

## 10 Procesy do produkcji alkaliów i metali ziem alkalicznych

Grupa metali alkalicznych (lit, sód, potas, rubid, cez i frans) jest pierwszą grupą metali (1 A) w układzie okresowym pierwiastków. Grupa metali ziem alkalicznych (wapń, stront i magnez - grupa 2A) posiada podobne własności i dlatego jest ujęta w tym sektorze.

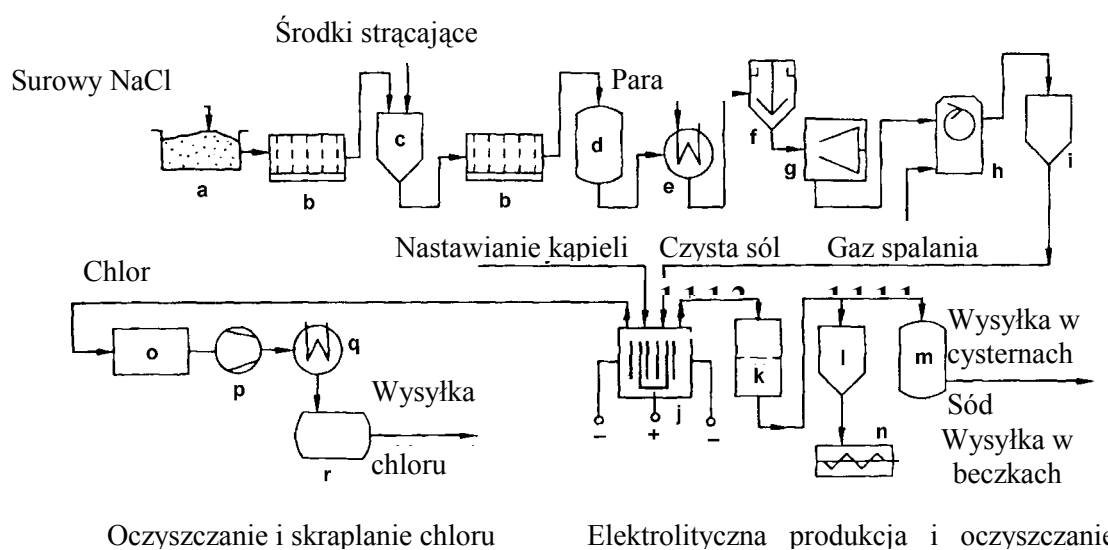
W UE istnieje bardzo mało firm produkujących metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych; w związku z tym ilość stosowanych technologii jest ograniczona, ale są one reprezentatywne dla technik stosowanych na całym świecie. W UE jest dwóch producentów sodu metalicznego i jeden producent litu. Tylko jedna firma produkuje wapń i stront metaliczny, zaś inne firmy produkują magnez metaliczny.

### 10.1 Stosowane procesy i techniki

#### 10.1.1 Sód metaliczny

Sód metaliczny jest produkowany przez elektrolizę stopionego chlorku sodu (NaCl). Do NaCl dodawane są chlorki wapnia i baru ( $\text{CaCl}_2$  i  $\text{BaCl}_2$ ) dla tworzenia mieszaniny eutektycznej, która topi się w  $580\text{ }^\circ\text{C}$  [tm 106, Farrel 1998].

Na poniższym rysunku prezentowany jest schemat technologiczny produkcji sodu metalicznego, w której główną częścią procesu jest elektrolizer.



- a) Zbiornik do rozpuszczania; b) Filtr; c) Zbiornik do strącania; d) Zbiornik na czystą solankę; e) Wyparka; f) Zagęszczacz; g) Wirówka; h) Suszarka obrotowa; i) Zasobnik czystej soli; j) Elektrolizer; k) Filtr sodu; l) Zasobnik sodu; m) Zbiornik sodu; n) Odlewanie; o) Oczyszczanie

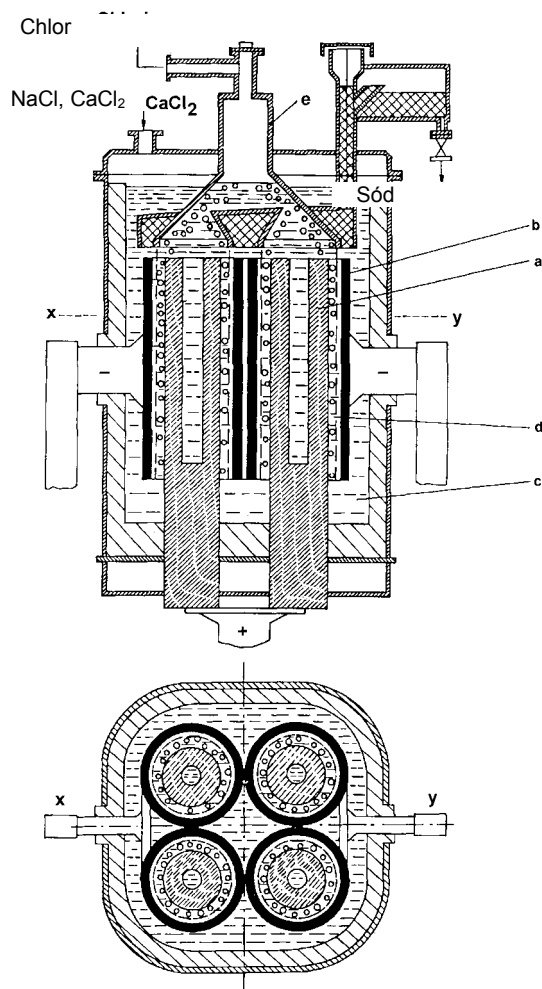
**Rysunek 10.1: Schemat technologiczny produkcji sodu**  
[tm 107, Ullmans 1996]

Stosowane są elektrolizery Downsa, które posiadają specjalną cylindryczną anodę i koncentryczną katodę oddzieloną od anody stalową membraną siatkową. Każdy elektrolizer posiada zazwyczaj 4 pary elektrod. Energia z elektrolizy jest wystarczająca do utrzymywania elektrolitu w stanie roztopionym i żadne dodatkowe ogrzewanie nie jest potrzebne. Napięcie elektrolizera wynosi 6,2 do 7 V i jest ono wykorzystywane do kontrolowania procesu i sterowania nim. Surowce są odbierane w postaci kryształów i przed użyciem są suszone w suszarce obrotowej; gaz jest odciągany i oczyszczany z pyłu w skruberze. Stężenie chlorku sodu w kąpeli w elektrolizerze jest

utrzymywane w pożądanym zakresie przez ciągłe podawanie soli do elektrolizerów w takim samym tempie, w jakim sól jest elektrolizowana tworząc sól i chlor, co skutkuje utrzymaniem stałego poziomu kąpieli w elektrolizerze. Sól i chlor są zbierane pod powierzchnią kąpieli w elektrolizerze, w oddzielnych komorach zespołu kolektora. Chlor jest wyciągany ciągle, pod nieznaczną próżnią, do instalacji chloru, gdzie zwykle jest skraplany i doprowadzany do zbiorników magazynowych ciekłego chloru. Sól jest wypierany przez ciężar kąpieli nad zespołem kolektora, do rury wznoszącej (pionowej), gdzie przelewa się do odbieralników. Odbieralniki są opróżniane co dwie godziny do większych, 24-godzinnych odbieralników.

W elektrolizerach jest również elektrolizowana mała ilość chlorku wapnia, razem z chlorkiem sodu, tworząc wapń i chlor. Część z tego wapnia metalicznego jest wyprowadzana z elektrolizerów z sodem jako jego zanieczyszczenie i jest oddzielana, kiedy metal stygnie. Ten chlorek wapnia w kąpieli elektrolizera jest uzupełniany przez codzienne dodawanie suchego granulowanego chlorku wapnia do elektrolizerów. Chlorek baru nie jest elektrolizowany. Filtry usuwają z sodu wapń stanowiący produkt uboczny, a oczyszczony sól jest przesyłany próżniowo z filtrów do pośrednich zbiorników magazynowych i stamtąd grawitacyjnie do końcowych zbiorników magazynowych.

Placek pofiltracyjny ze stopnia oczyszczania sodu jest prasowany w celu usunięcia sodu, a następnie płukany, co prowadzi do jego rozpuszczenia i powstania ścieku alkalicznego. Ten ściek alkaliczny jest stosowany jako odczynnik do oczyszczania innych ścieków lokalnych. Inne odpady stałe powstają jako osady w zbiornikach magazynowych; są one spalane na otwartym topnisku, a opary są zbierane i oczyszczane w 2-stopniowym skruberze wodnym. Skruber zrzuca oczyszczone opary do 3-go stopnia stosującego HCl, który oczyszcza również opary z płukania placka pofiltracyjnego. Typowy elektrolizer Downsa do elektrolitycznej produkcji sodu metalicznego jest pokazany na poniższym rysunku.



a) Anoda; b) Katoda; c) Stopiona (ciekła) sól; d) Membrana; e) Kopuła chloru

### Rysunek 10.2: Elektrolizer Downsa [tm 107, Ullmanns 1996]

#### 10.1.2 Lit metaliczny

Lit metaliczny jest produkowany przez elektrolizę stopionej mieszaniny eutektycznej chlorku litu ( $\text{LiCl}$ ) i chlorku potasu ( $\text{KCl}$ ) w  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  [tm 106, Farrell 1998]. Węglan litu jest otrzymywany w kalcynatorze IBC i jest przetwarzany na  $\text{LiCl}$ ; roztwór jest koncentrowany i krystalizowany. Odpadowy wodorotlenek litu może być również przekształcany. Kryształy  $\text{LiCl}$  są suszone przed ich bębnowaniem dla ręcznego podawania do elektrolizerów. Istnieją lokalne odciągi pyłów w punktach obsługi.  $\text{KCl}$  nie podlega elektrolizie przy stosowanym napięciu (4 do 5 V) i tylko  $\text{LiCl}$  jest dodawany do elektrolizerów podczas eksploatacji instalacji.

Elektrolizery są prostokątnymi wannami, z których każda zawiera 5 par elektrod (cylindryczna elektroda węglowa i koncentryczna kołowa katoda stalowa). W procesie tym nie ma żadnej membrany, co prawdopodobnie obniża wydajność elektrolizy, ponieważ część uwalnianego litu (z wewnętrznej powierzchni katody) będzie reagować z chlorem tworząc ponownie  $\text{LiCl}$ . Elektrolizery mogą być ogrzewane palnikami gazowymi dla ich uruchomienia i eksploatacji w zimie, zwykle jednak elektroliza wytwarza wystarczającą ilość ciepła dla utrzymania kąpieli w stanie ciekłym. Żywotność elektrolizerów wynosi  $\sim 7$  lat i jest wynikiem zużycia płyt przelewowych.

Ciekły lit, który jest wytwarzany, gromadzi się na przedzie elektrolizera i jest zgarniany ręcznie za pomocą drobnooczkowego zgarniaka do trzymanej w ręce kadzi. Następnie metal jest natychmiast odlewany do małych wlewniczek (~ 350 mm x 50 mm x 50 mm), nie powstają żadne opary metalu, natomiast napełnione wlewniczki są natychmiast pokrywane olejem mineralnym dla ochrony przed utlenianiem. Powoduje to powstawanie oparów olejowych, które są wciągane do odciągu z pionowym dziobem i emitowane bez oczyszczania przez komin, razem z innymi oparami wyciąganymi z elektrolizerni, zawierającymi alkalia, pył i chlor. Z zastosowaniem ręcznie napędzanej prasy hydraulicznej mogą być również produkowane w małych ilościach pręty litowe.

Chlor produkowany w elektrolizerni jest zbierany poprzez częściową próżnię i jest pochłaniany przez sodę kaustyczną – powstały w ten sposób podchloryn sodu jest sprzedawany. Stosowane są dwie kolumny absorpcyjne, jedna pracująca, jedna rezerwowa do użytku awaryjnego.

Proces jest kontrolowany za pomocą stosowanego prądu i napięcia. Włączanie/wyłączanie prostownika odbywa się łatwo i stanowi problem tylko podczas zgarniania, kiedy ustaje mieszanie elektrolitu indukowane przez prąd. Inne problemy wynikają z obecności sodu jako zanieczyszczenia w elektrolicie, kiedy jest on elektrolizowany i oddziela się od litu, kiedy ten się schładza. Sód (Na) tworzy małe „grzyby” na powierzchni metalu, które zapalają się i mogą spowodować zapalenie się wlewka; aby temu zapobiec kontroluje się zawartość sodu w surowcach.

