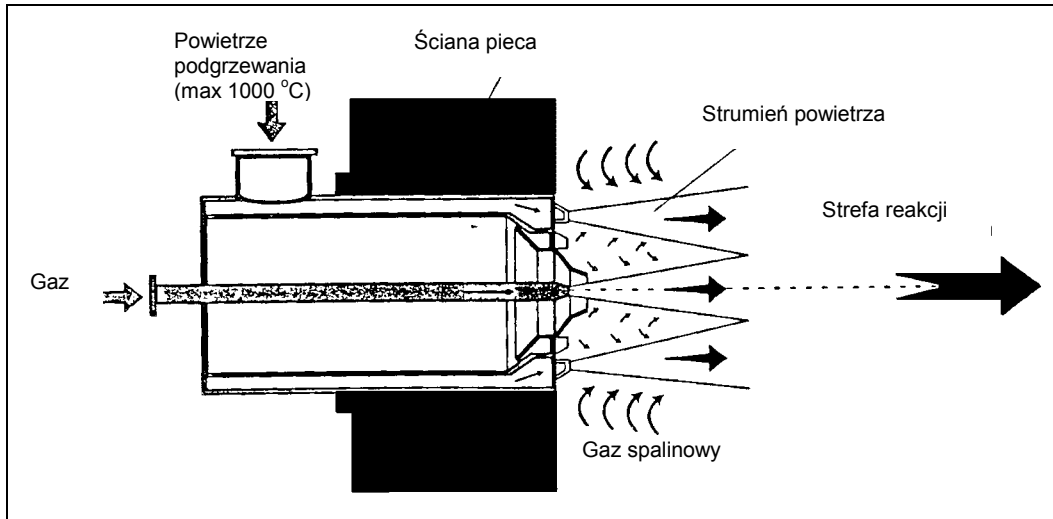
Metody wtórne „oczyszczają” spaliny lub gazy odlotowe przez niszczenie NO_x generowanych podczas procesu spalania. Metody usuwania NO_x (NO i NO₂) z gazów odlotowych dzielą się na dwie kategorie. Suche procesy dotyczą przemiany NO_x na N₂ przez wtryskiwanie środka redukującego i mogą, lub nie, pociągać za sobą stosowanie katalizatora. Najszerzej stosowane suche procesy są selektywne w swoim działaniu, co oznacza, że są przeznaczone tylko do usuwania NO_x; jednakże kilka technik usuwa również SO₂. Procesy mokre polegają na przepuszczaniu spalin przez roztwór wodny, który zwykle usuwa równocześnie NO_x i SO₂. [HMIP-95-003]

Problemem związanym z metodami mokrymi jest gromadzenie się dużych ilości ścieków, które muszą być oczyszczone przed zrzucaniem. Suche procesy natomiast nie generują żadnych produktów ubocznych, które trzeba usuwać, innych niż zużyty katalizator; ponadto są one najczęściej prostsze i ekonomiczniejsze w eksploatacji niż procesy mokre. Jednakże niektóre suche metody są wrażliwe na SO₂ i pyły w strumieniu gazu. [HMIP-95-003]

D.2.1 Palnik z niskimi emisjami NO_x

Palnik z niskimi emisjami NO_x jest pojęciem ogólnym dla szeregu palników nowego typu, które łączą w sobie kilka cech konstrukcyjnych mających na celu redukcję poziomu emisji NO_x. Głównymi zasadami działania tych palników są redukcja szczytowej temperatury płomienia, redukcja czasu przebywania w strefie wysokiej temperatury i redukcja ilości tlenu dostępnego w strefie spalania. Osiąga się to najczęściej przez stopniowanie powietrza, stopniowanie paliwa i/lub wewnętrzną recyrkulację gazów spalinowych. [HMIP-95-003]. Ponieważ istnieje wiele różnych konstrukcji palników, zmieniających się również w zależności od dostawcy, rysunek D.2-1 i rysunek D.2-2 pokazują jedynie wybrane dostępne palniki z niskimi emisjami NO_x.

Recyrkulacja gazów spalinowych z pieca do płomienia może być ułatwiona dzięki konstrukcji palnika, jak pokazano na rysunku D.2-1. Obniża to stężenie O_2 w mieszance powietrze/paliwo i tworzy spokojny płomień o niskiej temperaturze. Recyrkulacja powoduje również redukcję chemiczną NO_x w gazach spalinowych przez węglowodory w paliwie. [EUROFER HR]

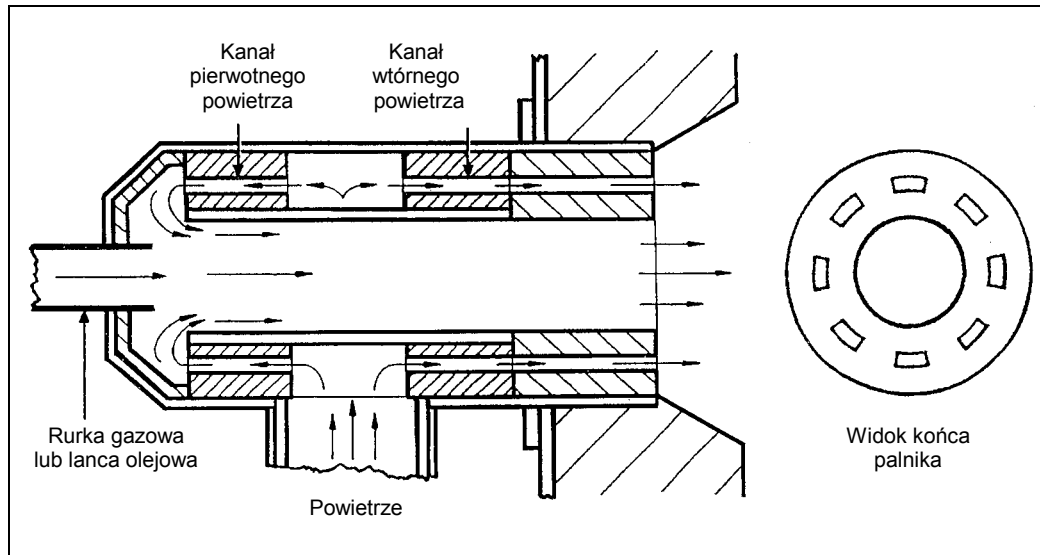


Rysunek D.2-1: Schemat palnika z niskimi emisjami NO_x z wewnętrzną recyrkulacją gazu spalinowego
[ETSU-45]

Dalszą redukcję poziomu NO_x i zależności poziomu NO_x od temperatury podgrzewania powietrza można osiągnąć przez zastosowanie palników za zwiększonym strumieniem przepływu, gdzie płomień w pewnych przypadkach nie jest zaczepiony do rury ceramicznej palnika lub gdzie wloty gazu i powietrza spalania są rozdzielone. [EUROFER HR]

Wspólny tryb działania palników z niskimi emisjami NO_x polega na tworzeniu bogatej w paliwo strefy wewnątrz płomienia. Sprzyja to przemianie azotu związanego chemicznie w paliwie na N_2 i skutkuje obniżeniem szczytowej temperatury płomienia. Opóźniane są oba mechanizmy NO_x z paliwa i ciepła i obniżana jest ilość NO_x . Istnieją dwa główne typy palników z niskimi emisjami NO_x , przy czym w każdym z tych typów stosowane jest stopniowane spalanie dla osiągnięcia pożądanego efektu. Są to palniki ze stopniowanym powietrzem i palniki ze stopniowanym paliwem.

W **palnikach ze stopniowanym powietrzem** pierwszy stopień spalania odbywa się w strefie nieznacznie bogatej w paliwo, przy optymalnym stosunku paliwo/powietrze (1.1 - 1.3) dla przemiany azotu z paliwa w N_2 . W drugim stopniu spalanie odbywa się w strefie ubogiej w paliwo przez dodanie wtórnego powietrza w taki sposób aby zakończyć wypalanie paliwa z dokładną regulacją temperatury w celu zminimalizowania powstawania ciepłego NO w tej strefie.



Rysunek D.2-2: Schemat przykładowego palnika z niskimi emisjami NO_x ze stopniowanym powietrzem [HMIP-95-003]

Istnieje wiele konstrukcji palników ze stopniowanym powietrzem, które różnią się sposobem tworzenia stref spalania. W palnikach z aerodynamicznym stopniowaniem powietrza całe powietrze spalania przepływa przez ten sam otwór palnika w taki sposób, że aerodynamika jest wykorzystana do tworzenia pierwszej strefy bogatej w paliwo. Palniki z zewnętrznym stopniowaniem powietrza stosują oddzielny strumień powietrza do całkowitego spalania. W palnikach ze stopniowanym powietrzem wyposażonych w komorę wstępnego spalania strefa bogata w paliwo znajduje się w oddzielnej sekcji komory wstępnego spalania. Kluczowymi czynnikami konstrukcyjnymi pozwalającymi na kontrolę sprawności palników ze stopniowanym powietrzem są temperatura i czas przebywania w każdym stopniu. Producenci palników najczęściej podają, że za pomocą stopniowania powietrza osiąga się redukcję rzędu 50-60 % niezorganizowanych emisji NO_x przy opalaniu gazowym. [HMIP-95-003]

W **palnikach ze stopniowanym paliwem** NO może się tworzyć w strefie pierwotnego spalania, za którą paliwo jest wtryskiwane w celu stworzenia drugiej strefy bogatej w paliwo, lub strefy „głównego spalania”, gdzie NO jest redukowany do N₂. Następnie w trzeciej strefie spalania dodawane jest powietrze w celu całkowitego spalania nadmiaru paliwa; następuje to ponownie przy dokładnej regulacji temperatury, by zminimalizować powstawanie ciepłego NO. Paliwami dla drugiej strefy mogą być gaz ziemny lub węgiel.

Kluczowymi reakcjami odpowiedzialnymi za przemianę NO w N₂ w strefach bogatych w paliwo obu typów palników z niskimi emisjami NO_x są reakcje pomiędzy NO i małymi rodnikami zawierającymi węglowodory i azot (takimi jak CH, CH₂, NH, NH₂, NCO), które są obecne w takich warunkach. Mechanizmy chemiczne NO_x są złożone a efektywność opisanych tu metod do redukcji tworzenia NO_x zależy od szeregu czynników łącznie z konstrukcją palnika, rodzajem pracy, jakością paliwa (zwłaszcza zawartość związków lotnych i azotu w paliwie), wielkością cząsteczek (zwłaszcza dla paliw ciekłych i stałych) i skalą działania.

Stopniowane komory spalania z niskimi emisjami NO_x mają największe zastosowanie spośród technik regulacji dla pieców przemysłowych i nie są trudne w instalacji. Niektóre, ale nie wszystkie, konstrukcje stopniowanych komór spalania dają w wyniku mniejsze prędkości wylotowe z palników; ta redukcja pędu może powodować zmiany w aerodynamice pieca a co

za tym idzie problemy z rozkładem wymiany ciepła. Podobnie, płomienie mają tendencję do wydłużania się, co może wymuszać konieczność zwiększenia poziomów nadmiaru powietrza w celu uniknięcia bezpośredniego kontaktu płomienia z ogrzewanym materiałem. [HMIP-95-003]

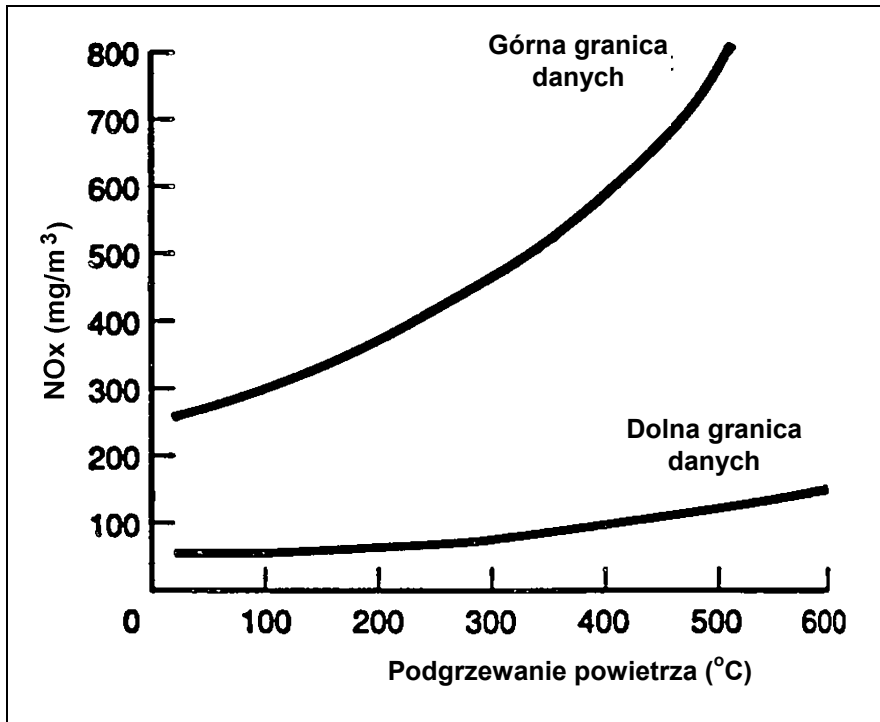
Palniki z niskimi emisjami NO_x mogą być bardziej skomplikowane i/lub zajmować więcej miejsca niż palniki klasyczne oraz mogą powodować problemy w budowie pieca lub w modyfikacji istniejących pieców. Koszt inwestycyjny modyfikacji zależy od typu i wielkości pieca i od tego, w jakim stopniu nowe palniki można pogodzić z istniejącym wyposażeniem do spalania. Palniki z niskimi emisjami NO_x nie powodują wzrostu kosztów eksploatacyjnych. [ETSU-45]

D.2.2 Ograniczenie temperatur podgrzewania powietrza

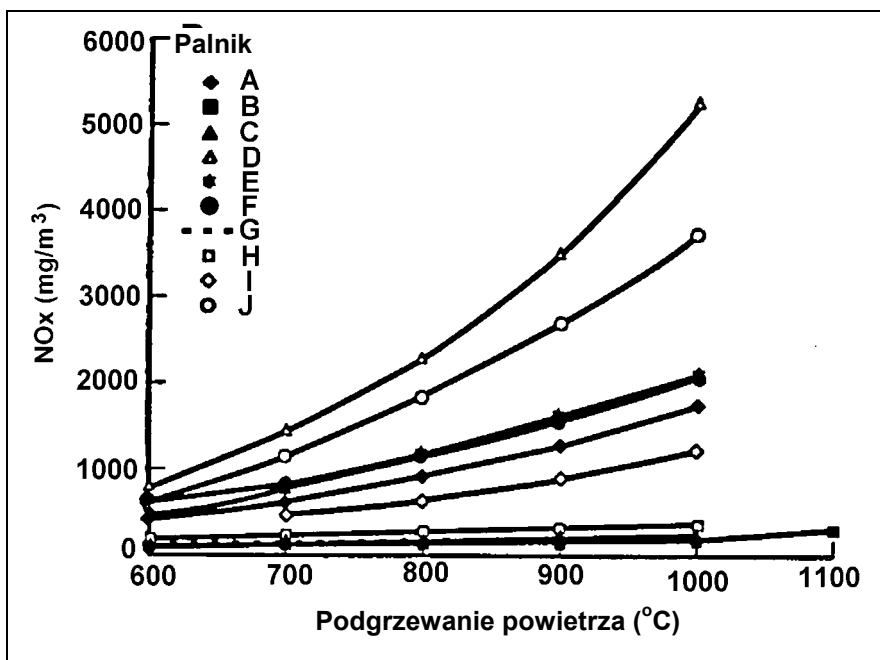
Poziomy emisji NO_x wzrastają ze wzrostem temperatur podgrzewania powietrza spalania, jak pokazano na rysunku D.2-3 i rysunku D.2-4. Ograniczanie podgrzewania powietrza może być zatem środkiem do ograniczania emisji NO_x.

Z drugiej strony podgrzewanie powietrza spalania jest powszechnie stosowanym rozwiązaniem w celu zwiększania sprawności cieplnej pieców i redukcji zużycia paliwa, jak opisano w rozdziale D.2. Wzrost zużycia paliwa, jakiego należy się spodziewać z powodu obniżenia temperatur podgrzewania powietrza został przedstawiony w tabeli D.2-1.

Najczęściej kierownicy zakładów są zainteresowani zmniejszeniem zużycia paliwa, ponieważ przynosi to korzyści finansowe, ale może dodatkowo zredukować ilość innych zanieczyszczeń powietrza, takich jak CO₂, SO₂ i pyłów. Należy zatem dokonać wyboru pomiędzy sprawnością cieplną i zmniejszeniem emisji SO₂ i CO₂ z jednej strony oraz wzrostem emisji NO_x z drugiej strony. Przy utrzymywaniu wysokich temperatur podgrzewania powietrza konieczne mogą okazać się wtórne środki redukcji NO_x.



Rysunek D.2-3: Wpływ temperatur podgrzewania powietrza (niski zakres) na emisje NO_x ⁵
[ETSU-45]



Rysunek D.2-4: Wpływ temperatur podgrzewania powietrza (wysoki zakres) na emisje NO_x ¹
[ETSU-45].

⁵ Koncentracje NO_x wyrażone jako mg/m^3 , skorygowane na 3% tlenu na bazie suchej, w °C i przy 101,3 kPa

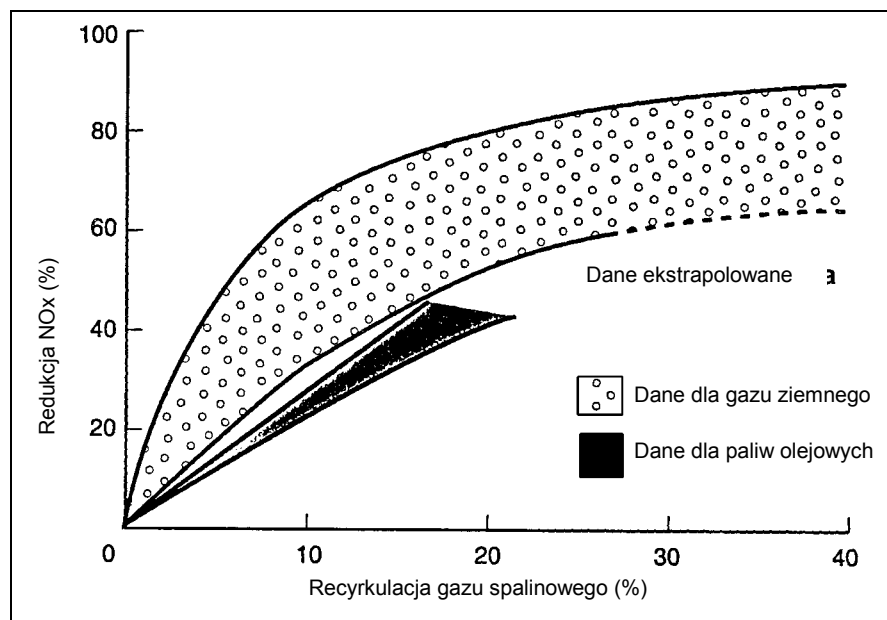
Początkowa temperatura podgrzewanego powietrza [°C]	Końcowa temperatura podgrzewanego powietrza [°C]									
		1000	900	800	700	600	500	400	300	200
	1000	0,0	6,0	12,6	19,9	28,3	37,7	48,6	60,4	74,5
	900		0,0	6,3	13,1	21,1	30,0	40,3	51,4	64,7
	800			0,0	6,4	13,9	22,2	31,9	42,3	54,9
	700				0,0	7,0	14,9	24,0	33,8	45,6
	600					0,0	7,4	15,9	25,0	36,0
	500						0,0	7,9	16,4	26,7
	400							0,0	8,4	17,4
	300								0,0	8,8
200									0,0	

Tabela D.2-1: Obliczony procentowy wzrost zużycia paliwa z powodu zredukowanego podgrzewania powietrza [ETSU-45]

D.2.3 Zewnętrzna recykulacja gazu spalinowego (FGR)

Recykulacja gazu spalinowego (FGR) jest techniką ograniczania szczytowych temperatur płomienia. Zawracanie spalin do powietrza spalania obniża poziom tlenu do 17 - 19 % i zmniejsza temperatury płomienia, ograniczając przez to tworzenie ciepłych NO_x. [HMIP-95-003], [HR]

Redukcje NO_x osiągnięte przez FGR zostały pokazane na rysunku D.2-5. Wykres bazuje na zakresie danych testowych.



Rysunek D.2-5: Wpływ recykulacji gazu spalinowego na emisję NO_x [ETSU-45]

Dane z kilku różnych urządzeń testowych wykazały, że FGR może prowadzić do redukcji NO_x bliskich 70-80%, zależnie od udziału recykulowanego gazu spalinowego (FGR 20 do

30%), od temperatury recyrkulowanych gazów i od tego czy FGR jest stosowany w systemie palnika z niskimi emisjami NOx. Ułamkowe redukcje porównane bezpośrednio z efektami uzyskanymi przy stosowaniu palnika o stopniowanym spalaniu powinny być nieco niższe, natomiast całkowite (ogólne) redukcje odnoszone do linii zerowej wykresu powinny być nadal wyższe, choć wyniki doświadczalne są niewystarczające, aby określić te wyniki ilościowo dla wysokotemperaturowych palników przemysłowych. [HMIP-95-003]

W zasadzie zastosowanie FGR powinno być możliwe w większości procesów grzania i obróbki cieplnej. Natomiast w praktyce przy modyfikacji mogą pojawić się fizyczne trudności z zainstalowaniem kanałów i problemy z dostępnością. [HMIP-95-003]

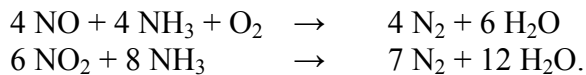
Co najmniej jeden producent oferuje FGR w połączeniu ze swoim palnikiem z niskimi emisjami NOx i możliwe jest, że istnieją też inni.

W odniesieniu do problemów eksploatacyjnych istnieje obawa, że mogą występować problemy ze stabilnością płomienia przy „zmniejszaniu płomienia” oraz że zwiększone zawartości pary wodnej w produktach spalania mogą zwiększać na przykład generowanie zgorzeliny w ogrzewanej stali. [HMIP-95-003]

Istnieją pewne wątpliwości dotyczące rzeczywistego działania FGR w systemie spalania wielopalnikowego. Paliwa o zmiennym składzie (i stąd zmienne objętości gazu odlotowego) mogłyby również wywoływać problemy z regulacją spalania. [EUROFER HR]

D.2.4 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)

Proces SCR jest najlepiej opracowaną i najszerzej stosowaną metodą do usuwania NOx z gazów odlotowych. Polega on na redukcji NO i NO₂ do N₂ pod wpływem amoniaku na warstwie katalizatora. Ogólnymi reakcjami są:



Optymalny zakres temperatur dla tych reakcji wynosi 300 - 400°C. Zazwyczaj amoniak jest dodawany nieznacznie podstechiometrycznie (0,9 - 1,0 mola/mol NOx) w celu tłumienia przenoszenia. [HMIP-95-003], [ETSU-45], [HMIP-95-003]

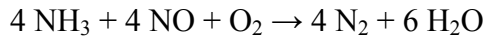
Najskuteczniejszym i najszerzej stosowanym katalizatorem jest pięciotlenek wanadu, V₂O₅, osadzony na nośniku TiO₂. Innymi substancjami wykazującymi aktywność katalityczną są Fe₂O₃ i CuO, metale szlachetne (Pt, Pd, Ru, Rh), tlenki metali W, Mo, Cr, Co i Ni niektóre zeolity i węgiel aktywny. Katalizator może być stosowany w szeregu rozmaitych struktur i konfiguracji dla łagodzenia problemu blokowania przez pyły zależnie od wagi problemu. Katalizator w kształcie plastra miodu jest przydatny w konfiguracji stałego złoża, ponieważ pozwala na przejście pyłu bez zatykania katalizatora. Konfiguracja ze złożem ruchomym pozwala na stałą regenerację odaktywnionego lub zatkanego katalizatora. Odpowiedni jest również układ z przepływem równoległym. [HMIP-95-003]

Dezaktywacja przez zatrucie (Na, K, As), erozję lub zanieczyszczenie substancją stałą może ograniczać żywotność katalizatora. [EUROFER HR]

Skuteczność redukcji NOx przez SCR zależy od stosowanego katalizatora i początkowego stężenia NOx. Podawano wartości do 95% z typowym zakresem redukcji 70 - 90%. [HMIP-95-003], [ETSU-gir-45]

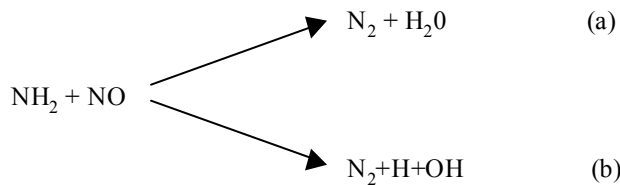
D.2.5 Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)

W tym procesie, znanym również jako proces cieplny DeNO_x, amoniak jest wdmuchiwany bezpośrednio do spalin o wysokich temperaturach w celu redukcji NO do N₂ bez pomocy katalizatora. Dla zapewnienia maksymalnej możliwej redukcji NO_x konieczne jest wtryskiwanie odczynnika w takim punkcie procesu, w którym temperatura gazu odlotowego mieści się w optymalnym zakresie. Dla amoniaku zakres ten wynosi pomiędzy 850°C i 1000°C a dla mocznika 950°C – 1100°C. Ogólna reakcja ma następującą postać:



W związku z tym w gazie odlotowym wymagany jest nadmiar O₂ oraz czas przebywania 0,1 do 0,4 sekundy. Proces ten jest efektywny tylko w wąskim zakresie temperatur. [HMIP-95-003]

Mechanizmem reakcji jest mechanizm jednorodnej fazy gazowej, gdzie kluczowym etapem jest:



Kanał rozgałęzienia łańcucha (b) produkujący rodniki jest decydujący dla podtrzymania reakcji, gdyż bez niego reakcja kończyłaby się szybko. Ta reakcja konkuruje z reakcjami NH₂ z utleniającymi rodnikami (O, OH) prowadzącymi do tworzenia NO, co wyjaśnia istnienie okienka temperatury. W temperaturach poniżej dolnej granicy temperatury, reakcja NO_x jest ograniczana przez kroki kończące łańcuch rodnika w mechanizmie skutecznie konkurującym z krokami rozgałęzienia łańcucha. W temperaturach powyżej górnej granicy temperatury utlenianie NH₃ dominuje nad redukcją NO, prowadząc w sumie do tworzenia NO. Dodatki wpływają na to okienko przez zmienianie równowagi między tymi procesami. [HMIP-95-003]

Amoniak może być wybuchowy, zatem jego bezpieczne magazynowanie stanowiłoby znaczący czynnik podwyższający koszty. [HMIP-95-003]

D.2.6 Porównanie metod redukcji NOx dla pieców

Technika	Zalety	Wady
Palniki z niskimi emisjami NOx	<ul style="list-style-type: none"> - umiarkowana do wysokiej redukcja poziomu NOx - niezmienione zużycie paliwa - niski lub zerowy wzrost kosztów eksploatacyjnych 	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki koszt inwestycyjny - dłuższy płomień (?) - gorszy kształt płomienia (?) - mniejsza prędkość płomienia (?) - gorsza jednorodność temperatury w piecu (?) - mniejsza stabilność płomienia (?) - większe palniki (?) - gorsze przykręcanie płomienia (?)
Ograniczanie podgrzewania powietrza spalania	<ul style="list-style-type: none"> - może być proste, z niskim lub zerowym kosztem inwestycyjnym - umiarkowana do wysokiej redukcja poziomu NOx 	<ul style="list-style-type: none"> - większe koszty paliwa - obniżenie stopnia wykorzystania wyposażenia spalania - mniejsza stabilność płomienia - mniejsza prędkość palnika i pieca - niejednorodność temperatury
Recyrkulacja gazu spalinowego	<ul style="list-style-type: none"> - umiarkowana do wysokiej redukcja poziomu NOx - większa jednorodność temperatury (?) - średni koszt inwestycyjny (jeśli nie jest konieczne zwiększenie wydajności) 	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki koszt inwestycyjny (jeśli konieczne jest zwiększenie wydajności) - większe koszty paliwa i elektryczności - potrzeba więcej miejsca (zwłaszcza jeśli konieczne jest zwiększenie wydajności) - gorsza stabilność płomienia - mniejsze wykorzystanie istniejącego systemu spalania
SCR	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki poziom usuwania NOx - pełne wykorzystanie zdolności systemu spalania 	<ul style="list-style-type: none"> - bardzo wysokie koszty inwestycyjne - większe koszty energii i eksploatacji - strata amoniaku - problemy z magazynowaniem amoniaku - wrażliwa na zmiany temperatury/natężenia przepływu - wymaga określonej temperatury gazu odlotowego
SNCR	<ul style="list-style-type: none"> - umiarkowana do wysokiej redukcja poziomu NOx - pełne wykorzystanie zdolności systemu spalania 	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki koszt inwestycyjny - wyższe koszty energii i eksploatacji - strata amoniaku - problemy z magazynowaniem amoniaku (chyba że stosuje się mocznik) - wrażliwa na zmiany temperatury/natężenia przepływu/stechiometrii - wymaga określonej temperatury w piecu
<p>Uwaga: Źródło [ETSU-gir-45] (?) wskazuje możliwy lub prawdopodobny efekt</p>		

Tabela D.2-2: Porównanie metod redukcji NOx (według sprawozdania [ETSU-gir-45])

Technika	Typowy zakres redukcji NOx	Początkowy koszt inwestycyjny (w tysiącach GBP)	Koszt eksploatacyjny (GBP/GJ)	Całkowity koszt techniki (w tysiącach GBP/rok dla pieca 50 MW)					
				2000 godzin/rok	3000 godzin/rok	4000 godzin/rok	5000 godzin/rok	6000 godzin/rok	8000 godzin/rok
Palniki z niskimi emisjami NOx	do 97	328	0,0	53,7	53,7	53,7	53,7	53,7	53,7
Ograniczanie temperatury podgrzewania powietrza		BD	0,0257 dla 50 % redukcji NOx	92,5	139	185	231	278	370
Recykulacja gazu spalinowego	do 93 (44,74 15 % FGR)	75,6 (631)*	0,098 (0,072)*	47,6 (129)	65,2 (142)*	82,9 (154)*	101 (167)*	118 (180)*	153 (206)*
SCR	do 95 (typowo 70 - 90)	1100 - 2530	0,0722	205 - 438	218 - 451	231 - 464	244 - 477	257 - 490	283 - 516
SNCR (z NH ₃)	do 85 (typowo 50 - 60)	350 - 650	0,0361	69,9 - 119	76,4 - 125	82,9 - 132	89,4 - 138	95,9 - 145	109 - 158
Uwaga: Źródło danych [ETSU-45] BD Brak danych i dla celów obliczeń, założono, że jest zbyt mały w porównaniu z kosztami eksploatacyjnymi. * Liczby w nawiasach dotyczą przypadku, gdy wydajność palników i regeneratorów musiałaby być zwiększona. NB1 Wszystkie liczby kosztów eksploatacyjnych recykulacji gazu spalinowego bazują na 15 % FGR. Szacunkowy wzrost zużycia paliwa = 3,2 % Wzrost kosztów pracy wentylatorów (w oparciu o palniki regeneracyjne) = 1,6 % kosztów paliwa (0,32 % jeśli zwiększono wydajność palników i regeneratorów). NB2 Wszystkie liczby kosztów wtryskiwania wody bazują na 15 kg (wody)/Gj (paliwa): Szacunkowy wzrost kosztów paliwa (z tytułu procesu) = 11,8 % Koszt wody nie jest wliczony.									

Tabela D.2-3: Szacunkowe koszty technik redukcji NOx dla pieca 50 MW (wg sprawozdania [ETSU-gir-45])

D.3 EMULSJE OLEJOWE

D.3.1 Oczyszczanie i zawracanie

W trakcie pracy emulsje walcownicze oraz emulsje stosowane jako smar przy ciągnięciu na mokro, wychwytyują cząstki stałe, łuski stalowe zgorzelinę i pył. Zwiększające się zanieczyszczenie emulsji ma wpływ na jakość produktu i prowadzi do zatrzymania procesu. W celu umożliwienia obiegu emulsji w układzie zamkniętym i wydłużenia czasu jej eksploatacji bardzo ściśle kontrolowana jest jej jakość.

Zanieczyszczenia stałe mogą być usuwane z emulsji przez grawitacyjne osadzanie w osadnikach oraz przez oddzielanie w separatorach, filtrach siatkowych lub w filtrach magnetycznych itp.

W wirówkach dla usunięcia zanieczyszczeń stałych wykorzystywane są siły odśrodkowe. Zanieczyszczona emulsja doprowadzana jest do wirującego wirnika lub do wirującej miski, w których wprowadzana jest w ruch obrotowy i wyrzucana na wewnętrzne ścianki naczynia. Podczas gdy ciecz spływa, cząsteczki stałe oddzielają się i osiadają na obwodzie ścian.

Gdy wirówka osiągnie dopuszczalne napełnienie cząstkami stałymi, automatycznie włącza się oczyszczanie. Dopływ zanieczyszczonej emulsji zostaje zamknięty i wirnik zostaje zatrzymany. Rozpoczyna się czyszczenie przy pomocy znajdujących się wewnątrz łopatek, które zgarniają osad do samowyladowczego kosza.[El-Hindi]

W zależności od wielkości cząstek można stosować filtry siateczkowe lub prowadzić filtrację przez odpowiednie papiery. Emulsja przeciskana jest przez filtr papierowy grawitacyjnie, pod ciśnieniem lub w wyniku działania próżni.

Mimo tych działań, konieczne może okazać się usuwanie z obiegu części emulsji, dla utrzymania odpowiedniej jej jakości.