Nie ma żadnych emisji do wody; roztwór macierzysty z krystalizacji jest z powrotem zawracany do obiegu.

### 10.1.3 Potas metaliczny

W czasie pisania tego dokumentu potas metaliczny był produkowany na skalę przemysłową tylko przez redukcję chlorku potasu sodem metalicznym. W ciągłej produkcji destylacja frakcjonowana jest wcielona do kolumny reakcyjnej wypełnionej stopionym chlorkiem potasu. Mieszanka par sodu i potasu jest frakcjonowana przez doprowadzenie sodu do kolumny. Poprzez destylowanie mieszanki par, z zastosowaniem powietrza w charakterze chłodziwa, otrzymywany jest następnie potas metaliczny. [tm 107, Ullmanns 1996].

### 10.1.4 Wapń metaliczny i stront metaliczny

Wapń metaliczny i stront metaliczny są stosowane do wielu celów. Wapń jako pierwiastek stopowy poprawia jakość stali, zwłaszcza własności mechaniczne jak kształtowość, ciągliwość i obrabialność. Z powodu swojego dużego potencjału do tworzenia tlenków i siarczynów wapń jest ważny w produkcji ultraczystej stali. Wapń metaliczny może być również stosowany do odbizmutowania ołowiu. Stront metaliczny jest potrzebny w rafinacji aluminium oraz do rafinacji żużla stalowniczego.

#### 10.1.4.1 Wapń metaliczny

Wapń metaliczny może być produkowany przez elektrolizę lub przez redukcję metalotermiczną, ale obecnie jedynym procesem stosowanym w Unii Europejskiej jest wysokotemperaturowa redukcja próżniowa tlenku wapnia glinem, z zastosowaniem procesu metalotermicznego. Niemniej jednak podany zostanie krótki opis procesu elektrolizy.

##### 10.1.4.1.1 Proces elektrolizy

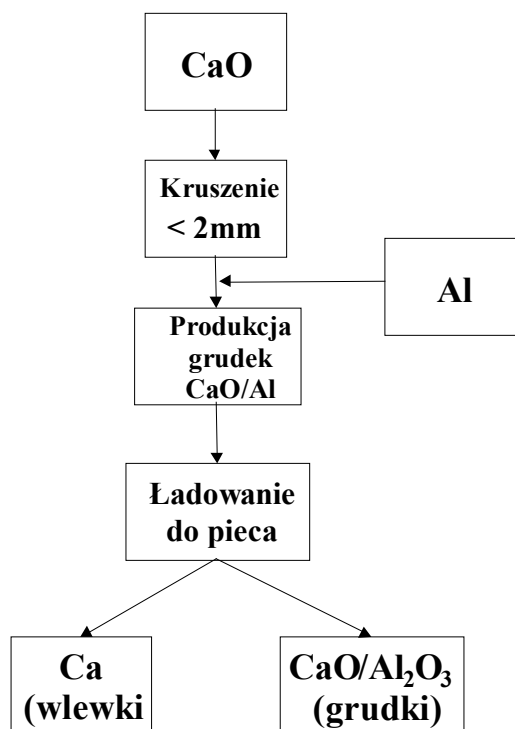
Podstawowym elektrolizerem jest wanna wyłożona grafitem, napełniona częściowo stopionym chlorkiem wapnia, utrzymywanym w temperaturze powyżej temperatury topnienia  $\text{CaCl}_2$ , ale poniżej temperatury topnienia wapnia metalicznego. Wapń metaliczny tworzy się jako stały osad na

anodzie chłodzonej wodą. Ten wapń zawiera 15-25 % wchłoniętych soli i musi być ponownie topiony dla obniżenia poziomów zanieczyszczeń.

#### 10.1.4.1.2 Proces metalotermiczny

Produkcja wapnia metalicznego zależy od małej skończonej równowagi par wapnia w zakresie 1000 – 1200 °C. Następnie para wapnia jest przesyłana za pomocą pompy próżniowej do chłodzonego rejonu reaktora, gdzie odbywa się skraplanie. Przesuwa to równowagę w miejscu reakcji i umożliwia tworzenie większej ilości pary wapnia.

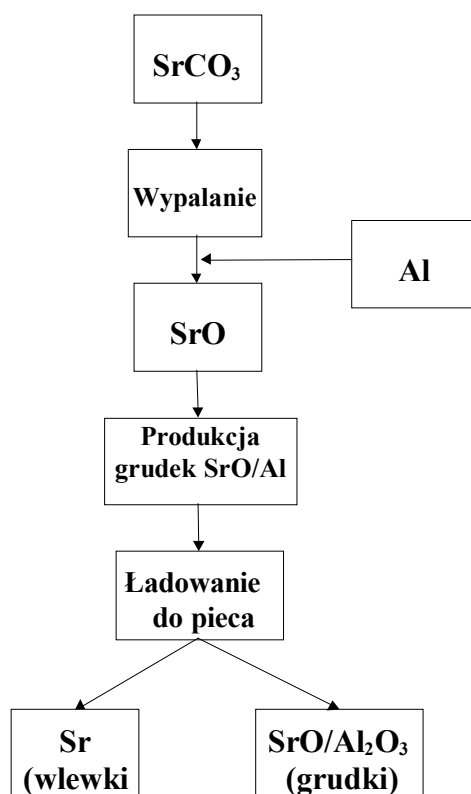
Wapno jest mielone w celu uzyskania materiału drobnoziarnistego, który jest następnie mieszany na sucho z pożądaną ilością glinu. Następnie mieszanka jest brykietowana dla zapewnienia dobrego kontaktu substancji reagujących. Brykiety są następnie ogrzewane w elektrycznym piecu oporowym do około 1300 °C. Dzięki próżni w piecu tworzy się zagęszczony blok, zawierający ponad 95 % wapnia metalicznego, w chłodzonej części pieca. Te bloki wapnia metalicznego i pozostałość w postaci glinianu wapnia są następnie usuwane z pieca. Dla pewnych zastosowań wapń metaliczny musi być rozdrabniany, do czego stosowane są specjalne młyny przystosowane do charakterystyk wapnia. Charakterystyczny schemat technologiczny produkcji wapnia metalicznego jest przedstawiony niżej.



Rysunek 10.3: Schemat technologiczny produkcji wapnia metalicznego

#### 10.1.4.2 Stront metaliczny

Stront metaliczny jest produkowany w Unii Europejskiej tylko przez redukcję cieplną tlenku strontu glinem jako środkiem redukującym. Reakcja jest prowadzona w podobny sposób jak przy produkcji wapnia metalicznego w piecu próżniowym. Odparowany metal jest skraplany w chłodnej części pieca. Bloki strontu metalicznego i resztkę glinianu strontu są usuwane z pieca. Następnie stront metaliczny jest sprzedawany jako taki, bez żadnego dodatkowego mielenia. Charakterystyczny schemat technologiczny produkcji strontu metalicznego jest pokazany niżej.



Rysunek 10.4: Schemat technologiczny produkcji strontu metalicznego

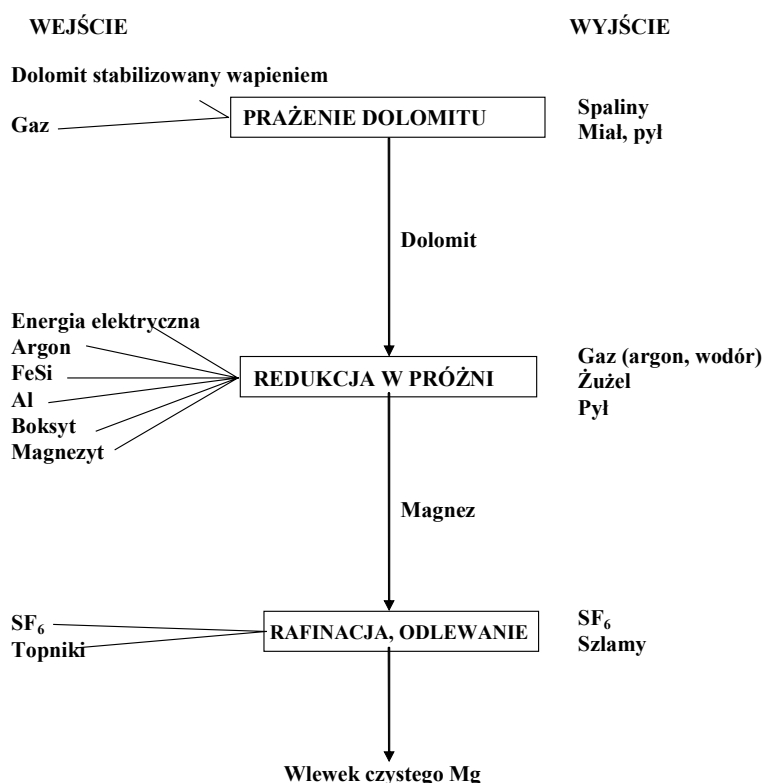
### 10.1.5 Magnez metaliczny

Magnez metaliczny i stopy zawierające magnez mają szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, na przykład jako pierwiastek stopowy w aluminium, jak również w zastosowaniach motoryzacyjnych, telekomunikacyjnych lub elektrycznych. Magnez może być stosowany również do katodowego zabezpieczenia rurociągów, zbiorników i mostów.

Magnez może być produkowany albo przez elektrolizę, albo przez proces redukcji cieplnej. Stosowanymi surowcami są dolomit, magnezyt, karnalit, solanki lub woda morska, zależnie od procesu. Magnez jest również odzyskiwany i produkowany z szeregu surowców wtórnych zawierających magnez.

#### 10.1.5.1 Produkcja magnezu pierwotnego przez redukcję cieplną

W procesie redukcji cieplnej kalcynowany dolomit reaguje z żelazokrzemem, czasami razem z aluminium, w piecu lub retorcie. Proces kalcynowania odbywa się przez odwęglanie i odwadnianie dolomitu stabilizowanego wapniem. Do kalcynowania dolomitu stabilizowanego można stosować piec obrotowy lub piec pionowy. Schematyczny obraz procesu redukcji cieplnej jest pokazany na poniższym rysunku.



**Rysunek 10.5:** Schemat technologiczny procesu redukcji ciepłej stosowanego do produkcji magnezu metalicznego

Proces metalotermiczny jest przeprowadzany pod próżnią i produkuje pary magnezu, które później skraplają się na fazę ciekłą albo zestalają na fazę stałą. Ta operacja jest wykonywana w piecu elektrycznym wykorzystującym ciepło Joule'a, w którym ciekły żużel działa jak rezystor pomiędzy elektrodą i węglowym wyłożeniem spodu pieca. Redukcja odbywa się przy 1700 °C i ciśnieniu 6 kPa. Środki redukujące i tlenki są ciągle wprowadzane nad żużel. Wdmuchiwany jest również argon dla tworzenia atmosfery obojętnej. Magnez jest skraplany w skraplaczu chłodzonym wodą (tygiel). Po napełnieniu tygla jest on zabierany i transportowany do odlewni, gdzie zawarty w nim ciekły magnez jest odlewany na wlewki.

### 10.1.5.2 Elektrolityczna produkcja magnezu pierwotnego

Proces elektrolityczny produkuje magnez przez elektrolizę chlorku magnezu, który może być produkowany z różnych surowców. Niżej opisana jest produkcja z dolomitu i wody morskiej, jak jest to stosowane przez producentów europejskich. Dolomit, który jest doprowadzany do instalacji, jest następnie kalcynowany w kalcynatorze zawieszinowo-gazowym. Wsad jest wprowadzany przez cyklony przeciwwądowo do gazów odlotowych, następnie kalcynowany na dolomit stabilizowany w reaktorze opalanym gazem.

Dolomit stabilizowany jest gaszony wodą morską w celu uzyskania strąconego wodorotlenku magnezu. Przed gaszeniem woda morska jest odwęglana przez odpędzanie powietrzem po zakwaszeniu kwasem solnym. Wodorotlenek magnezu jest koncentrowany w zagęszczaczu przez redukcję zawartości wody. Otrzymywana pulpa wodorotlenku magnezu jest ładowana do pieca obrotowego i kalcynowana na lekko przypalony tlenek magnezu. Następnie tlenek magnezu jest mieszany z węglem i grudkowany.