D.3.2 Obróbka zużytej emulsji / rozdzielanie emulsji

Odprowadzana z obiegu część emulsji musi być przed zrzutem poddana obróbce. Obróbka ta sprowadza się w zasadzie do rozdzielania wody i oleju. Oczyszczona woda jest odprowadzana. Oddzielony olej lub szlam zawierający olej może być ponownie użyty, np. przy spopielaniu. Istnieje wiele różnych systemów rozdzielania emulsji, ale każdy jest procesem wielostopniowym. Dostępne systemy rozdzielania to:

- Termiczny: przez odparowanie i przez dodawanie środków chemicznych
- Chemiczny: pod wpływem dodanych kwasów, pod wpływem dodanych soli, łączne dodawanie koagulantów i polielektrolitów
- Flotacja
- Adsorbpcja
- Elektrolityczny
- Filtrowanie przez membrany (ultra-filtracja, odwrócona osmoza)
-

D.3.2.1 Rozpad termiczny/termiczny rozdział emulsji/odparowanie

Przy procesie termicznego rozdzielania emulsji, w celu przyspieszenia parowania prowadzącego do odparowania zawartej w emulsji wody, zostaje podwyższona jej temperatura. Do ogrzewania emulsji stosowane są węzownice lub palniki nurnikowe. Woda uchodzi z roztworu w postaci pary, pozostawiając do odprowadzenia roztwór ze znacznie zwiększoną zawartością oleju. [EL-Hindi]

Nasycone parą wodną powietrze przechodzi przez skraplacze w celu odkroplenia przed zrzutem. Innym sposobem do zatrzymania wody w postaci kondensatu jest instalowanie w kominie urządzenia kondensującego z węzownicą chłodzoną wodą. Woda ta może być wykorzystana jako woda wprowadzana do systemu przy odświeżaniu emulsji. [El-Hindi]

Pozostały roztwór, ze znacznie zwiększoną zawartością oleju, jest wygotowywany w celu dalszego usunięcia zawartej w nim wody. W wyniku termicznego rozdzielania emulsji roztwór o początkowej zawartości oleju od 5 do 7 % może przejść w roztwór o zawartości 90 % oleju i 10 % wody. Wraz ze wzrostem ilości usuwanej wody maleje ilość odprowadzanych roztworów i koszty związane z ich odprowadzaniem. Natomiast wraz ze wzrostem stężenia oleju w roztworze wzrasta możliwość wykorzystania go w procesach spopielenia. [El-Hindi]

D.3.2.2 Chemiczny rozdzielanie emulsji

Przy rozdzielaniu w wyniku dodawania kwasu/ soli większa część zemulgowanego oleju przechodzi do szlamu i nie jest oddzielana jako olej. Dodawanie kwasów oraz soli żelaza/ glinu powoduje destabilizację emulsji dzięki neutralizacji naładowanych elektrycznie koloidalnych cząstek oleju. Rozdzielanie emulsji zawierających olej przy pomocy kwasów i soli nie jest najlepszą techniką, gdyż w wyniku tych procesów powstają duże ilości poneutralizacyjnych szlamów zawierających olej oraz następuje zanieczyszczenie wody odpadowej solami. Kwasy/ sole mogą być stosowane w złożonych procesach do obróbki wykańczającej, gdy usunięcia wymaga już tylko mała ilość oleju.

Polielektrolity rozpuszczalne w oleju (tzw. "rozszcepiacze organiczne" np. poliaminy trzeciorzędowe i czwartorzędowe) nie powodują w procesie rozdzielania emulsji powstawania szlamów, lecz wydzielanie oleju, który może być usunięty i zużyty. Ten proces może być stosowany do obróbki emulsji z dużą zawartością zemulgowanego oleju lub jako odpowiednia technika obróbki wstępnej (gdy stosowany jest proces złożony). Polielektrolity (często stosowane w połączeniu z absorbentami) wiążące zemulgowany olej z kłaczkami tworzącymi usuwalny szlam (flotacja lub sedymentacja) powinny być stosowane tylko wtedy, gdy zawartość oleju jest niska (mniej niż 300 mg/l). Dzięki temu można ograniczyć zużycie flokulantu, zmniejszyć objętość szlamu oraz zredukować koszty. Gdy stosowany jest proces złożony, flokulacja może być stosowana jako obróbka wykańczająca. [Com2 D]

D.3.2.3 Flotacja

Flotacja jest grawitacyjnym procesem rozdzielania, wykorzystującym różnicę gęstości dwóch mediów. Medium lżejsze (np. olej) zbierane jest w lekko wzburzonym zbiorniku na powierzchni medium cięższego (np. wody). Nawet cięższe media (np. kłaczki) mogą być zbierane na powierzchni wody po przywarciu do pęcherzyków gazu. Pęcherzyki gazu muszą być mniejsze niż kłaczki, gdyż w przeciwnym przypadku kłaczki nie będą mogły do nich przywrzeć. Małe pęcherzyki gazu wytwarzane są przez gaz znajdujący się w wodzie pod ciśnieniem (flotacja rozpuszczonego powietrza), elektrolitycznie (rozpad wody na gazowy

wodór i tlen) lub w wyniku działania dużych sił poprzecznych (mechaniczne rozpraszanie gazu w wodzie). [Com2 A]

Flotacyjne rozdzielanie emulsji to zwykle proces dwustopniowy, obejmujący na wstępie rozdzielanie chemiczne (przez dodawanie kwasu, flokulantów i polielektrolitów) lub elektrochemiczny (przez rozpuszczanie anod), a następnie oddzielenie kłaczków od wody. [Com2 A]

Warstwa szlamu (flotat) powstałego na powierzchni wody w wyniku flotacji usuwana jest mechanicznie. Techniki flotacji mogą być rozróżniane między innymi wg sposobów tworzenia pęcherzyków gazu:

- Flotacja dekompresyjna (wprowadzanie wody nasyconej powietrzem pod ciśnieniem)
- Elektroflotacja (elektrolityczny rozpad wody z powstawaniem pęcherzyków wodoru i tlenu)
- Flotacja dyspersyjna (powstawanie mikropęcherzyków gazu poprzez wdmuchiwanie powietrza przez porowatą rurę)

-

W powstającym w wyniku flotacji szlamie flotacyjnym nie przybywa żadnych dodatkowych cząstek stałych, jeśli do rozdzielania emulsji zamiast kwasów/ soli stosowane są polielektrolity. [Com2 D]

D.3.2.4 Adsorpcja

Adsorpcja oznacza przywieranie oleju do stałych lub półstałych cząstek adsorbenta. Adsorbent może być w postaci złoża stałego (np. węgiel aktywowany) przez które przepływa emulsja, w postaci sproszkowanej (np. węgiel aktywowany) lub w postaci półstałej – kłaczkami (np. wodorotlenek żelaza) rozproszonyj w cieczy. Proszek lub kłaczkami muszą zostać na końcu oddzielone od cieczy przez sedymentację, flotację lub filtrowanie. [Com2 A]

Zanieczyszczony olejem adsorbent (gdy zostaje wyczerpany) musi być spalony lub odprowadzony i obrabiany jak szlam. Czasami też jest regenerowany - gdy jest w postaci złoża stałego.

Adsorbery w postaci złoża stałego i adsorbery proszkowe przydatne są tylko przy niskim stężeniu oleju, w przeciwnym przypadku adsorbent zostaje wyczerpany zbyt szybko i staje się zbyt drogi. Adsorpcja nie jest powszechnie stosowana w obróbce emulsji, ale czasami jest używana jako ostatni, wykańczający stopień przy stosowaniu innych procesów rozdzielania emulsji. Adsorpcja przez półstałe kłaczkami jest częścią chemicznego procesu rozdzielania emulsji. [Com2 A]

Specjalnym rodzajem adsorpcji są filtry koalescencyjne. Filtry te wypełnione są jednorodnymi lub niejednorodnymi siatkami drucianymi, wypełniaczami plastikowymi lub ceramicznymi. Powodują one zbieranie drobnych kropli oleju i przywieranie ich do wypełnienia. Jeśli objętość oleju wzrasta, krople oleju aglomerują (powiększają swoje rozmiary), zaczynają uciekać i unoszą się na powierzchnię wody, z której są zgarniane. Filtry koalescencyjne stosowane są niekiedy dla usunięcia wolnego oleju przy wstępnej obróbce emulsji. [Com2 A]

Stosowanie adsorbentów do obróbki zużytych emulsji wiąże się z dużym zużyciem chemikaliów i powoduje powstawanie znaczącej ilości szlamów zawierających olej. [Com2 D]

D.3.2.5 Elektrolityczne rozdzielanie emulsji

W procesie elektrolitycznego rozdzielania emulsji anody są rozpuszczane. Powstające w wyniku tego kłaczkę wiążą olej i flotują. Dla poprawienia efektu rozdziału mogą być dodawane polielektrolity. Ponadto musi być kontrolowane pH i utrzymywane przewodzenie elektryczności.

Cały olej zawarty w emulsji musi być usuwany jako szlam. W procesie tym nie wytrąca się olej, nadający się do dalszego użytku. [Com2 D]

D.3.2.6 Ultrafiltracja

Ultrafiltracja jest alternatywnym, gwarantującym sukces, sposobem mechanicznego oddzielenia olejów lub mydła z emulsji o początkowej niskiej zawartości oleju ($< 2\%$), patrz rysunek D.3-1. Cząsteczki oleju zatrzymywane są w trakcie przepychania emulsji przez membranę filtra. Membrana zatrzymuje cząsteczki oleju, podczas gdy cząsteczki wody mogą przez nią przenikać. Woda, która przeniknęła przez filtr, nazywana jest przesączem, zatrzymany olej nazywany jest koncentratem. Stężenie koncentratu (olej) nie przekracza zwykle 25% i jest ograniczane zatykaniem się membran. Ponieważ membrany zatykają się, wkłady ultrafiltrów muszą być okresowo przemywane przez przepływ w odwrotnym do filtracji kierunku. [El-Hindi]

Średnia wydajność separacji ultrafiltru (UF) dla normalnej wody przemysłowej wynosi około 40 l/h na m^2 powierzchni filtra. [EUROFER HR]

Rysunek D.3-1 Zasada ultrafiltracji [Fichtner]

D.3.3 Odciąganie mgły olejowej/zmniejszanie ilości oparów emulsji i oleju

Opary emulsji ze stanowisk walcarek są odciągane i przepuszczane przez separatory w celu oczyszczenia. Separatory usuwające olej zawarty w odciągającym powietrzu wyposażone są w przegrody z łopatkami i płyty lub wkłady siatkowe. Niekiedy stosowane są też elektrostatyczne urządzenia wytrącające olej. Efektywność redukcji jest > 90 %.

D.4 ODTŁUSZCZANIE ALKALICZNE

D.4.1 Wprowadzenie kaskadowego odtłuszczenia

→ Żadnych informacji nie przekazano.

D.4.2 Odtłuszczenie wstępne gorącą wodą

(przez odtłuszczenie wodą gorącą 60–80 °C można usunąć 99 % oleju)

→ Żadnych dalszych informacji nie przekazano

D.4.3 Eksploatacja i oczyszczanie kąpeli odtłuszczających

Kąpiele odtłuszczające stają się bezużyteczne przy wysokiej zawartości oleju. Z tego względu stosowane są następujące zabiegi czyszczące, mające wydłużyć okres przydatności kąpeli:

D.4.3.1 Czyszczenie mechaniczne

Szlam, będący mieszaniną oleju, innych zanieczyszczeń i zużytego środka odtłuszczającego, osiada na dnie wanien odtłuszczających i może być usuwany przez zgarniacze. Zawiesina stała może być usuwana grawitacyjnie przez sedymentację w osadnikach.

Ponieważ emulsje czynnika myjącego oraz oleje /smary usunięte z powierzchni metalu są nietrwałe, po jakimś czasie będą wypływać na spokojną powierzchnię. Rejony spokojnej powierzchni zapewnia specjalna konstrukcja wanny odtłuszczającej (a jeśli jest to niemożliwe - np. roztwór odtłuszczający) lub instalowanie specjalnej wanny, w której może odbywać się sedymentacja. Wypływający na powierzchnię olej i smar może być usuwany przez zgarniacze, rynny odpływowe itp.

W wyniku zabiegów wykorzystujących grawitację (czas rozdzielania: kilka godzin) czas użytkowania roztworu może być wydłużony dwukrotnie lub czterokrotnie. Oddzielony szlam jest zwykle odprowadzany i zawiera oleje, smar, czynnik odtłuszczający, zgorzelinę, rdzę, pył itp. [ABAG], [Fichtner]

Separacja jest bardziej efektywna przy wykorzystywaniu wirówek lub hydrocyklonów, w których rozdzielania oleju i wody następuje w ciągu sekund. Bardzo małe krople oleju lub smaru oddzielane są łatwiej. Bogata w olej część zawiera tylko 5-10 % wody, przez co ograniczone jest wynoszenie przez wodę niepożądanych chemikaliów. Czas eksploatacji kąpeli może być wydłużony nawet szesnastokrotnie.[ABAG]

D.4.3.2 Separatory magnetyczne / filtry

Separatory magnetyczne mogą być stosowane do usuwania z kąpeli odtłuszczających drobnych cząstek żelaza.

→ Żadnych dodatkowych informacji nie przekazano.

D.4.3.3 Adsorpcja surfaktantów (substancji powierzchniowo czynnych) i oleju (wytrącanie, następnie filtracja)

→ Żadnych informacji nie przekazano.

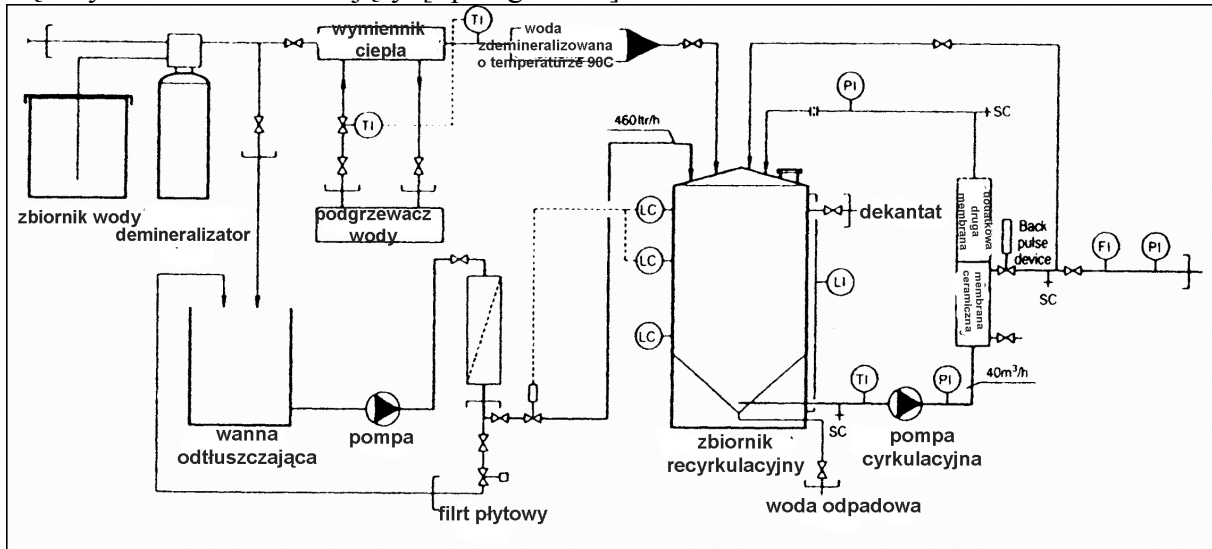
D.4.3.4 Filtrowanie przez membrany

W procesach mikro i ultrafiltracji (patrz także rysunek D.3-1 Zasada ultrafiltracji) kąpiel odtłuszczająca pompowana jest przez membrany (pod ciśnieniem 3- 9 barów), które są

nieprzepuszczalne dla molekuł oleju, smaru i zużytego surfaktanta. W ten sposób substancje te zostają zatrzymane.

Rysunek D.3 – 1 przedstawia zasadę ultrafiltracji. W celu ochrony membran kąpieli odtłuszczająca jest zwykle wstępnie oczyszczana z zawiesiny stałej w osadnikach lub w inny sposób. Mikro i ultrafiltracja wydłuża zwykle czas eksploatacji kąpieli 10 do 20 razy. [ABAG]

Rysunek D.4 – 1 przedstawia schemat takiej instalacji. W trakcie normalnej produkcji kąpieli odtłuszczająca jest przepompowywana przez standardowy filtr płytowy, który zatrzymuje wszystkie zanieczyszczenia stałe. Filtrat przechodzi do zbiornika magazynującego, pełniącego również funkcję zbiornika recyrkulacyjnego. W zbiorniku tym znajduje się stężony roztwór odtłuszczający. [Sprang-IG-97]



Rysunek D.4 - 1: Przykładowy schemat filtracji kąpieli odtłuszczającej przez przepone ceramiczną [Sprang-IG-97]

Następnie druga pompa o dużej wydajności i wysokim ciśnieniu (około 2,5 bara) przetłacza roztwór odtłuszczający przez membranę. Wolny olej i olej rozpuszczony przez substancję powierzchniowo czynną (surfaktant) zatrzymywany jest przez membranę, podczas gdy czysta ciecz i wolny środek powierzchniowo czynny przepływa z powrotem do kąpieli odtłuszczającej. W ten sposób usuwany jest z roztworu olej pochodzący z odtłuszczanych przedmiotów. Ciecz cyrkuluje przez zbiornik magazynujący - cyrkulacyjny i podwyższa cały czas swoje stężenie. Gdy stężenie oleju jest dostatecznie wysokie, instalacja zostaje wyłączona, a ciecz (olej i woda) pozostawiona do rozwarstwienia w zbiorniku magazynującym. Po upływie pewnego czasu ma miejsce dwustopniowy proces rozdzielania. Stopień pierwszy to oddzielenie oleju od fazy wodnej, drugi to zawrócenie aktywnej powierzchniowo substancji, stanowiącej główny składnik kąpieli odtłuszczającej, przez gwałtowną zmianę temperatury. Zastosowanie gwałtownej zmiany temperatury uwalnia zatrzymany przez substancję powierzchniowo czynną olej w wyniku rozdzielania fazy wodnej. Separacja jest bardzo efektywna i odzyskiwana jest duża ilość pełnowartościowego oleju. [Sprang-IG-97]

D.4.4 Obróbka zużytych kąpieli odtłuszczających

Aby utrzymać przydatność odtłuszczającą, kąpiel musi być ciągle wymieniana (częściowo lub całkowicie). Warunek ten musi być spełniony nawet wtedy, gdy zabiegi oczyszczające kąpiel odtłuszczającą i sama kąpiel cyrkulują w obiegach zamkniętych. W celu zmniejszenia ładunku oleju zawartego w kąpeli odtłuszczającej mogą być stosowane takie same zabiegi jak przy rozdzielaniu emulsji olejowych (patrz poprzedni rozdział).

Powstające ścieki (zawierające olej), w zależności od zawartości oleju, mogą być ponownie użyte, np. przy spopieleniu. Filtrat lub oddzielona woda oczyszczana jest w oczyszczalniach ścieków (patrz punkt D.4.5).

D.4.5 Oczyszczanie ścieków alkalicznych

Część ścieków powstających przy oczyszczeniu roztworów odtłuszczających, woda płuczająca stosowana przy odtłuszczeniu elektrolitycznym i ścieki odprowadzane ze stanowisk walcarek wygładzających, które nie mogą być ponownie wykorzystane, muszą być oczyszczone przed odprowadzeniem. Zwykle są one neutralizowane w oddziale neutralizacji wapnem lub HCl (kwas solny), następnie filtrowane i dopiero odprowadzane. Szlam, po odwodnieniu w prasach filtracyjnych, wywożony jest na składowiska odpadów.

D.4.6 Usuwanie oleju z odciąganych oparów i oczyszczanie

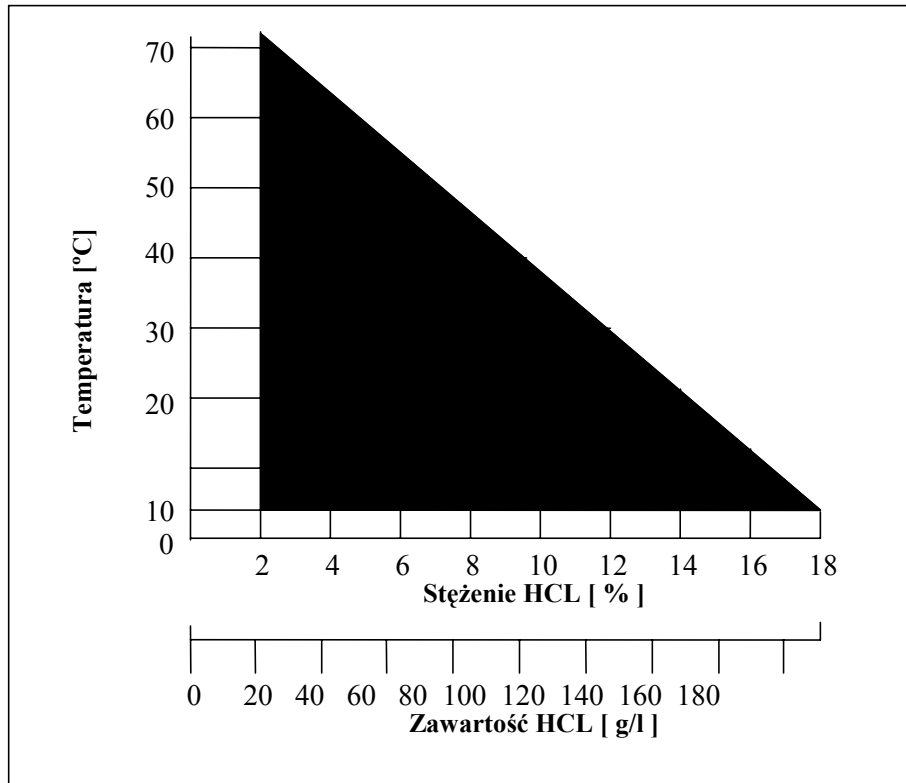
Opary powstające przy procesach odtłuszczenia są zbierane i odciągane przy wykorzystaniu powszechnie znanych sposobów, takich jak stosowanie zamkniętych wanien odtłuszczających, okapów, itp. Odciągane powietrze może być oczyszczane przy wykorzystaniu eliminatorów mgły. Separacja opiera się na wykorzystaniu bezwładności. Cząsteczki (stałe i cieczone) posiadające pewną masę i prędkość poruszają się w określonym kierunku. Kiedy spotykają się z przeszkodą, wypadają ze strumienia niosącego je gazu na skutek bezwładności. Przeszkody to zwykle proste ścianki, przegrody (np. siatki druciane), labirynty itp. [Com-CC-2]

D.5 TRAWIENIE

D.5.1 Eksploatacja otwartych wanien trawialniczych

Zawartość chlorowodoru w powietrzu ponad wanną trawialniczą z kąpielą, którą jest roztwór kwasu solnego, zależy w dużym stopniu od temperatury kąpeli i stężenia roztworu i jest ustalana przez równowagę termiczną i ciśnienie par kwasu.

Rysunek D.5-1 przedstawia krzywą ograniczającą parametry pracy otwartych wanien z roztworem kwasu solnego, wykres podany przez [VDI-RL-2579] 6



Rysunek D.5-1: Krzywa ograniczająca warunki eksploatacji otwartych wanien trawialniczych z HCL [VDI-RL-2579], [Galv-BAT-E]

Wskazano, że gdy parametry pracy otwartych wanien trawialniczych (temperatura, stężenie kwasu) mieszczą się w zaciemnionym obszarze wykresu, emisja wynosi poniżej 10 mg/m^3 . [VDI-RL-2579]

W wyniku ścisłego przestrzegania parametrów pracy (temperatura, stężenie roztworu) i zapewnienia, że parametry pracy mieszczą się w granicach podanych limitów, systemy odciągania powietrza z nad wanien i zabiegi techniczne do jego oczyszczania mogą okazać się niepotrzebne.

W trakcie pracy wanny wzrasta stężenie chlorku żelazawego. Powoduje to zwiększenie efektu trawienia. Jednocześnie chlorek żelazawy w roztworze kwasu solnego powoduje wzrost ciśnienia par kwasu, podobnie jak ma to miejsce przy wzroście stężenia kwasu. Porównując

6 Wytyczne kontroli emisji w zakładach galwanizacji ogniowej wydane przez Stowarzyszenie Inżynierów Niemieckich (Erwin Deutscher Ingenieure)

roztwór trawiący o stężeniu 1 % HCl i 6 % żelaza przy temp. 140 °F (60 °C) z 10 % roztworem czystego kwasu ciśnienie par jest pięciokrotnie wyższe. [Esco 3]

Tak więc, określając optymalne warunki eksploatacji uwzględniające redukcję emisji z wanien należy brać pod uwagę zawartość chlorku żelazawego w roztworze trawiącym.

Inny aspekt wpływający na ilość emitowanych par kwasu to przepływ powietrza ponad wanną. Zakładając całkowity bezruch powietrza nad wanną, parowanie kwasu ustanie, gdy osiągnięta zostanie równowaga wynikająca z ciśnienia par. Większy czy mniejszy stały ruch powietrza ponad wanną powoduje unoszenie par kwasu i dalsze parowanie. To skutkuje nie tylko wzrostem zużycia kwasu, ale również jego zwiększoną emisją. Ruch powietrza, a w przypadku istnienia systemów wyciągających powietrze - natężenie jego przepływu, muszą być utrzymywane na najniższym możliwym poziomie.

D.5.2 Kontrola emisji/systemy zbiorcze powietrza wyciąganego z wytrawialni

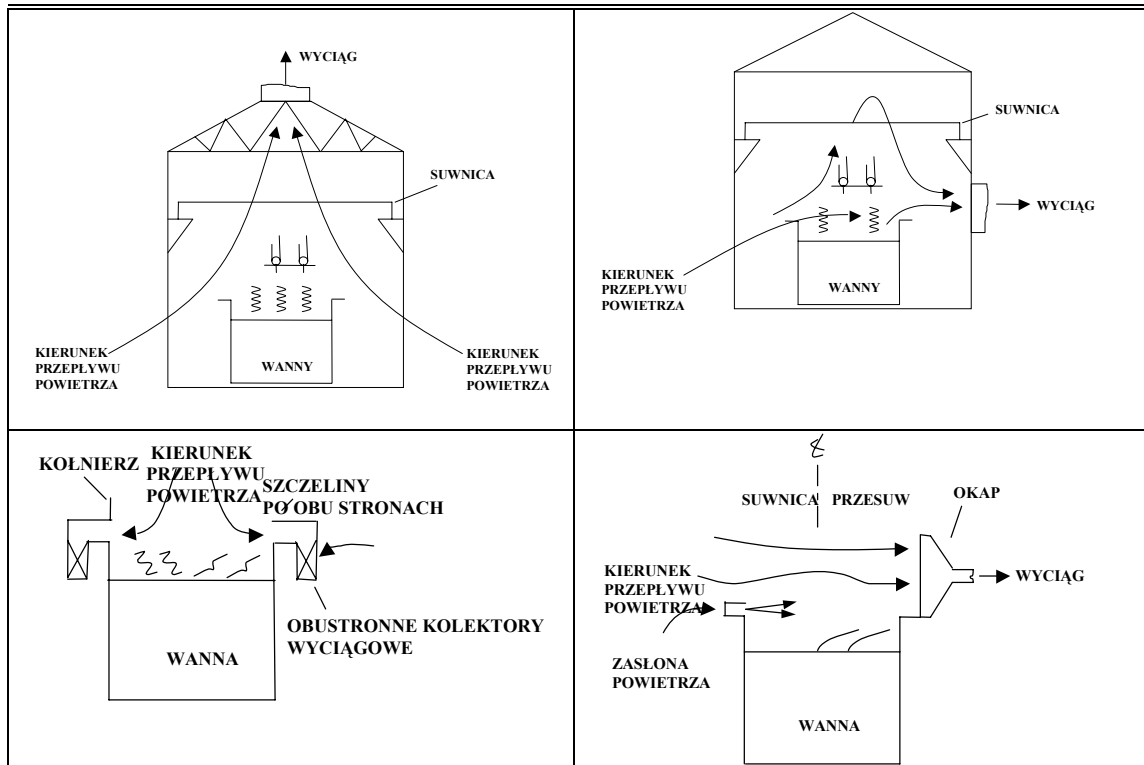
Istnieje wiele dostępnych systemów i rozwiązań technicznych zbierania i wyciągania powietrza z wytrawialni oraz innych wydziałów eksploatujących wanny. Rysunek D.5-2 pokazuje szereg rozwiązań systemów wyciągowych stosowanych w tradycyjnych wytrawialniach wyposażonych w otwarte wanny trawialnicze.

Im bardziej otwarte jest źródło parowania i im bardziej system wyciągowy jest od niego oddalony, tym mniejsza jest efektywność wychwytywania zanieczyszczeń, a tym samym konieczna jest większa wydajność wyciągu dla osiągnięcia właściwej sprawności wychwytywania. Zwykle najtańszymi i najłatwiejszymi do zainstalowania są systemy wyciągowe umieszczane na dachu lub w ścianach bocznych budynku, ale ponieważ w tym przypadku musi być wyciągana duża ilość powietrza, konieczne jest stosowanie wentylatorów o dużej wydajności i odpowiednio dużych urządzeń usuwających zanieczyszczenia. Ponadto przy tych systemach hala wytrawialni i dach pełniący funkcję okapu poddawane są niszczącemu działaniu kwasu. Także urządzenia znajdujące się w pobliżu wanien lub w tym samym budynku, takie jak suwnice, urządzenia transportowe i inne będą szybko ulegać korozji.

Szczelinowe systemy wyciągowe lub okapy boczne projektowane są dla wychwytywania powietrza tylko z rejonu wanien, co powoduje znaczne zmniejszenie ilości wyciąganego powietrza.

W wytrawialniach z otwartymi wannami wymagany jest łatwy dostęp do wanien, umożliwiający załadunek i wyjęcie trawionego materiału, w związku z tym mogą być stosowane tylko podane wyżej systemy.

Całkowicie zamknięte lub uszczelnione wanny trawialnicze, jak pokazano na rysunku D.5-3, to najefektywniejsza droga do ograniczenia emisji z wytrawialni. Tego typu wanny mogą być stosowane w liniach ciągłych (np. dla trawienia taśm i drutu), w których taśma/drut wchodzi do wanny trawialniczej przez małe otwory. W wannie utrzymywane jest niewielkie podciśnienie zapobiegające wydobywaniu się z niej oparów.



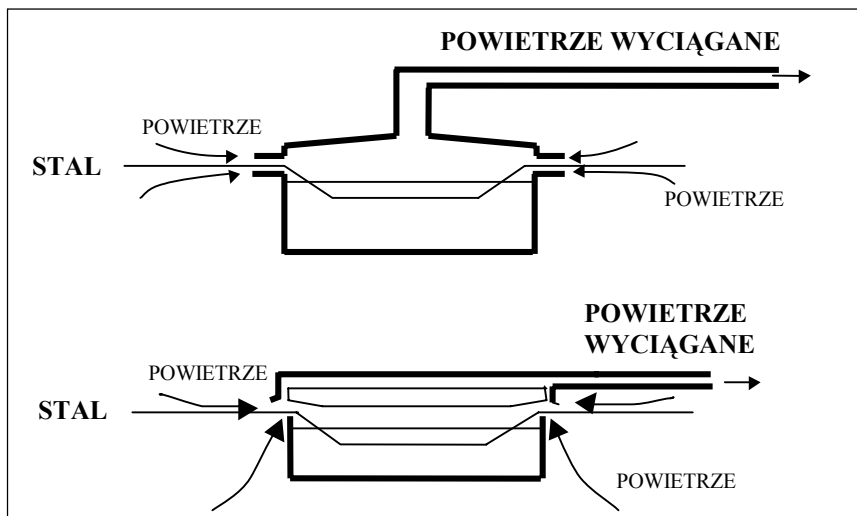
A: wyciąg dachowy

B: wyciąg ścienny

C: wyciąg szczelinowy

D: okap boczny

Rysunek D. 5-2: Różne systemy wyciągów podane przez [Stone]



Rysunek D. 5-3: Zasady budowy zamkniętych wanie trawialniczych [ESCO x]

D.5.3 Technologie oczyszczania gazów zanieczyszczonych kwaśnymi gazami, parą i aerozolami pochodzącymi z wytrawialni (i regeneracji kwasu)

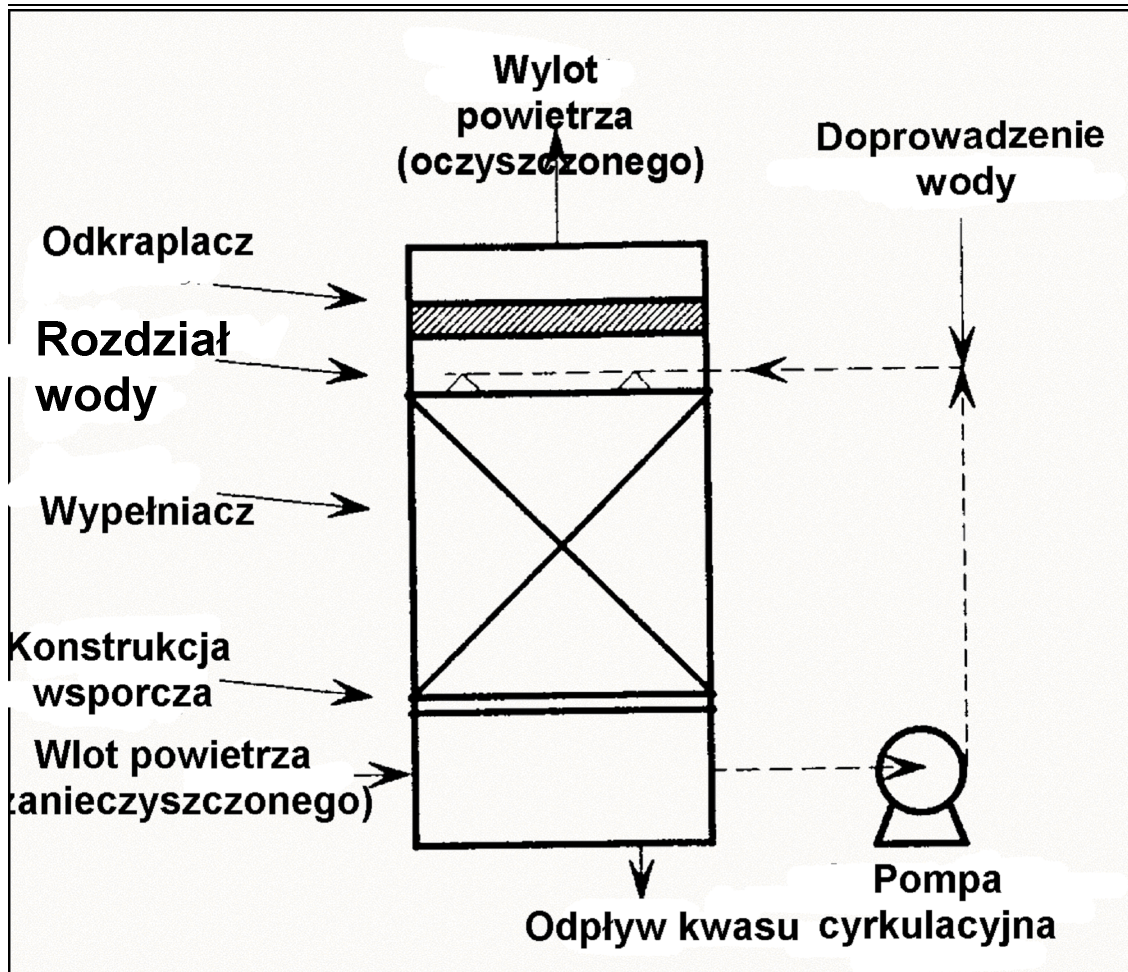
Do usuwania kwasów, aerozoli i pary znajdujących się w powietrzu wyciąganym z wytrawialni stosowane są mokre płuczki. Zasadą działania mokrej płuczki jest absorpcja gazu lub cieczy w trakcie bezpośredniego kontaktu z medium płuczającym. W płczkach mogą być stosowane jako absorbenty (medium płuczające) roztwory wodne lub inne. Wybór odpowiedniego adsorbentu zależy od właściwości zanieczyszczenia, które ma być usunięte ze strumienia gazu przepuszczanego przez płuczkę.

Woda nadaje się do usuwania kwaśnych gazów rozpuszczalnych w wodzie takich, jak chlorowódz i fluorowódz, a także do absorpcji amoniaku. Roztwory alkaliczne są stosowane do usuwania gazów kwaśnych o mniejszej rozpuszczalności takich, jak dwutlenek siarki, siarkowódz i chlor. [Martin]

Aby zachodziła wymiana masowa, adsorber gazu musi dysponować odpowiednio dużą powierzchnią wymiany ciecz/gaz. Jest to zwykle osiągnięte przez stosowanie wypełniaczy, które pokrywa ciecz lub przez rozpylanie cieczy w formie kropelek lub pęcherzyków. Rozwiązanie konstrukcyjne absorbera musi uwzględniać możliwość odświeżania płynu pochłaniającego tak, aby była utrzymana duża dynamika wymiany masowej.

Absorpcja gazu jest procesem, dla którego parametrami krytycznymi są stopień stężenia (siła napędowa reakcji) i płaszczyna wymiany fazy cieczy i gazu. Wielkość płaszczyny wymiany zależy od rodzaju zastosowanego wypełniacza lub od wielkości kropelek. Natężenie przepływu gazu i cieczy i spadek ciśnienia w absorberze mają wpływ na siłę napędową reakcji, sprawność i w niektórych przypadkach na wielkość powierzchni wymiany (tworzenie kropelek). W następnych akapitach zostały opisane zasady stosowania mokrych płuczek do oczyszczania gazów odprowadzanych z wytrawialni.

Płuczki z wypełniaczem (rysunek D.5-4) składają się z zewnętrznej obudowy wspartej na konstrukcji nośnej i zawierającej warstwę materiału wypełniającego, rozdzielaczy cieczy, wlotów i wylotów gazu i cieczy oraz odkraplacza (eliminatora mgły).



Rysunek D.5-4: Zasada działania płuczek z wypełniaczem [ESCO 2]

[¹ uwaga tłumacza]

Woda jest zwykle doprowadzana ponad warstwę wypełniacza - złożę i spływa grawitacyjnie w dół zwilżając wypełniacz, natomiast zanieczyszczony gaz jest doprowadzany od dołu pod wypełniacz i jest wymywany w trakcie przechodzenia do góry przez spływającą wodę. Przy tym rozwiązaniu wykorzystującym *zasadę przepływu w przeciwnym kierunku* najbardziej zanieczyszczony gaz wchodzi w kontakt z najbardziej zanieczyszczoną wodą znajdującą się w dolnej części płuczki, a najczystszy czysty gaz styka się z najczystsza wodą w górnej części płuczki. Możliwe są również inne rozwiązania, w których ciecz i gaz płyną w jednym kierunku, bądź kierunki ich przepływu są prostopadłe. [ESCO 2]

Aby zapewniony był równomierny rozptyw wody i dobry kontakt pomiędzy oczyszczanym powietrzem i wodą, woda jest rozprowadzana równomiernie ponad złożem przez rury rozdzielające, wyposażone w dysze rozpryskujące. Dodatkowo, dla zapewnienia swobodnego przepływu oczyszczanego powietrza przez całe złożę, warstwa wypełniacza ułożona jest na odpowiednio ukształtowanej konstrukcji podtrzymującej. Konstrukcja podtrzymująca musi zapewniać swobodny przepływ powietrza i gazu, nie powodując przy tym zbyt dużego spadku ciśnienia i być jednocześnie dostatecznie wytrzymała, aby utrzymać złożę nawet gdy zostanie ono zanieczyszczone i płukane jest wodą. [ESCO 2]

Wadą płuczek z wypełniaczem jest to, że aby mogły pracować prawidłowo dla zwilżania złoża wymagane jest dość duże natężenie przepływu wody - około 200 gpm (gallon per minute - galon na minutę) przy przepływie powietrza 20000 cfm (cubic feet per minute - stopa sześcienna na minutę) (co odpowiada przepływowi 1,34 l/m³). Z tego względu w

większości płuczek z wypełniaczem nie używa się świeżej wody, wyposaża się je natomiast w pompy recyrkulacyjne przepompowujące wodę z dolnej części płuczki ponad złoże. Jednakże i w tym wypadku niezbędne jest ciągle dodawanie pewnej ilości świeżej wody w celu usunięcia kwasu powstającego w wyniku wymywania z oczyszczanego powietrza. Stosowanie tej technologii ma następujące ujemne strony: [ESCO 2]

- Pompa wymaga konserwacji
- Woda doprowadzana ponad złoże zanieczyszczana, nie osiąga się więc korzyści z obiegu przeciwaprądowego
- Każde zanieczyszczenie znajdujące się w wodzie jest przepompowywane do złoża, gdzie może się osadzać, zatykając złoże lub rozdzielacz wody. [ESCO 2].

Jednakże przy eksploatacji płuczek z wypełniaczem, inaczej niż w przypadku płytowych, powstaje duża ilość kwasu o małym stężeniu.

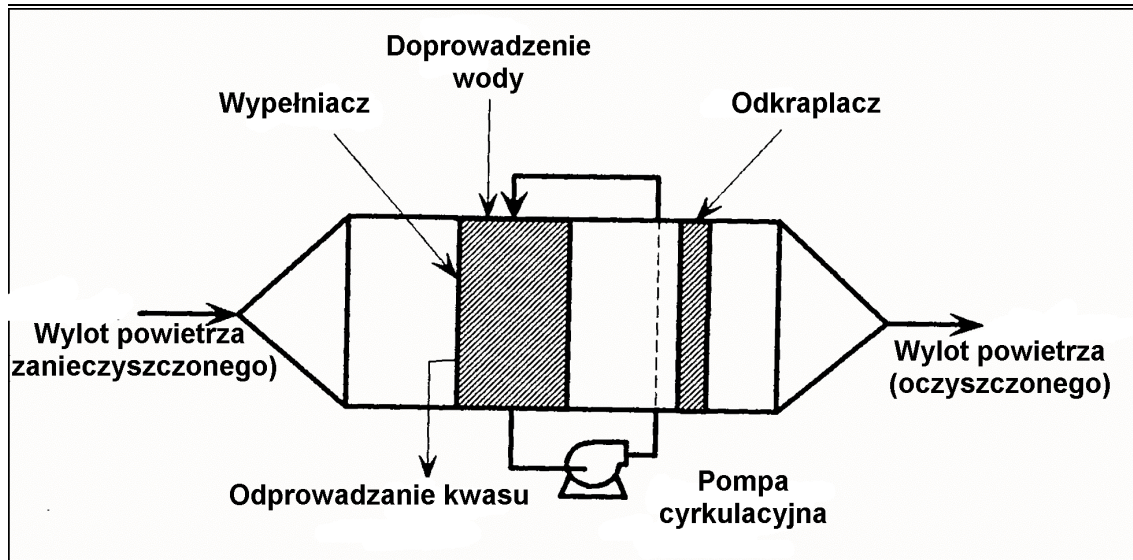
Większa efektywność wyplukiwania zanieczyszczeń w płuczkach z wypełniaczem może być osiągnięta poprzez pogłębienie złoża. [ESCO 2]

Zalety płuczek z wypełniaczem to ich prosta konstrukcja, tolerancja instalacji o złej jakości i zdolność do pracy przy szerokim zakresie natężenia przepływu oczyszczanego powietrza. Jednakże, aby płuczka z wypełniaczem pracowała z projektową wydajnością (co nie jest równoznaczne z „pracą płuczki” rozumianą jako sam przepływ powietrza) niezbędny jest znaczny wysiłek w celu utrzymania nieprzerwanego działania pompy recyrkulacyjnej, zapewniania ciągłego i równomiernego rozdziału wody doprowadzanej ponad złoże i utrzymywania złoża w czystości. [ESCO 2]

Tradycyjna płuczka z wypełniaczem to pionowa kolumna, w której powietrze przepływa z dołu do góry, a woda z góry na dół. Odmianą tego rozwiązania jest **płuczka o przepływie prostopadłym** (rysunek D.5-5). W płuczce o przepływie prostopadłym oczyszczane powietrze przepływa poziomo przez złoże, podczas gdy ciecz płuczka płynie prostopadle do kierunku przepływu powietrza. Podstawowa konstrukcja jest taka sama jak w przypadku płuczek z wypełniaczem, a w celu utrzymywania złoża w stanie zwilżonym także potrzebna jest pompa cyrkulacyjna. [ESCO 2]

Zaletą płuczek o przepływie prostopadłym jest to, że mogą być instalowane w niższych halach, a połączenia kanałowe są prostsze i tańsze w porównaniu z płuczkami pionowymi. Jednakże płuczki o przepływie prostopadłym mają, w porównaniu z płuczkami pracującymi przy przepływie w przeciwaprądzie, nieco mniejszą efektywność usuwania rozpuszczonych gazów. [ESCO 2]

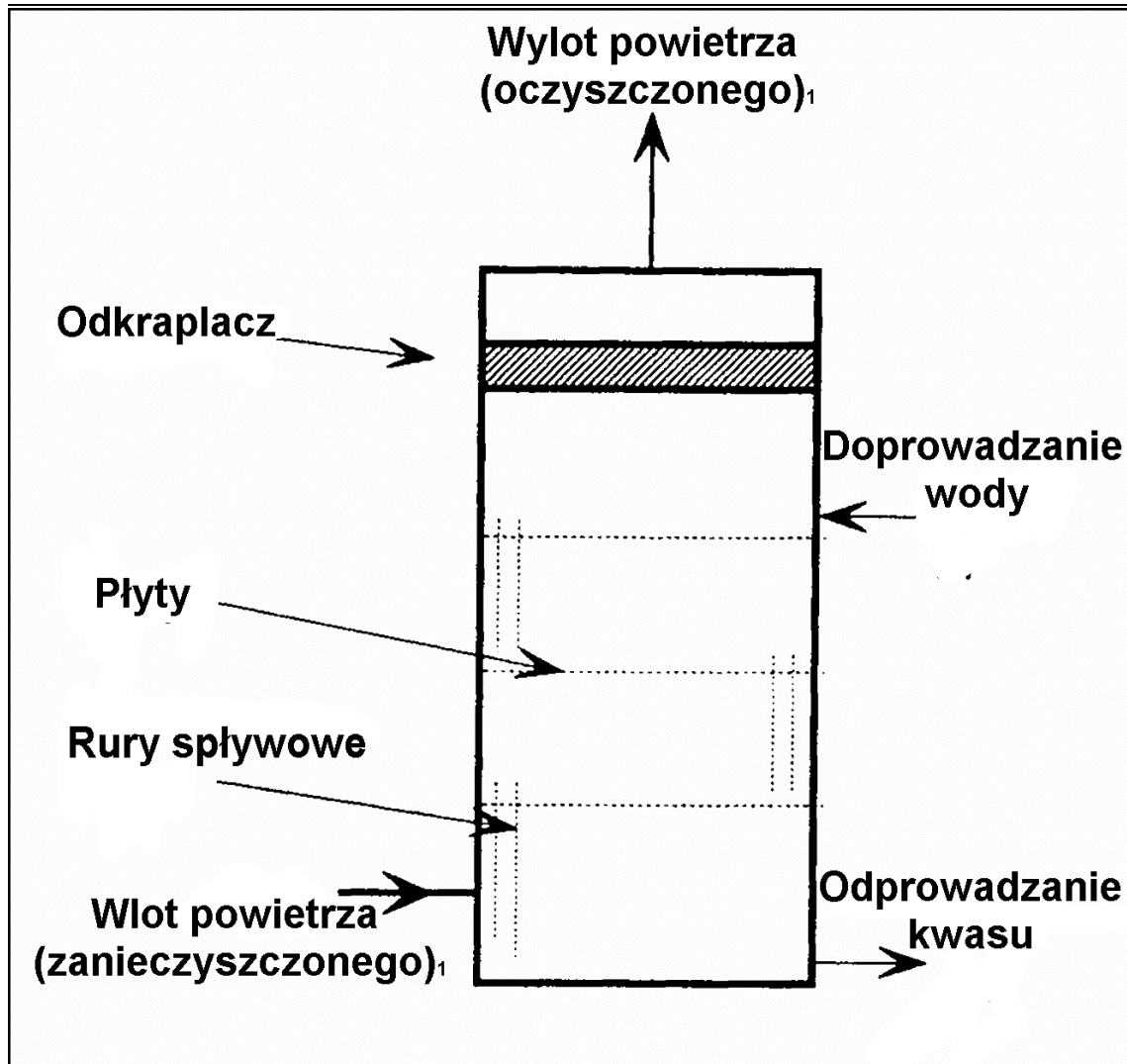
Działanie rozwiniętych konstrukcji płuczek o przepływie prostopadłym jest podobne do wielostopniowego działania płuczek płytowych. W tych rozwiązaniach kilka złóż ustawione jest w szereg. Każde złoże ma oddzielne doprowadzenie wody lub obieg cyrkulacji wody, a wypełnienie złóż jest raczej zwarte niż luźne. Tego typu rozwinięte konstrukcje charakteryzują się dość dużymi spadkami ciśnienia i nie znajdują obecnie zastosowania w wytrawialniach. Płuczki o przepływie prostopadłym z luźnym wypełnieniem złoża są szeroko stosowane. [ESCO 2]



Rysunek D.5-5: Zasada budowy płuczki o przepływie prostopadłym [ESCO 2]

[¹¹Uwaga tłumacza]

Płuczka płytowa (rysunek D.5-6) to pionowa kolumna z szeregiem poziomych perforowanych płyt (płyty sitowe) ustawionych w niej. Deflektory wyprowadzone są niewiele ponad otwory w płytach. Ciecz wmywająca doprowadzana jest do kolumny od góry i spływa kolejno po każdej płycie. Zanieczyszczone powietrze wprowadzane jest od dołu i płynie do góry przechodząc przez otwory w płytach. Prędkość przepływu powietrza jest wystarczająca, aby zapobiec przesiąkaniu cieczy poprzez otwory. [Martin]



Rysunek D.5-6: Zasada budowy płuczek płytowych

[ESCO 2]

[¹ Uwaga tłumacza]

Efektywność absorpcji może być zwiększona przez dodanie płyt do płuczki (i zwiększenie wysokości kolumny) oraz poprzez zwiększenie natężenia przepływu cieczy. [Martin]

Ponieważ woda tworzy rodzaj basenu na każdej z półek, nawet niewielki jej przepływ zapewnia efektywny kontakt. Wielkość tego przepływu musi zapewniać uzupełnianie strat wynikających z odprowadzania nadmiaru wody powstającego w wyniku pochłaniania par i niewielkich strat powstających poprzez przesiąkanie przez otwory, co jest spowodowane napięciem powierzchniowym. W zasadzie w przypadku płuczek płytowych nie są potrzebne pompy recyrkulacyjne - płuczki te pracują przy rzeczywistym przepływie w przeciwnym kierunku. [ESCO 2]

Płuczki płytowe mają prostą konstrukcję, bez części ruchomych, ale wymagają starannego montażu zapewniającego poziome ustawienie płyt i niezmienny przepływ powietrza. [ESCO 2] Mogą być natomiast podatne na zatykanie się i zakamienianie, a także nie nadają się dla cieczy pieniących się. [Martin]

Zaletami płuczek płytowych są niewielkie wymagania eksploatacyjne oraz powstawanie w wyniku małego przepływu wody kwasu o stosunkowo wysokim stężeniu, który może być zawracany do wanny trawialniczej. Jednakże płuczki płytowe wymagają starannego montażu (poziomowanie płyt) oraz mają ograniczony zakres natężenia przepływu powietrza. [ESCO 2]

Jedynym wymaganiem, które musi być spełnione, aby płuczki płytowe pracowały zgodnie z projektową efektywnością, jest właściwe natężenie dopływu wody do najwyższej półki i natężenie przepływu powietrza zgodne z zakresem określonym w projekcie. Notowane zużycie wody mieści się w granicach od 0,06 do 0,13 l/m³. [ESCO 2]

Zasadniczym elementem płuczek - jak pokazano to powyżej - jest odkraplacz (eliminatory mgły). Urządzenie to sprawia, że opuszczające płuczkę powietrze jest wolne - na tyle na ile to możliwe - od kropelek wody. [ESCO 2]

Działanie odkraplaczy opiera się na zasadzie, że znacznie łatwiej zmienić jest kierunek przepływu powietrza niż kropelek wody. Powietrze przepływając zmienia wielokrotnie kierunek przepływu w kanale bądź w labiryncie, a kropelki wody zderzając się z twardą przegrodą powiększają swą wielkość i stają się zbyt ciężkie, aby powietrze mogło je unieść. [ESCO 2]

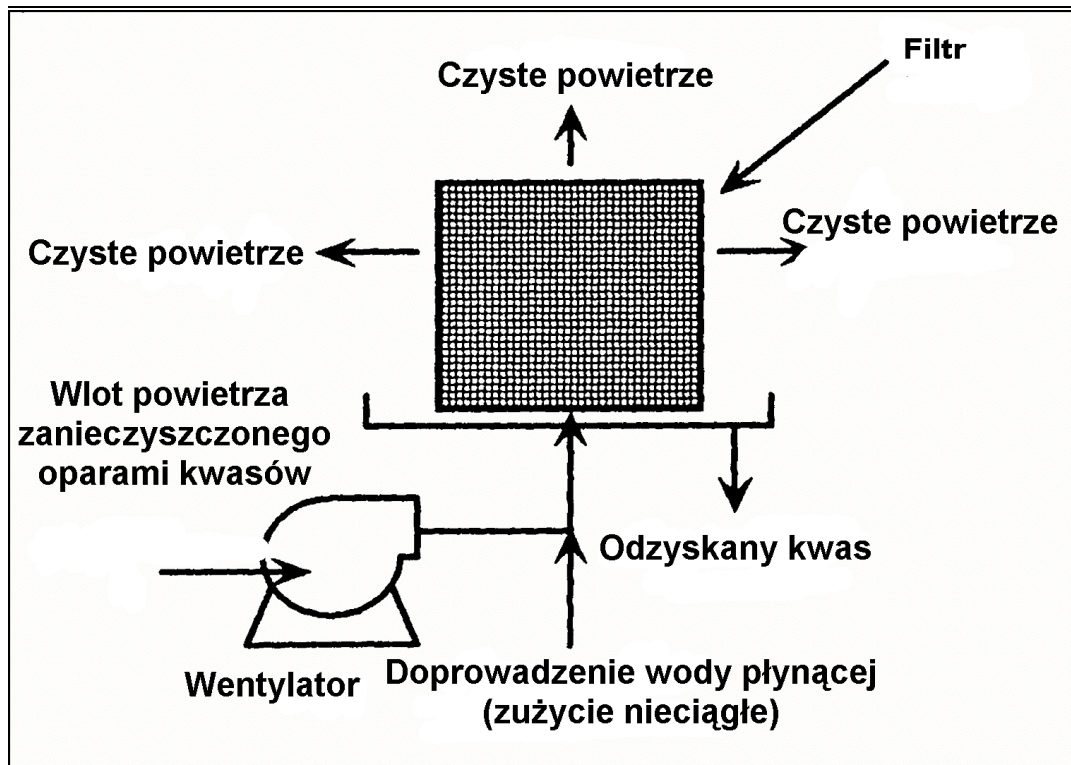
Istnieją dwa podstawowe typy odkraplaczy: *tkane siatki (knitted mesh)* oraz *wyginane przegrody (chevron baffles)*.

Odkraplacze z tkanych siatek są łatwe do instalowania i eksploatacji, wychwytyują kropelki wody przez ich aglomerację na cienkich włóknach plastikowych. Ich wadą jest to, że wychwytyują zarówno wodę, jak i pyły, a cienkie plastikowe włókna tracą z czasem swoje właściwości. Gromadzące się pyły i cząsteczki zniszczonych włókien z czasem (3 - 5 lat) zatykają odkraplacz, który musi zostać wymieniony. [ESCO 2]

Odkraplacz z wyginanymi przegrodami składa się z tacy wypełnionej ustawionymi równolegle, wygiętymi w kształcie litery S, łopatkami, pomiędzy którymi przepływa powietrze - woda jest usuwana w wyniku zderzania się kropelek wody z powierzchnią łopatek. Ten typ odkraplaczy jest niepodatny na zatykanie i ma prawie nieograniczony czas eksploatacji. [ESCO 2]

W obydwu typach odkraplaczy usuwane jest ponad 99,99 % kropelek wynoszonych przez powietrze z mokrych płuczek. [ESCO 2]

W **tkaninowych filtrach oparów** (patrz rysunek D.5-7) powietrze przepływa z niewielką prędkością poprzez przegrodę, którą stanowi zwarta tkanina. W trakcie tego przepływu kropelki zderzając się z włóknami aglomerują się i stają się dostatecznie duże, aby grawitacyjnie opadać. Ponieważ ten typ filtra wychwytyje także pyły z powietrza, wymaga on czyszczenia poprzez mycie w regularnych odstępach czasu. Jednakże, podczas gdy płuczki z wypełniaczem oraz płuczki płytowe zużywają w sposób ciągły kilka galonów wody na minutę (gpm), filtry zużywają tylko 30 - 50 galonów/dzień (co odpowiada zużyciu 114 -190 l/d) wody do płukania filtra i woda ta może być zawrócona do wanny trawialniczej ("bezodpływowa płuczka"). [ESCO 2]



Rysunek D.5-7: Zasada działania filtra oparów [ESCO 2]

D.5.4 Trawienie w kwasie solnym

Dla celów oczyszczania powietrza odprowadzanego przy trawieniu w HCl urządzeniami zarówno przydatnymi, jak i szeroko stosowanymi są płuczki z wypełniaczem i płuczki płytowe, jednakże płuczki płytowe mają tę przewagę, że powstaje w nich niewielka ilość dość stężonego kwasu, który może być zawrócony do wanny trawialniczej jako kwas odzyskany. To pozwala na odzysk kwasu, który w przeciwnym wypadku zwiększałby ilość ścieków, a tym samym zmniejszane są koszty przeróbki ścieków. [ESCO 2]

Problemem, który może czasami wystąpić przy trawieniu w HCl, jest powstawanie aerozoli - bardzo drobnych kropelek cieczy, które przepływają jak gaz, ale są cieczą. Cząsteczki te będą nie zatrzymywane przepływały przez tradycyjną płuczkę. Przyczyny powstawania aerozoli nie są dobrze poznane, lecz wydaje się, że pojawiają się one w powietrzu wyciąganym z linii trawienia, jeśli powietrze to jest bardzo gorące i zostanie nagle ochłodzone, np. przez zmieszanie ze strumieniem powietrza zimnego. Zjawisko to występuje tylko w ciągłych liniach trawienia, gdzie stosuje się kąpiele o wysokiej temperaturze w wannach posiadających szczelne pokrywy, lub w instalacjach regeneracji kwasu. [ESCO 2]

Warunki prowadzenia procesu muszą być projektowane w sposób pozwalający na uniknięcie tworzenia się aerozoli. Jeśli okaże się to niemożliwe, należy zainstalować dodatkowo strefy spryskiwania lub stosować wysokosprawne płuczki (takie jak płuczki Venturiego), zastosować chłodzenie płuczek lub filtry aglomerujące. [ESCO 2], [Rituper-93]

Płuczki z wypełniaczem osiągają poziom emisji poniżej 10 mg/m^3 . [Rituper-93]

D.5.5 Trawienie w kwasie siarkowym

Wanny z kwasem siarkowym nie emitują oparów kwasu, ale są źródłem powstawania bardzo drobnych kropelek - prawie o charakterze aerozoli. Kropelki te powstają w wyniku porywania kwasu przez pękające na powierzchni kąpeli trawiącej bardzo drobne pęcherzyki wodoru, powstającego w wyniku działania kwasu na stal. Kropelki te to opary kwasu, które są wyczuwalne w pobliżu wanien z kwasem siarkowym. [ESCO 2]

Kropelki te nie są na tyle małe, aby być rzeczywistym aerozolem, ale są zbyt małe, aby mogły być usunięte w konwencjonalnych urządzeniach oczyszczających. Usuwanie kropelek jest procesem czysto mechanicznym - kropelki muszą uderzać w sztywną przegrodę i aglomerować się aż do momentu, gdy będą na tyle duże, aby oddzielić się od powietrza. Płuczki z wypełniaczem, jak i płuczki płytowe mogą być z powodzeniem stosowane w tym celu, a stosowanie płuczek z przepływem prostopadłym jest tak samo efektywne jak kolumn pionowych z przepływem w przeciwnym kierunku. Filtr oparów jest kolejnym urządzeniem, które może być stosowane z powodzeniem do usuwania kwasu siarkowego. [ESCO 2]

Połączone stosowanie strefy intensywnego spryskiwania i separacja kropli (odkrapacz) pozwala osiągnąć poziom emisji H_2SO_4 5 - 10 mg/m³. [Rituper]

D.5.6 Trawienie elektrolityczne

→ Żadnych informacji nie podano.

D.5.7 Trawienie w mieszaninie kwasów

Stal nierdzewna trawiona jest w mieszaninie kwasu azotowego i kwasu fluorowodorowego. Kwas azotowy jest cieczą o niskiej temperaturze wrzenia, zaś fluorek wodoru (HF) jest gazem, podobnie jak HCl; stąd wanny te emitują pary. Dodatkowo z kąpeli wydostają się kropelki powstające w wyniku pękania pęcherzyków tlenków azotu (NO_x), jednak kropelki te nie są tak małe, jak kropelki kwasu siarkowego powstające przy trawieniu stali węglowych i stanowią mniejszy problem. [ESCO 2]

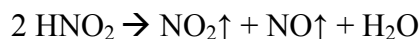
Opary kwasu azotowego i HF można łatwo usunąć w płuczce z wypełniaczem lub płuczce płytowej, stosując niewielki przepływ wody. [ESCO 2] Jednakże, jeśli pojawią się aerozole, dla ich usunięcia konieczne może się okazać wprowadzenie dodatkowo strefy intensywnego spryskiwania. [DFIU]

Gazowe NO_x nie są łatwe do usunięcia, ponieważ są one trudno rozpuszczalne w wodzie (patrz rozdział D.6.8.3 – D.6.8.5 dot. usuwania NO_x). [ESCO 2]

W przypadku HF może pojawić się problem narastania w płuczkach kamienia spowodowany odkładaniem się nierozpuszczalnego fluorku wapnia. Powstaje on w wyniku reakcji twardej wody (zawierającej wapń) z kwasem fluorowodorowym i może powodować zatykanie wypełniacza, złoża, rur odpływowych, deflektorów i rur obiegu recyrkulacji. Najlepszym sposobem uniknięcia tego problemu jest instalowanie urządzeń do zmiękczenia wody, usuwających wapń z wody zasilającej płuczkę. [ESCO 2]

D.5.8 Możliwe do osiągnięcia wskaźniki redukcji NO_x przy trawieniu w mieszaninie kwasów

Podczas trawienia stali nierdzewnej w mieszaninie kwasów, kwas azotowy wchodzi w reakcję z metalem lub tlenkami metalu i ulega redukcji do kwasu azotawego (HNO₂), który pozostaje w równowadze z tlenkami azotu.



W przypadku, gdy proces trawienia jest prowadzony jako proces nieciągły (oddzielne trawienie kolejnych partii materiału)¹ (np. przy trawieniu rur ze stali nierdzewnych), trawienie prowadzone jest w temperaturze otoczenia. Nieciągłe prowadzenie procesu trawienia odbywa się zwykle w otwartych wannach, w których niższa temperatura roztworu i dłuższy czas trawienia (np. 60 -90 minut) zmniejszają natężenie emisji NO_x.

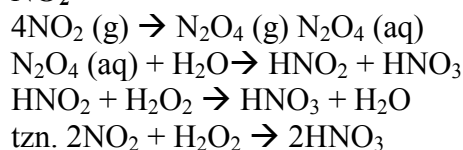
Jeśli trawienie blach cienkich w kręgach lub drutu w kręgach prowadzone jest jako proces ciągły, wymaga ono stosowania kwasu o wyższych temperaturach w celu uzyskania w krótkim czasie (tzn. zwykle 2- 4 minuty) efektywnego rezultatu trawienia. Ponieważ w wyższej temperaturze zwiększa się emisja NO_x, stosowane są w tym przypadku wanny zamknięte. Osiągalne są niżej podane wskaźniki ograniczenia i redukcji NO_x:

D.5.8.1 Ograniczanie NO_x przez wtryskiwanie nadtlenu wodoru (lub mocznika)

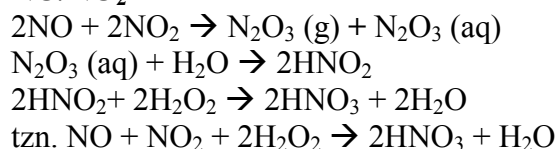
Reakcja pomiędzy nadtlenkiem wodoru (H₂O₂) i NO_x zachodzi w roztworze wodnym, w którym NO_x reaguje z wodą tworząc kwas azotawy (HNO₂).

HNO₂ jest związkami stosunkowo nietrwałym i szybko ulega z powrotem rozkładowi na NO₂, NO i H₂O. NO_x zostałyby ostatecznie usunięte z procesu. Jednak w obecności H₂O₂ HNO₂ natychmiast utlenia się do bardziej trwałego HNO₃, co zapobiega powtórnemu tworzeniu się i emisji NO_x. To zachowanie szczegółowo przedstawiają poniżej podane przebiegi reakcji chemicznych

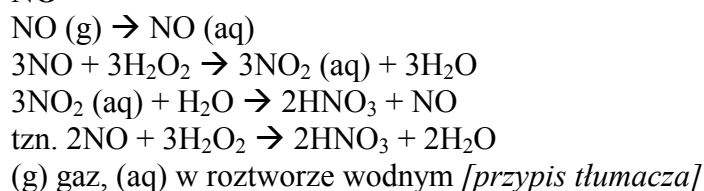
NO₂



NO/NO₂



NO



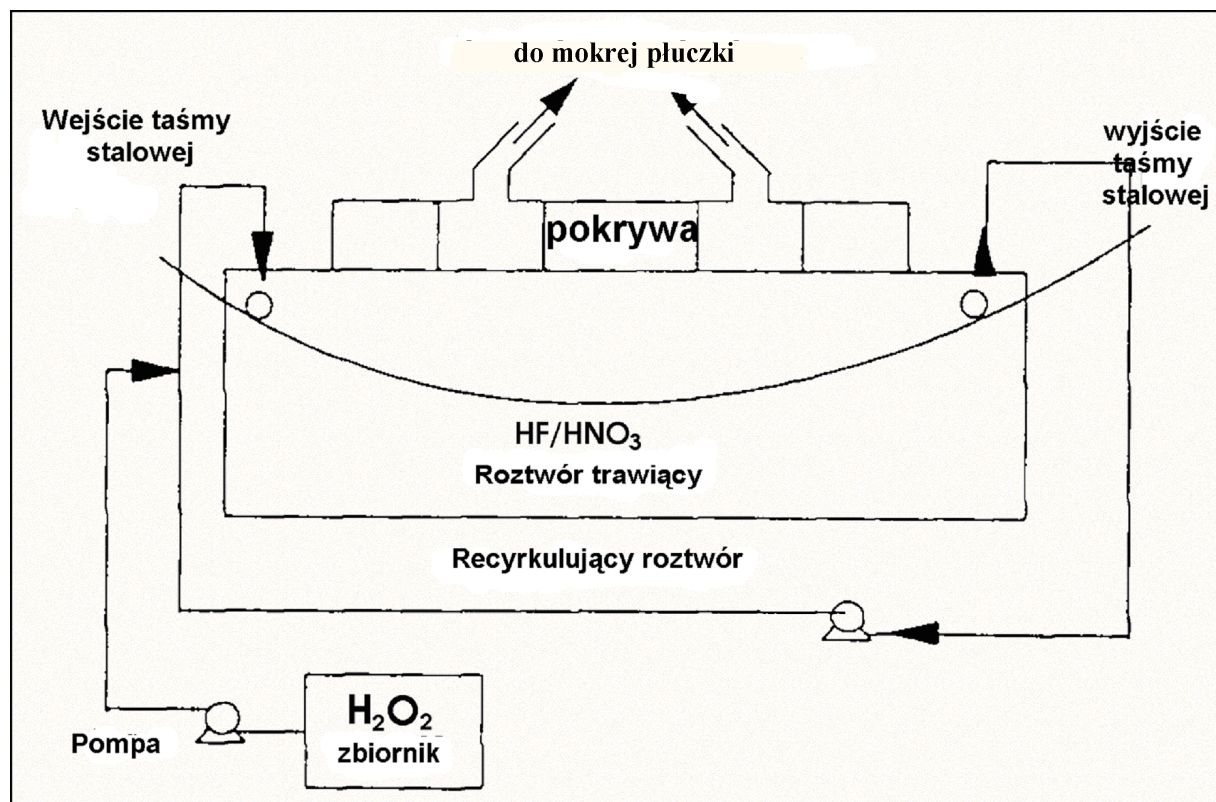
Gdy nadtlenek wodoru dodawany jest do roztworu trawiącego zawierającego zarówno tlenki azotu, jak i jony metalu, będzie on albo utleniał NOx zgodnie z podanymi powyżej reakcjami, bądź też sam ulegnie katalitycznemu rozpadowi w wyniku reakcji z jonami metalu.