Grudki są ładowane do urządzeń chlorujących, którymi są piece szybkie wyłożone cegłami. Grudki są ładowane od góry pieca przez jego gardziel, a chlor gazowy, zawracany z etapu



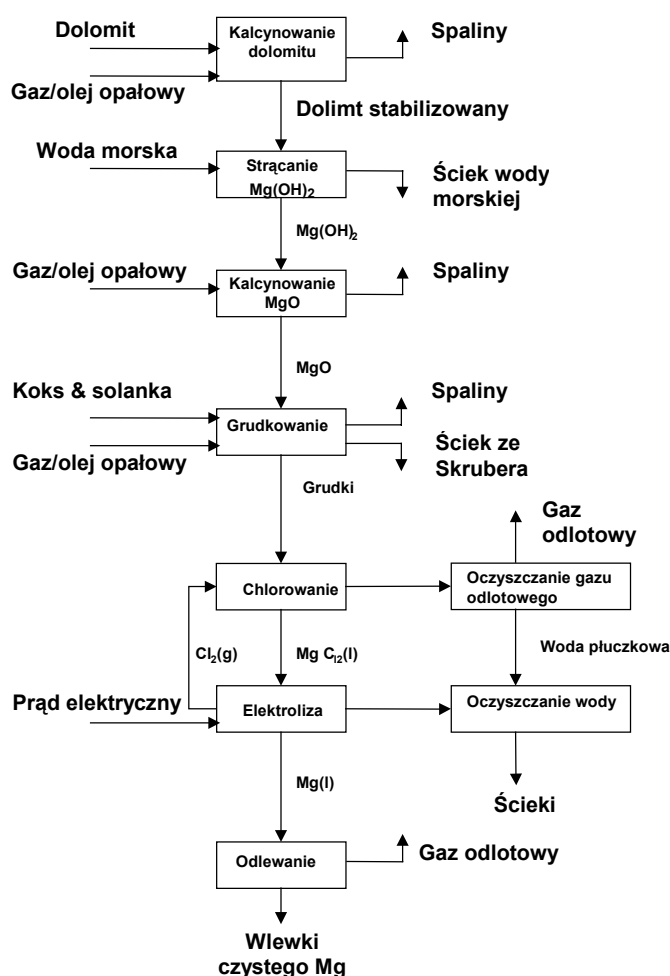
elektrolizy, jest wprowadzany w pobliżu spodu pieca. Reakcja w piecu przekształca tlenek magnezu na chlorek magnezu, który w stanie ciekłym jest oczyszczany przez przepuszczenie go przez oporniki węglowe w przeciwnym kierunku do wpływającego chloru gazowego. Ciekły chlorek magnezu jest wyciągany z pieca i transportowany w zamkniętych zbiornikach do etapu elektrolizy.

Chlorek magnezu jest elektrolizowany w wannach elektrolitycznych (elektrolizerach) przy 300 – 400 kA na ciekły magnez metaliczny. Magnez metaliczny jest wyciągany z elektrolizerów i transportowany w zamkniętych zbiornikach na halę lejniczą, gdzie metal jest odlewany jako czysty magnez lub jako stopy magnezu, na wlewki. Dla ochrony metalu przed utlenianiem przez powietrze otoczenia stosowanie sześćfluorku siarki ( $\text{SF}_6$ ) w procesie odlewania może chronić powierzchnię metalu.

Gazy odlotowe z pieców do chlorowania są oczyszczane w szeregu skruberów i filtrów elektrostatycznych mokrych przed końcowym spopieleniem. Pomiędzy stopniami odpylania mokrego do gazów odlotowych dodawany jest  $\text{SO}_2$  gazowy, aby przekształcić  $\text{Cl}_2$  na  $\text{HCl}$  i przez to poprawić skuteczność skrubera.

Zanieczyszczone strumienie wody, głównie z oczyszczania gazów odlotowych przez chlorowanie, są oczyszczane w 2-stopniowej oczyszczalni ścieków. Pierwszy stopień składa się z kłaczkowania i rozdzielania zawiesiny stałej, w drugim stopniu następuje oczyszczanie węglem aktywnym.

Proces produkcji magnezu metodą elektrolizy jest pokazany na poniższym rysunku.





## Rysunek 10.6: Schemat technologiczny produkcji magnezu metodą elektrolizy

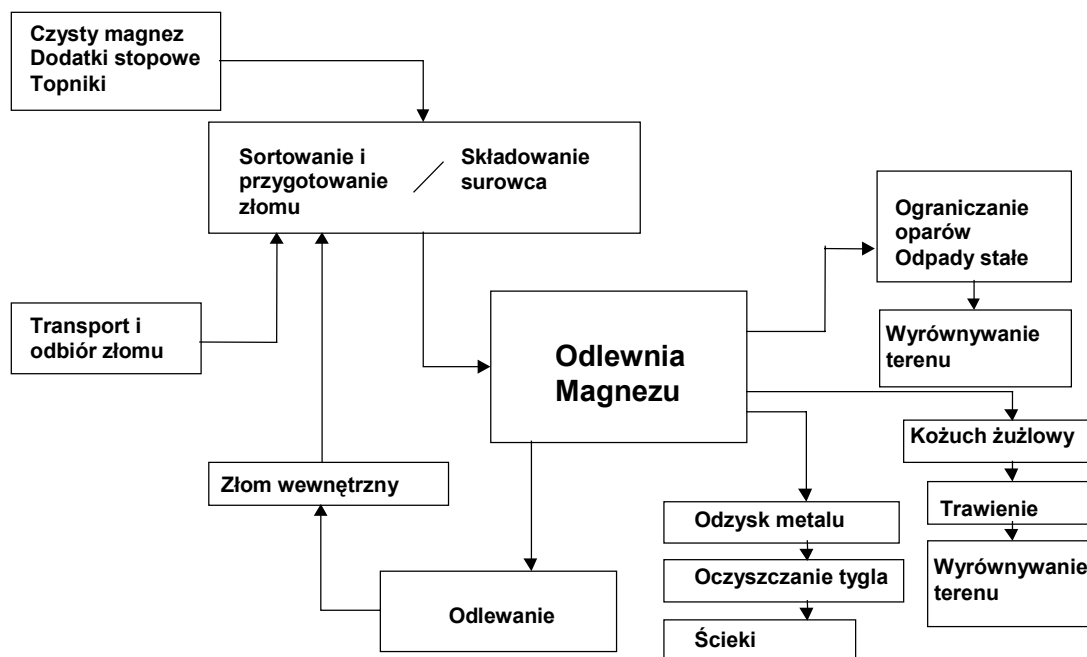
### 10.1.5.3 Produkcja magnezu z surowców wtórnych.

Z powodu rosnącej dostępności złomu magnezu i innych surowców wtórnych zawierających magnez produkcja wtórnego magnezu staje się coraz ważniejsza. Złom stopów magnezu może być zawracany do obiegu bezpośrednio w zakładzie lub wysyłany do zakładu recyklingowego. Stosownie do jakości magnezonośne surowce wtórne mogą być sklasyfikowane jak następuje.

Rodzaje surowca wtórnego	Klasyfikacja	Opis
<b>Złom magnezu</b>	Typ 1 A	Wysokogatunkowy czysty złom np. zeżłomowane odlewy, biskwity itd.
	Typ 1 B	Czysty złom z dużym polem powierzchni np. cienkie odlewy, rąbki itd.
	Typ 2	Czysty złom z wkładkami ze stali/aluminium. Bez jakiegokolwiek zanieczyszczenia miedzią lub mosiądzem. Jeśli występuje zanieczyszczenie miedzią lub mosiądzem, to złom jest traktowany jako przypadek specjalny.
	Typ 3	Zeżłomowane odlewy, malowane z/bez wkładek stalowych/aluminiowych. Jeśli występuje zanieczyszczenie miedzią lub mosiądzem, to złom jest traktowany jako przypadek specjalny.
<b>Inne materiały zawierające magnez</b>	Typ 4	Nieczysty złom metalowy np. zaolejony, zanieczyszczony mokrym środkiem Materiał może zawierać: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zanieczyszczenie krzemem np. odpadki z polerowania, kuleczki, piasek itd.</li> <li>• Stopy aluminium</li> <li>• Stopy zanieczyszczone miedzią</li> <li>• Zmiotki nie zawierające magnezu</li> </ul>
	Typ 5 A	Wióry, drobne wióry z obróbki maszynowej, które są czyste, suche i bez zanieczyszczeń
	Typ 5 B	Wióry, drobne wióry z obróbki maszynowej, które są zaolejone i/lub mokre
	Typ 6 A	Pozostałości wolne od topnika np. szlam z tygła, kożuch żuźłowy itd., które powinny być suche i wolne od krzemionki (wolne od piasku)
	Typ 6 B	Pozostałości zawierające topniki np. szlam z tygła, kożuch żuźłowy itd., które powinny być suche i wolne od krzemionki (wolne od piasku)

**Tabela 10.1: Klasyfikacja złomu zawierającego magnez i definicja materiałów do recyklingu.**

Typowa produkcja magnezu wtórnego jest pokazana na poniższym rysunku.



**Rysunek 10.7:** Schemat technologiczny procesu produkcji magnezu wtórnego

Proces zaczyna się odbiorem różnych surowców wtórnych. Po kontroli jakości, mającej na celu określenie typu złomu, jest on składowany oddzielnie dla ustalenia najwłaściwszego sposobu recyklingu. Następnie posortowany materiał jest przesyłany na wytapialnię. Wytapianie magnezu i wytwarzanie stopów jest wykonywane w pośrednich piecach gazowych lub elektrycznych. Mogą być stosowane topniki lub obojętny gaz chroniący przed utlenianiem, sześćiofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ). Następnie ciekły metal jest odlewany na wtórne wlewkę magnezowe, stanowiące półwyrób.

## 10.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Produkcja metali alkalicznych, jak również metalicznego wapnia, strontu i magnezu powoduje oddziaływanie na powietrze, wodę i glebę, przy czym najważniejsze zrzuty do środowiska można zasadniczo sklasyfikować jak następuje.

- **Zużycie surowców i energii**
  - Zużycie surowców i energii
- **Emisje do powietrza**
  - pył z kalcynowania dolomitu i tlenku magnezu
  - chlor i HCl jako część gazów z elektrolizerni i wentylacji elektrolizerni.  
Chlorowane węglowodory ze stosowania technik zamrażania i sprężania do skraplania chloru
  - $\text{SF}_6$ , który jest stosowany w operacji odlewania do ochrony ciekłego magnezu przed ponownym utlenianiem
  - dioksyny generowane przez etap chlorowania przy elektrolitycznej produkcji pierwotnego magnezu
- **Pozostałości stałe, odpady stałe i produkty uboczne**
  - pył, opary i szlam
  - glinian wapnia i strontu

- **Emisje ścieków**

- woda przelewowa z systemów odpylania mokrego
- dioksyny, ponieważ produkcja magnezu w procesie elektrolitycznym generuje dioksyny na etapie chlorowania; dioksyny te muszą być usuwane z wody płuczkowej.
- zrzuty z obiegów chłodzenia wodnego

### 10.2.1 Zużycie surowców i energii

Ilość energii potrzebnej do produkcji wapnia metalicznego z zastosowaniem procesu metalotermicznego, wynosi około 20 – 25 kWh/kg wyprodukowanego metalu. Do tej bezpośredniej energii musi być dodana energia potrzebna do produkcji kalcynowanego CaO i elektrolitycznie produkowanego aluminium. Produkcja wapnia metalicznego metodą elektrolizy, która nie jest stosowana w Europie, wymaga około 33 – 35 kWh/kg wapnia metalicznego przy obecnej sprawności około 60 %.

Zużycie energii elektrycznej w elektrolizie magnezu mieści się w zakresie 13 – 14 kWh/kg Mg. Do tego musi być dodana energia potrzebna do produkcji chlorku magnezu z różnych surowców.

### 10.2.2 Emisje do powietrza

Dostępne dane dotyczące emisji do powietrza przy produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych wyrażone jako emisje jednostkowe tzn. odniesione do masy jednostkowej wytwarzanego produktu, są podane w dalszym tekście.