Ograniczanie NOx przez wtrysk H₂O₂ do obiegu recykulacji

Zgodnie z różnicami w chemicznym składzie, trawienie stali austenitycznych jest z reguły procesem endotermicznym, podczas gdy trawienie stali ferrytycznych jest procesem egzotermicznym. Z tego powodu instaluje się różne urządzenia regulujące temperaturę. Normalną praktyką, jeśli roztwór jest recykulowany, jest zainstalowanie nagrzewnicy lub chłodnicy.

Jedną z metod efektywnego mieszania H₂O₂ z roztworem trawiącym jest wtrysk nadtlenu wodoru do obiegu recykulacji roztworu trawiącego. Kąpiel jest przepompowywana przez obieg aż do dziesięciu razy w ciągu godziny. Nadtlenek wodoru (35 %) jest dodawany do obiegu w ilości 1 litr na minutę, w zależności od warunków prowadzenia procesu. Schemat przeprowadzania tej operacji przedstawiono na rysunku D.5-8

Przeprowadzone próby wykazały, że efektywność ograniczenia NOx przy stosowaniu tej techniki dochodzi do 90 %.



Rysunek D.5-8: Schemat wtryskiwania H₂O₂ do obiegu recykulacji roztworu trawiącego [WireInd-10-97]

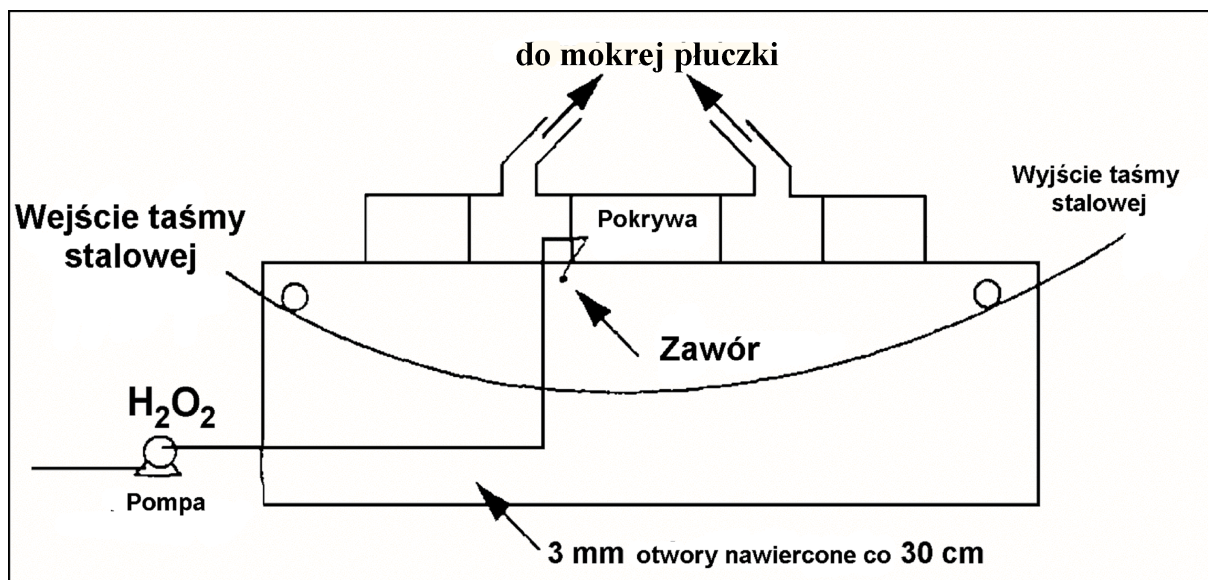
Ograniczanie NOx przez wtryskiwanie H₂O₂ do wanny trawialniczej poprzez rurę rozpryskującą

Koszty zainstalowania nowego obiegu recykulacji roztworu trawiącego mogą być wysokie, zwłaszcza jeśli wanna jest aktualnie eksploatowana. W tym przypadku alternatywną metodą dodawania H₂O₂ do roztworu trawiącego jest bezpośrednie wtryskiwanie go do roztworu

poprzez rozgałęzioną rurę rozpryskującą, zainstalowaną w wannie trawialniczej. Najprostsza rura rozpryskująca umieszczana w wannie wykonana jest z rury propylenowej o średnicy 30 mm, w której nawiercone są co 150 mm otwory o średnicy 3mm. [WireInd-10-97] [rozbieżność z rysunkiem D.5-9 - przypis tłumacza]

Ze względu na dużą ilość gromadzącej się w wannie nierozpuszczalnej zgorzeliny, rura rozpryskująca ustawiana jest w wannie tak, aby nawiercone w niej otwory były pod kątem 45° do dolnej płaszczyzny, co zmniejsza ich zatykanie. Rura rozpryskująca jest montowana przy wejściu stali do wanny, tuż pod torem poruszającego się pasma cienkiej blachy stalowej; ma to na celu uniknięcie kolizji z pasmem, a także wykorzystanie ciągłego ruchu pasma do efektywnego mieszania H_2O_2 z roztworem trawiącym. Schemat zainstalowania rury rozpryskującej pokazano na rysunku D.5-9.

Przeprowadzone próby wykazały, że efektywność ograniczania NO_x przy pomocy powyższej techniki przekracza 90 %. [WireInd-10-97]



Rysunek D.5-9 Schemat wtryskiwania do wanny trawialniczej H_2O_2 poprzez rurę rozpryskującą
[WireInd-10-97]

Ograniczanie NO_x przez wtryskiwanie H_2O_2 bezpośrednio do natryskowego urządzenia trawialniczego

Dalszym przykładem ograniczania NO_x przez stosowanie nadtlenu wodoru jest sposób zastosowany przy trawieniu w komorze natryskowej grubych arkuszy blach ze stali nierdzewnej. Mieszanina kwasu azotowego i fluorowodorowego stanowiąca roztwór trawiący jest natryskiwana obustronnie na arkusze blachy nierdzewnej; roztwór trawiący wraca do zbiornika, z którego ponownie powraca do komory natryskowej. [WireInd-10-97]

Przeprowadzone zostały próby pilotażowe w urządzeniu natryskowego trawienia, w których nadtlenek wodoru wprowadzany był do obiegu recykulacji roztworu w miejscu tuż przed jego rozgałęzieniem na dwie strony. Stwierdzono ponad 90 % ograniczenie emisji NO_x po dziesięciu minutach od wprowadzenia nadtlenu wodoru, co wskazuje, że reakcja ograniczania zachodzi w miejscu powstawania NO_x . [WireInd-10-97] Inne źródła podają redukcję NO_x do 70% [fmp012].

Ograniczanie NO_x przez nadtlenek wodoru nie ma niekorzystnego wpływu na jakość produktu ze stali nierdzewnej. [WireInd-10-97]

Zalety ograniczania NO_x przez nadtlenek wodoru

- Nadtlenek wodoru przekształca NO_x w miejscu jego powstawania w kwas azotowy, stąd redukuje zużycie kwasu, w niektórych przypadkach o 20 - 30 %.
- Nie jest konieczne wprowadzanie istotnych zmian w trawialni.
- Istniejąca płuczka do usuwania kwasu fluorowodorowego może być wykorzystany bez konieczności neutralizacji medium płuczającego, ponieważ powstający słaby roztwór kwasu fluorowodorowego może być zawrócony do procesu.

D.5.8.2 Trawienie stali nierdzewnej bez kwasu azotowego

Przy trawieniu stali odpornej na korozję w mieszaninie kwasów, kwas azotowy działa w procesie trawienia metalu jako kwas i jako utleniacz. Teoretycznie zastąpienie jego działania jako kwasu przez inny kwas np. kwas siarkowy, a jako utleniacza przez nadtlenek wodoru doprowadzi do uzyskania roztworu trawiącego wolnego od kwasu azotowego.

Próby przeprowadzono w różnych hutach w Europie, w których ta technologia trawienia stosowana jest z powodzeniem do trawienia stali nierdzewnych. [WireInd-10-97]

Procesy te opierają się na utleniających właściwościach jonów żelaza; stężenie jonów żelaza w roztworze trawiącym jest utrzymywane na minimalnym poziomie 15 g/l. Osiągnięte jest to poprzez wprowadzanie czynnika utleniającego jony żelaza (Fe²⁺) powstające w procesie trawienia, do jonów żelaza (Fe³⁺).

Normalnie czynnikiem utleniającym jest nadtlenek wodoru, ponieważ nie wprowadza on do roztworu trawiącego dodatkowych jonów, a metoda dodawania jest w zasadzie taka sama, jak metoda stosowana przy technikach ograniczania NO_x. Ten sposób postępowania może być stosowany we wszystkich typach trawialni, tj. ciągłych i z wannami otwartymi. [WireInd-10-97]

Działanie mieszaniny HF/H₂O₂ na stal nierdzewną jest znacznie mniej agresywne niż mieszaniny HF/HNO₃ w wysokiej temperaturze (około 50 – 60 °C), ale sytuacja będzie odwrotna, gdy trawienie będzie prowadzone w temperaturze otoczenia około 20 – 25 °C. [WireInd-10-97]

Dla utrzymania efektywności trawienia dodawane są do kąpeli trawiącej dodatki takie jak: niedysocjujące (nonionic) substancje powierzchniowo czynne i przyspieszacze korozji. Ponadto dodawane są stabilizatory wydłużające trwałość nadtlenu wodoru w kąpeli trawiącej.

Przeprowadzone próby pilotażowe wykazały, że proces trawienia bez kwasu azotowego w porównaniu z konwencjonalnym procesem trawienia w mieszaninie kwas azotowy/ kwas fluorowodorowy ma szereg zalet. [WireInd-10-97]

Odnotowane zalety trawienia bez kwasu azotowego przy dodawaniu nadtlenu wodoru

- W niektórych przypadkach krótszy czas trawienia.
- Zmniejszenie ilości szlamów.
- Dłuższy czas eksploatacji roztworu trawiącego.

- Znaczne zmniejszenie korozji międzykrystalicznej.
- Mniej agresywne trawienie wyrażające się w działaniu na powierzchnię metalu i redukcji strat wagowych stali
- Redukcja emisji NO_x i ilości odprowadzanych ścieków zawierających azotany (w rzeczywistości jest to zmniejszenie ogólnej objętości ścieków odprowadzanych na tonę produktu i wannę).
- Wszystkie odprowadzane ścieki mogą być poddawane działaniu wapna.
- Niekiedy zastosowanie procesu w istniejących trawialniach wymaga tylko niewielkich przeróbek oraz niewielkiej ilości dodatkowego wyposażenia poza dodatkowym prostym systemem sterowniczym.
- Zmniejszone są straty produktu wynikające z rozpuszczania metalu i istnieje potencjalna możliwość poprawy jakości produktu.

Trawienie bez kwasu azotowego przy dodawaniu nadtlenu wodoru może być efektywnie prowadzone w niskich temperaturach, stąd oszczędność w kosztach ogrzewania w porównaniu z procesem konwencjonalnym, w którym używany jest kwas azotowy/ kwas fluorowodorowy i który w celu osiągnięcia efektywności musi być zwykle prowadzony w temperaturze około 60 °C. [WireInd-10-97]

D.5.8.3 Wymywanie absorpcyjne

Mokre płuczki absorpcyjne, jak opisano w rozdziale D.6.3, stosowane są do wymywania NO_x z powietrza wyciąganego przy trawieniu w mieszaninie kwasów. Ponieważ NO i NO₂ są nierozpuszczalne lub tylko częściowo rozpuszczalne w wodzie, stosowane są inne media wymywające, takie jak NaOH, H₂O₂ lub mocznik.

Efektywność absorberów z NaOH zależy od stężenia NO_x i stosunku stężenia NO:NO₂ w oczyszczanym gazie. Dla osiągnięcia koniecznego obniżenia zawartości NO_x wymagany jest długi czas utleniania lub potrzebne są płuczki wielostopniowe.

Dla zwiększenia efektywności ograniczenia emisji NO_x konieczne może okazać się instalowanie dwóch lub więcej płuczek z wypełniaczem, z których jedne pracują jako kolumny redukujące, a drugie jako kolumny utleniające. Kolumny redukujące pracują przy przepływie w przeciwnym kierunku z NaOH i reduktantem, którym jest roztwór podsiarczynu sodu (NaHS). Reduktant przy wysokim pH redukuje wzdłuż całej wysokości kolumny wchodzący od dołu NO₂ do azotu oraz wymywa i neutralizuje wolny kwas, który może wejść do kolumny wraz ze strumieniem powietrza. Świeży NaOH i NaHS są dodawane do medium płuczącego w zależności od wartości pH i spadku chemicznego potencjału utleniania (ORP). [LUDL]

Strumień powietrza z kolumny redukcyjnej wchodzi do kolumny utleniającej, w której NO jest utleniany do NO₂. Powietrze wchodzi do kolumny od góry i płynie współprądowo z roztworem utleniającym (np. podchloryn sodu - NaClO₂) przy niskim pH. Podchloryn sodu tworzy dwutlenek chloru (ClO₂), który utlenia NO. Świeży kwas i NaClO₂ dodawane są w zależności od chemicznego potencjału utleniania (ORP). Cykl redukcji i utleniania może być powtarzany aż do osiągnięcia zadowalającego obniżenia poziomu emisji NO_x. [LUDL]

Gdy do wymywania w płuczce stosowany jest H₂O₂, medium wymywające składa się zazwyczaj z mieszaniny HNO₃ i H₂O₂, których typowe stężenie wagowe wynosi odpowiednio 20 % i 0,5 % (20 % wagowych i 0,5 % wagowych). Korzyścią ze stosowania H₂O₂ jest to, że produktem odpadowym procesu wymywania jest kwas azotowy, a nie azotan sodu otrzymywany przy stosowaniu wodorotlenku sodu. Odzyskiwany kwas ma stężenie

pozwalające na zawrócenie go do procesu trawienia. W ten sposób nie tylko eliminowane są koszty związane z odprowadzaniem ścieków z zawartością azotanów, ale także zmniejszane jest ogólne zużycie kwasu azotowego. [CITEPA]

D.5.8.4 Selektywna redukcja katalityczna (SCR)

→ Opis podany w punkcie D.2.4

D.5.8.5 Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR)

→ Opis podany w punkcie D.2.5.

D.5.8.6 Porównanie metod redukcji NO_x przy trawieniu w mieszaninie kwasów

Tabela D.5-1 zawiera porównanie różnych wskaźników redukcji NO_x i ogólny przegląd kosztów

	Ograniczanie NOx przez wtryskiwanie		Trawienie stali nierdzewnej bez kwasu azotowego ²	Pluczka absorpcyjna		Selektywna redukcja katalityczna	Selektywna redukcja niekatalityczna
	H ₂ O ₂	Mocznik ¹		NaOH	H ₂ O ₂		
Koszty inwestycyjne	niskie	niskie		wysokie	wysokie	bardzo wysokie	
Koszty zmienne	wysokie	niskie		niskie	wysokie	niskie	
Zużycie HNO₃	niższe	wyższe		bez wpływu	niższe	bez wpływu	
Redukcja NOx	bardzo wysoka	bardzo wysoka		niska	bardzo wysoka	bardzo wysoka	
Produkty uboczne	zawracane do obiegu	nie stanowią problemu		trudne do odprowadzenia	zawracane do obiegu	nie stanowią problemu	
Jakość powierzchni stali	lepsz ³	lepsz ³		bez wpływu	bez wpływu	bez wpływu	

1 Komentarz: w wyniku wtryskiwania mocznika w ściekach może znajdować się amoniak [Com2 CR])

2 Komentarz: stosowanie ograniczone [Com2 CR])

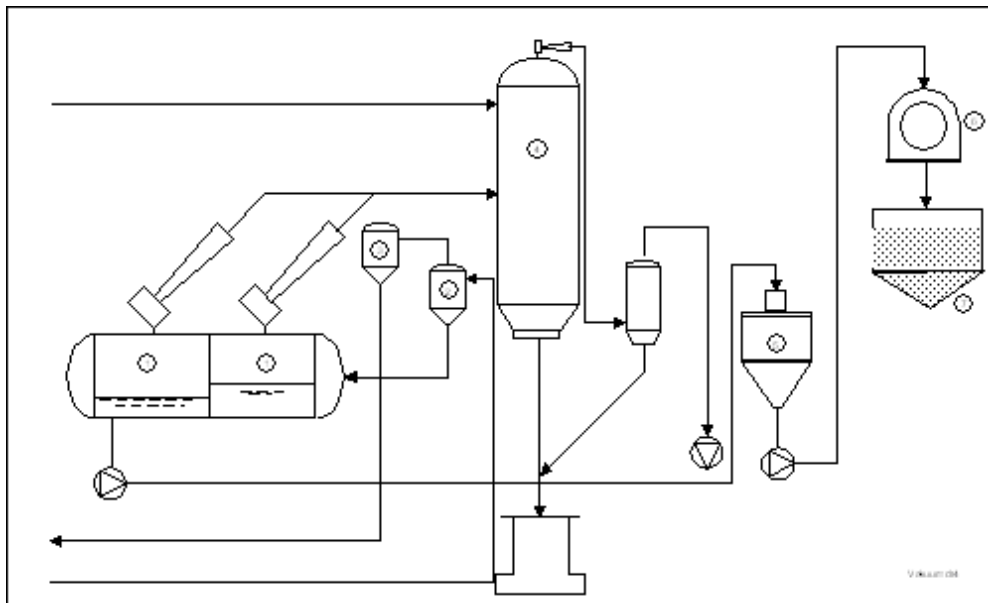
3 Komentarz: ani wtryskiwanie mocznika, ani nadtlenu wodoru nie prowadzi do lepszej jakości powierzchni [Com2 CR])

Tabela D.5-1: Porównanie różnych wskaźników redukcji NOx przy trawieniu w mieszaninie kwasów (jak podano w [CITEPA])

D.5.9 Odzysk wolnych kwasów

D.5.9.1 Krystalizacja (H_2SO_4)

Proces odzysku kwasu siarkowego przez krystalizację opiera się na różnicach rozpuszczalności w wodzie kwasu siarkowego i siarczanu żelaza. Rozpuszczalność siarczanu wzrasta przy wzroście temperatury, natomiast jego krystalizacja z roztworu nasyconego następuje, kiedy roztwór jest chłodzony. Dla odzysku wolnego kwasu siarkowego ze zużytych roztworów trawiących pochodzących z linii trawienia H_2SO_4 stosowany jest zwykle w przemyśle proces krystalizacji prowadzący do uzyskania $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. W zależności od sposobu chłodzenia, dostępne są następujące procesy krystalizacji: krystalizacja przy chłodzeniu pośrednim, krystalizacja w cyklonie, krystalizacja pod próżnią z chłodzeniem. Przeróbka zużytych roztworów trawiących poprzez krystalizację pozwala na uniknięcie konieczności neutralizacji wolnego kwasu; ponadto wydzielone żelazo jako siedmiowodny siarczan także nie musi być neutralizowane. Przy procesie krystalizacji znacząco wzrasta ilość uwalnianej wody, a także może być osiągnięta redukcja ładunku odprowadzanych soli. Przykładowy przebieg procesu krystalizacji pod próżnią z chłodzeniem pokazano na rysunku D.5-10.



- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1. krystalizator | 5. osadnik |
| 2. chłodnica wstępna | |
| 3. kondensator kwasu | 6. filtr obrotowy |
| 4. kondensator pary | 7. magazyn siarczanu |

Rysunek D.5-10: Proces krystalizacji pod próżnią z chłodzeniem dla H_2SO_4 [DFIU98]

D.5.9.2 Odzysk przez odparowanie (HCl)

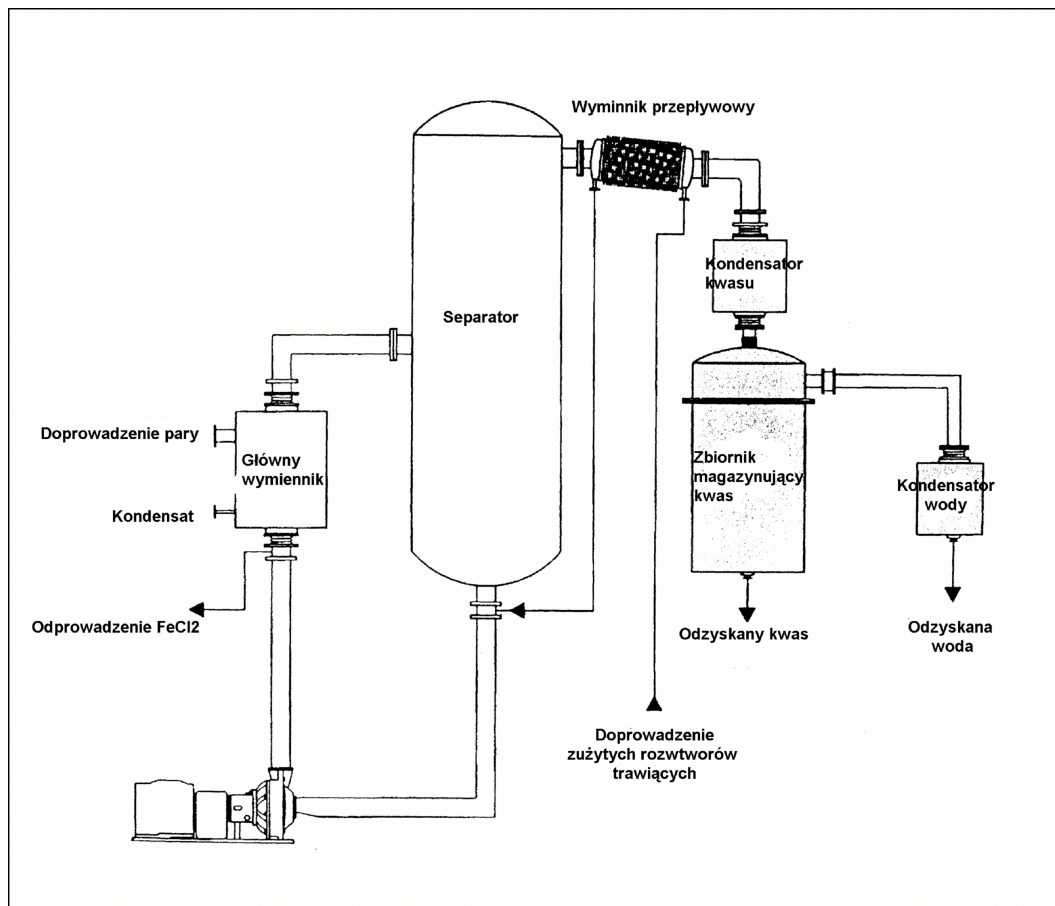
System odzysku kwasu solnego przez odparowanie obejmuje parownik z wymuszonym obiegiem i sterowaną dwustopniową kondensacją/ separacją. Zużyty roztwór trawiący jest intensywnie ogrzewany w celu wyekstrahowania z roztworu kwasu i wody. W rezultacie pozostaje tylko stężony roztwór chlorku żelaza.

Zużyty roztwór trawiący jest wprowadzany do instalacji odzysku poprzez filtr i podgrzewacz wykorzystujący ciepło par kwasu i wody powstających w procesie odparowania. Następnie podgrzany roztwór wprowadzany jest do sekcji odparowania, w której szybko robi pętlę przez

główny wymiennik ciepła i separator, gdzie paruje woda i kwas. Pary kwasu i wody odprowadzane są z roztworu w sposób ciągły aż do momentu, gdy roztwór osiągnie temperaturę około 110 °C. W tej temperaturze roztwór osiąga stan nasycenia i jest gotowy do usunięcia z separatora. Sterownik PLC (programmable logic controller - sterownik logicznie programowalny) dozjuje automatycznie porcję zużytego roztworu wprowadzanego do procesu i objętość koncentratu chlorku żelaza odprowadzanego z pętli do zbiornika magazynującego [Cullivan-IG-97]

Popychane przez pary rozprężające się w separatorze pary kwasu i wody wprowadzane są przez przepływowy wymiennik ciepła do kondensatora kwasu. Kondensujące pary kwasu łączą się w trakcie przepływu przez kondensator kwasu z częścią kondensującej pary wodnej. Tu stężenie kwasu jest tak regulowane, aby zwracać do trawienia kwas odpowiedniej jakości. Pozostała część pary wodnej jest wprowadzana do kondensatora pary wodnej gdzie jest chłodzona i wmywana z pozostałych resztek kwasu. Żadne pary nie wydostają się z procesu gdyż w wyniku chłodzenia wszystkie pozostałości par są skraplane. Kondensat może być wykorzystany np. jako woda płuczająca w procesie trawienia.

Dodanie na odcinku kondensacji kwasu dodatkowej pętli nagrzewania może zapewnić uzyskiwanie kwasu o określonym stężeniu. Ponieważ zwykle stężenie odzyskiwanego kwasu wynosi 5 - 15 % ponoszenie tych dodatkowych kosztów nie wydaje się uzasadnione. Odzyskany kwas jest dostatecznie mocny dla celów trawienia i jest mieszany z bardziej stężonym HCL, który jest dodawany przy odświeżaniu kąpielii. [Cullivan-IG-97]



Rysunek D.5-11: Odzysk kwasu przez odparowanie
[Cullivan-IG-97]

Proces jest łatwy do przeprowadzenia. Instalacja ma bardzo mało części ruchomych, pary kwasu czyszczą zasadniczo instalację w trakcie pracy, a stwierdzone przerwy związane z utrzymaniem wymienników ciepła i separatora są minimalne. Zwykle konserwacja obejmuje wymianę filtrów, doglądanie pomp oraz kontrolę obiegów nagrzewania i chłodzenia w celu zapewnienia ich optymalnej sprawności.

[Cullivan-IG-97]

D.5.9.3 Absorpcja (HCl, H₂SO₄, HF/HNO₃)

Zasada procesu opiera się na absorpcji wolnego, nie zdysocjowanego kwasu w żywicznym wymienniku jonowym, podczas gdy rozpuszczony metal przechodzi przez żywicowe złożo. Przy płukaniu wymiennika wodą przepływającą w odwrotnym kierunku dzięki różnicy ciśnienia osmotycznego uwalniany jest zaabsorbowany kwas. Stopień odzysku wolnego kwasu wynosi około 80 – 90 % dla kwasu solnego i siarkowego. Zaletą tego procesu jest to, że wymaga on niewiele aparatury i miejsca do jej zainstalowania. Wymagania energetyczne procesu regeneracji ograniczają się do energii elektrycznej. Zużycie energii elektrycznej wynosi, w zależności od przepływu, około 0,25 – 0,40 kWh/kg żelaza. Zużycie zdeminielizowanej wody wynosi około 1 m³/m³ regenerowanego roztworu trawiącego. [Com D], [Fichtner]

Stosowanie procesu absorpcji jest możliwe, gdy przepływ kwasu wynosi przynajmniej około 40 l/h. Przeciętą zawartość metalu w roztworze trawiącym nie powinna przekraczać 50 -60 g/l . Powstający w wyniku tego procesu odpadowy roztwór soli metali może być wykorzystany w zależności od składu. [Com D], [Fichtner]

D.5.9.4 Dializa dyfuzyjna (HCl, H₂SO₄, HF/HNO₃)

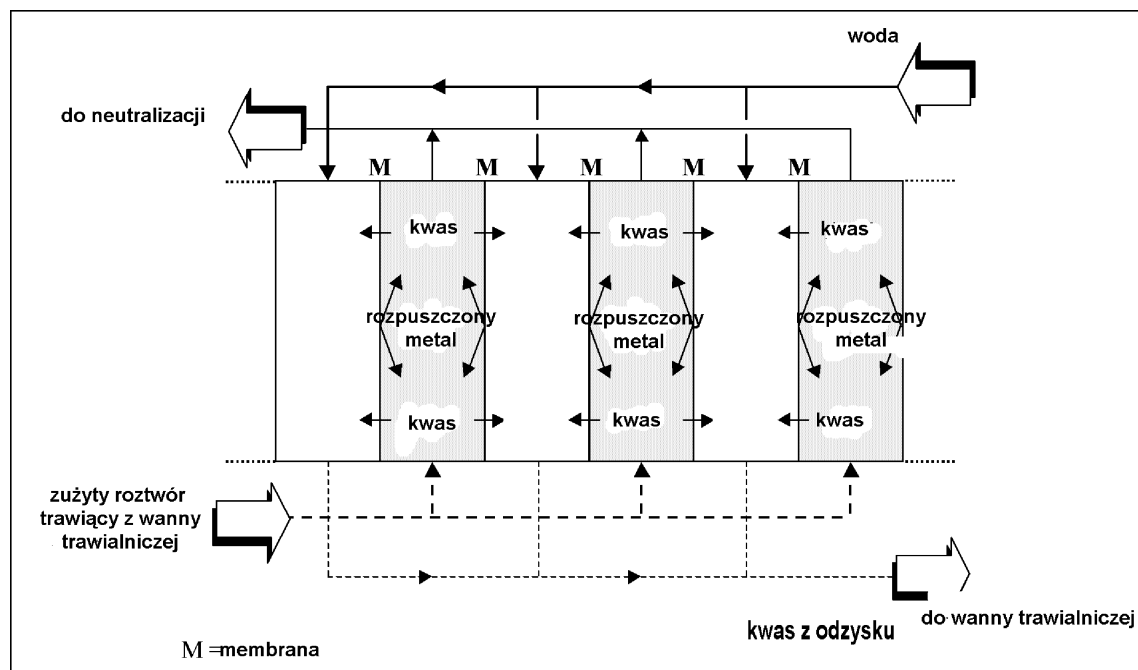
W procesie dializy dyfuzyjnej stosowane są przeponowe (membranowe) wymienniki jonowe oddzielające dwie różne cieczy: zużyty kwas trawiący i zdeminielizowaną wodę. Różnica stężeń tych roztworów jest siłą napędową procesu. Powierzchnia specjalnych polimerowych przepon wymieniających aniony ma ładunek dodatni, co umożliwia dyfuzję poprzez przeponę anionów zdysocjowanego kwasu, podczas gdy kationy (metal) trzymane są z dala przepony dzięki swojemu dodatniemu ładunkowi. Wyjątek stanowi jon wodoru. Dzięki jego małemu wymiarowi dyfunduje on przez przeponę razem z anionami. [OSMOTA]

Przepony są zestawiane w zestawy, podobnie jak w prasach filtracyjnych, przy wydajności jednostkowej wynoszącej 0,5 - 2 l/hm². Zdeminielizowana woda i zużyty kwas wprowadzane są przeciwnie do komór – celek przemienne. Zdeminielizowana woda wchłania wolny kwas i dyfuzat są zawracane do procesu trawienia. Druga część strumienia dializy - dializat jest zwykle odprowadzana do neutralizacji. W pewnych przypadkach ta część strumienia dializy może także być zawracana lub poddawana dalszej przeróbce. [OSMOTA]

Proces dializy dyfuzyjnej jest stosowany od lat z dobrym skutkiem do odzysku H₂SO₄, HCl, HNO₃ i HF. .Możliwe jest odzyskanie z roztworu trawiącego 80 - 85 % wolnego kwasu i zawrócenie go jako oczyszczonego, z około 5 % zanieczyszczeniem metalem. [OSMOTA]

Czas eksploatacji przepony wynosi zwykle 3 -5 lat, może on jednak ulec skróceniu przez kontakt z substancjami utleniającymi takimi, jak nadtlenek wodoru, kwas chromowy, kwas azotowy o stężeniu powyżej 20 %, ekspozycja na temperatury powyżej 45 °C, lub kontakt z substancjami organicznymi obniżającymi napięcie powierzchniowe takimi, jak oleje, smary i substancje czyszczące. W większości przypadków, w których zanieczyszczenie przepony

spowodowane było kontaktem z substancjami organicznymi, pomaga wstępne przepuszczenie roztworu trawiącego przez aktywowany węgiel. [OSMOTA]



**Rysunek D.5-12 Zasada dializy dyfuzyjnej:
[Fichtner]**

Zaletami procesu jest potrzeba małej ilości aparatury i małej powierzchni dla jej zainstalowania oraz niskie koszty eksploatacyjne. Wymagania energetyczne dializy dyfuzyjnej sprowadzają się do energii elektrycznej do zasilania pomp. Zużycie energii elektrycznej na kg usuniętego żelaza waha się pomiędzy 0,1 - 0,23 kWh. Zużycie zdemineralizowanej wody do płukania wynosi około 1 m³/m³ regenerowanego roztworu trawiącego. Dializa dyfuzyjna może być stosowana, gdy przepływ kwasu wynosi przynajmniej 60 l/h. Zawartość metalu w roztworze trawiącym nie może przekraczać 50 -60 g/l. [Com D], [Fichtner]

Dalsze odnotowane zalety procesu:

- Niskie wymagania energetyczne
- Znaczące obniżenie zużycia świeżego kwasu, kosztów neutralizacji i składowania osadów
- Bardzo niskie koszty eksploatacyjne
- Długi okres eksploatacji przepony
- Krótki okres amortyzacji [OSMOTA].

D.5.10 Regeneracja kwasu

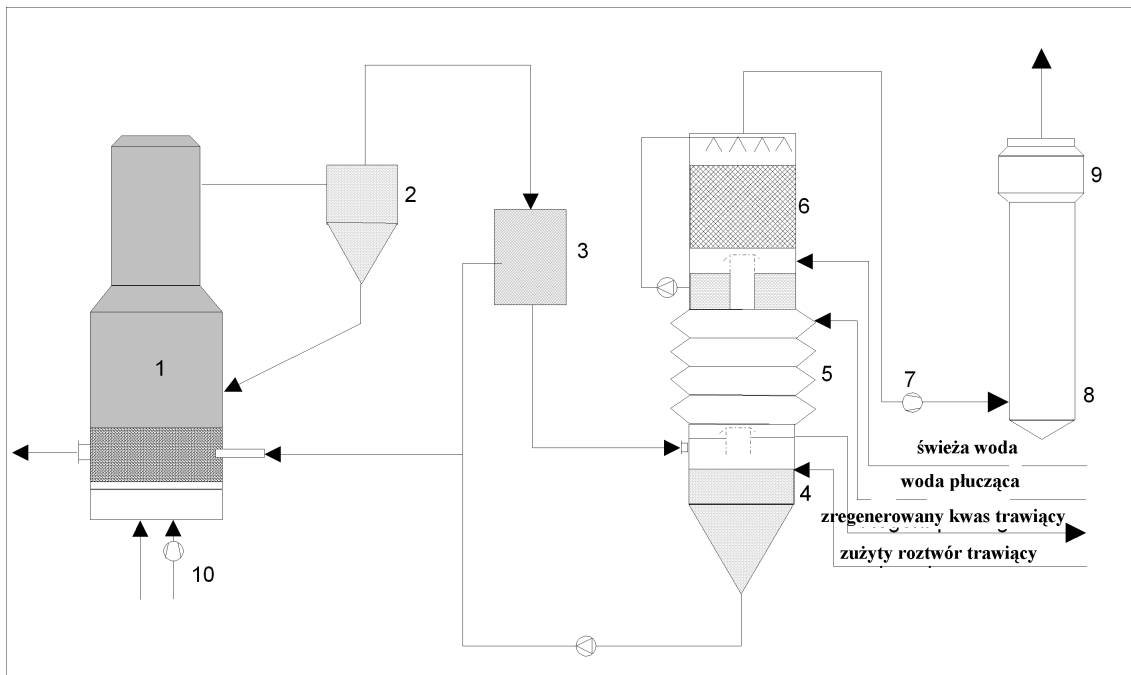
D.5.10.1 Pirohydroлиза

D.5.10.1.1 Proces wykorzystujący złożo fluidyzacyjne (HCl)

Podstawą procesu jest termiczny rozkład zużytego roztworu trawiącego, który w wysokiej temperaturze, obecności pary wodnej i tlenu zostaje zamieniony w kwas solny i tlenek żelaza.



Rysunek D.5-13 pokazuje przebieg procesu regeneracji kwasu w złożu fluidyzacyjnym. Zużyty roztwór trawiący jest pompowany do separatora i następnie stężony przez gazy odlotowe z reaktora w obiegu poprzez płuczkę Venturiego. Stężony kwas jest w sposób ciągły odprowadzany z tego obiegu na złożo fluidyzacyjne reaktora. W złożu fluidyzacyjnym, które składa się z granulowanego tlenku żelaza, woda i kwas są odparowywane w temperaturze około 850°C a chlorek żelaza zostaje zamieniony w tlenek żelaza i gazowy chlorowódor zgodnie z reakcją (1).



1. Reaktor ze złożem fluidyzacyjnym
2. Cyklon
3. Płuczka Venturiego
4. Separator
5. Absorber
6. Mokra płuczka
7. Wentylator gazów dlotowych
8. Komin
9. Odkraplacz
10. Wentylator

Rysunek D.5-13: Proces regeneracji kwasu HCl na złożu fluidyzacyjnym [DFIU98]

Wzrost i tworzenie się nowych ziaren tlenku żelaza w złożu fluidyzacyjnym są kontrolowane tak, że otrzymywany granulata jest wolny od pyłu i złożony z ziaren o rozmiarach 1 -2 mm, a ciężar nasypowy granulatu wynosi około 3.5 t/m³. Z dna reaktora granulata jest odprowadzany

w sposób ciągły, poprzez chłodzoną rynnę wibracyjną i wibracyjny przenośnik śrubowy, do zbiornika magazynowego tlenku.

Gorący gaz odlotowy z reaktora zawiera gazowy chlorowódor, przegrzaną parę wodną, produkty spalania gazu grzewczego i niewielkie ilości pyłu tlenku żelaza, oddzielanego w cyklonie i zawracanego na złoże fluidyzacyjne. Gaz ten jest chłodzony do temperatury około 100°C w płuczce Venturiego. Energia cieplna odzyskana z gazu odlotowego jest wykorzystywana do zatężenia zużytego roztworu trawiącego przez odparowanie przed wprowadzeniem go do reaktora. Bardzo drobne cząsteczki pyłu usuwane są przez wymywanie gazu w płuczce.

Ochłodzony w płuczce Venturiego gaz przechodzi do absorbera, gdzie chlorowódor jest absorbowany adiabatycznie w wyniku płukania roztworem trawiącym rozcieńczonym świeżą wodą. Powstający w wyniku tego kwas solny ma stężenie około 18 % wagowych. Kwas ten jest zawracany do trawialni lub przechowywany w zbiorniku magazynującym. Gazy odlotowe po przejściu przez płuczkę i odkraplacz są właściwie wolne od kwasu solnego i są odprowadzane do atmosfery.

Granulat tlenku żelaza może być stosowany jako materiał wsadowy w szeregu gałęzi przemysłu. Najważniejszym zastosowaniem jest produkcja materiałów magnetycznych (np. twardych i miękkich ferrytów), sproszkowanego tlenku żelaza do produkcji otulin elektrod spawalniczych, dodatku do produkcji taśm magnetycznych, ścierniw, płytek, szkła, kosmetyków i pigmentów.

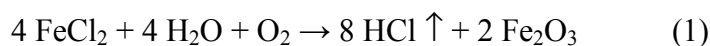
Według przedstawionego powyżej opisu procesu regeneracji kwasu solnego na złożu fluidyzacyjnym przerabiane mogą być roztwory trawiące o różnej zawartości żelaza. Nawet przy wysokiej zawartości żelaza, dochodzącej do 250 g/l we wstępnie zatężonym roztworze trawiącym, rury się nie zatykają. Co więcej, zużyty roztwór trawiący zawierający dużą ilość szlamu (np. z trawienia stali wysoko krzemowych) może być przerabiany bez trudności, ze względu na specjalne rozwiązanie zastosowane w urządzeniu wtryskowym.

Odzyskany kwas jest prawie wolny od Fe^{++} a efektywność procesu jest znacznie wyższa od 99 % w przeciwieństwie do innych procesów regeneracji, przy których można się spodziewać Fe^{++} do 10 g/l.

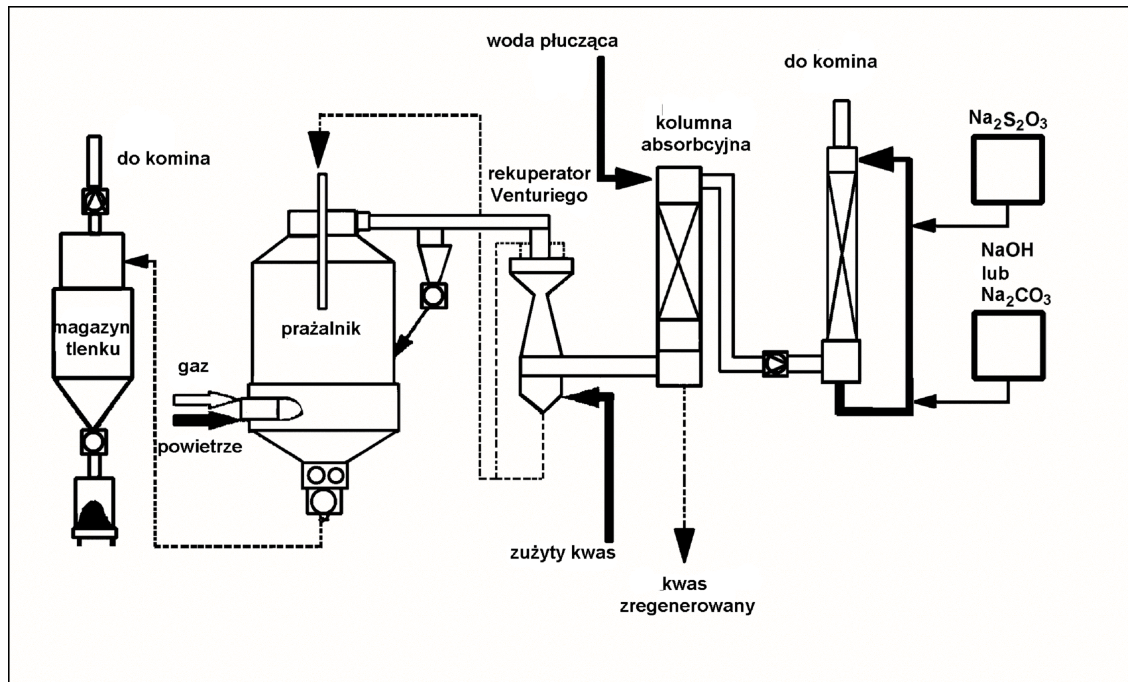
[Rituper-1]

D.5.10.1.2 Prażenie rozpylonego kwasu (HCl, HF/HNO₃)

Inną możliwością regeneracji **kwasu solnego** jest regeneracja poprzez prażenie rozpylonego roztworu. Zasada działania jest podobna dla wszystkich procesów prażenia, pewne różnice dotyczą jednak stosowanego wyposażenia. Przykład takiego procesu podaje rysunek D.5-14. Pirolityczny rozkład chlorku żelaza i wody prowadzony jest w stanie rozpylonym w prażalniku w temperaturze około 450°C (temperatura reakcji Sidmar: 600 °C). Zużyty roztwór trawiący wprowadzany jest do rekuperatora Venturiego, w którym gorące gazy z prażalnika są ochładzane a kwas wstępnie stężony. Następnie koncentrat jest rozpylany od góry w bezpośrednio ogrzewanym prażalniku. Gorący, spalający się gaz powoduje parowanie drobnych kropelek w trakcie ich opadania. Chlorek żelaza rozpada się w obecności pary i tlenu na gazowy chlorowódor i tlenek żelaza zgodnie z poniższą reakcją:



Tlenek żelaza zbiera się na dnie prażalnika, skąd pneumatycznie jest przenoszony do zbiornika magazynującego tlenek. Ciężar nasypowy sproszkowanego tlenku wynosi około 0.3 - 0.4 t/m³. (0.48 – 0.6 Sidmar). Tlenek ten jest cennym materiałem wsadowym do produkcji materiałów magnetycznych np. twardych i miękkich ferrytów.



Rysunek D.5-14: Schemat procesu regeneracji HCl przez prażenie rozplonego kwasu [Karner-1]

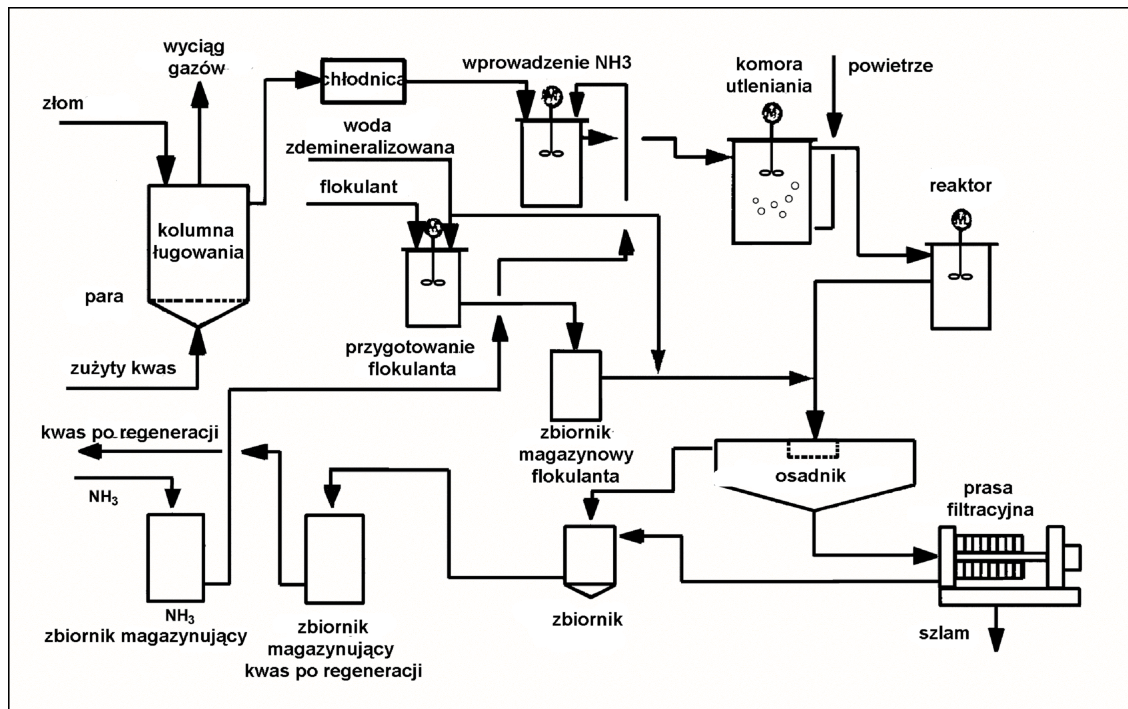
Gazowy chlorowódz, para i gazy powstające w wyniku spalania gazu grzewczego wprowadzane są przez wstępny parownik do absorbera. Powstające tu gazy odlotowe są oczyszczane w drodze alkalicznego wymywania, a następnie odprowadzane do atmosfery poprzez komin. Otrzymywany tlenek żelaza może, zależnie od jego jakości, znaleźć różne zastosowanie.

Gazy zawierające HCl są absorbowane w kolumnie adiabatycznej, w której wody popłuczne z linii trawienia mogą być użyte jako medium absorbujące. Powstający kwas solny (około 18 %) może być zwracany do procesu trawienia. Gazy odlotowe z kolumny absorpcyjnej oczyszczone są następnie w zasadowej płuczce z dodatkiem tiosiarczanu sodu, co powoduje że gazy są wolne od Cl₂ a stężenie HCl jest mniejsze niż 2 mg/m³.

Ze względu na stosowanie odzyskiwanego tlenku żelaza do przemysłowej produkcji ferrytów, w ostatnich latach wzrosły wymagania dotyczące wyższej jakości tlenku. Niezależnie od parametrów fizycznych, takich jak właściwa wielkość powierzchni, właściwa pierwotna wielkość cząstek oraz gęstość nasypowa, mających znaczenie dla reakcji w stanie stałym z manganem, nikiem i tlenkiem cynku, decydujący jest poziom zanieczyszczenia tlenku. Dlatego rozwijają się procesy produkcji ultra czystego tlenku żelaza (**ultra-pure iron oxide**) o szczególnie niskiej zawartości krzemu, fosforu i metali ciężkich takich jak chrom, nikiel, lub miedź. Schemat procesu produkcji podany jest na rysunku D.5- 15 i obejmuje następujące etapy procesu:

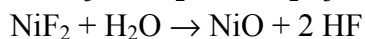
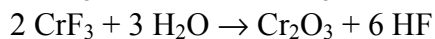
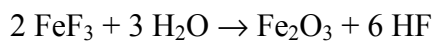
- Redukcja wolnego kwasu i zatrzymywanie ciężkich metali przez selekcję złomu

- Podwyższenie pH przez wprowadzenie amoniaku
- Częściowe utlenienie Fe_2^+ do Fe_3^+ prowadzące do właściwej adsorpcji Si i P przez wodorotlenek żelazawy i wodorotlenek glinu
- Filtracja usuwająca szlam wodorotlenków.

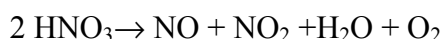


Rysunek D. 5-15 Schemat przebiegu procesu produkcji tlenku wysokiej czystości [Karner-1]

Regeneracja **mieszaniny kwasów** stosowanej do trawienia stali nierdzewnych przez prażenie rozpylonego kwasu jest procesem zbliżonym do stosowanego przy HCl, lecz obejmuje ona ponadto etap absorpcji izotermicznej i końcowe oczyszczanie gazów odlotowych wykorzystujące katalityczny konwertor NOx. Zużyty roztwór trawiący zawierający fluorki żelaza, chrom, nikiel i drugorzędne metale oraz wolny kwas fluorowodorowy i kwas azotowy wprowadzany jest najpierw do wstępnego parownika, gdzie jest wstępnie odparowywany poprzez kontakt z gorącymi gazami z reaktora. Następnie wstępnie odparowany roztwór trawiący jest wprowadzany poprzez dysze do reaktora. Wewnątrz reaktora zachodzą następujące reakcje rozkładu:



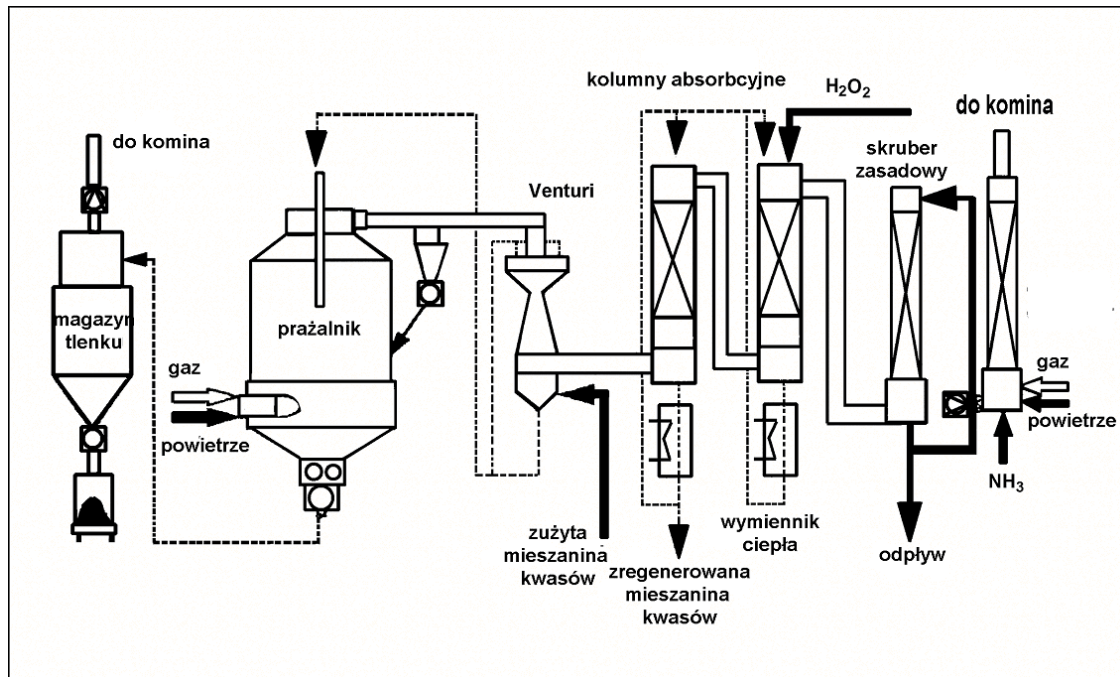
Ponadto kwas azotowy zostaje częściowo rozłożony na tlenki azotu:



Reaktor jest ogrzewany bezpośrednio palnikami zasilanymi gazem ziemnym lub innymi gazami opałowymi. Mieszanina tlenków metali zbiera się na dnie reaktora. W celu obniżenia zawartości fluorków poniżej 1,5 % tlenki są przetrzymywane na płaskim dnie reaktora w temperaturze 500 do 600 °C. Tlenki te są zwykle grudkowane i mogą być zawrócone do elektrycznego pieca łukowego [Karner-1], [Com-Karner]

Gazy odlotowe z reaktora, które zawierają parę wodną, gazy powstające w wyniku spalania gazu grzewczego, HF, HNO₃ i NO_x, wprowadzane są do dwustopniowego absorbera, w którym jako czynnik absorbujący używany jest recyrkulujący zimny kwas. Do drugiej kolumny absorbera w celu utlenienia NO do łatwiej absorbowanego NO₂ dodawany jest nadtlenek wodoru. W przeciwieństwie do regeneracji kwasu solnego, absorpcja prowadzona jest izotermicznie, np. medium z obydwu kolumn cyrkuluje i jest chłodzone w zewnętrznych wymiennikach ciepła. Absorpcja w kolumnach pozwala na wychwycenie całego wolnego i związanego kwasu fluorowodorowego oraz do 85 % kwasu azotowego. Zregenerowany kwas jest ponownie używany w procesie trawienia. [Karner-1], [Com-Karner]

Gazy odlotowe z kolumn absorpcyjnych są oczyszczane w (alkalicznych) płuczkach mokrych w celu usunięcia śladów HF, ale ponieważ nadal zawierają NO_x z rozkładu kwasu azotowego, są następnie oczyszczane w drodze selektywnej redukcji katalitycznej przy użyciu NH₃, mocznika lub związków amonowych jako reduktantów. W wyniku tej redukcji NO_x przekształcane są w nieszkodliwy azot i wodę. Rysunek D.5-16 podaje schemat procesu regeneracji mieszaniny kwasów przez prażenie. (Pyromars process). [Karner-1], [Com-Karner]



Rysunek D.5-16: Schemat procesu regeneracji mieszaniny kwasów przez prażenie rozpylonych kwasów
[Karner-1]

D.5.10.2 Elektrolityczna regeneracja (HCl, H₂SO₄)

Regeneracja elektrolityczna opiera się na wytrącaniu żelaza na katodzie wanny elektrolitycznej, dysocjacji wody i tworzeniu się kwasu na anodzie.

W przypadku HCl możliwy jest odzysk wolnego i związanego z żelazem kwasu, ale równocześnie wskutek dysocjacji wody na anodzie wydziela się gazowy chlorowodór. To wymaga wyciągnięcia gazów odlotowych i urządzenia do ich oczyszczania.

Przy regeneracji H₂SO₄ wprowadzany jest dodatkowy elektrolit (siarczan amonu) a katoda i anoda rozdzielone są w wannie przepływowym wymiennikiem jonów. Żelazo wytrąca się na płytach ze stali nierdzewnej stanowiących katodę, podczas gdy jony siarczanu w części anodowej ponownie tworzą H₂SO₄, który może być zawrócony do procesu trawienia.

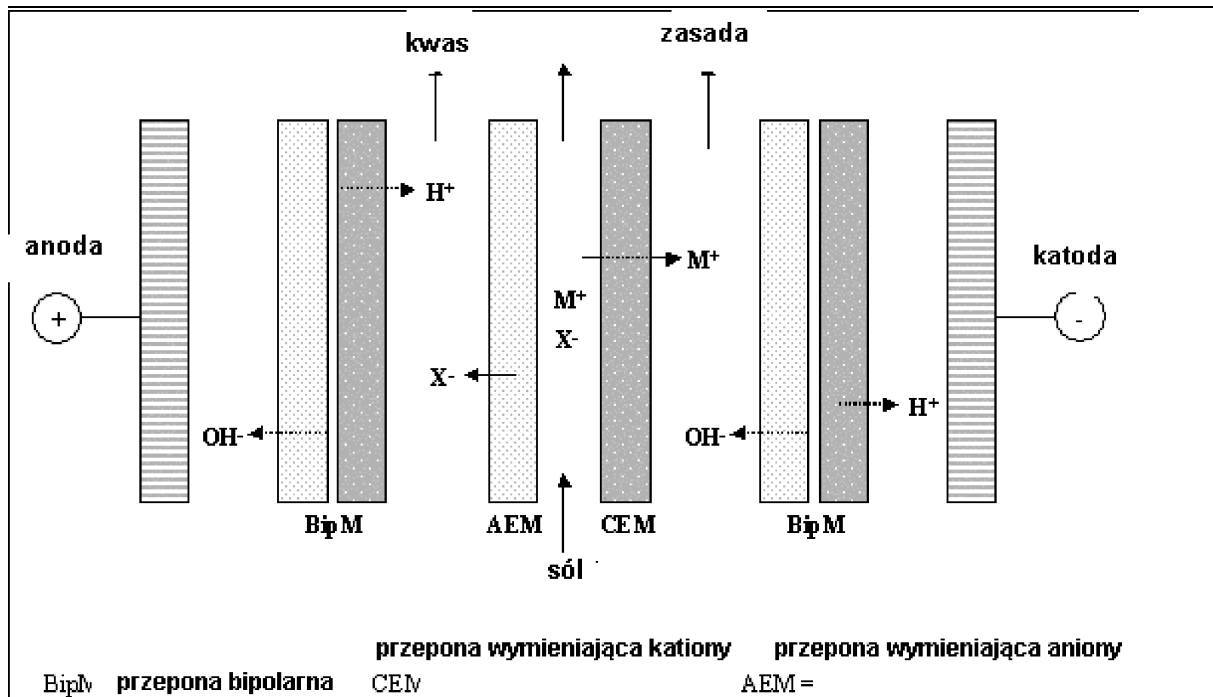
D.5.10.3 Bipolarna przepona (HF/HNO₃)

Regeneracja kwasu wykorzystująca przepony bipolarne jest procesem wielostopniowym. Najpierw jest odzyskiwany wolny kwas, np. przez dializę dyfuzyjną. Następnie roztwór zużytego roztworu trawiącego jest neutralizowany wodorotlenkiem potasu (KOH), w wyniku tego procesu powstają wodorotlenki metali i sole takie jak chlorek potasu (KCl) lub w przypadku mieszaniny kwasów - fluorek potasu (KF). Wodorotlenki wytrącają się w postaci szlamu, który jest następnie poddawany dalszej przeróbce, np. odwadnianiu. Poprzez dokładne płukanie szlamu wodorotlenków metali, prawie wszystkie chlorki i fluorki przechodzą do roztworu. Następnie roztwór zawierający sole KCl/KF jest zatężony poprzez proces elektrodializy. Powstająca przy tym procesie woda może być użyta do płukania szlamu wodorotlenków metali. [Fichtner]

Proces z bipolarną przeponą podłączoną do sieci elektrycznej, podobnie jak to ma miejsce przy elektrodializie, wykorzystuje przeponę do selektywnego rozdziału elektrycznie naładowanych jonów, wykorzystując charakterystyczną dla przegrody bipolarnej dysocjację wody. [EC Haskoning]

Przepony bipolarne składają się z dwóch warstw różnych materiałów wymieniających jony o przeciwnych ładunkach. Dzięki prądowi elektrycznemu kationy w roztworze soli (potasu) przechodzą przez przeponę wymieniającą kationy do równoległe przepływającego strumienia wody, a aniony (chlorku, fluorku) przechodzą przez przeponę wymieniającą aniony do drugiego równoległe przepływającego strumienia wody. Dzięki bipolarnej przeponie woda jest w sposób ciągły dysocjowana (rozszczepiana) na H⁺ i OH⁻. Z anionami i kationami soli z roztworu tworzą się kwas i zasada, w tym przypadku KOH. Kwas jest zawracany do procesu trawienia a KOH zawracany do stosowanej w procesie neutralizacji kwasu.

[Fichtner]

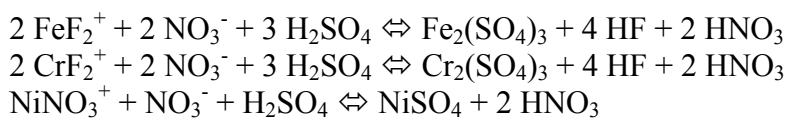


Rysunek D.5-17: Zasada rozkładu soli przy stosowaniu bipolarnych przepon [Fichtner]

D.5.10.4 Odparowywanie HF/HNO₃

W procesie odzysku kwasu przez odparowanie, zużyty roztwór kwasów trawiących jest zateżniony w temperaturze 80 °C w próżni razem z kwasem siarkowym w celu odpędzenia HNO₃ i HF, które są następnie kondensowane i zawracane do procesu. Wydzielone sole metalu są neutralizowane mleczkiem Ca(OH)₂.

Zużyty roztwór trawiący wprowadzany jest razem z cyrkulującym kwasem siarkowym do parownika próżniowego. W parowniku próżniowym mieszanina kwasów jest ogrzewana do 80 °C. Wspomagający kwas siarkowy dodawany jest aż do osiągnięcia stężenia przynajmniej 60 %. To stężenie zapewnia wysoki uzysk odzyskiwanych kwasów. Fluorki i azotany metali przechodzą w siarczany i uwalniają kwas. Przemiany te zachodzą zgodnie z poniższymi reakcjami:



Woda, HF i HNO₃ są odparowywane i kondensowane. Odpływ z kondensatora odprowadzany jest do zbiornika mieszaniny kwasów.

Metale tworzą zespół siarczanów w roztworze mocnego kwasu siarkowego powodującego niepełną ich krystalizację. Związki te są rozkładane przez podnoszenie temperatury i stężenia H₂SO₄, co prowadzi do wytrącenia metali i odparowania resztek kwasów (HF i HNO₃). Ten proces nagrzewania prowadzony jest w parowniku ogrzewanym palnikami nurnikowymi.

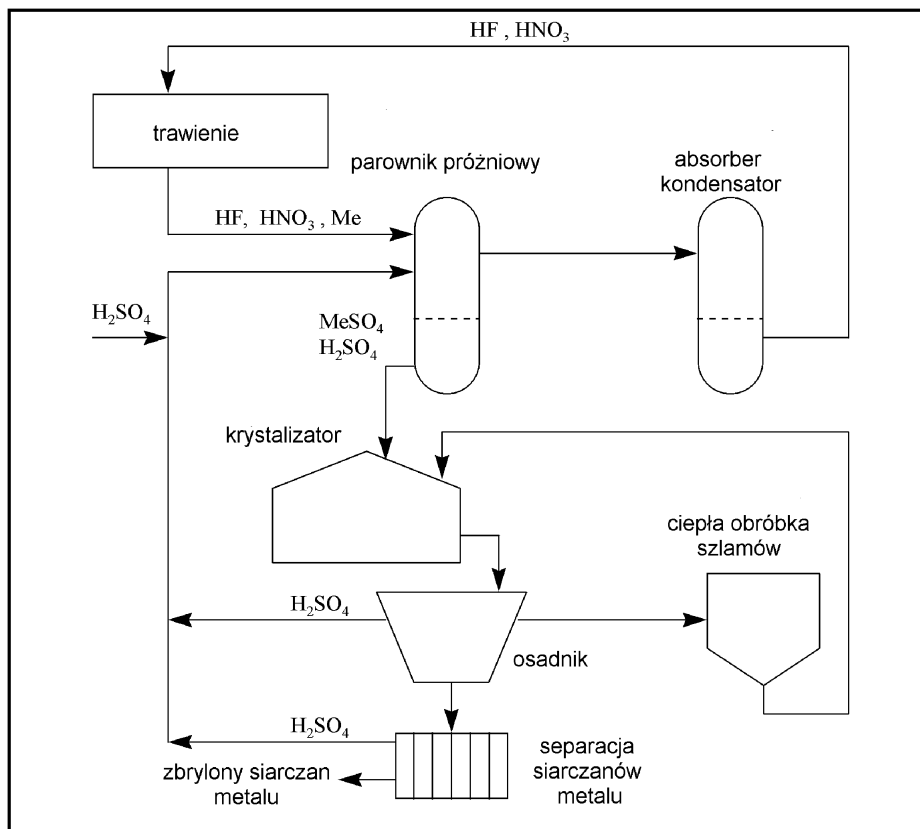
Długi czas pozostawiania w obiegu odparowanie-krystalizacja poprawia zdolność filtracji siarczanu utworzonego w temperaturze 80 °C. Szlam siarczanu przepompowywany jest z krystalizatora do stożkowego osadnika. Odpływ z dolnej części osadnika wprowadzany jest

do prasy filtracyjnej, którą opuszcza w formie zbrylonej. Filtrat zawracany jest do krystalizatora. Zbrylony siarczan wprowadzany jest do reaktora neutralizującego. W reaktorze tym zostaje zmieszany z wapnem.

Proces ogrzewania prowadzony jest w parowniku ogrzewanym palnikami nurnikowymi. Powstające w wyniku spalania gazy wprowadzane są pod powierzchnię roztworu rurą w kierunku dna. Kwas siarkowy o stężeniu 80 % otrzymywany jest przy temperaturze 150 °C. Gazy powstające w wyniku spalania są wymywane w płuczce Venturiego w celu odzyskania kwasów HF i HNO₃. Ten roztwór jest mieszany z głównym strumieniem kwasu trawiącego, otrzymywanym z próżniowego odparowania. Odpływ z parownika ogrzewanego palnikami nurnikowymi wprowadzany jest do krystalizatora.

Bardzo pozytywną stroną tego procesu jest to, że niewiele zmienia się poziomy stężenia fluorków i azotanów w odzyskanych kwasach. Osiągany jest niewielki wzrost stężeń, który zapewni właściwy bilans wodny linii trawialniczych.

Urządzenia stosowane w tym procesie muszą być wykonane z materiałów bardzo wysokiej jakości. Specjalne gatunki stali nierdzewnej i fluorowęglowodowodne polimery znajdują szerokie zastosowanie jako materiały konstrukcyjne tych urządzeń. Schemat procesu odzysku kwasu trawiącego w Outokumpu podany jest na rysunku D.5-18.



Rysunek D.5-18: Regeneracja mieszaniny kwasów przez odparowanie[Com2 Fin]

D.5.10.5 Przegląd procesów regeneracji i odzysku

Poniższa tabela D.5-22 podaje przegląd dostępnych technologii regeneracji kwasu i odzysku kwasu.