Substancja zanieczyszczająca	Sód metaliczny		Lit metaliczny	
	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t
Chlor	0,1 - 1	0,05	1 - 16	18,2
HCl	n.a.	n.a.	1 - 2	103
Środek chłodniczy R 22 (N 1)		200	n.a.	n.a.
Pył	4 - 6	120	n.a.	n.a.
<b>Uwagi:</b> (N 1) R 22 jest środkiem ODS (substancja wyczerpująca ozon) przewidzianym do wycofania. n.a. = niedostępne				

**Tabela 10.2: Emisje do powietrza z produkcji sodu i litu metalicznego**

Głównymi emisjami do atmosfery przy produkcji wapnia i strontu metalicznego są emisje pyłów. Pył może być generowany przy rozładunku i kruszeniu wapna kalcynowanego, przy mieszaniu i zagęszczaniu wapna i aluminium i przy mieleniu i przesiewaniu produkowanego metalu. Z powodu wypalania, koniecznego do produkcji tlenku strontu dla produkcji strontu metalicznego, do atmosfery emitowane jest około 420 kg CO<sub>2</sub> na każdą tonę wyprodukowanego tlenku strontu.

Produkcja magnezu metalicznego jest związana z emisją pyłu SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl, dioksyny i, w kilku przypadkach, emisją sześciofluorku siarki (SF<sub>6</sub>). Pył jest emitowany głównie z kalcynowania dolomitu stabilizowanego (dolime). Dioksyna jest generowana z pieca do chlorowania, w którym tlenek magnezu jest przekształcany na chlorek magnezu. Emisja sześciofluorku siarki (SF<sub>6</sub>) jest wynikiem konieczności ochrony magnezu metalicznego przed ponownym utlenianiem. Należy pamiętać, że SF<sub>6</sub> posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globu ziemskiego (23900 razy większy niż CO<sub>2</sub>) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. W związku z tym substancja ta powinna być zastąpiona innym środkiem tak szybko jak to możliwe.

Substancja zanieczyszczająca	Źródło i stężenie mg/Nm <sup>3</sup>	Masa jednostkowa/t magnezu metalicznego
<b>Pył</b>	Z kalcynowania dolomitu 100 (N 1) Z kalcynowania MgO 16 Z suszenia grudek 40 Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 3 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 16	4 kg/t (reprezentujące cały proces)
<b>SO<sub>2</sub></b>	Z kalcynowania dolomitu 30 Z kalcynowania MgO 80 Z suszenia grudek 30 Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 200 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 50	7 kg/t (reprezentujące cały proces)
<b>NO<sub>x</sub></b>	Z kalcynowania dolomitu 80 Z kalcynowania MgO 110 Z suszenia grudek 50	3 kg/t (reprezentujące cały proces)
<b>Cl<sub>2</sub> i HCl</b>	Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 70 Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 50 Z elektrolizy 3	4 kg/t (reprezentujące cały proces)
<b>Dioksyna</b>	Z oczyszczania gazów odlotowych z chlorowania 0,8 ng/Nm <sup>3</sup> Z chlorowania (gaz wentylacyjny) 0,8 ng/Nm <sup>3</sup> Z elektrolizy/chlorowania (hala/gaz)	12 μg/t TEQ 28 μg/t TEQ 13 μg/t TEQ
<b>CO<sub>2</sub></b>	Emisja z całego procesu	6,3 t/t
<b>SF<sub>6</sub></b>	Z hali lejniczej (N 2)	0,45 kg/t odlanego magnezu
<b>Uwagi:</b>		
(N 1) Gaz odlotowy z kalcynatora zawieszinowo-gazowego, stosowanego do kalcynowania dolomitu, jest oczyszczany w filtrze elektrostatycznym.		
(N 2) SF <sub>6</sub> jest stosowany w procesie odlewania do ochrony magnezu przed ponownym utlenianiem. SF <sub>6</sub> posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globalnego (23900 razy większy niż CO <sub>2</sub> ) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. Dlatego substancja ta powinna być zastąpiona inną tak szybko jak to możliwe		
n.a. = niedostępne		

**Tabela 10.3: Emisja do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego przy zastosowaniu procesu chlorowania - elektrolitycznego**

Substancja zanieczyszczająca	Źródło	mg/Nm <sup>3</sup>	Masa jednostkowa/t magnezu metalicznego
<b>Pył</b>	Kalcynowanie dolomitu	< 100	3,5 kg/t.
<b>CO<sub>2</sub></b>		130 – 180 g/Nm <sup>3</sup>	4,5 - 6 t/t
<b>SO<sub>2</sub></b>		0,5	0,016 kg/t
<b>NO<sub>x</sub></b>		90	3,1 kg/t
<b>N<sub>2</sub>O</b>		4	0,13 kg/t
<b>Pył</b>	Redukcja w próżni	n.m.	0,5 kg/t (N 3)
<b>Argon</b>		n.m.	4,3 Nm <sup>3</sup> /t
<b>Wodór</b>		n.m.	0,7 Nm <sup>3</sup> /t
<b>Dioksyna</b>	Redukcja, rafinacja i wytapianie	0,08 ng/Nm <sup>3</sup>	3 μg/t TEQ

<b>SF<sub>6</sub></b>	Rafinacja i odlewanie	n.m.	0,5 - 1 kg/t
<b>Uwaga</b>			
(N 1) SF <sub>6</sub> jest stosowane w procesie rafinacji i odlewania dla ochrony przed ponownym utlenianiem magnezu SF <sub>6</sub> posiada bardzo wysoki potencjał ocieplania globalnego (23900 razy większy niż CO <sub>2</sub> ) i dlatego jest substancją kontrolowaną zgodnie z protokołem z Kyoto. Dlatego substancja ta powinna być zastąpiona inną tak szybko jak to możliwe			
(N 2) Prezentowana wartość opiera się tylko na jednym pojedynczym pomiarze			
(N 3) Stosując skrubler			
n.a. = niedostępne      n.m. = nie mierzone			

**Tabela 10.4: Emisje do powietrza przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu redukcji cieplnej.**

### 10.2.3 Typowe emisje do wody

Przy produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych emisje do wody są w dużym stopniu zależne od stosowanego procesu, na przykład od stosowanego systemu ograniczania i sposobu oczyszczania ścieków. Istnieje szereg systemów gromadzenia wody i oczyszczania ścieków. Głównymi zanieczyszczeniami wody są zawiesina stała, związki metali i, w przypadku elektrolizy magnezu, również chlorowane węglowodory i dioksyny. Produkcja wapnia metalicznego i strontu metalicznego nie jest związana z generowaniem ścieków specyficznych dla procesu. Dostępna informacja na temat emisji wody jest podana w następujących tabelach.

Składniki	Sód metaliczny	Lit metaliczny mg/l
Chlor całkowity	Ściek ponownie wykorzystywany	niedostępne
Zawiesina stała	Ściek ponownie wykorzystywany	20 – 40

**Tabela 10.5: Emisje do wody przy produkcji sodu i litu metalicznego**

[tm 106, Farrel, 1998]

Substancja zanieczyszczająca	Źródło	Emisje do wody mg/Nm <sup>3</sup> wody	Masa jednostkowa/t
<b>Wodorotlenek magnezu</b>	Wypalanie dolomitu stabilizowanego		21 kg/t MgO
<b>Wodorotlenek wapnia</b>	Wypalanie dolomitu stabilizowanego		100 kg/t MgO
<b>Koks</b>	Grudkowanie		1,6 kg/t Mg-metalicznego
<b>Węglowodory chlorowane (N 1)</b>	Uzdatnianie wody	0,15	0,017 g/t Mg-metalicznego (Ogółem 0,053)
<b>Dioksyna</b>	Uzdatnianie wody	100 ng/Nm <sup>3</sup>	13 µg/t Mg-metalicznego Ogółem 33 µg/t Mg-metalicznego (równoważniki TCDD)
<b>Uwagi:</b>			
(N 1) Suma sześciochlorobenzenu, pięciochlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu			
n.a. = niedostępne			

**Tabela 10.6: Emisje do wody przy produkcji magnezu metalicznego z zastosowaniem procesu elektrolitycznego**

W produkcji magnezu metalicznego generowany jest kożuch żużlowy i pozostałości pochodzące z tygla, które nie mogą być poddane recyklingowi i dlatego muszą być ługowane w wodzie w celu uzyskania obojętnego wodorotlenku magnezu, z pierwiastkami stopowymi, w postaci uwodnionego szlamu. Na tonę metalu wytwarzane jest około 0,5 tony szlamu zawierającego około 50 % wody.

#### 10.2.4 Produkty uboczne, pozostałości z procesu i odpady stałe

Produkcja metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jest związana z wytwarzaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów stałych, które są również wymienione w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości specyficzne dla procesu produkcji alkaliów i metali alkalicznych są wymienione poniżej.

Produkowany metal	Pozostałość	Źródło	Ilość
<b>Sód</b>	placek filtracyjny	stopień oczyszczania sodu zbiorniki magazynowe (N 1) wytwarzany jako produkt uboczny	n.a.
	osad chlor		n.a. 1,6 t Cl/t metalu
<b>Lit</b>	ług macierzysty	krystalizacja	n.a.
	zużyte anody	elektrolizer	n.a.
<b>Wapń</b>	glinian wapnia	piec próżniowy	n.a.
	zużyte wyłożenie pieca	piec próżniowy	n.a.
<b>Stront</b>	glinian strontu	piec próżniowy	n.a.
	zużyte wyłożenie pieca	piec próżniowy	n.a.
<b>Magnez (proces elektrolityczny)</b>	szlam i żwir	wypalanie dolomitu stabilizowanego	0,05 t/t MgO
	Żużel szlam zawierający dioksyne szlam zawierający metal pył z dolomitu stabilizowanego	piec do chlorowania uzdatnianie wody elektroliza i hala lejnicza produkt uboczny z kalcynowania dolomitu	0,14 t/t metalu 0,01 t/t metalu 0,04 t/t metalu
	elektrolit nadmiarowy	produkt uboczny z elektrolizy	0,28 t/t MgO 0,18 t/t metalu
<b>Magnez (proces cieplny)</b>	pył dolomitowy i pofiltracyjny	Pył dolomitowy i pofiltracyjny redukcja w piecu próżniowym	1 t/t metalu 2,5 - 3 t/t metalu
	Żużel granulowany Suchy żużel drobnoziarnisty Żużel mokry żużel	etap rafinacji	0,5 – 0,7 t/t metalu 0,3 – 0,5 t/t metalu 0,3 t/t metalu
<b>Uwaga:</b> (N 1) Osady ze zbiorników magazynowych są spalane na otwartym trzonie a opary są zbierane i oczyszczane w skruberze dwustopniowym, następnie przepuszczane do trzeciego stopnia stosującego HCl; który oczyszcza również opary z płukania placka filtracyjnego			
n.a. = niedostępne			

**Tabela 10.7: Pozostałości powstające przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych**

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

W tej części przedstawiony jest szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości, jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Podane przykłady mają na celu zademonstrowanie technik, które ilustrują wysoki poziom wyników w zakresie ochrony środowiska. Techniki podawane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczonych przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny ze strony Europejskiego Biura IPPC. Techniki ogólne, opisane w rozdziale 2 „powszechne procesy”, mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów stosowanych w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i towarzyszące (pomocnicze).

Dotyczy to zwłaszcza transportu surowców i procesów obróbki wstępnej oraz systemów sterowania procesem i ograniczania. Ważna jest również kontrola parametrów roboczych elektrolizerów i pieców oraz zapobieganie emisjom niezorganizowanym z elektrolizerów, pieców a także z procesów spuszczenia i odlewania. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, w szczególności te techniki, które dotyczą zbierania, transportu i odpylania mokrego chloru gazowego i produkcji podchlorynu sodu z zastosowaniem dwóch skrubców połączonych szeregowo. Techniki te są opisane w dokumencie referencyjnym BAT dla przemysłu chloru i alkaliów i należy je również wziąć pod uwagę.

### 10.3.1 Materiały, składowanie i transport

Surowcami stosowanymi do produkcji alkaliów i metali alkalicznych są chlorek sodu, węglan litu i strontu itd., kamień wapienny, dolomit, magnezyt i środki redukujące, np. proszek aluminiowy. Składowanie i transport tych materiałów powoduje emisje pyłów do powietrza. Czasami są to niezorganizowane emisje pyłów.