Procesy odzysku i regeneracji zużytych kwasów z wytrawialni stosujących HCl							
	Pirohydrolyza	Absorpcja jonowa	Dializa	Utlenianie elektrolityczne	Elektrolityczne wytrącanie Fe	Utlenianie chemiczne	Wymiana jonowa
1. Zasada procesu.	Regeneracja	Odzysk wolnego HCl	Odzysk wolnego HCl	Przemiana FeCl ₂ na FeCl ₃	Regeneracja HCl Elektroliza	Przemiana FeCl ₂ na FeCl ₃	Odzysk wolnego HCl
2. Inne produkty	Tlenki żelaza	-	-	FeCl ₃	Śrut żelazny	FeCl ₃	FeCl ₃
Odpad do odprowadzenia	-	Kwaśny roztwór FeCl ₂	Kwaśny roztwór FeCl ₂	-	-	-	
3. Stopień odzysku kwasu całkowitego	> 99 %	Do neutralizacji	Do neutralizacji	> 95 %	> 95 %	> 95 %	
wolnego kwasu		75 - 90 %	75 - 90 %				50 - 70 %
4. Czynniki i produkty potrzebne do regeneracji	- Energia elektryczna - Gaz ziemny - Woda świeża i woda odpadowa	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - kwas solny	-Energia elektryczna	-Energia elektryczna - HCl + powietrze lub Cl ₂ lub HCl + H ₂ O ₂	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana -Utleniacze jak przy chemicznym utlenianiu
5. Zakres stosowania l/h	> 300	> 40	> 60	> 20	> 20	> 20	> 40
6. Złożoność instalacji	Wysoka	Niska	Średnia	Niska	Średnia	Średnia	Wysoka
7. Wymagana powierzchnia do zainstalowania	Duża	Mała	Średnia	Mała	Mała	Średnia	Średnia
8. Stosunek - korzyści/ koszty	Wysoki	Średni	Średni	Średni	Średni	Niski	Niski
9. Ilość zakładów stosujących¹	około 250	około 15	około 5	2	???	???	1
Procesy odzysku i regeneracji zużytych kwasów z wytrawialni stosujących H ₂ SO ₄							
	Krystalizacja (niebezpośredni cyklon lub chłodzenie próżniowe)	Absorpcja	Dializa	Utlenianie elektrolityczne	Proces z HCl i piroliza	Krystalizacja i prażanie	Wytrącanie przez rozpuszczalniki
1. Zasada procesu	Odzysk wolnego H ₂ SO ₄	Odzysk wolnego H ₂ SO ₄	Odzysk wolnego H ₂ SO ₄	Regeneracja	Regeneracja	Regeneracja	Odzysk wolnego H ₂ SO ₄
2. Inne produkty	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	Śrut stalowy	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza

Odpad do odprowadzenia	(Jeśli obecny Cr, Ni, Zn)	Kwaśny FeSO ₄ do neutralizacji	Kwaśny FeSO ₄ do neutralizacji	-	-	-	(Jeśli obecny Cr, Ni, Zn)
3. Stopień odzysku kwasu całkowitego wolnego kwasu	> 99 %	80 - 90 %	75 - 85 %	> 99 %	> 95 %	> 95 %	> 99 %
4. Czynniki i produkty potrzebne do regeneracji	- Energia elektryczna - Para - Woda chłodząca	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - Dodatkowy elektrolit w zamkniętym obiegu	- Energia elektryczna - Gaz ziemny - Woda chłodząca - HCl w obiegu z wodą świeżą i płuczącą	- Energia elektryczna - Para - Gaz ziemny - Woda chłodząca - Woda świeża i odpadowa	- Energia elektryczna - Para - Woda chłodząca - Rozpuszczalnik w zamkniętym obiegu
5. Zakres stosowania l/h	> 200	> 40	> 60	> 20	> 500	> 500	> 200
6. Złożoność instalacji	Średnia/ wysoka	Niska	Średnia	Średnia	Wysoka	Wysoka	Wysoka
7. Wymagana powierzchnia do zainstalowania	Średnia/duża	Mała	Średnia	Średnia	Duża	Duża	Średnia
8. Stosunek - korzyści / koszty	Średni	Średni	Średni	Średni	Niski	Niski	Niski
9. Ilość zakładów stosujących¹	około 80	około 30	około 5	2	1	1	Brak danych

Tabela D.5-2: Przegląd procesów regeneracji i odzysku (jak przekazano przez [DFIU99])

Procesy odzysku i regeneracji zużytych kwasów z trawialni stosujących HNO ₃ / HF								
	Ekstrakcja rozpuszczalnikami	Absorpcja jonów	Dializa	Krystalizacja	Pirohydrolyza	Przepony bipolarne	Proces Outokumpu ²	Proces Kawasaki
1. Zasada procesu	Całkowita regeneracja	Regeneracja wolnych kwasów	Regeneracja wolnych kwasów	Regeneracja wolnych kwasów	Całkowita regeneracja	Całkowita regeneracja	Całkowita regeneracja	Całkowita regeneracja
2. Regenerat / kwas regenerowany	Cały HNO ₃ i HF	Wolny HNO ₃ i HF	Wolny HNO ₃ i HF	Wolny HNO ₃ i HF	Cały HNO ₃ i HF	Cały HNO ₃ i HF	Cały HNO ₃ i HF	Cały HNO ₃ i HF
3. Inne produkty	-			Fluorki metali	Tlenki metali	Wodorotlenki metali	Ni(OH) ₂	Tlenek żelaza
Odpad do odprowadzenia	Roztwór soli metali	Roztwór soli metali Me	Roztwór soli metali Me				Wodorotlenki metali M	Roztwór soli metali

3. Stopień odzysku kwasu całkowitego	HNO ₃ 80 - 95 % HF 50 - 65 %				HNO ₃ 80 - 90 % HF 90 - 99 %	HNO ₃ 90 - 95 % HF 90 - 97 %	HNO ₃ > 97 % HF 99 %	HNO ₃ 75 - 90 % HF 85 - 95 %
Wolnego kwasu		HNO ₃ 80 - 95 % HF 80 - 90 %	HNO ₃ 85 - 95 % HF 80 - 90 %	HNO ₃ 80 - 95 % HF 50 - 55 %				
4. Czynniki i produkty potrzebne do regeneracji	- Energia elektryczna - H ₂ SO ₄ - Woda chłodząca - TBP w zamkniętym obiegu - Węgiel aktywowany	-Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - Woda zdemineralizowana	- Energia elektryczna - Woda chłodząca	- Energia elektryczna - Gaz ziemny - Woda chłodząca - Woda świeża i woda odpadowa - H ₂ O ₂ lub podobny utleniacz	- Energia elektryczna - Roztwór wodorotlenku potasu w zamkniętym obiegu - ziemia okrzemkowa	- Energia elektryczna - H ₂ SO ₄ w zamkniętym obiegu - Propan - Wapno - Para - Woda chłodząca	- Energia elektryczna - Czynniki ekstrahujące TBP i D2EHPA w obiegu zamkniętym - NH ₄ HF ₂ w obiegu zamkniętym - Gaz ziemny, - Świeża woda
5. Zakres stosowania l/h	>300	>40	>60	>300	>500	>100	4500	>1000
6. Złożoność instalacji	Średnia	Niska	Średnia	Średnia	Wysoka	Wysoka	Średnia	Bardzo wysoka
7. Wymagana powierzchnia do zainstalowania	Średnia	Mała	Średnia	Średnia	Dużą	Średnia	Średnia	Bardzo duża
8. Stosunek - korzyści / koszty	Średni	Średni	Średni	Niski	Średni	Średni	Bredni	Średni
9. Ilość stosujących zakładów. ¹	2	około 30	około 5	1	2	2	2	1
¹ na świecie w roku 1990 zakłady stosujące i pilotażowe								
² źródło danych [Com2 FIN]								

Tabela D.5-2 dalszy ciąg: Przegląd procesów regeneracji i odzysku ([DFIU99])

D.5.11 Przeróbka kwaśnych ścieków / wód zakwaszonych

D.5.11.1 Neutralizacja kwaśnych ścieków

Ścieki kwaśne pochodzące z procesu płukania trawionego produktu z absorberów, w których oczyszczane jest powietrze wyciągane z wanień trawialniczych oraz z mycia trawialni, które nie mogą być użyte do innych procesów w zakładzie, są neutralizowane (np. przez ścieki pochodzące z innych procesów prowadzonych w zakładzie), a następnie przerabiane przed odprowadzeniem w celu zmniejszenia ich zanieczyszczenia. Jony rozpuszczonych soli są przeprowadzane w wodorotlenki lub trudno rozpuszczalne sole i następnie usuwane przez sedymentację, wspomaganą w wielu przypadkach przez dodanie flokulantów. Oddzielony szlam jest przed odprowadzeniem odwadniany w prasach filtracyjnych.

Neutralizacja (zużytych kąpeli trawiących) powoduje powstawanie dużej ilości szlamów. Szlamy te składają się głównie z wodorotlenków żelaza i wody, mogą być zawracane do produkcji stali pod warunkiem, że nie są zanieczyszczone niepożądanymi metalami (np. cynkiem) lub innymi czynnikami. Należy zwracać szczególną uwagę, aby unikać mieszania strumieni ścieków lub szlamów, co może prowadzić do utrudniania ich recyklingu.

Neutralizacja może prowadzić do tworzenia się dużej ilości neutralnych soli (np. NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄), w większości dobrze rozpuszczalnych w wodzie, z którą są odprowadzane. Usunięcie tych soli jest jedynie możliwe przy wykorzystaniu bardzo specjalistycznych technologii w większości ekonomicznie nie do uzasadnienia (odwrócona osmoza, elektrodializa, lub odparowanie z wymianą jonową, odparowaniem koncentratu i suszeniem soli). Nawet jeśli sole te zostaną usunięte, skład ich mieszaniny będzie ograniczał ich ponowne użycie, a odprowadzenie do gruntu może być zakazane ze względu na ich dużą rozpuszczalność. [EUROFER CR]

Należy zauważyć różnicę pomiędzy szlamami poneutralizacyjnymi z trawienia stali nierdzewnych i stali węglowej. Szlamy powstające z neutralizacji mieszaniny kwasów, jeśli nie mogą podlegać recyklingowi, zwykle mogą być odprowadzane do gruntu. [Com2 CR]

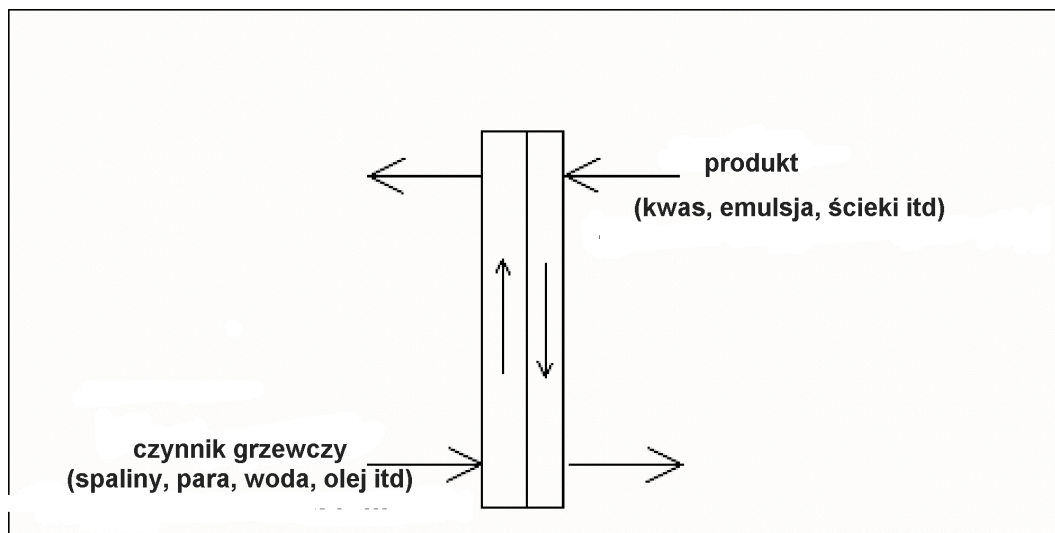
D.6 OGRZEWANIE PŁYNÓW STOSOWANYCH W PROCESACH (KWAS, EMULSJE, ITP.)

Ogrzewanie płynów stosowanych w procesach może być konieczne w wielu etapach przetwórstwa żelaza i stali, np. do ogrzewania kąpeli, rozdzielania emulsji lub przy procesach ograniczania/odparowywania wód odpadowych. W zasadzie dostępne są dwie techniki: stosowanie wymienników ciepła i spalanie podpowierzchniowe (nurnikowe palniki gazu). Stosowana dawniej technika bezpośredniego ogrzewania parą (np. do ogrzewania kąpeli kwasu trawiącego) nie jest tu brana pod uwagę, ponieważ prowadzi do niepotrzebnego rozcieńczania roztworów kąpeli stosowanych w procesie. Zasady działania wymiennika ciepła i spalania podpowierzchniowego pokazane są na rysunkach D.6-1 i D.6-2.

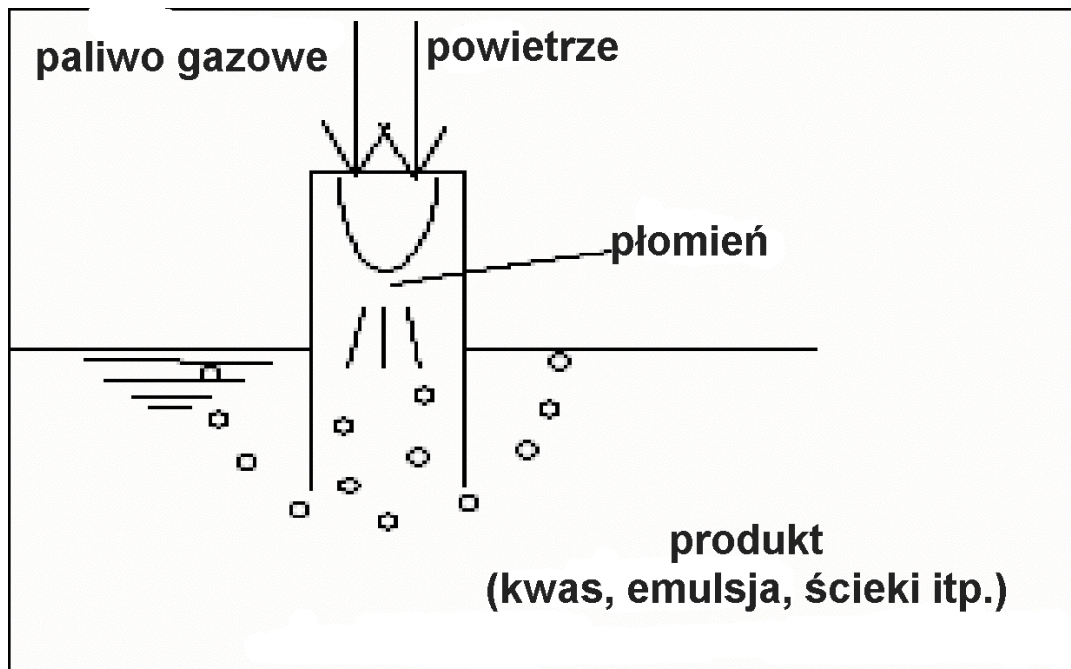
W wymiennikach ciepła czynnik grzewczy i ogrzewany płyn oddzielone są od siebie przegrodą i nie mają możliwości mieszania się (lub zanieczyszczania). W przypadku palników nurnikowych czynnik grzewczy - gorący spalający się gaz wprowadzany jest bezpośrednio do ogrzewanego płynu, z którym się miesza. Zarówno wymienniki ciepła, jak i palniki nurnikowe mają zalety i wady, a stosowanie ich zależy od sytuacji w danym zakładzie.

Tam, gdzie dostępne jest odpadowe ciepło pod postacią pary lub inny czynnik grzewczy o niskiej temperaturze, powszechnie stosowane są wymienniki ciepła. Istnieje szereg rozwiązań wymienników ciepła (rurowe lub płytowe). W zależności od właściwości chemicznych ogrzewanego płynu lub czynnika grzewczego, muszą być stosowane wysokiej klasy materiały konstrukcyjne. Aby zapewniać wymianę ciepła, wymienniki ciepła muszą mieć dużą powierzchnię (wymiany).

Jeśli paliwo gazowe jest łatwo dostępne lub powinna być wytwarzana para, sensowne może okazać się stosowanie palników do bezpośredniego ogrzewania płynu i zwiększenie przez to termicznej efektywności. Wadą tego rozwiązania jest to, że czynniki biorące udział w procesie mogą zostać zanieczyszczone CO_2 , SO_2 , NO_x itp. oraz to, że część czynników, (np. pary kwasu, kropelki) może być wynoszona przez spaliny gazu, stwarzając konieczność obróbki gazów odlotowych. [VOEST]



Rysunek D.6-1: Zasada działania wymienników ciepła [VOEST]



Rysunek D.6-2 Zasada spalania podpowierzchniowego [VOEST]

Niezależnie od oszczędności finansowych można zaobserwować pewne korzyści spalania podpowierzchniowego. Należą do nich zmniejszenie zużycia energii oraz ograniczenie zużycia kwasu.

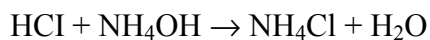
D.7 NANOSZENIE TOPNIKA

D.7.1 Regeneracja kąpeli z topnikiem na miejscu (usuwanie żelaza)

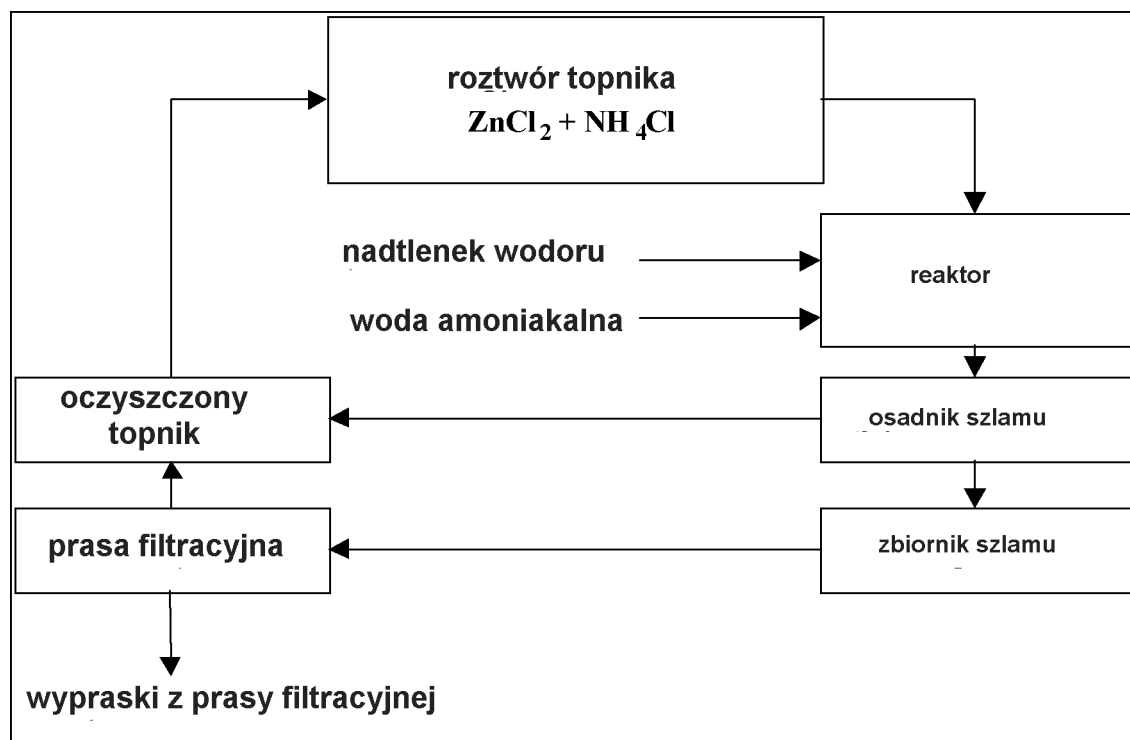
Stężenie żelaza w roztworze topnika wzrasta w czasie pracy. Po osiągnięciu pewnego stężenia roztwór topnika staje się bezużyteczny. W celu umożliwienia recyrkulacji roztworu znajdujące się w nim żelazo musi być usuwane. Usuwanie żelaza może być prowadzone jako proces ciągły lub nieciągły.

D.7.1.1 Usuwanie żelaza przez dodawanie amoniaku i utlenianie H_2O_2

W wyniku dodawania amoniaku - w celu korekty pH i H_2O_2 (utleniacz) wytrącane jest żelazo jako $Fe(OH)_3$ i NH_4Cl , zgodnie z podanymi niżej reakcjami.



Wytrącony w postaci szlamu wodorotlenek żelaza jest odciągany i odprowadzany.

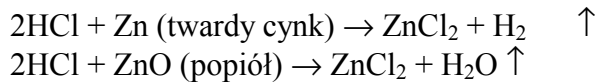


Rysunek D.7-1: Schemat regeneracji roztworu z topnikiem [DK-BREF-93]

Cynk znajdujący się w roztworze wyjściowym (lub wprowadzony do roztworu przez przedmioty impregnowane w roztworze z resztkami wody płuczającej lub kąpeli trawiącej) pozostaje jako $ZnCl_2$.

Z reguły, w warunkach produkcyjnych, stosunek $NH_4Cl/ZnCl_2$ jest wyższy niż wymagany przez większość ocynkowni, a zawartość powstających soli jest niewystarczająca na pokrycie strat wynikających z zużywania topnika. Zjawisko to można korygować przez dodawanie słabego roztworu trawiącego lub przez dodawanie roztworu bez cynku, co powoduje

wytwarzanie soli topnikowych. Innym sposobem poprawienia stosunku wytarzanych soli $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ jest przereagowanie słabego roztworu trawiącego (lub roztworu bez cynku) z twardym cynkiem ściągniętym z kąpieli cynkowej (z dna wanny) albo popiołem - w celu wytworzenia ZnCl_2 zamiast NH_4Cl .

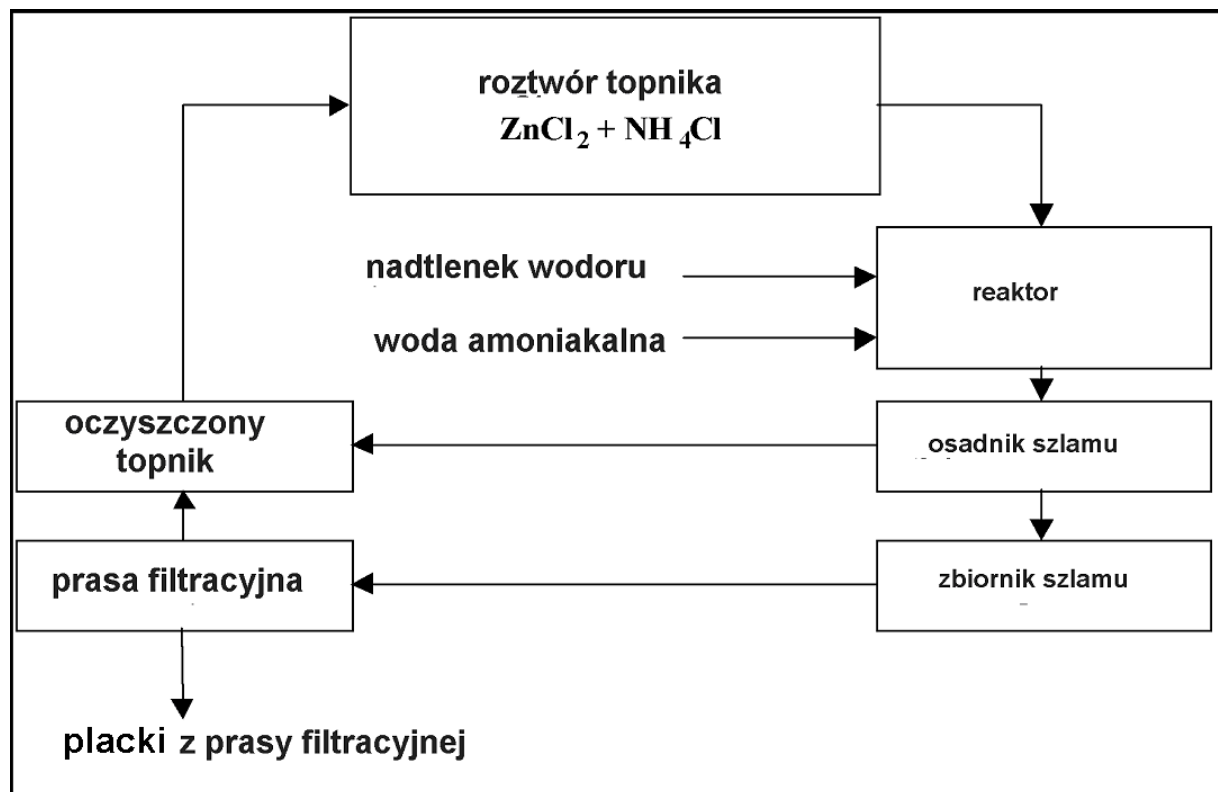


Automatyczna kontrola pH i potencjału redukcyjno - utleniającego (redox) pozwala na selektywne wytrącanie żelaza (około 50% żelaza w postaci stałej) i utrzymanie niskiego potencjału utleniającego, pozwalającego na uniknięcie niszczenia dodatków organicznych topnika. W celu uzyskania maksymalnej efektywności zagęszczania i filtracji we flokulatorze do pulpy dodawane są selektywnie dobrane flokulanty, powodujące wysoką osiadalność cząstek stałych i dobrą klarowność odsączonej cieczy, jak również poprawę jej zdolności filtracyjnych. Osiągana zawartość substancji stałej w plackach pofiltracyjnych otrzymywanych z pras filtracyjnych wynosi około 50 %.

Możliwe jest otrzymywanie roztworu kąpieli topnika o składzie wymaganym przez ocynkownie. Dla otrzymania optymalnego składu roztworu topnika, konieczne może okazać się dodawanie chlorku cynku lub chlorku amonu.[DK-BREF-93]

D.7.1.2 Usuwanie żelaza przez utlenianie elektrolityczne

Proces utleniania elektrolitycznego prowadzony jest w reaktorze lub szeregu reaktorów, w których następuje utlenianie elektrolityczne oraz w szeregu zbiorników sedymentacyjnych, w których następuje osadzanie wytrąconego osadu. Schemat przebiegu procesu podaje poniższy rysunek.



Rysunek D.7-2 Schemat procesu elektrolitycznego utleniania
[Choice/Barr-IG-94]

W trakcie przepływu kąpieli topnika przez reaktor, żelazo (II - dwuwartościowe) jest utleniane do żelaza (III -trójwartościowego). Żelazo (III) wytrąca się jako wodorotlenek. Procesowi temu towarzyszy powstawanie kwasu. W wyniku tych zmian stężenie rozpuszczonego żelaza i zawartość kwasu w strumieniu opuszczającym reaktor jest inna niż w strumieniu wchodzącym do reaktora. Z tego powodu oraz w wyniku ciągłego wprowadzania do roztworu wody płuczającej lub roztworu trawiącego do wanny z topnikiem, zawartość żelaza w zbiorniku recyrkulacyjnym jest niższa niż w wannie z topnikiem. Stosunek stężeń żelaza w tych zbiornikach zależy od szeregu czynników, ale w praktyce stężenie w zbiorniku recyrkulacyjnym może być doprowadzone do wartości bliskiej zero g/l, a ustalona wielkość stężenia w wannie z topnikiem może z łatwością osiągnąć wartość poniżej 2 g/l. Osiągnięcie stężenia poniżej 1 g/l wymagać będzie bardzo starannego prowadzenia procesu. [Choice/Barr-IG-94]

- proces bazuje na bilansie chlorku i cały chlorek wnoszony do wanny z topnikiem z wanny płuczającej wykorzystywany jest do tworzenia z chlorku cynku uzupełniającego chlorku amonu
- żelazo jest usuwane
- nie ma potrzeby obróbki wód odpadowych
- wprowadzanie wody płuczającej do wanny kwasowej pozwala na znaczące obniżenie zużycia kwasu i kosztów
- zmniejsza się zapotrzebowanie wody i związany z tym koszt [Choice/Barr-IG-94]

Odnotowano istnienie potencjalnego problemu z częściami zamiennymi do urządzenia, ponieważ ich dostawca znajduje się w Australii. [Com2 EGGA]

D.7.1.3 Usuwanie żelaza w kolumnowych wymiennikach jonów

W procesie wymiany jonowej do absorpcji żelaza stosowana jest żywica. Ponieważ proces ten jest wrażliwy na cząstki stałe, roztwór topnika jest wstępnie filtrowany. Filtrowanie może być prowadzone w standardowych filtrach płytowych. Przez dodawanie stężonego NaOH utrzymywana jest żądana wartość pH. Aby otrzymywać roztwór jednorodny, roztwór jest ciągle mieszany w neutralizatorze,. Następnie roztwór jest przepompowywany przez kolumnę wymiennika jonowego, w której żelazo jest absorbowane przez żywicę. Opuszczający kolumnę wymiennika roztwór, kierowany jest do kąpieli płuczającej/topnika. Gdy żywica zostanie nasycona żelazem, musi ona zostać usunięta i zregenerowana. Roztwór powstały w wyniku usuwania żelaza/regeneracji, przepompowywany jest ze zbiornika magazynującego poprzez kolumnę do innego zbiornika. W kolumnie następuje wymiana żelaza i kwasu. Żelazo jest rozpuszczane w HCl, podczas gdy kwas absorbowany jest przez żywicę. [Sprang-IG-97]

D.7.2 Użytkowanie zużytych kąpieli topnika poza zakładem

D.7.2.1 Usuwanie NH₃, wytrącanie i częściowe wykorzystanie do produkcji nowego topnika

→ Żadnych informacji nie przekazano.

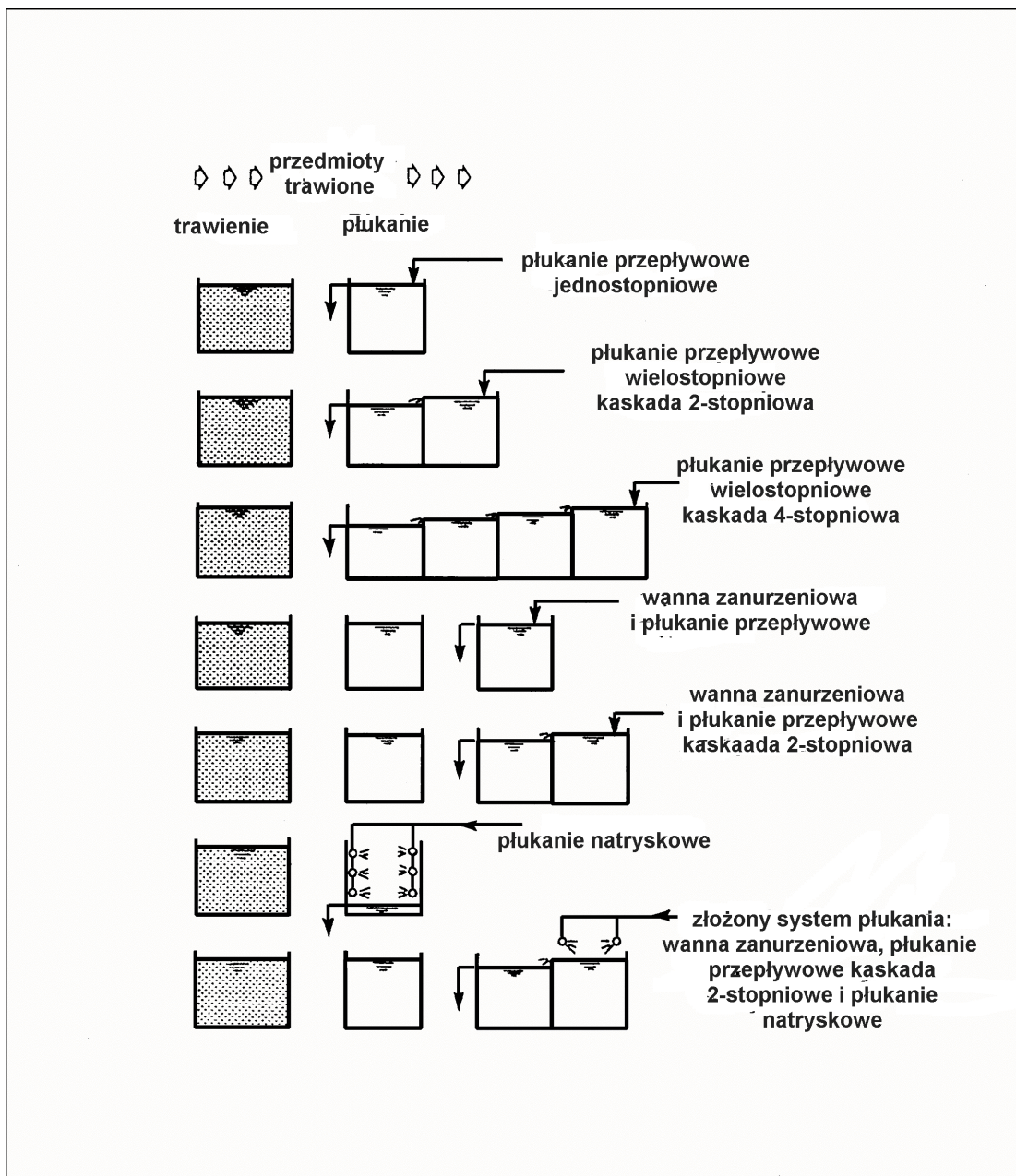
D.7.2.2 Utlenianie H₂O₂, pełne wykorzystanie do produkcji nowego topnika

→ Żadnych informacji nie przekazano.

D.8 PŁUKANIE

D.8.1 Efektywne (wielokrotne) użytkowanie wody płuczącej

Rysunek D.8-1 pokazuje różne dostępne techniki płukania, począwszy od przestarzałego płukania przepływowego do złożonych systemów płukania. Związane z tymi systemami zużycie wody podane jest w tabeli D.8-1. Ze względu na duże zużycie wody przy płukaniu przepływowym, technika ta nie znajduje szerokiej akceptacji. Wielokrotne (kaskadowe) używanie wody płuczącej, łącznie z wanną do płukania zanurzeniowego, prowadzi do dostatecznie wysokiego stężenia w wodzie płuczącej. Umożliwia to wykorzystanie jej w wannach wstępnych lub pozwala na zastosowanie metod regeneracji albo odzysku, takich jak dla kąpieli stosowanych w procesie.