Wskazane jest magazynowanie i transport surowców wewnątrz, przy czym do zapobiegania emisjom niezorganizowanym do środowiska i stanowisk pracy stosowane są zamknięte beczki, silosy, zasobniki i leje samowyladowcze. Kamień wapienny i dolomit mogą być również składowane na hałdach; w takim przypadku należy podejmować odpowiednie środki zaradcze przeciw wytwarzaniu pyłów.

Do transportowania miałkich, pylących materiałów stosowane są zamknięte przenośniki i systemy przesypowe, gdzie w punktach powstawania pyłu stosowane jest wyposażenie wyciągowe i filtrujące. Powietrze obciążone pyłem z silosów, zamkniętych przenośników i systemów załadowniczych jest oczyszczane za pomocą filtrów workowych, które mogą być kontrolowane przez pomiar spadku ciśnienia, który służy do sterowania mechanizmu oczyszczania. W niektórych instalacjach stosuje się kruszarki lub wyposażenie do aglomerowania i grudkowania w celu uzyskania pożądanego uziarnienia materiału wsadowego. Powietrze zasysane z rejonu kruszarek i wyposażenia aglomeracyjnego jest odpylane przez filtry workowe.

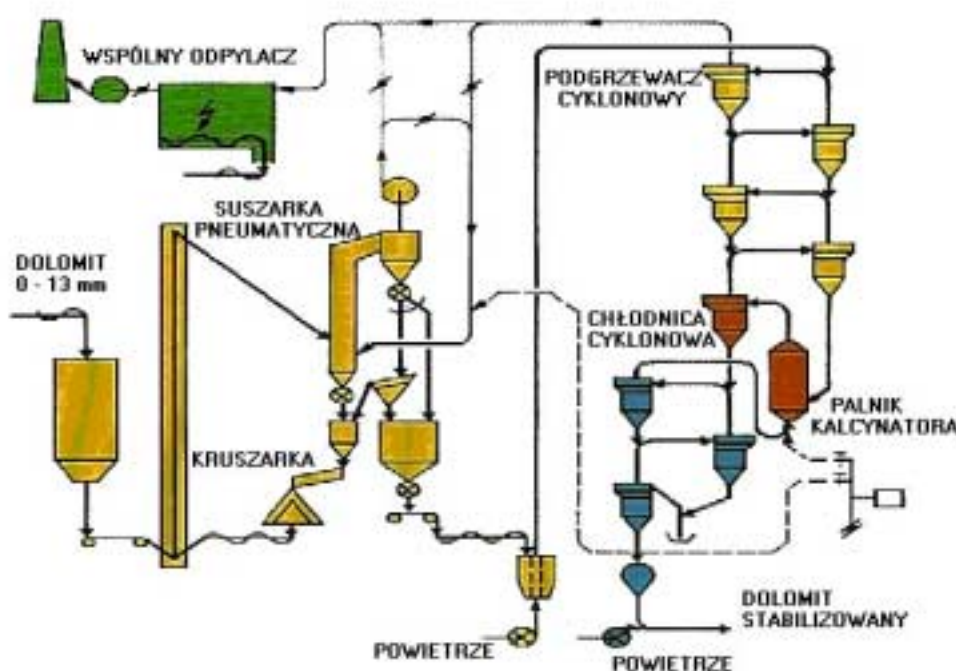
### 10.3.2 Techniki obróbki wstępnej

Produkcja magnezu metalicznego jest częściowo oparta na kalcynowanym dolomicie i magnezycie jako surowcach. Kalcynowanie może być realizowane w piecach obrotowych lub pionowych. Piece mogą być ogrzewane różnymi paliwami, na przykład gazem ziemnym. Nową technologią stosowaną do kalcynowania dolomitu jest kalcynowanie zawieszinowo-gazowe (GSC), które jest przedstawione w poniższym przykładzie.

**PRZYKŁAD 10.01 PROCES KALCYNOWANIA ZAWIESINOWO-GAZOWEGO DO KALCYNOWANIA DOLOMITU I MAGNEZYTU JAKO PROCES OBRÓBKII WSTĘPNEJ PRZY PRODUKOWANIU MAGNEZU METALICZNEGO**



**Opis:** - Proces GSC składa się z kilku etapów technologicznych. Pierwszym etapem jest suszenie dolomitu w suszarce pneumatycznej z zastosowaniem gorących gazów odlotowych z instalacji GSC. Następnie suchy materiał jest kruszony w specjalnej kruszarce stożkowej. Sproszkowany wsad jest wdmuchiwany do rury pionowej pomiędzy drugim i pierwszym podgrzewaczem cyklonowym. Po wejściu do kanału rury pionowej materiał początkowo spada przeciwprądowo do strumienia gorącego gazu. Po podgrzaniu w czwartym cyklonie materiał osiąga temperaturę kalcynowania i jest kierowany do kalcynatora, gdzie odbywa się kompletne kalcynowanie. Kalcynator jest w zasadzie pionowym cylindrem, do którego od spodu wchodzi powietrze, paliwo i materiał, a gazy odlotowe unoszące kalcynowany materiał opuszczają cylinder u góry. Kalcynowane cząsteczki są przenoszone przez strumień gazu do cyklonu rozdzielającego, z którego gorące gazy przechodzą do podgrzewacza, natomiast produkt spada grawitacyjnie do chłodnicy. Proces jest kontrolowany przez skomputeryzowaną aparaturę kontrolno-pomiarową i system sterowania o wysokim standardzie.



**Rysunek 10.8: Kalcynator zawieszinowo-gazowy**

**Główne korzyści dla środowiska:** - Redukcja zużycia paliwa w porównaniu z innym systemem dzięki intensywnemu wykorzystywaniu energii cieplnej produktu i gazów odlotowych.

**Dane eksploatacyjne:**

Zużycie paliwa	1145 kcal/kg
Zużycie energii elektrycznej	33 kWh/t

Przy stosowaniu filtra elektrostatycznego poziom emisji pyłu wynosi  $< 30 \text{ mg/Nm}^3$

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - brak

**Aspekty ekonomiczne:** - Proces GSC ma niższe koszty eksploatacyjne niż inne systemy.

**Możliwość zastosowania:** - Proces może być zastosowany w nowych i istniejących zakładach (również w innych procesach produkcyjnych, gdzie odbywa się kalcynowanie, np. przy produkcji wapna)

**Bibliografia:** [tm 150, F.L.Schmidt 1992]

### 10.3.3 Procesy podstawowe

Najważniejszą częścią produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jest elektrolizer dla produkcji elektrolitycznej i piec próżniowy stosowany w procesie redukcji cieplnej. Ze względu na małą ilość producentów i w następstwie tego małą ilość instalacji produkcyjnych w UE i na świecie, techniki prezentowane jako techniki stosowane są również technikami branżowymi pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Cały magnez elektrolityczny jest produkowany przez elektrolizę chlorku magnezu, w większości przypadków chlorku bezwodnego. W tym procesie są więc dwa podstawowe etapy:

- Produkcja bezwodnego chlorku z surowców, i
- Elektroliza chlorku magnezu

Istnieje szereg procesów do wytwarzania bezwodnego chlorku. Poniższy przykład podaje opis ostatnio opracowanego i pomyślnie wdrożonego „Procesu odwadniania”.

#### **PRZYKŁAD 10.02 PRODUKCJA MAGNEZU PIERWOTNEGO Z ZASTOSOWANIEM PROCESU ODWADNIANIA.**

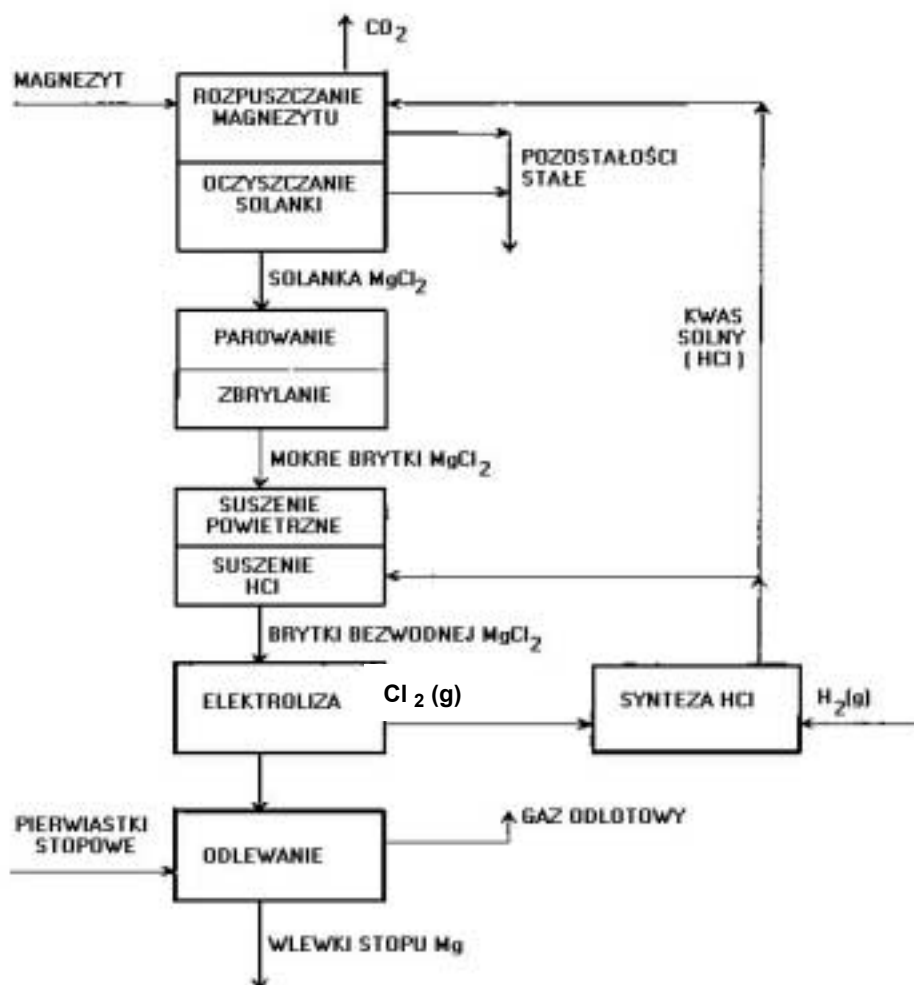
**Opis ogólny:** Proces odwadniania solanki  $MgCl_2$  opracowany przez firmę Norsk Hydro został wdrożony w zakładzie Norsk Hydro Canada uruchomionym w 1989 r. Proces ten jest opisany niżej i zilustrowany w załączonym schemacie blokowym.

**Instalacja odwadniania solanki  $MgCl_2$ :** Instalacja produkuje solankę  $MgCl_2$  przez rozpuszczenie skały magnezytowej w kwasie solnym (HCl). Po oczyszczeniu mającym na celu usuwanie rozpuszczonych zanieczyszczeń takich jak żelazo i glin solanka jest poddawana procesowi odparowywania i aglomeracji w celu tworzenia materiału ziarnistego (bryłki („prillis”)) nadającego się do technik suszenia z użyciem złoża zawieszinowego. Następnie bryłki są suszone dwuetapowo, najpierw gorącym powietrzem, a następnie kwasem solnym gazowym w celu produkowania prawie bezwodnego  $MgCl_2$ .

**Elektroliza i synteza HCl:** Wysokoamperażowe elektrolizery konstrukcji Hydro pracują przy około 400 kA. Są one zasilane w sposób ciągły bryłkami bezwodnego  $MgCl_2$  z instalacji odwadniania. Ciekły Mg metaliczny jest wyciągany okresowo z elektrolizerów i transportowany w zamkniętych kadziach do hali lejniczej.

Chlor gazowy generowany w procesie elektrolizy jest zawracany przez reakcję z wodorem tworząc kwas solny stosowany na stopniu rozpuszczania magnezytu. Z tego etapu syntezy HCl energia jest odzyskiwana w postaci wytwarzanej pary.

**Rafinacja wytwarzanie stopu i odlewanie:** W hali lejniczej magnezyt metaliczny jest rafinowany, wytwarzany jest stop i następuje odlewanie wlewków.



Rysunek 10.9: Schemat blokowy dla procesu odwadniania przy produkcji magnezu pierwotnego

Osiągnięty poziom emisji związany z użyciem BAT: osiągnięto następujące poziomy emisji:

Emisje do powietrza:

pył	0,4	kg/t Mg
SO <sub>2</sub>	< 0,2	"
NO <sub>x</sub>	2	"
Cl <sub>2</sub> + HCl	< 1	"
SF <sub>6</sub>	0,5	"
Dioksyny <sup>1</sup>	< 1 0	μg/t Mg

Emisje do wody:

węglowodory chlorowane <sup>2</sup>	< 0,01	g/t Mg
Dioksyny <sup>1</sup>	< 0,1	μg/t Mg

<sup>1</sup> Suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD

<sup>2</sup> Suma sześć- i pięć- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.

**Możliwość zastosowania:** nowe instalacje

### 10.3.4 Zbieranie gazu i ograniczanie

Techniki do zbierania oparów i ograniczania omawiane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla produkcji alkaliów i metali alkalicznych. Filtr workowy i skrubery, również skrubery wielostopniowe, są zwykle stosowane do oczyszczania gazów odlotowych. Powietrze wyciągane z elektrolizerni, gdzie produkowany jest sól metaliczny, może być oczyszczane z zastosowaniem dwustopniowego skrubera venturi i wieży z wypełnieniem, w której do usuwania chloru stosowana jest soda kaustyczna.

Jak wykazano w poniższym przykładzie, gaz odlotowy z pieca do chlorowania przy produkcji magnezu jest oczyszczany w szeregu skruberów i filtrów elektrostatycznych mokrych przed końcowym spopieleniem w dopalaczu. Chlor gazowy generowany podczas elektrolizy magnezu jest oczyszczany w filtrze workowym w celu usunięcia zawartych w nim soli przed zawróceniem do etapu chlorowania.

### **PRZYKŁAD 10.03 OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH DIOKSYNY I WĘGLOWODORY CHLOROWANE**

#### **Opis:**

**Opis ogólny:** - Gazy odlotowe z pieców do chlorowania w instalacji do produkcji magnezu zawierają  $\text{Cl}_2$  i  $\text{HCl}$ , a także dioksyny i węglowodory chlorowane (CHC). Gazy odlotowe są oczyszczane w szeregu skruberów dla usuwania  $\text{Cl}_2$  i  $\text{HCl}$ , a następnie w filtrach elektrostatycznych mokrych w celu usuwania aerozoli z gazu przed końcowym spopieleniem. Do gazów odlotowych dodawany jest  $\text{SO}_2$  gazowy pomiędzy etapami odpylania mokrego celem przekształcania  $\text{Cl}_2$  na  $\text{HCl}$  i tym samym poprawienia skuteczności odpylania mokrego. Woda z oczyszczania gazów odlotowych jest przesyłana do oczyszczalni ścieków.

**Instalacja spopielenia:** - Gazy odlotowe po odpylaniu mokrym zawierają jeszcze nadal niedopuszczalne ilości dioksyn i CHC, dlatego są poddawane końcowemu spopieleniu, podczas którego niszczone są lotne związki organiczne, łącznie z dioksynami i CHC.

Instalacja spopielenia posiada 5 komór pionowych, wypełnionych profilami ceramicznymi do wymiany ciepła, przełączanych przez zawory regulacyjne przepływu dla osiągnięcia efektywnego odzyskiwania ciepła. Gaz wlotowy jest prowadzony przez komory w modelu „inlet” („wlot”) i ogrzewany do temperatury reakcji przed wejściem do poziomej komory spalania na wierzchu komór. W komorze spalania CO zawarty w gazie (około 1-2%) jest spalany z gazem opałowym dostarczonym przez trzy palniki gazowe dla utrzymywania temperatury w komorze spalania powyżej 800 °C.

Oczyszczony gaz jest następnie przeprowadzany przez komory w trybie „outlet” („wylot”) dla odzyskania swojej zawartości cieplnej do ogrzewania gazu wlotowego po przełączeniu komór. Oczyszczony gaz jest następnie doprowadzany do komina.

**Główne korzyści dla środowiska:** Znacząca redukcja węglowodorów chlorowanych i dioksyn. Odzysk energii cieplnej generowanej w komorze spalania instalacji spopielającej.

#### **Osiągnięte sprawności niszczenia:**

węglowodory chlorowane	99,9% (skuteczność całkowita)
dioksyny	99,9% (skuteczność całkowita)
CO	100%

**Stężenie na wylocie:**

węglowodory chlorowane	0,01 mg/Nm <sup>3</sup>
dioksyny	0,8 ng/Nm <sup>3</sup>

Węglowodory chlorowane jako suma sześćcio- i pięcio- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.  
Dioksyny jako suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD.

Dane eksploatacyjne dla instalacji spopielającej:

Przepustowość:	70000 Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura komory spalania:	ponad 800 °C
Czas pobytu w komorze spalania:	minimum 2 sekundy

**Zużycie energii (zewnętrznej):**

Paliwo gazowe	30000 GJ/r
---------------	------------

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - w skrubkach dioksyny i węglowodory chlorowane przechodzą z gazu odlotowego do wody i dlatego konieczne jest dodatkowe uzdatnianie wody.

**Aspekty ekonomiczne:** - niedostępne

**Możliwość zastosowania:** - we wszystkich nowych i istniejących instalacjach.

**Bibliografia:** [tm 203, Hydro Magnesium, 1999]

**10.3.5 Sterowanie procesem**

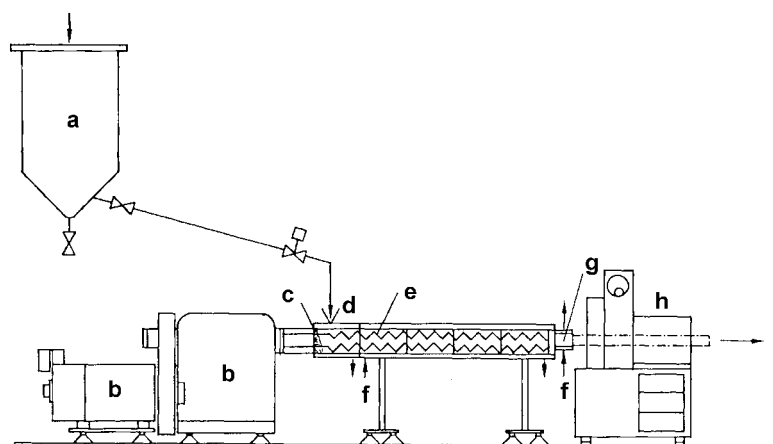
Zasady sterowania procesem omawiane w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej grupie. Dla większości etapów procesu i różnych trybów produkcji mogą być stosowane skomputeryzowane techniki sterowania.

**10.3.6 Operacje popieczowe**

Metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych są często sprzedawane w postaci wlewków, jak w przypadku magnezu, lub w postaci ukształtowanych kawałków różnej wielkości. Wlewki metalowe są produkowane przez odlewanie ciekłego metalu do wlewnic, przy czym metal musi być chroniony podczas odlewania przed powtórny utlenianiem. Metale alkaliczne takie jak sód są również wyciskane na kęsy metalowe.

***PRZYKŁAD 10.04 WYCISKARKA WYPŁYWOWA DO PRODUKCJI KĘSÓW SODU METALICZNEGO***

**Opis:** - Metal jest podawany do podwójnej wyciskarki ślimakowej, która jest chłodzona w taki sposób, że temperatura spada nieznacznie poniżej temperatury topnienia tuż przed tłoczniem wyciskającym. Kęsy sodu metalicznego mogą być cięte na przecinarce automatycznej w atmosferze gazu ochronnego.



ine

- a) Zbiornik magazynowy sodu, podgrzewany; b) Napęd; c) Warstwa uszczelniająca sodu;  
 d) Dysza zasilająca; e) Podwójna wyciskarka ślimakowa;  
 f) Płaszcz ogrzewania i chłodzenia; g) Tłocznik wyciskający; h) Przecinarka

### Rysunek 10.10: Schemat wyciskarki do produkcji kęsów metali alkalicznych

**Główne korzyści dla środowiska:** - zapobiega się tworzeniu zanieczyszczeń generowanych przez reakcję z powietrzem i wilgocią atmosferyczną.

**Dane eksploatacyjne:** - niedostępne

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - Nie ma żadnej reakcji z powietrzem i wilgocią atmosferyczną

**Aspekty ekonomiczne:** - niedostępne

**Możliwość zastosowania:** - wszystkie nowe i istniejące instalacje

**Bibliografia:** - [tm 107, Ullmanns, 1996]

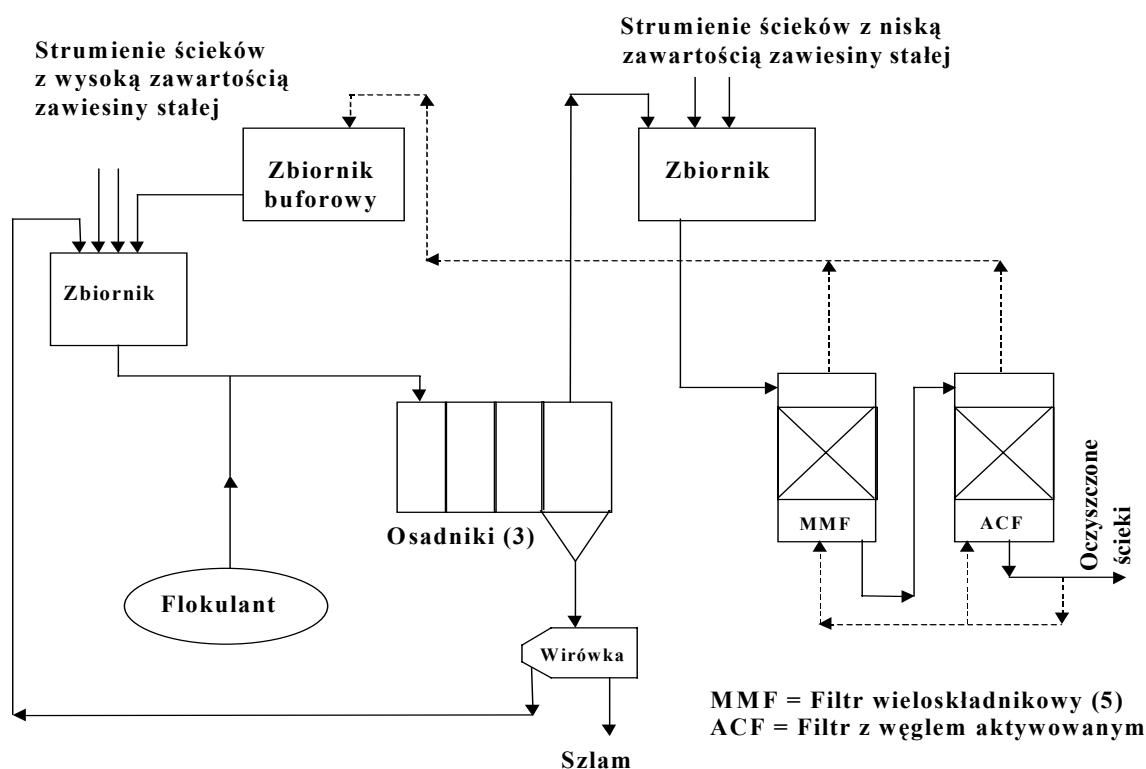
### 10.3.7 Uzdatanianie wody

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca; podaje się, że istniejące systemy uzdatniania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane dla usuwania rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej jak również dioksyn i węglowodorów chlorowanych. Konieczne jest usuwanie dioksyn i węglowodorów chlorowanych z wody płuczkowej. W poniższym przykładzie przedstawiona jest przykładowa oczyszczalnia ścieków, która redukuje dioksyny i węglowodory chlorowe z wody płuczającej.

#### **PRZYKŁAD 10.05 OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW ZAWIERAJĄCYCH DIOKSYNY I WĘGLOWODORY CHLOROWANE.**

**Opis:** - Zanieczyszczone strumienie ścieków z różnych części zakładu produkcyjnego magnezu, łącznie z wodą z oczyszczania gazów odlotowych instalacji chlorowania, są oczyszczane w oczyszczalni ścieków w celu obniżenia zawartości dioksyn i węglowodorów chlorowanych o więcej niż 99%.