Rysunek D.8-1: Systemy płukania
[Rituper93]

Stężenie w wannie trawialniczej [g/l]		100				200				600			
Stężenie szczytkowe w ostatniej wannie płuczącej [mg/l]		5	10	20	50	5	10	20	50	5	10	20	50
Kryterium płukania		$2 \cdot 10^4$	10^4	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	10^4	$4 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$
System płukania	Płość wani	Zużycie wody płuczającej [m ³ /h]				Zużycie wody płuczającej [m ³ /h]				Zużycie wody płuczającej [m ³ /h]			
Płukanie przepływowe	1	2000	1000	500	200	4000	2000	1000	400	12000	6000	3000	1200
2-stopniowa kaskada	2	14.1	10	7.1	4.5	20	14.1	10	6.3	34.6	24.5	17.3	11
3-stopniowa kaskada	3	2.7	2.1	1.7	1.3	3.4	2.7	2.1	1.6	5.0	4.0	3.1	2.3
4-stopniowa kaskada	4	1.2	1.0	0.9	0.7	1.4	1.2	1.0	0.8	1.9	1.6	1.3	1.0
Płukanie zanurzeniowe i płukanie przepływowe	2	400	200	100	40	800	400	200	80	2400	1200	600	240
Płukanie zanurzeniowe i płukanie przepływowe 2-stopniowa kaskada	3	6.3	4.5	3.2	2.0	9.0	6.3	4.5	2.9	15.5	11.0	7.7	4.9
Płukanie zanurzeniowe i trzystopniowe	4	1.6	1.3	1.0	0.7	2.0	1.6	1.3	0.9	2.9	2.3	1.8	1.3
100 % - Płukanie natryskowe	1	9.9	9.2	8.5	7.6	10.6	9.9	9.2	8.3	11.7	11.0	10.3	9.4
30 % płukanie natryskowe	1	3.3	3.1	2.9	2.6	3.6	3.3	3.1	2.8	4.0	3.7	3.5	3.2

Uwaga : wydatek 100 l/h

Tabela D.8-1: Porównanie zużycia wody przy różnych systemach płukania [Rituper93]

D.8.2 Obróbka wody płuczającej

Wymiennik jonowy, elektrolityczne usuwanie żelaza, odwrócona osmoza, usuwanie żelaza przez utlenianie.

→ Nie przekazano żadnych informacji.

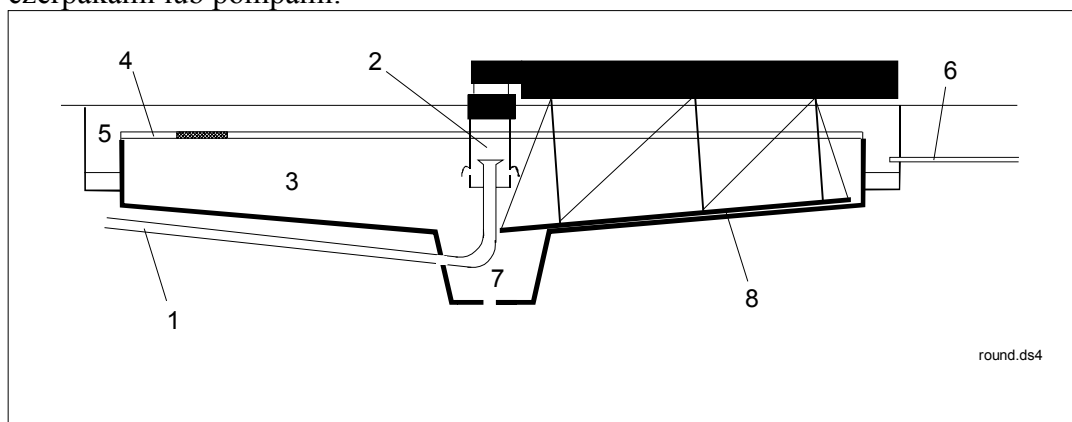
D.9 OBRÓBKA WODY STOSOWANEJ W PROCESIE I WODY ODPADOWEJ

D.9.1 Obróbka wody stosowanej w procesie zawierającej olej i zgorzelinę

W wielu przypadkach luźna zgorzelina zatrzymywana jest w pobliżu miejsca tworzenia się jej w studzienkach, stanowiących małe separatory grawitacyjne. Zatrzymywanie ma na celu ochronę urządzeń, gdy woda zawierająca zgorzelinę jest pompowana. Studzienki te mogą obniżyć zawartość zawieszonych w odpadowej wodzie części stałych - przy natężeniu 20 - 40 m³/(m²h) - z 200 - 800 mg/l do 60 - 100 mg/l. Zalety zdecentralizowanego sposobu zatrzymywania zgorzeliny to: brak osadu w kanałach i mniejsza korozja.

W celu dalszego oczyszczenia (oczyszczanie pośrednie) woda z luźnej zgorzeliny wprowadzana jest do osadników, w których wykorzystując działania fizyczne następuje oddzielenie luźnej zgorzeliny i węglowodorów. Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych - np. osadniki pionowe, osadniki poziome. Rysunek.9-1 i rysunek D.9-2 pokazują przykłady osadników grawitacyjnych.

Podstawową zasadą działania tych osadników jest grawitacyjne osadzanie się cząsteczek luźnej zgorzeliny na dnie osadnika, podczas gdy rozproszony w wodzie olej wypływa na powierzchnię. Oczyszczona woda odprowadzana jest przez przelew chroniony osłoną, zatrzymującą pływający po powierzchni olej, aby nie był odprowadzany z oczyszczoną wodą. Zebrany na dnie osad zgarniany jest zgarniaczami do leja, z którego może być usuwany czepakami lub pompami.



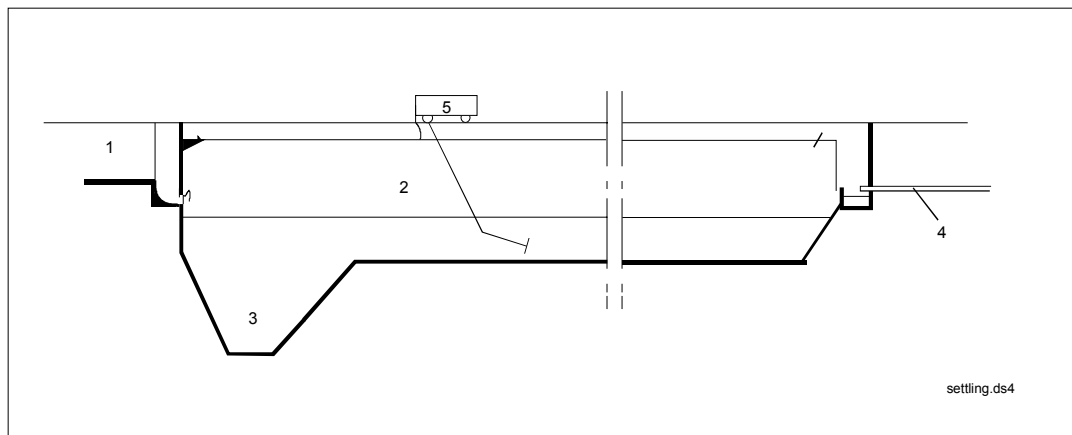
1 Wlot wody zanieczyszczonej
2 Lej rozdzielczy
3 Komora osadnika
4 Odpływ wody oczyszczonej

5 Rynna zbiorcza wody oczyszczonej
6 Wylot wody oczyszczonej
7 Lej na osad
8 Zgarniacz
(Niewskazane jest stosowanie odsysania osadu)

Rysunek D.9-1: Kołowy osadnik {pionowy} [DFIU98]

1 Wlot wody zanieczyszczonej
2 Użyteczna powierzchnia sedymentacji
3 Lej na osad

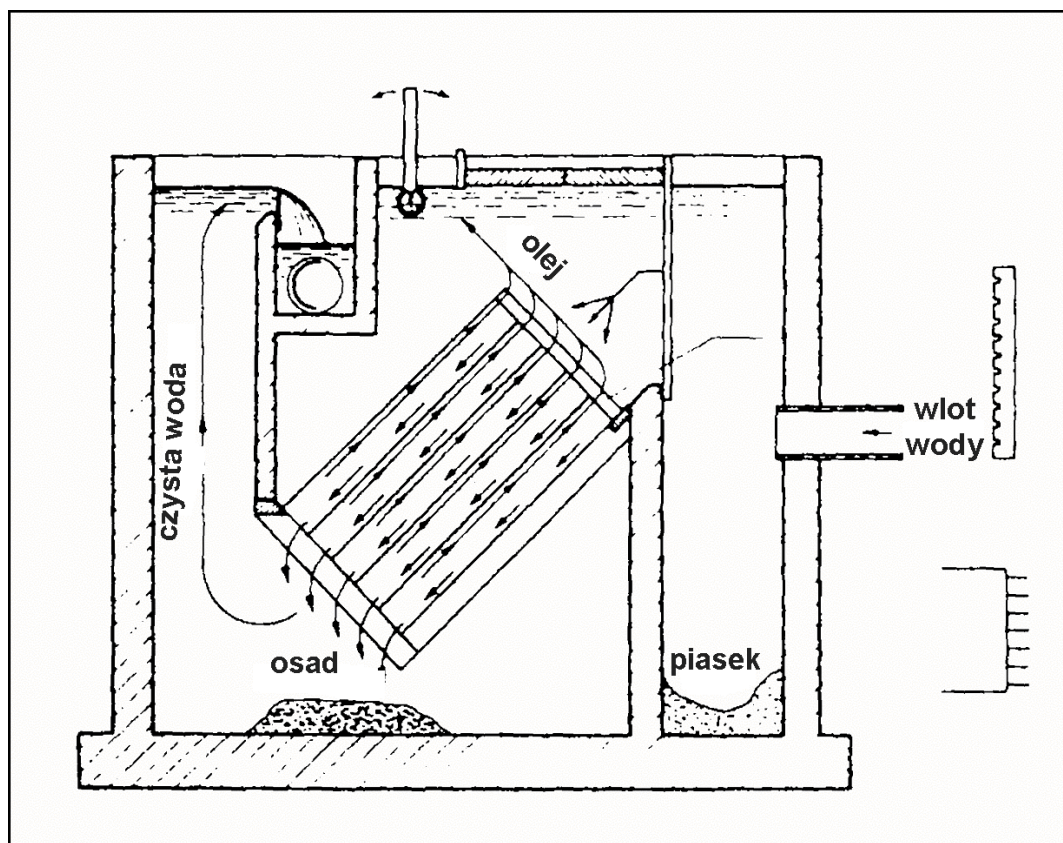
4 Wylot wody oczyszczonej
5 Zgarniacz osadu



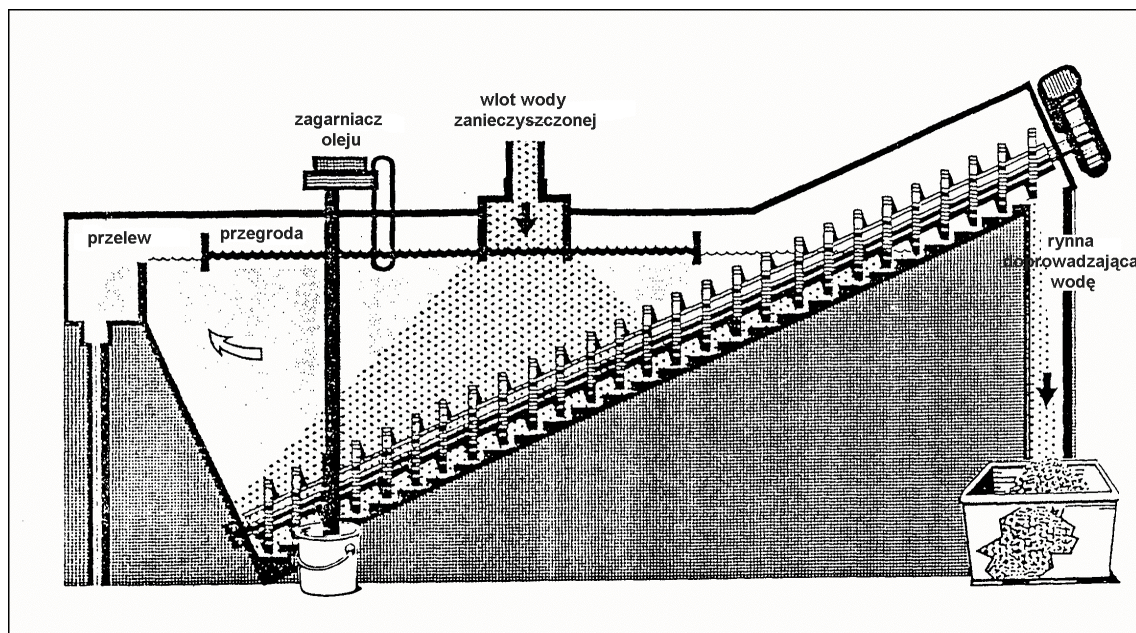
Rysunek D.9-3: Osadnik poziomy [DFIU98]

Osiągany stopień oczyszczenia zależy od wielkości osadnika, rozproszenia cząstek o różnej wielkości, dodawania czynników flokujących i zawartości oleju. W osadnikach zawiesina może być zredukowana z 40 - 80 mg/l do 20 - 35 mg/l (przy natężeniu 4 - 15 m³/(m²h)).

Innymi typami separatorów grawitacyjnych są odstojniki śrubowe (lub odwadniacze śrubowe) i separatory płytowe. W porównaniu z osadnikami komorowymi mają one bardziej zwartą budowę. W separatorach płytowych (rysunek D.9-3) woda wprowadzana jest ponad zestaw ukośnie ustawionych płyt (lameli). Dystans osadzania jest tu znacznie krótsza. Osadzone cząsteczki pod wpływem grawitacji ześlizgują się po płytach na dół, podczas gdy olej wypływa ponad płyty, skąd może być zgarnięty przez urządzenie zgarniające. Oczyszczona woda odprowadzana jest przez wylot chroniony zanurzoną przegrodą. Osadzony osad usuwany jest z dna przenośnikiem śrubowym, także oddzielnym od zbiornika zanurzoną przesłoną. Odstojniki śrubowe (patrz Rysunek D.9-4) to w zasadzie osadniki z pochylonym dnem. Osadzający się grawitacyjnie osad wynoszony jest z odstojnika przez obracającą się śrubę, częściowo zanurzoną w osadzie.



Rysunek D.9-3: Schemat separatora płytowego [Fichtner]



Rysunek D.9-4: Odstojnik śrubowy [BSW-WWT-90]

W separatorach odśrodkowych – wirówkach - cząstki zgorzelinej dzięki działaniu siły odśrodkowej wyrzucane są na ścianki. Oddzielona zgorzelinej powoli zsuwa się na dół po

ściankach wirówki do komory zbiorczej. Kiedy komora zostaje napełniona, automatycznie rozpoczyna się jej opróżnianie. Wadą tej metody jest brak możliwości oddzielenia oleju.

Unoszący się na powierzchni wody olej usuwany jest przy pomocy zgarniaczy. Olej przywiera do taśmy bez końca lub do węża, które zanurzone są w zbiorniku. Olej wynoszony na powierzchni taśmy lub węża zgarniany jest do leja, znajdującego się na zewnątrz zbiornika. Zamiast taśmy bez końca może być stosowane koło.

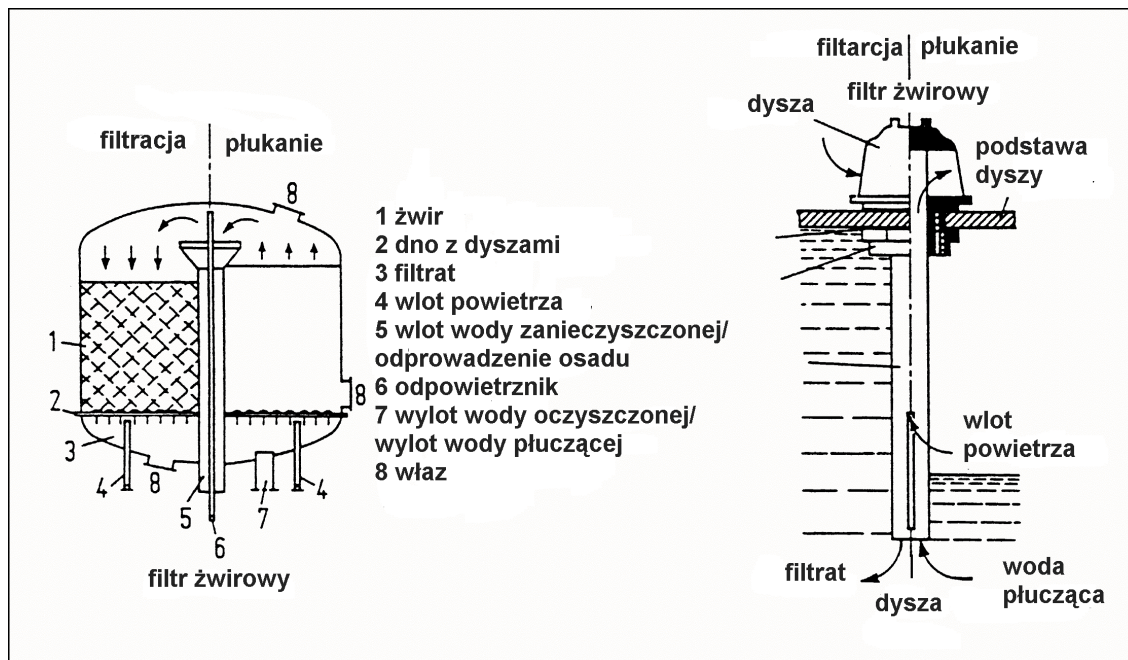
Dokładne czyszczenie może być prowadzone w filtrach żwirowych lub piaskowych (rysunek D.9-5). Woda przepływa przez złożę filtracyjne z góry na dół. Dzięki temu duża część zgorzeliny, szlamu i oleju zostaje zatrzymana. W zależności od sposobu czyszczenia filtry te mogą usunąć wszystkie cząsteczki niesione przez wodę ku dołowi (o wymiarach 1 mikrona). Woda oczyszczona, lecz gorąca, chłodzona jest w chłodniach kominowych, aby temperatura pozwoliła na zawrót jej do obiegu. W celu usunięcia zatrzymanych zanieczyszczeń stałych i węglowodorów filtry żwirowe i piaskowe muszą być czyszczone. Filtry te płukane są w kierunku przeciwnym do kierunku filtracji w regularnych odstępach czasu lub gdy osiągnięty jest określony opór filtracji. Do płukania używana jest woda i powietrze. Ilość wody zużywanej do płukania filtra w kierunku przeciwnym do kierunku filtracji wynosi 1 -3 % ilości wody przefiltrowanej.

Niektóre filtry piaskowe pracują przy ciągłym płukaniu w kierunku odwrotnym. Tu woda filtrowana przepływa od dołu do góry. Piasek, w sposób ciągły, unoszony jest do góry i ciągle przemywany. Oczyszczony piasek opada na powierzchnię przemywanego złoża piaskowego.

Woda z płukania jest zwykle bardzo zanieczyszczona i oczyszczana jest w filtrach wstępnych (jeśli potrzeba z dodatkiem flokulantów) lub oczyszczana jest oddzielnie w specjalnych urządzeniach do obróbki osadów.

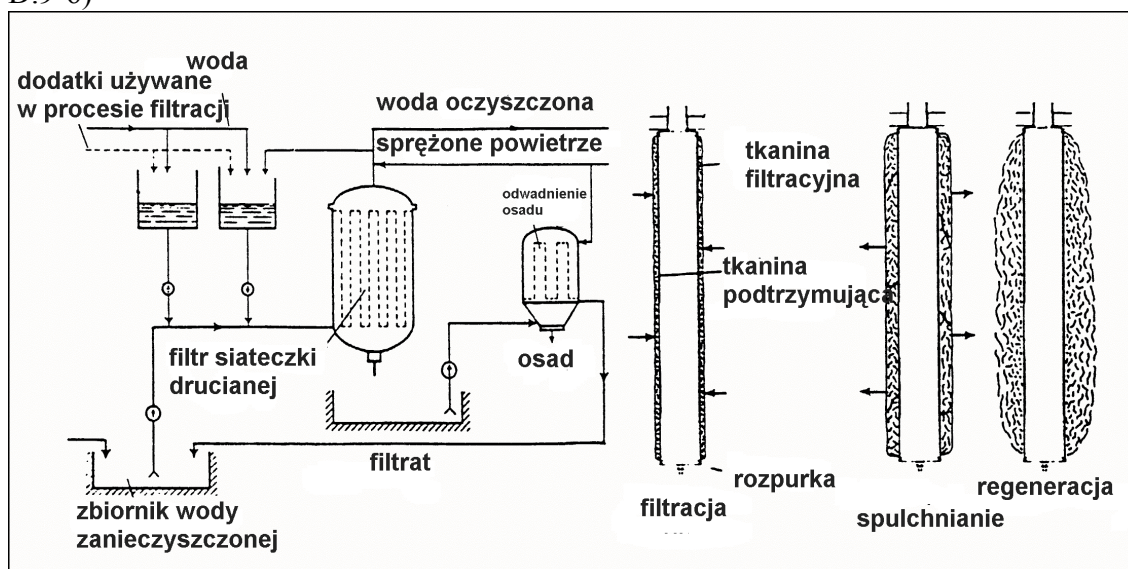
Woda z płukania filtrów piaskowych oczyszczana jest po dodaniu flokulantów przez sedymentację w osadnikach. Flokulant dodawany jest i mieszany z wodą płuczącą w komorze wstępnej. W komorze głównej osadnika osiada osad. Oczyszczona woda odprowadzana jest specjalnym przelewem i zawracana do obiegu filtra piaskowego. Osad przy pomocy zgarniacza przenoszony jest do śluzy, z której jest usuwany.

Jeśli usuwany osad zawiera zbyt dużo wody, do dalszego odwodnienia można stosować prasy. Prasy, które mogą być stosowane to: komorowe prasy filtracyjne, membranowe prasy filtracyjne lub ciężkie wirówki. Filtrat z pras zawracany jest do osadnika.[EUROFER HR]



Rysunek D.9-5: Przykład filtra żwirowego i szczegół operacji płukania [Theobald]

Inny sposób dokładnego czyszczenia wstępnie oczyszczonej wody stanowi filtr składający się z cylindrycznych elementów filtrujących wykonanych z siateczki drucianej (patrz rysunek D.9-6)

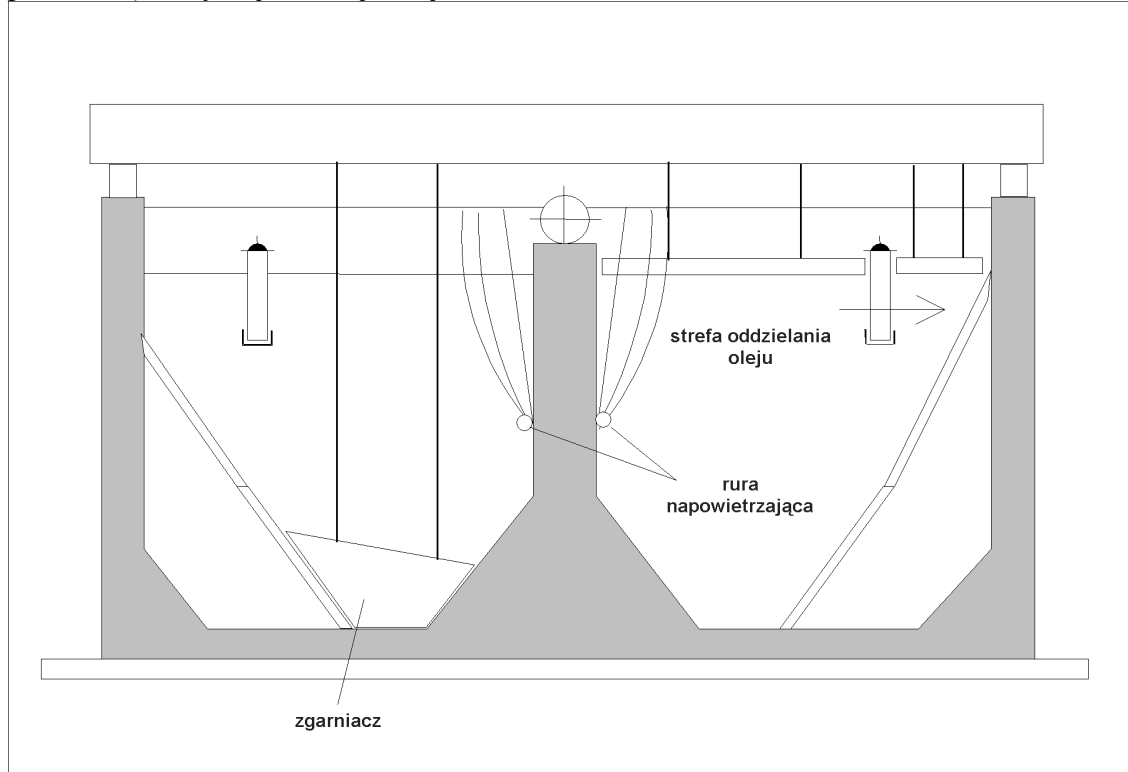


Rysunek D.9-6: Przykład filtra z siateczki drucianej i szczegół płukania [Theobald]

Praca tych filtrów obejmuje następujące cykle:

- faza wstępna, podczas której tworzona jest warstwa filtracyjna na cienkiej siatce filtracyjnej
- faza filtracji, podczas której uzupełniana jest warstwa filtracyjna, aby utrzymać przepuszczalność warstw dla filtratu i osadu
- faza płukania, podczas której filtry są czyszczone przez odwrócenie kierunku przepływu

Osady powstające w wyniku płukania mogą być odwadniane bezpośrednio, ale wymagają specjalnej obróbki przed użyciem, jeśli zawierają olej (np. w spiekalniach). [Theobald]
 W celu zwiększenia efektywności czyszczenia międzyoperacyjnego i zwiększenia stopnia oddzielania zgorzeli od oleju, rozwinęły się tzw. " **aerated fine scale-traps**" (urządzenia napowietrzające do dokładnego wyłapywania zgorzeli-aeratory) pokazane na rysunku D.9-7. Połączone zostały w nich zasady sedimentacji i flotacji. Cząstki stałe osiadają na dnie i usuwane są przez zgarniacze, podczas gdy wdmuchiwane powietrze (w postaci pęcherzyków powietrza) utrzymuje flotację oleju.



Rysunek D.9-7: Aerator
[DFIU 98]

Ponadto, zaabsorbowany przez drobną zgorzeliną olej, wyplukiwany jest przez intensywne wzburzające mieszanie. Dzięki lepszej separacji oleju i zgorzeli oraz zmniejszeniu zawartości oleju w zgorzelinie, lepsze są możliwości recyklingu. W czasie 15 do 30 minut i natężeniu $15 - 20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$, w aeratorach może być osiągnięta redukcja 99 % cząstek $> 63 \mu\text{m}$ i cząstek $31 - 63 \mu\text{m}$ od 20 -80 % (w zależności od rozkładu uziarnienia cząsteczek) [DFIU98], [Theobald],

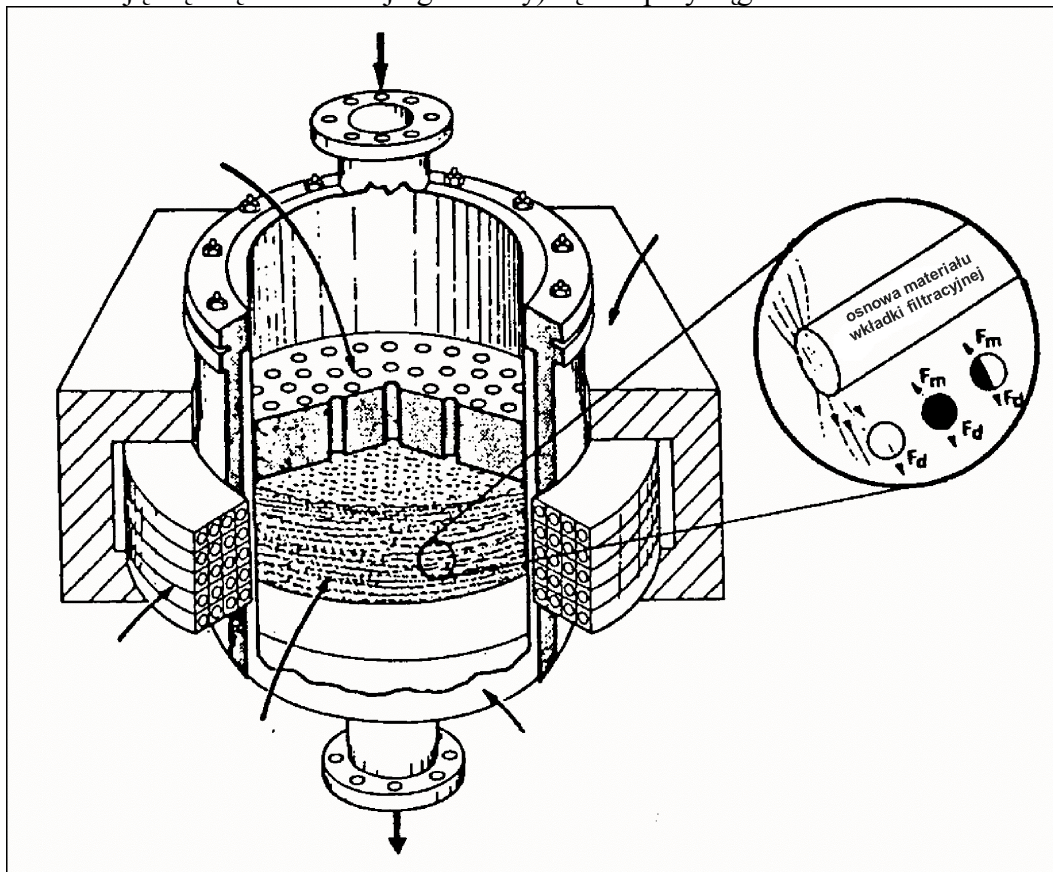
	Wlot [mg/l]	Wylot [mg/l]	Redukcja [%]
Zawiesina stała	32.3	25.8	20.1
Zawiesina opadająca	95.5	44.2	53.7
Fe całkowite	43.5	24.6	43.4
Węglowodory ¹	2.0	1.3	35.0

Uwaga: źródło danych [Stu-111-3]
¹ określenie przyjęte zgodnie z DIN 38 409, część 18, 1981

Tabela D.9-1: Poziom zanieczyszczeń po oczyszczaniu w aeratorze

Stosowanie aeratorów (jako urządzeń do wstępnego oczyszczania, redukującego zawartość oleju i smaru w strumieniu oczyszczanej w filtrach żwirowych lub piaskowych wody) może poprawić pracę tych filtrów. Odstęp czasu pomiędzy płukaniem filtrów wzrasta, ponieważ maleje zawartość cząstek stałych, a zredukowana zawartość oleju i smaru zmniejsza możliwość zatykania się filtrów. [UBA-Kloeckner-82]

Zgorzelina walcownicza, dzięki swoim własnościom magnetycznym, może być usuwana w filtrach magnetycznych (patrz rysunek D.9-8). Cewka wytwarza pole magnetyczne, w obszarze działania, którego znajdują się obudowa filtra i wkładka ze złożem filtrującym. Dzięki wysokim własnościom magnetycznym drobnych cząstek ferromagnetycznych (jakimi odznaczają się cząstki drobnej zgorzeliny) są one przyciągane.



Rysunek D.9-8 Filtracja wykorzystująca działanie pola magnetycznego (przykład filtra magnetycznego [MF] o wysokim natężeniu pola magnetycznego) [Svedala]

D.9.2 Systemy chłodzenia i obróbka wody chłodzącej

W celu utrzymania wody chłodzącej w zamkniętych obiegach i zmniejszania przez to zużycia wody, woda musi być chłodzona i odpowiednio obrabiana.

Chłodzenie wody może odbywać się na drodze: odparowywania w chłodniach kominowych, chłodzenia w wymiennikach ciepła lub w kombinowanych chłodniach kominowych. Woda w chłodniach kominowych jest rozpylana na siatki chłodni i spływa przez poszczególne bloki w dół do zbiornika. Wentylatory zamontowane z boku i na górze chłodni wciągają powietrze z otoczenia, które przepływa przez spływającą w dół wodę. Chłodzenie wody następuje w wyniku parowania. Efektywność chłodzenia jest regulowana ilością przepływającego powietrza. Zasolenie kontrolowane jest przez pomiar przewodnictwa elektrycznego. Jeśli jest to potrzebne, do wody dodawana jest odpowiednia ilość dyspergatorów, podchlorynu sodu, substancji zapobiegających rozwojowi bakterii i grzybów (biocydów) oraz kwasu lub zasad (korygowanie wartości pH). [EUROFER HR]

W wymiennikach płytowych płyty z kanałami przepływowymi skrócone są z obudową. Ochładzana gorąca woda i chłodząca zimna woda przepompowywane są przemiennie przez te kanały. Ciepło jest przekazywane przez ścianki płyt [EUROFER HR]

W kombinowanych chłodniach kominowych płytowy wymiennik ciepła montowany jest w górnej partii chłodni. W dolnej partii chłodni woda jest chłodzona przez odparowanie. Dzięki wymiennikowi ciepła powietrze nasycone w 100% parą jest ogrzewane i kondensuje w postaci pary późnej i z mniejszą intensywnością.

Przy projektowaniu zamkniętych obiegów wody, w których instalowane są chłodnie kominowe, należy brać pod uwagę sytuację geograficzną danej huty. Ze względu na parowanie wody i tworzenie się mgły oraz tzw. śniegu przemysłowego (industrial snow), funkcjonowanie tych instalacji może mieć wpływ na warunki klimatyczne w danym rejonie [EUROFER HR].

ZAŁĄCZNIK I. MONITORING

Podczas drugiego spotkania Technicznej Grupy Roboczej (TWG) w odniesieniu do niektórych zagadnień dotyczących sektora przetwórstwa żelaza i stali zgłoszono, że istnieją trudności w przeprowadzaniu pomiarów kwaśnych oparów (zwłaszcza HF i w niskich zakresach stężeń) i emisji niezorganizowanych.

Wspomniano również, że w przypadku nieciągłego próbkowania, okres próbkowania i ilość pobieranych próbek powinny być wystarczające by wykazać, że wyniki odzwierciedlają rzeczywiste poziomy emisji.

Na temat monitoringu nie przedłożono żadnych bliższych informacji.

ZAŁĄCZNIK II. AKTY PRAWNE

Nie przedłożono żadnych innych informacji na temat aktów prawnych dotyczących przetwórstwa żelaza i stali, niż dokumenty prezentowane w niniejszym załączniku. Brak aktów prawnych Państw Członkowskich w niektórych przypadkach wynika z tego, że informacje te nie zostały udostępnione Biuru.