**Oczyszczalnia ścieków:** - Oczyszczalnia ścieków, pokazana na następnym rysunku, bazuje na trzech różnych jednostkach operacyjnych.



**Rysunek 10.11: Oczyszczalnia do usuwania dioksyn i węglowodorów chlorowanych ze ścieków**

Zbierane są strumienie ścieków z wysokimi zawartościami zawiesiny stałej; zawiesina stała jest oddzielana przez kłaczkowanie i sedymentację. Szlam z osadników jest odwadniany w wirówce do zawartości wody około 50 %. Faza stała uzyskana z oczyszczania ścieków, zawierająca dioksyny i węglowodory chlorowane, jest spopielana na zewnątrz zakładu.

Większe ilości ścieków z niską zawartością zawiesiny stałej są oczyszczane w filtrach wieloskładnikowych (filtry piaskowe) usuwających cząsteczki o wielkości do 1  $\mu\text{m}$ . Cząsteczki stałe są wypłukiwane okresowo z powrotem do osadników.

Ostatnim etapem w procesie oczyszczania jest oczyszczanie precyzyjne za pomocą węgla aktywnego. Małe cząstki i część dioksyn rozpuszczalna w wodzie oraz węglowodory chlorowane są adsorbowane na węglu aktywnym. Węgiel aktywny jest wymieniany okresowo, a zużyty węgiel jest spopielany poza zakładem.

Oczyszczalnia ścieków jest integralną częścią instalacji chlorowania. Instalacja jest sterowana za sterowni centralnej i nie są potrzebni żadni dodatkowi operatorzy. Okresowe prace są związane z transportem szlamu, konserwacją i wymianą węgla aktywnego.

Główne korzyści dla środowiska:

**Osiągane skuteczności usuwania:**

węglowodory chlorowane	99,5% lub lepiej
dioksyny	99,5% lub lepiej



**Stężenia w wodzie zrzucanej:**

węglowodory chlorowane	0,15 mg/Nm <sup>3</sup> wody
dioksyiny	100 ng/Nm <sup>3</sup> wody

Węglowodory chlorowane jako suma sześć- i pięcio- chlorobenzenu i ośmiochlorostyrenu.  
Dioksyiny jako suma PCDD i PCDF wyrażonych jako równoważniki TCDD.

**Dane eksploatacyjne:****Dla oczyszczalni ścieków**

Przepustowość:	600 m <sup>3</sup> /h
Materiały konstrukcyjne pozwalają na oczyszczanie kwaśnych ścieków do pH 1,5	
Ilość wytwarzanego szlamu:	około 350 t/r (50 % wody)

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - Szlam z oczyszczalni ścieków musi być spopielany, co znowu powoduje emisje do powietrza i gleby.

**Aspekty ekonomiczne:** - niedostępne

**Możliwości zastosowania:** - wszystkie nowe i istniejące zakłady

**Bibliografia:** - [tm 204, Hydro Magnesium 1999]

Techniki podane w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane w obrębie procesu.

**10.3.8 Redukcja pozostałości z procesu**

Procesy, które były omawiane wcześniej jako techniki stosowane, opisane w rozdziale charakteryzującym aktualne poziomy emisji i zużycia, są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Najważniejszym środkiem do redukcji skutków oddziaływania zrzucanych pozostałości jako odpadów na środowisko są środki zaradcze zintegrowane z procesem, które prowadzą do generowania mniejszej ilości pozostałości. Jeśli ilość pozostałości z procesu jest minimalizowana przez stosowanie pierwotnych środków zaradczych, to pozostała, nieunikniona ilość powinna być zawracana do procesu lub wykorzystywana ponownie w maksymalnie możliwym stopniu. Na końcowy wybór procesu będą wpływać konkretne materiały wsadowe. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również brane pod uwagę w łączności z tymi procesami.

**10.4 Najlepsze dostępne techniki BAT**

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału, należy zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia jak również zakresy poziomów, jakie

przedstawiono w niniejszym rozdziale zostały ocenione w wyniku powtarzania następujących etapów:

- rozpoznanie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska dla sektora; którymi w przypadku wytwarzania alkaliów i metali ziem alkalicznych są chlor, HCl, dioksyna, SF<sub>6</sub>, pył, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, ścieki, pozostałości takie jak szlam, glinian, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) odgrywały główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych etapów, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia informacji w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości - poziomy emisji i zużycia, związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko, nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np. okresów uśredniania)

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów odpowiadających stosowaniu BAT” od określenia „osiągalny poziom” stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny” przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik oznacza to, że można go uzyskać przy zastosowaniu tych technik po pewnym czasie w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycję dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT” dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprowadzicie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

#### **10.4.1 Składowanie i transport materiałów**

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik BAT dla składowania i transportu materiałów, przedstawione w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

#### **10.4.2 Wybór procesu**

##### **10.4.2.1 Techniki obróbki wstępnej**

Techniki prezentowane w rozdziale 2 do wstępnego przetwarzania surowców będą częściowo najlepszymi dostępnymi technikami BAT dla tego sektora. Tam gdzie do przygotowania surowca potrzebny jest proces kalcynowania, np. do kalcynowania dolomitu, tam z powodzeniem stosowana jest technika kalcynatora zawieszinowo-gazowego (GSC). Odpowiadający BAT poziom emisji dla pyłu wynosi  $< 30 \text{ mg/Nm}^3$ , jeśli zapyłony gaz odlotowy jest oczyszczany za pomocą filtra elektrostatycznego i  $5 \text{ mg/Nm}^3$  przy stosowaniu filtra workowego. Z powodu wysokich kosztów inwestycyjnych dla instalacji takiego systemu kalcynatora, zakład produkcyjny powinien posiadać określoną zdolność produkcyjną.

##### **10.4.2.2 Procesy podstawowe**

W zależności od różnych produkowanych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych stosowany proces metalurgiczny ma duży wpływ na skutki oddziaływania produkcji na środowisko. Odpowiednio do produkowanych metali w przemyśle stosowane są następujące procesy metalurgiczne, uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora.

Produkowany metal	Proces	Jednostka produkcyjna	Technika ograniczania	Uwagi i okoliczności
<b>Sód</b>	elektroliza stopionego chlorku sodu	elektrolizer (elektrolizer Downsa)	skruber do oczyszczania powietrza z elektrolizerni	<ul style="list-style-type: none"> <li>Możliwy odpowiadający poziom chloru w powietrzu wentylacyjnym jest <math>&lt;1\text{mg}/\text{Nm}^3</math>.</li> <li>Alarmy przekroczenia dopuszczalnej zawartości chloru powinny być zainstalowane w elektrolizerni i w instalacji przetwarzania chloru.</li> </ul>
<b>Lit</b>	elektroliza chlorku litu i potasu	elektrolizer (elektrolizer Downsa)	skruber do oczyszczania powietrza z elektrolizerni	<ul style="list-style-type: none"> <li>Możliwy odpowiadający poziom chloru w powietrzu wentylacyjnym jest <math>&lt;1\text{mg}/\text{Nm}^3</math>.</li> <li>Chlor produkowany w elektrowni jest zbierany przez próżnię częściową, a następnie pochłaniany w sodzie kaustycznej do produkcji podchlorynu sodu.</li> <li>Alarmy przekroczenia dopuszczalnej zawartości chloru powinny być zainstalowane w elektrolizerni.</li> </ul>
<b>Potas</b>	redukcja chlorku potasu sodem metalicznym	kolumna reakcyjna	skruber	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nie ma żadnej informacji nt. instalacji produkującej potas metaliczny w UE.</li> </ul>
<b>Wapń</b>	redukcja cieplna tlenku wapnia glinem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy		<ul style="list-style-type: none"> <li>Metal jest skraplany w chłodzonej części pieca.</li> <li>Nie ma żadnych znaczących emisji z pracy pieca.</li> </ul>
<b>Stront</b>	redukcja cieplna tlenku strontu glinem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy		<ul style="list-style-type: none"> <li>Metal jest skraplany w chłodzonej części pieca.</li> <li>Nie ma żadnych znaczących emisji z pracy pieca.</li> </ul>
<b>Magnez</b>	chlorowanie tlenku magnezu	piec szybowy do chlorowania	wielostopniowy skruber połączony z filtrem elektrostatycznym i dopalaczem. Proces może być połączony z wdmuchiowaniem węgla aktywnego	<ul style="list-style-type: none"> <li>Proces chlorowania nie może już być uważany za najlepszą dostępną technikę BAT dla nowych zakładów produkujących magnez metodą elektrolizy.</li> <li></li> </ul>
	odwadnianie solanki $\text{MgCl}_2$	parowanie/zbryłanie		<ul style="list-style-type: none"> <li>Emisje dioksyn wynoszą <math>&lt; 10\ \mu\text{g}/\text{t TEQ}/\text{t}</math> zamiast <math>53\ \mu\text{g}/\text{t TEQ}/\text{t}</math> dla procesu, który potrzebuje etapu chlorowania. Dlatego proces odwadniania solanki <math>\text{MgCl}_2</math> jest uważany za najlepszą dostępną technikę BAT dla nowych instalacji.</li> </ul>

	elektroliza chlorku magnezu (N1)	elektrolizer wysokoamperażowy	filtr workowy do oczyszczania chloru gazowego generowanego w procesie elektrolizy, który jest następnie zawracany do etapu chlorowania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrolizer pracuje w zakresie 300 - 400 kA</li> <li>• Elektrolizer jest zasilany ciekłym chlorkiem magnezu w trybie przerywanym lub stałym chlorkiem magnezu w trybie ciągłym.</li> <li>• Ciekły magnez metaliczny jest wyciągany okresowo z elektrolizera.</li> <li>• Ilość SF<sub>6</sub> stosowana w hali lejniczej powinna być zredukowana w maksymalnie możliwym stopniu i zastąpiona przez mniej szkodliwą substancję tak szybko jak to możliwe (N1).</li> </ul>
	redukcja cieplna tlenku magnezu krzemem	elektrycznie ogrzewany piec próżniowy	filtr elektrostatyczny i filtr workowy (mokry)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Możliwy odpowiadający BAT poziom pyłu przy stosowaniu filtra elektrostatycznego wynosi 20 - 30mg/Nm<sup>3</sup>.</li> <li>• Ilość SF<sub>6</sub> stosowana w hali lejniczej powinna być zredukowana w maksymalnie możliwym stopniu i zastąpiona przez mniej szkodliwą substancję tak szybko jak to możliwe (N1).</li> </ul>
<p><b>Uwaga:</b> (N 1) Z powodu dużego potencjału SF<sub>6</sub>, do ocieplania globalnego stwierdzono, że alternatywą mogłoby być stosowanie dwutlenku siarki.</p>				

**Tabela 10.8 Jednostki produkcyjne uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji alkaliów i metali alkalicznych**

### 10.4.2.3 Sterowanie procesem

Techniki prezentowane w różnych punktach rozdziału 2, opisującego możliwości sterowania procesem przez skomputeryzowane systemy, będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Za najważniejsze z tych technik uważa się:

- Sterowanie pracą elektrolizera dla optymalizowania warunków eksploatacyjnych. Kluczowymi parametrami są napięcie elektrolizera, wartość pH i temperatura.
- Sterowanie pracą pieca próżniowego w celu optymalizowania warunków eksploatacyjnych. Kluczowymi parametrami są ciśnienie i temperatura w różnych punktach pieca i w systemie transportu gazu, stężenie tlenu i tlenku węgla lub dwutlenku węgla i ciśnienie w układzie.
- Sterowanie procesem z użyciem odpowiednich metod tak, aby możliwe było utrzymywanie warunków eksploatacyjnych na optymalnym poziomie i aby zapewnić alarmy dla stanów, które są poza dopuszczalnym zakresem roboczym.
- Operatorzy obsługujący instalację powinni być szkoleni i instruowani w zakresie prawidłowych procedur roboczych i parametrów sterowania.
- Stosowanie dobrej praktyki konserwacji dla urządzeń technologicznych, systemów ograniczania i innych procesów towarzyszących. Należy wdrożyć system kontroli.
- W celu redukcji zagrożeń pożarowych należy zainstalować czujki pożarowe.