1. ZALECENIA HELCOM I PARCOM

Poniżej podsumowane zostały zalecenia HELCOM i PARCOM dotyczące przetwórstwa żelaza i stali:

Zalecenie 11/7 HELCOM

1. Od 1 stycznia 1995 roku należy unikać emisji pyłów z procesów (łącznie z walcowaniem, piecami na walcowniach i cięciem) w hutnictwie żelaza i stali lub pyły takie należy zbierać i filtrować przed odprowadzeniem do atmosfery.
2. Tak dalece, jak to jest technicznie wykonalne, należy unikać emisji niezorganizowanych z wszystkich procesów, np. przez zamknięcie w obudowie, zainstalowanie kołpaków wyciągowych w połączeniu z praktykami dobrego gospodarowania.
3. Do oczyszczania powietrza z pyłów powinny być stosowane filtry tkaninowe lub technologia równoważna pod względem środowiskowym, np. dla gazów generowanych na spiekalniach, gazów wielkopieczowych i gazów konwertorowych, gazów z pieców łukowych i gazów powstających przy operacjach cięcia i szlifowania.

Przy stosowaniu tych technologii zawartość pyłów w gazach po filtrowaniu nie powinna przekraczać wartości wytycznej 10 mg/m^3 (w gazie suchym). W żadnym przypadku zawartość pyłów w filtrowanych gazach nie powinna przekraczać 50 mg/m^3 (w stanie suchym).

4. Należy dopilnować właściwego przebiegu procesu, przeprowadzania kontroli urządzeń oraz monitoringu w celu utrzymania emisji na niskim poziomie. Od 1987 roku emisje pyłów mają być kontrolowane w sposób ciągły, jeśli wynoszą 5 kg/h lub więcej, lub jeśli emisja kadmu wynosi 5 g/h lub więcej. Instalacje z emisją pyłów 2 do 5 kg/h mają być wyposażone w instrumenty pomiarowe, które w sposób ciągły oznaczają nieprzezroczystość gazów odlotowych, np. przez pomiar optycznej przepuszczalności światła.

Zalecenie 17/5 HELCOM

1. Wymagania ogólne

- woda przemysłowa, zanieczyszczona woda chłodząca i zanieczyszczona woda burzowa (deszczowa) powinny być oczyszczane oddzielnie od niezanieczyszczonej wody chłodzącej w każdym zakładzie;
- dla wody przemysłowej i zanieczyszczonej wody chłodzącej powinny być zainstalowane zamknięte obiegi wodne, aby osiągnąć stopień cyrkulacji co najmniej 95 %;
- należy wdrożyć procesy produkcyjne, metody wykorzystywania produktów ubocznych, technologie oczyszczania ścieków i wody burzowej/deszczowej pozwalające na zminimalizowanie zrzutów;

- należy podjąć środki wewnętrzne i zewnętrzne w celu minimalizacji zrzutów przypadkowych (np. zainstalowanie zbiorników o wystarczającej pojemności na gromadzenie nieoczyszczonych ścieków);
- szlamy powinny być usuwane w sposób powodujący minimalne zagrożenie dla środowiska, najlepiej przez obróbkę szlamów i wprowadzanie ich do wielkiego pieca, na spiekalnię lub do pieca łukowego.

2. Wymagania dotyczące ścieków zakładowych

Po spełnieniu ogólnych wymagań z punktu 1 nie powinno się przekraczać następujących wartości granicznych, liczonych jako średnie wartości roczne:

-
- **Walcowanie na gorąco:** Zawiesina stała 50 g/t (lub 1 t/r) Olej 10 g/t (lub 0,2 t/r tylko dla istniejących instalacji)
- **Walcowanie na zimno:** Zawiesina stała 10 g/t Olej 5 g/t

Zalecenie 13/6 HELCOM

Definicja najlepszej praktyki środowiskowej

Zalecenie 92/3 PARCOM dotyczące ograniczania zanieczyszczeń z nowych zakładów wtórnego przetwórstwa stali i walcowni.

Umawiające się strony konwencji dotyczącej zapobiegania zanieczyszczeniu morza ze źródeł lądowych zgadzają się, że:

W wytrawialniach, gdzie stosowany jest kwas azotowy i emisje NO_x (jako NO₂) przekraczają 5 ton/rok, należy przedsięwziąć środki ograniczające emisje NO_x. Środki powinny mieć na celu osiągnięcie stopnia redukcji wynoszącego co najmniej 70%.

Co najmniej 95% wody przemysłowej (tj. wody z bezpośredniego chłodzenia) powinno być recykulowane z walcowania na gorąco i z maszyn ciągłego odlewania.

Zrzuty zawiesiny stałej i oleju w wodzie przemysłowej z systemów walcowania na gorąco nie powinny przekraczać 50 g/tonę przerobionej stali dla zawiesiny stałej i 10 g/tonę dla oleju.

Przed zrzucaniem przeprowadzone emulsje olejowe z walcowania na zimno powinny być poddane oczyszczaniu, np. przez ultrafiltrowanie. Zrzuty z walcowania na zimno nie powinny przekraczać 10 g/tonę dla zawiesiny stałej i 5 g/tonę przerabianej stali dla oleju. Dla zakładów ze zintegrowanymi systemami ścieków całkowity zrzut roczny nie powinien przekraczać sumy rocznej produkcji pomnożonej przez powyższe wartości dla każdego procesu.

Przepływ ścieków z wytrawiania powinien być maksymalnie zredukowany. Zrzuty metali z wytrawialni powinny być ograniczone do następujących wartości:

Ni	1	mg/l
Cr całkowity	1	mg/l
Cr (VI)	0,1	mg/l
Zn	2	mg/l
Cd	0,2	mg/l

(maksymalne stężenie metali w ściekach w nefiltrowanych próbkach)

W wytrawialniach zużywających ponad 20 ton kwasu azotowego rocznie należy podjąć środki w celu zredukowania zrzutu azotków przez stosowanie regeneracji kwasu lub innej równie skutecznej metody.

Należy przeprowadzać odzysk metali z bogatego w cynk (stężenie Zn powyżej 16%) pyłu pofiltracyjnego i pyłu z filtra z produkcji stali nierdzewnej.

Zalecenie 90/1 PARCOM z dnia 14 czerwca 1990 roku dotyczące definicji najlepszej dostępnej technologii dla zakładów hutniczych wtórnego przetwórstwa żelaza i stali

Komisja Paryska zgadza się, że jako minimum następujące środki stanowią najlepszą dostępną technologię dla zakładów hutniczych wtórnego przetwórstwa żelaza i stali:

- Filtry tkaninowe do oczyszczania gazów z pyłu lub inny równie skuteczny system ograniczania pyłów z operacji cięcia, szlifowania i oczyszczania płomieniowego;
- Regeneracja kąpieli trawiących i tworzenie zamkniętych obiegów wody płuczającej;
- Dodawanie nadtlenu wodoru do kąpieli trawiących zawierających kwas azotowy lub stosowanie dowolnego równoważnego środka, który umożliwi redukcję ilości NO_x zrzucanych do atmosfery;
- Sedymentacja w połączeniu z filtrowaniem ścieków z ciągłego odlewania i walcowania. Recykulacja lub ponowne wykorzystanie wody;
- Odzysk metalu z pyłu pofiltracyjnego.

2. OGÓLNE AUSTRIACKIE WARTOŚCI GRANICZNE EMISJI DO POWIETRZA

(patrz również rozporządzenie nr 160)

2.1. Instalacje dla ogrzewania/grzania/obróbki cieplnej

(patrz BGBl. II nr 160, strona 727, paragraf 5)

SO ₂	wartość graniczna emisji, przy zastosowaniu gazu koksowniczego	300 mg/Nm ³
NO _x	wartość graniczna emisji, przy zastosowaniu powietrza podgrzewanego (obl. jako NO ₂)	750 mg/Nm ³
NO _x	wartość graniczna emisji, nie stosując podgrzewanego powietrza (obl. jako NO ₂)	500 mg/Nm ³

Wartość odniesienia O₂ dla paliw gazowych lub ciekłych wynosi 5 % (szczegóły patrz strona 726 rozporządzenia)

2.2. Instalacje do obróbki powierzchni kwasem

(patrz BGBl. II nr 160, strona 727, paragraf 7)

SO ₂	wartość graniczna emisji,	300 mg/Nm ³
NO _x	wartość graniczna emisji,	500 mg/Nm ³ (obl. jako NO ₂)

Wartość odniesienia O₂ dla paliw gazowych lub ciekłych wynosi 3 %, dla paliw stałych 6 % (szczegóły patrz strona 726 rozporządzenia)

Powyższe wartości graniczne są półgodzinnymi wartościami średnimi i muszą być przestrzegane w nowych instalacjach. Stare instalacje muszą osiągnąć te wartości w okresie 5 lat od wejścia tego rozporządzenia w życie, czyli w czerwcu 2002 roku. Więcej szczegółów znajduje się w rozporządzeniu.

2.3. Ogólne austriackie graniczne emisje do wody

Wartości graniczne emisji w ściekach dla przetwórstwa metali na gorąco / na zimno (walcowanie, kucie, prasowanie, ciągnięcie, itp.); dalsze szczegóły patrz strona 2835 – 2838 rozporządzenia (BGBl. 345/1997)

	Kształtowanie na gorąco (s. 2835)		Kształtowanie na zimno (s. 2836)	
	woda bieżąca	kanalizacja publiczna (zrzut)	woda bieżąca	kanalizacja publiczna (zrzut)
Parametr ogólny				
Temperatura	30 °C	35 °C	30 °C	35 °C
Toksyczność dla ryb G_F	2	bez wpływu na degradację biologiczną	4	bez wpływu na degradację biologiczną
Zawiesina stała (odfiltrowana)	50 mg/l	200 mg/l	50	200
Wartość pH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5
Parametr nieorganiczny	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Chrom jako Cr	0,5	0,5	0,5	0,5
Chrom-VI jako Cr			0,1	0,1
Żelazo jako Fe	2,0	2,0	2,0	2,0
Miedź jako Cu			0,5	0,5
Nikiel jako Ni	0,5	0,5	0,5	0,5
Cynk jako Zn	1,0	1,0	1,0	1,0
Fluorek jako F			30	30
Azotan jako N			20	-
Azotyn jako N			1,5	10
Amon jako N	5,0	5,0		-
Fosfor jako P	2,0		2,0	-
Parametr organiczny	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, CSB obl. jako O_2	75		200	-
Suma składników organicznych	10	20	10	20

Tabela 2-1: Wartości graniczne emisji w ściekach

Rozporządzenie to weszło w życie dla nowych instalacji w 1998 roku. Stare instalacje muszą spełnić powyższe wymagania w ciągu następnych 7 lat, czyli do 2005 roku. Bliższe informacje dotyczące monitoringu patrz § 3 i 4 rozporządzenia.

3. AKTUALNE NIEMIECKIE AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE PRZETWÓRSTWA ŻELAZA I STALI

Ważne przepisy dotyczące przetwórstwa żelaza i stali w Niemczech są zawarte w aktach prawnych BImSchG (Federalna ustawa o ochronie przed emisjami), WHG (Federalna ustawa o gospodarce wodnej) i KrW/AbfG (Ustawa o zapobieganiu odpadom, recyklingu i usuwaniu odpadów promująca zamknięte obiegi odpadów i zapewniająca usuwanie odpadów zgodne z zasadami ochrony środowiska). W Niemczech stosuje się system oddzielnych pozwoleń dla poszczególnych środowisk, ale ostateczna decyzja dotycząca danej instalacji jest podejmowana przez władze lokalne na podstawie oceny oddziaływania na wszystkie środowiska. W procedurze wydawania licencji brane są pod uwagę również wymagania dotyczące hałasu. Dąży się w niej do faworyzowania zapobiegania zanieczyszczeniom. Status prawny „zasady środków ostrożności” pozwala na ustalanie norm. Normy prawne nie podlegają negocjacom w procesie wydawania licencji w Niemczech.

Zgodnie z federacyjną strukturą Niemiec za wdrażanie praw środowiskowych i dekretów odpowiedzialne są kraje związkowe (Bundesländer), które mogą realizować procedurę administracyjną w inny sposób. Dla nowych zakładów, które mają znaczenie z punktu widzenia emisji do środowiska, podczas procedury licencyjnej wymagana jest również ocena oddziaływania na środowisko, (patrz Ustawa o badaniu oddziaływania na środowisko, UVPG).

Dziedzina	Podstawa prawna	Przepisy i rozporządzenia
Transport	Prawo przewozowe	Rozporządzenie o transporcie drogowym towarów niebezpiecznych Rozporządzenie o transporcie kolejowym towarów niebezpiecznych Rozporządzenie o transporcie żegluga śródlądową towarów niebezpiecznych.
BHP podczas pracy	Ustawa o chemikaliach (ChemG) Ustawa przemysłowa	Przepisy zakazowe dotyczące chemikaliów Rozporządzenie o materiałach niebezpiecznych TA Hałas (TA Laerm) Rozporządzenie i wytyczne dotyczące stanowisk pracy
Emisje	Ustawa federalna o ochronie przed imisjami (BImSchG) Ustawa o gospodarce wodnej (WHG)	Rozporządzenie federalne o ochronie przed imisjami Federalne przepisy administracyjne ochrony przed imisjami TA Powietrze TA Hałas (TA Laerm) Katalog materiałów zagrażających wodzie Przepisy administracyjne dotyczące ścieków Pośrednie rozporządzenia wprowadzające poszczególnych krajów związkowych
Odpady	Ustawa o odpadach (AbfG) Ustawa o gospodarce obiegowej (KrW.-/AbfG)	Rozporządzenie o nadzorze nad odpadami i resztkami materiałów Rozporządzenie o przeznaczeniu odpadów Rozporządzenie o przeznaczeniu resztek materiałów TA Odpady (TA Abfall) TA Odpady osiedlowe (TA Siedlungsabfall)

Tabela 3-1: Podstawa prawna i przepisy dotyczące poszczególnych dziedzin

Tabela 3-1 podaje przegląd niemieckiej podstawy prawnej i przepisów dotyczących ochrony środowiska w Niemczech dla poszczególnych dziedzin. W następującym materiale prezentowany jest wybór najważniejszych ustaw, przepisów i wymagań dotyczących jakości powietrza i wody dla przetwórstwa żelaza i stali.

3.1 Niemieckie przepisy dotyczące jakości powietrza

Podstawowym aktem prawnym dotyczącym kontroli zanieczyszczenia powietrza i ograniczenia hałasu w Niemczech jest Federalna ustawa o ochronie przed imisją (BImSchG). Jej głównym celem jest ochrona powietrza, ale dotyczy również wody i gruntu w przypadku, gdy zanieczyszczenie jest wprowadzane przez powietrze. Ustawę BImSchG uzupełnia 21 rozporządzeń i instrukcji technicznych dotyczących jakości powietrza (TA Luft). Zwłaszcza TA Powietrze (TA Luft) podaje bardziej szczegółowo wymagania, jakie mają spełniać instalacje podlegające procedurze licencyjnej. Następne rozdziały prezentują bardziej szczegółowo ważne ustawy i rozporządzenia niemieckie dotyczące zapobiegania zanieczyszczeniom powietrza.

3.1.1 Federalna ustawa o ochronie przed imisją (BImSchG)

Ustawa BImSchG jest instrumentem prawnym do kontroli zanieczyszczeń powietrza. Imisja, według definicji prawnej, obejmuje zanieczyszczenia powietrza, a także hałas, wibracje, światło, ciepło, promieniowanie i związane z nimi czynniki oddziałujące na ludzi, jak również na zwierzęta, rośliny lub inne rzeczy. Pojęcie to realizuje już w pewnym stopniu ideę oddziaływania na środowisko. BImSchG wymaga, aby władze federalne wydawały rozporządzenia określające rodzaje urządzeń, które podlegają procedurze licencyjnej, ustalały wymagania licencyjne dla tych urządzeń, i wyznaczały wartości graniczne emisji oraz wymagania kontroli technicznej dla wszystkich urządzeń, niezależnie od tego, czy podlegają one procedurze licencyjnej czy nie.

Zwłaszcza art. 5(1)3 ustawy BImSchG ma na celu unikanie i minimalizację odpadów i pozostałości. Paragraf ten kładzie nacisk na skutki oddziaływania produkcji przemysłowej na środowisko. Koncepcja „najnowocześniejszej technologii” zdefiniowana w BImSchG jest podobna do koncepcji najlepszych dostępnych technik BAT:

Określenie „najnowocześniejszy” w rozumieniu niniejszego dokumentu odnosi się do stanu rozwoju najnowszych technologii, urządzeń lub trybów eksploatacji, który jest uważany za godny wskazania ze względu na praktyczną przydatność konkretnej techniki do ograniczania poziomów emisji. Przy wyznaczaniu najnowocześniejszej technologii szczególną uwagę należy poświęcić porównywalnym procesom, urządzeniom lub trybom eksploatacji, które sprawdziły się w praktyce. (art. 3 paragraf 6 BImSchG)

W zasadzie „najnowocześniejsza technologia” jest wyznaczana na podstawie granicznych emisji ustalonych przez organ wydający zezwolenie. Wybór technologii zapewniającej zgodność z poziomami granicznymi emisji leży w gestii przemysłu. Konieczne środki ostrożności przeciw szkodliwym oddziaływaniom na środowisko mają być podejmowane w szczególności przez stosowanie środków kontroli odpowiednich dla danej najnowocześniejszej technologii. Zależnie od przepływu masy pewne substancje muszą być mierzone w sposób ciągły (np. SO_x, NO_x i pyły). Niektóre właściwe rozporządzenia jak również wybrane wymagania z BImSchG są w skrócie opisane poniżej.

3.1.1.1 Rozporządzenie dotyczące instalacji podlegających procedurze licencyjnej (4. BImSchV)

4. BImSchV (Rozporządzenie dotyczące instalacji podlegających procedurze licencyjnej) wyszczególnia wszystkie instalacje, które podlegają procedurze licencyjnej z tytułu BImSchG. Zgodnie z tym rozporządzeniem (patrz załącznik, rząd 1, nr 3.5 i 3.6) instalacje do walcowania metali i oczyszczania płomieniowego muszą przechodzić formalną procedurę licencyjną bez względu na to, czy są to nowe instalacje, czy też istniejące instalacje poddawane istotnym zmianom pod względem lokalizacji, charakteru czy eksploatacji.

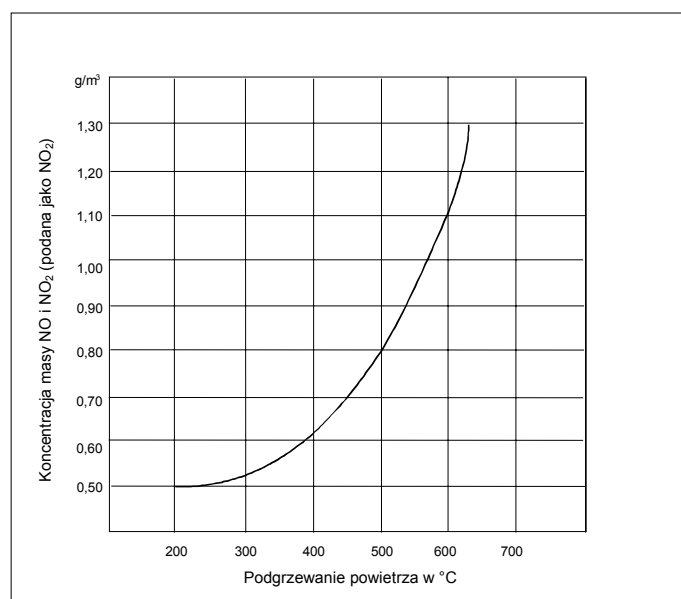
3.1.1.2 Instrukcje techniczne dotyczące jakości powietrza (TA Luft)

Instrukcje techniczne dotyczące jakości powietrza (TA Luft) zostały sporządzone jako ogólne przepisy administracyjne związane z § 48 BImSchG. TA Luft dalej precyzuje wymagania, które powinny spełniać instalacje podlegające procedurze licencyjnej. TA Luft podaje wartości graniczne dla większości zanieczyszczeń powietrza, jak również wymagania konstrukcyjne i eksploatacyjne przewidziane do ograniczania emisji niezorganizowanych. Odpowiednie przepisy w TA Luft dotyczące przetwórstwa żelaza i stali, mające na celu unikanie i minimalizację zanieczyszczeń powietrza, są podane w punkcie nr 3.3.3.6.1

(instalacje do walcowania metali, piece grzewcze i do obróbki cieplnej), w punkcie nr 3.3.3.9.1 (instalacje do cynkowania), i w punkcie nr 3.3.3.10.1 (instalacje do obróbki powierzchni metali stosujące HNO_3). Przedstawione wymagania są podane w tabeli 3-2.

Nr w TA Luft	Zakres	Szczegóły
3.3.3.6.1 (walcowanie)	ilość odniesienia	Wartości emisji dotyczą zawartości objętościowej tlenu w gazie odlotowym w wysokości 5 %
3.3.3.6.1 (walcowanie)	tlenki azotu *)	Emisje tlenku azotu i dwutlenku azotu w gazie odlotowym z instalacji pracujących z podgrzewaniem powietrza 200°C lub więcej nie mogą przekraczać koncentracji masy podanej na poniższym rysunku (rysunek 8-1), podanej jako dwutlenek azotu; mają być zastosowane możliwości regulacji emisji przez technikę paliwową i inne najnowocześniejsze rozwiązania
3.3.3.6.1 (walcowanie)	tlenki siarki	Jeśli gazy palne generowane w hucie o pełnym cyklu produkcyjnym są wykorzystywane w produkcji, to emisje tlenku siarki nie mogą przekraczać wartości emisji zgodnie z załącznikiem I do §16, 13. BImSchV.
3.3.3.9.1 (cynkowanie)	oczyszczanie gazu odlotowego	Instalacje do cynkowania, stosujące topniki, mają być wyposażone w urządzenia wylapujące gaz odlotowy takie jak zamknięte obudowy lub kołpaki; gazy odlotowe muszą być doprowadzane kanałami do instalacji oczyszczającej gazy odlotowe.
3.3.3.9.1 (cynkowanie)	pył	Emisje pyłopodobne w gazach odlotowych nie mogą przekraczać 10mg/m ³ (STP) (STP = warunki normalne)
3.3.3.9.1 (cynkowanie)	związki chloru	Emisje gazowych nieorganicznych związków chloru w gazie odlotowym nie mogą przekraczać 20mg/m ³ (STP), podanych jako chlorowodór.
3.3.3.9.1 (cynkowanie)	pomiary emisji	Wynik pojedynczego pomiaru ma być określony przez kilka procesów zanurzenia; czas pomiarowy odpowiada sumie pojedynczych czasów zanurzenia i zazwyczaj będzie wynosił ½ godziny; czas zanurzenia to okres pomiędzy 1-szym i ostatnim kontaktem cynkowanej sztuki z kąpielą cynkową.

Tabela 3-2: Wymagania techniczne



Rysunek 3-1: Wartości graniczne emisji NO_x według TA Luft

*) Niemiecka Krajowa Komisja ds. Ochrony przed Imisją (*Länderausschuß für Immissionsschutz - LAI*) uzgodniła 6 i 8 maja 1991 roku w Bayreuth ustalenie konkretnych warunków zdynamiczowania TA Luft dla pieców grzewczych i do obróbki cieplnej i ustaliła następujące wartości emisji dla NO_x :

nowe instalacje – 500 mg/m^3

istniejące instalacje z podgrzewaniem powietrza spalania

- do 450 °C : 500 mg/m^3

- powyżej 450 °C : wartość docelowa 500 mg/m^3

W przypadku stosowania gazu koksowniczego:

- badanie indywidualnego przypadku z wartością docelową 500 mg/m^3

Ponieważ instrukcja TA Luft została ustanowiona w 1986 roku, władze lokalne wymagają czasami surowszych wartości granicznych emisji.

3.1.1.3 Instrukcja techniczna dotycząca ograniczania hałasu (TA Laerm)

Instrukcja techniczna dotycząca ograniczania hałasu (TA Laerm) ustala granice dla emisji hałasu według działania urządzenia, określone dla różnych obszarów. Powstanie, eksploatacja lub przerobienie urządzenia jest możliwe tylko wtedy, kiedy nie są przekroczone wartości graniczne dozwolone dla konkretnego obszaru i jeśli zastosowane zostały najnowocześniejsze środki ochrony przed hałasem.

3.1.2 Niemieckie przepisy dotyczące jakości wody

W odniesieniu do gospodarki wodnej, każdy zrzut, bez względu na to, gdzie ma miejsce, musi być zgodny z Ustawą o gospodarce wodnej (WHG). WHG jest instrumentem prawnym do kontroli zanieczyszczeń wody, analogicznym do BImSchG dotyczącym kontroli zanieczyszczeń powietrza. Przepisy WHG dotyczą strumieni ścieków generowanych przez różne procesy przemysłowe, łącznie z przetwórstwem żelaza i stali. Zgodnie z WHG stosowanie wód powierzchniowych, przybrzeżnych i gruntowych wymaga zgody właściwych organów. Akty prawne dotyczące ochrony wody w Niemczech są wdrażane przez rozporządzenie dotyczące ścieków (Abwasserordnung, AbwV) i przez ogólne przepisy administracyjne dotyczące minimalnych wymagań, które muszą być spełnione przez zrzuty, bez względu na jakość ośrodka odbierającego zrzuty. Najczęściej przepisy ramowe odnośnie ochrony wody powstają na poziomie federalnym, natomiast kraje związkowe tworzą przepisy uzupełniające ustawodawstwo wodne. WHG jest ponadto uzupełniany przez Ustawę o zrzucaniu ścieków (Abwasserabgabengesetz: AbwAG). Taryfy odnoszą się do masy i możliwego zagrożenia ze strony zrzucanych ścieków zgodnie z tabelą 8-3 (3-4). Za zrzucanie ścieków, które przekraczają podane wartości progowe, co do stężeń lub wyznaczonych zrzutów w skali roku, firma zrzucająca musi uiszczać opłaty związane z podanymi jednostkami miary.

Substancje niebezpieczne	Jednostki miary (związane z jednostką zagrożenia)	Wartości progowe	
		Stężenia	Zrzuty roczne
Substancje utleniające (podane jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu)	50 kg tlenu	20 mg/l	250 kg
Fosfor	3 kg	0,1 mg/l	15 kg
Azot	25 kg	5 mg/l	125 kg
Związki organiczne Halogen jako adsorbowalne organiczne chlorowce	2 kg halogenu, obliczonego jako Cl	100 µg/l	10 kg
Rtęć i jej związki	20 g	1 µg/l	0,1 kg

Kadm i jego związki	100 g	5 $\mu\text{g/l}$	0,5 kg
Chrom i jego związki	500 g	50 $\mu\text{g/l}$	2,5 kg
Nikiel i jego związki	500 g	50 $\mu\text{g/l}$	2,5 kg
Ołów i jego związki	500 g	50 $\mu\text{g/l}$	2,5 kg
Miedź i jej związki	1000 g	100 $\mu\text{g/l}$	5 kg
Toksyczność dla ryb, G_F	3000 m ³ zrzutów / G_F	$G_F = 2$ (współczynnik rozcieńczenia zrzutów, które nie powodują śmierci ryb)	

Tabela 3-4: Progi zgodnie z Ustawą o zrzucaniu ścieków

Minimalne wymagania są nałożone na linie ścieków z pewnych prawnie ustalonych źródeł. Załącznik 24a do AbWV (rozporządzenie dot. ścieków) dotyczy, między innymi, przetwórstwa żelaza i stali. Załącznik ten ma, między innymi, zastosowanie do ścieków generowanych przez następujące procesy: ciągłe odlewanie, kształtowanie na gorąco, produkcja rur na gorąco, produkcja taśm na gorąco, produkcja rur na zimno, produkcja na zimno kształtowników, prętów stalowych wyższej jakości, drutu, ciągła obróbka powierzchni półwyrobów i gotowych wyrobów stalowych. W punkcie 2.1.2 wymienionego załącznika podane są wymagania dotyczące minimalizacji poziomu substancji szkodliwych w ściekach. W tabeli 8-7 (3-5) podane są ważne ograniczenia ustalone przez AbWV, zwłaszcza dla kształtowania na gorąco i na zimno. Z tego przepisu wyłączone są ścieki pochodzące z systemów chłodzenia do pośredniego chłodzenia procesów przemysłowych i procesu oczyszczania wody. Ścieki uzyskiwane z systemów chłodzenia podlegają ograniczeniom zawartym w załączniku 31, AbWV. W tabeli 8-8 (3-6) podane są odnośne wymagania dla zrzutów wg załącznika 31. Jeśli podane wartości nie będą przestrzegane, to zgoda na zrzucanie ścieków nie zostanie udzielona. Ścieki z instalacji cynkowania partiami również muszą odpowiadać ograniczeniom zawartym w załączniku 40 AbWV.

Substancje niebezpieczne / proces	Kształtowanie na gorąco	Produkcja rur na gorąco	Produkcja taśm na zimno	Produkcja rur na zimno	Ciągła obróbka powierzchni
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (COD)	40 mg/l	200 mg/l	200 mg/l	300 mg/l	300 mg/l
Żelazo	5 mg/l	5 mg/l	3 mg/l	5 mg/l	5 mg/l
Węglowodory	5 mg/l	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l	5
Azot z azotynu (NO ₂ -N)	-	-	5 mg/l	5 mg/l	-
Fosfor całkowity	-	-	2 mg/l	2 mg/l	2 mg/l
Fluorek	-	-	30 mg/l	30 mg/l	-
Ołów	-	-	-	-	0,5 mg/l
Chrom, całkowity	0,2 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Chrom VI	-	-	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Miedź	-	-	-	-	0,5
Nikiel	0,2 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Cynk	2 mg/l	2 mg/l	2 mg/l	2 mg/l	2 mg/l
Cyna	-	-	-	-	2 mg/l
Cyjanek	-	-	-	-	0,2 mg/l
Toksyczność dla ryb jako współczynnik rozcieńczenia	2	2	6	6	6
Adsorbowalne organiczne chlorowce	-	-	-	-	1 mg/l

Tabela 3-5: Wymagania dotyczące zrzutów z produkcji żelaza i stali (załącznik 24, AbWV)

Większość krajów związkowych stworzyła przepisy uzupełniające dla zrzutów pośrednich. Dyrektywy te mają zwykle zastosowanie do zakładów przemysłowych, o ile nie zostaną wprowadzone przepisy federalne. Jednakże, większość zakładów / instalacji będących przedmiotem zainteresowania, zrzuca ścieki bezpośrednio, dlatego też dyrektywy dotyczące zrzutów pośrednich mają w ich przypadku mniejsze znaczenie.

Substancje niebezpieczne	Minimalne wymagania
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu, COD	40 mg/l
Związki fosforu, podawane jako P	3 mg/l
Cynk	4 mg/l
Adsorbowalne organiczne chlorowce, AOX	0,15 mg/l
Dostępny chlor szczątkowy	0,3 mg/l
Związki chromu	nie mogą występować
Związki rtęci	nie mogą występować
Azotyny	nie mogą występować
Związki organiczne metali (związek metal-węgiel)	nie mogą występować

Tabela 3-6: Wymagania dotyczące zrzutów z systemów chłodzenia procesów przemysłowych (załącznik 31, AbWV)

3.1.3 Niemieckie przepisy dotyczące gospodarki odpadami i usuwania materiałów niebezpiecznych

Niemieckie przepisy dotyczące odpadów, zostały sformułowane w Ustawie o odpadach (AbfG). Dotyczy ona wykorzystania i składowania odpadów, to jest substancji usuwanych przez zakład zajmujący się przetwórstwem odpadów lub substancji, które wymagają właściwej obróbki w celu ochrony środowiska. Dodatkowe wymagania odnoszą się do odpadów z konkretnych instalacji.

Przepisy określające działania mające na celu „unikanie, utylizację i usuwanie” odpadów są określone w Ustawie o obiegu i gospodarce odpadami (KrW-/AbfG), która weszła w życie w październiku 1996 roku i jest najważniejszą częścią nowej Ustawy o odpadach (AbfG). Poszerza ona ujęcie zagadnienia odpadów z punktu widzenia państwa i ustala nowe priorytety w odniesieniu do unikania i obowiązku wykorzystania odpadów. Ustawa KrW-/AbfG kodyfikuje również kwestię odpowiedzialności producenta za wyrób.

Dla procedur administracyjnych ważne są wytyczne techniczne dot. odpadów (TA Abfall) oraz odpadów komunalnych (TA Siedlungsabfall). Ponadto instrukcja administracyjna - wytyczne techniczne w odniesieniu do odpadów specjalnych (TA Sonderabfall), reguluje kwestię transportu odpadów specjalnych. Urządzenia do obróbki odpadów muszą spełniać wymagania określone w specjalnych rozporządzeniach, w oparciu o art. 5 BimSchG.

Grupa robocza krajów związkowych ds. odpadów (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA) opracowała katalog typów odpadów, zawierający 589 rodzajów odpadów, z których 333 powinny być kontrolowane w pierwszej kolejności (*LAGA-Abfallartenkatalog*). Katalog ten obowiązywał do 31 grudnia 1998 roku, po czym został zastąpiony przez Europejski Katalog Odpadów (EWC). Dla ułatwienia przejścia z katalogu LAGA na katalog EWC, niemiecka grupa *LAGA* opracowała katalog przejściowy (*LAGA-Umsteigekatalog*). Tabela 8-9 (3-7) zestawia klasyfikację wybranych istotnych substancji generowanych w procesie przetwórstwa żelaza i stali.

Rodzaj odpadu	Klucz odpadu wg LAGA7	Klucz odpadu wg EWC/uwagi
Zgorzelina	351 02	120199
Materiały ceramiczne z wyburzenia	31103	100206
Pył żelazonośny bez składników szkodliwych	35101	120102
Złom żelazny	35103	170405
Twardy cynk	35309	170404
Wodorotlenek żelazowy	51309	110104, 190201
Chlorek żelazowy (FeCl ₃)	51519	060305
Roztwór potrawienny	52102	060101, 060102, 060103, 060105, 110105
Chłodziwa	54401	120110
Szlam walcowniczy	54701	130501
Szlam z rozdzielania oleju	54703	130502

Tabela 3-7: Wybrane numery LAGA/EWC dla odpadów wynikających z wybranych procesów przetwórstwa żelaza i stali