### 10.4.2.4 Operacje popieczowe

Techniki prezentowane jako techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT są również uważane za najlepsze dostępne techniki BAT w tym sektorze. Stosownie do zwykle stosowanych operacji popieczowych jak odlewanie, mielenie i przesiewanie, najlepsze dostępne techniki BAT są zdefiniowane jak następuje:

- Z powodu bardzo wysokiego potencjału ocieplania globalnego SF<sub>6</sub> (potencjał 23900 razy większy niż CO<sub>2</sub>), ilość SF<sub>6</sub> stosowanego w hali lejniczej powinna być obniżona w maksymalnie możliwym stopniu, a SF<sub>6</sub> zastąpiony inną, mniej szkodliwą substancją tak szybko jak to możliwe.
- Różne etapy mielenia i przesiewania mogą być zamknięte w obudowach, w których utrzymywane jest ciśnienie nieznacznie niższe od ciśnienia zewnętrznego.
- Instalacje kruszenia i przesiewania mogą być wyposażone w cyklony i w filtry workowe dla odzyskiwania bardzo mialkich pyłów.
- Bardzo mialkie pyły wapnia i strontu metalicznego mogą być traktowane wodą w celu uniknięcia zagrożenia pożarowego. Końcowym produktem będzie wówczas mała ilość wapna.
- Dla redukcji zagrożenia pożarowego różne etapy mielenia i przesiewania powinny być odizolowane ogniowo jeden od drugiego.
- Dla zapobiegania rozprzestrzeniania się ognia przy składaniu wapnia różne części magazynu mogą być oddzielone materiałem obojętnym lub ścianami przeciwpożarowymi.
- W przypadku wykrycia pożaru wdmuchiwany jest azot.

### 10.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla technik zbierania gazów odlotowych jak również techniki ograniczania emisji do powietrza będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, prezentowanych dla ograniczania emisji do powietrza, za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora uważane są następujące techniki.



- Filtry workowe są odpowiednie do oczyszczania powietrza zasysanego ze składowiska surowców i urządzeń do transportu surowców. Odpowiadający najlepszym dostępnym technikom BAT poziom stężenia pyłu za filtrem workowym wynosi  $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ . Należy zauważyć, że filtr workowy mógłby osiągać bardzo niskie poziomy pyłu, co zależy od środka filtrującego. Jeśli specjalne przypadki (np. warunki BHP) wymagają bardzo niskich emisji pyłów, to można to osiągnąć stosując odpowiednie membranowe filtry workowe.
- Filtr elektrostatyczny lub filtr tkaninowy mogą oczyszczać gaz odlotowy z kalcynatora, przy czym odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT poziomy emisji pyłu wynoszą pomiędzy  $20\text{-}30 \text{ mg/Nm}^3$  dla filtru elektrostatycznego i  $5 \text{ mg/Nm}^3$  dla filtra workowego.
- Powietrze z elektrolizerni („stife”) musi być oczyszczone, aby zminimalizować ilość chloru i HCl zrzuconych do środowiska. Do usuwania chloru nadają się wielostopniowe skrubery venturi połączone z wieżą z wypełnieniem, z zastosowaniem sody kaustycznej. Odpowiadający najlepszym dostępnym technikom BAT poziom chloru wynosi  $< 1 \text{ mg/Nm}^3$
- Gaz odlotowy z pieców do chlorowania jest oczyszczany w wielostopniowych skrubkach połączonych z filtrem elektrostatycznym mokrym i dopalaczem w celu obniżenia emisji dioksyn i węglowodorów chlorowanych do powietrza. Całkowita skuteczność usuwania kombinacji technik ograniczania powinna wynosić 99,9 %. Dla osiągnięcia niższych stężeń dioksyn w gazie odlotowym można wziąć pod uwagę dodatkowe wdmuchiwanie węgla aktywnego. Ścieki ze skrubera i filtru elektrostatycznego mokrego muszą być oczyszczone w celu minimalizacji emisji dioksyn i węglowodorów chlorowanych do wody.

Poniższa tabela podsumowuje osiągane emisje odpowiadające stosowaniu najlepszej dostępnej techniki BAT i technik, które można stosować dla osiągnięcia tych poziomów.

Substancja zanieczyszczająca	Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, które można stosować dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	$< 5 \text{ mg/Nm}^3$	Filtr tkaninowy	Do odpylania gazów odlotowych zazwyczaj stosowane są filtry tkaninowe
	$< 20 - 30 \text{ mg/Nm}^3$	Filtr elektrostatyczny	Oczyszczanie gazów odlotowych z kalcynatora dolomitu stosowanego w produkcji magnezu metalicznego
Metale ciężkie		Filtr tkaninowy	Filtry tkaninowe o wysokiej skuteczności (np. membranowe filtry tkaninowe) mogą zapewniać osiągnięcie niskich poziomów metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
Cl	$< 1 \text{ mg/Nm}^3$	Wielostopniowe skrubery venturi połączone z wieżą z wypełnieniem, z zastosowaniem sody kaustycznej	Do oczyszczania powietrza z elektrolizerni



<b>Dioksyny i węglowodory z chlorowania przy produkcji Mg</b>	Całkowita skuteczność niszczenia > 99.9%	Wielostopniowe skrubery połączone z filtrem elektrostatyczny m mokrym i dopalaczem	Emisje dioksyn są < 10 µg/t TEQ/t dla odwadniania solanki MgCl <sub>2</sub> zamiast 53 µg/t TEQ/t dla procesu, który wymaga etapu chlorowania. Dlatego proces odwadniania solanki MgCl <sub>2</sub> jest uważany za najlepszą dostępną technikę BAT nowych instalacji.
<p><b>Uwaga.</b> Tylko emisje zbierane.          Emisje odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągłe kontrolowanie (monitoring) w okresie eksploatacyjnym. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość jest średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, na etapie projektowania systemu pod uwagę będą brane charakterystyki gazu i pyłu oraz stosowana prawidłowa temperatura robocza</p>			

**Tabela 10.9: Poziomy emisji do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT**

#### 10.4.4 Ścieki

Techniki prezentowane w rozdziale 2 dla oczyszczania ścieków i ponownego wykorzystywania wody będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora. Stosownie do technik, które należy wziąć pod uwagę, które są prezentowane dla uzdatniania wody, za najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora uważane są następujące techniki:

- Przy produkcji magnezu metalicznego ściek płuczkowy z etapu chlorowania powinien być oczyszczany dla minimalizowania emisji do wody dioksyn i węglowodorów chlorowanych, przez stosowanie flokulacji i usuwanie zawiesiny stałej, a w drugim etapie uzdatniania przez stosowanie węgla aktywnego.
- Zamknięte obiegi wodne są odpowiednie dla skrubarów, systemów chłodzenia i procesów granulacyjnych.
- Upust z zamkniętych obiegów wodnych musi być oczyszczany w celu usunięcia z wody zawiesiny stałej i związków metali.
- Oczyszczony ściek powinien być zwracany i ponownie wykorzystywany w maksymalnym możliwym stopniu.
- Ciecze płuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przed zrzucaniem.
- Objęcie systemami odprowadzania ścieków wszystkich ścieków zakładowych, gdzie to możliwe i oczyszczanie ścieków stosownie do ich zawartości, wraz z analizą przed ich zrzucaniem.

#### 10.4.5 Pozostałości z procesu

Techniki prezentowane z rozdziale 2 dla minimalizacji odpadów będą częścią najlepszych dostępnych technik BAT dla tego sektora i dlatego powinny być brane pod uwagę przy wyborze techniki lub sposobu eksploatacji instalacji, który ma najmniejszy wpływ na środowisko. Najważniejszym czynnikiem redukcji skutków oddziaływania na środowisko ze strony pozostałości zrzucanych do środowiska w postaci odpadów są środki zaradcze zintegrowane z procesem, które dają w rezultacie mniejszą ilość pozostałości. Jeśli ilość pozostałości z procesu jest minimalizowana przez stosowanie pierwotnych środków zaradczych, to reszta odpadów powinna być zwracana lub ponownie wykorzystywana w maksymalnym możliwym stopniu.

Stosownie do procesów, które zdefiniowano jako techniki stosowane, następujące sposoby wykorzystania, recyklingu i ponownego wykorzystywania są uważane za najlepsze dostępne

techniki BAT dla tego sektora. Stosowany proces i konkretne materiały wsadowe będą wpływać na wybór końcowego procesu.

Produkowany metal	Pozostałość	Wykorzystanie, recykling i ponowne wykorzystanie
<b>Sód</b>	Placek pofiltracyjny	<ul style="list-style-type: none"> <li>Placek pofiltracyjny jest odwadniany a następnie spopielany</li> </ul>
	Osad	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osad jest odwadniany a następnie spopielany</li> </ul>
	Chlor	<ul style="list-style-type: none"> <li>Chlor może być sprzedawany jako produkt uboczny</li> </ul>
<b>Lit</b>	Roztwór macierzysty	<ul style="list-style-type: none"> <li>Roztwór macierzysty z krystalizacji może być zawracany</li> </ul>
	Zużyte anody	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd.</li> </ul>
<b>Wapń</b>	Glinian wapnia	<ul style="list-style-type: none"> <li>Glinian wapnia może być stosowany w procesie Bayera do produkcji tlenku glinu.</li> <li>Może być on stosowany w metalurgii stali i w przemyśle cementowym.</li> </ul>
	Zużyte wyłożenie pieca	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wyłożenia pieca są profilami (cegłami) o wysokiej zawartości tlenku glinu; można je sprzedawać odbiorcom, którzy je miela i ponownie wykorzystują.</li> </ul>
<b>Stront</b>	Glinian strontu	<ul style="list-style-type: none"> <li>Glinian strontu może być stosowany w procesie Bayera do produkcji tlenku glinu</li> <li>Może być on stosowany w metalurgii stali i w przemyśle cementowym</li> </ul>
	Zużyte wyłożenia pieca	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wyłożenia pieca są profilami (cegłami) o wysokiej zawartości tlenku glinu; można je sprzedawać odbiorcom, którzy je miela i ponownie wykorzystują</li> </ul>
<b>Magnez (proces elektrolityczny)</b>	Szlam i żwir	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.</li> </ul>
	Żużel	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.</li> </ul>
	Szlam zawierający dioksyny	<ul style="list-style-type: none"> <li>Szlam zawierający dioksyny może być spopielany, przy czym przy spopielaniu należy podejmować odpowiednie środki zaradcze, aby emisje dioksyn były minimalizowane.</li> </ul>
	Szlam zawierający metal	<ul style="list-style-type: none"> <li>Szlam zawierający metal powinien być wysłany do zakładu odzysku metalu.</li> </ul>
	Pył dolomitu stabilizowanego	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył dolomitu stabilizowanego jest produktem ubocznym i może być stosowany w przemyśle nawozów sztucznych.</li> </ul>
	Nadmiar elektrolitu	<ul style="list-style-type: none"> <li>Może być stosowany jako sól drogowa.</li> </ul>
<b>Magnez (proces cieplny)</b>	Pył dolomitowy i pofiltracyjny	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył dolomitowy i pofiltracyjny mogą być stosowane dla celów rolniczych</li> </ul>
	Żużel z pieca	<ul style="list-style-type: none"> <li>Żużel z pieca może być częściowo stosowany w podłożach drogowych.</li> <li>Bardzo miękki żużel, który pozostaje w kokili, może być ponownie wykorzystywany jako pokrycie kadzi w hutnictwie stali.</li> </ul>
	Żużel z rafinacji	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nie ma żadnej dostępnej informacji nt. wykorzystywania itd., ale mogłoby być możliwe ponowne wykorzystanie w przemyśle budowlanym.</li> </ul>

---

**Tabela 10.10: Wykorzystanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości powstających przy produkcji alkaliów i metali alkalicznych.**

### **10.5 Nowo powstające techniki**

Procesy do produkcji metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych są czasami opracowywane przez firmę, która stosuje te procesy i dlatego informacje na temat nowo powstających technik są bardzo ograniczone. Przeprowadzono badania dotyczące budowy dużych elektrolizerów do produkcji litu i sodu metalicznego jak również systemów sterowania procesem, które powinny zredukować wysokie koszty robocizny i zwiększyć produktywność.