

12 Procesy produkcji elektrod węglowych i grafitowych

12.1 Stosowane procesy i techniki

Istnieje szereg procesów stosowanych do produkcji szerokiej gamy produktów z węgla i grafitu. Węglowe lub grafitowe elektrody (anody i katody) oraz ogniotrwałe wyłożenia pieca są produkowane dla różnorodnych procesów produkcji metali żelaznych i nieżelaznych a w szczególności przy pierwotnym wytapianiu aluminium oraz produkcji żelazostopów i stali.

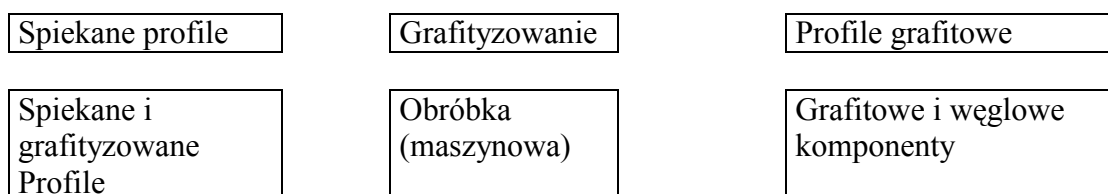
Ponad 200 produktów różnych wielkości, kształtów i własności produkuje się dla innych zastosowań.

Wszystkie procesy wykorzystują koks, węgiel i inne surowce jak smoła do produkcji past, elektrod i kształtek. Przy przechowywaniu, przeładowywaniu oraz transporcie surowców stosuje się specjalne zamknięte systemy dla koksu i filtry odpylające. Pak węglowy i smołę dostarcza się i przewozi przy użyciu cystern z odpowietrzaniem wstecznym oraz skraplaczami dla oddychania zbiornika. Głównymi typami produktów i stopniami procesu są: -

12.1.1 Procesy produkcji elektrod

Pasta Søderberga, elektrody Søderberga (elektrody samospiekające się), wstępnie wypalone anody i grafitowe elektrody są produkowane również w specjalnych instalacjach lub w procesach związanych z pierwotnym wytapianiem aluminium.

<u>Surowce</u>	<u>Proces</u>	<u>Produkty</u>
Antracyt	Kalcynacja	Antracyt kalcynowany
Koks Dodatki (w stanie stałym)	Składowanie, Przeładunek, Rozdrabnianie, Przesiewanie	Koks – frakcje ziarniste
Smola, dodatki (ciekłe)	Składowanie, Przeładunek,	Smola, dodatki (ciekłe)
Koks Smola Dodatki	Mieszanie	Pasty, np. odlewnicza Pasta Søderberga
Pasta	Formowanie	Profile niewypalone np. elektrody Søderberga
Profile niewypalone, impregnowane	Spiekanie	Profile wypalone np. wstępnie spiekane anody
Profile wypalone Smola, żywice inne dodatki	Impregnacje	Impregnowane profile



Rysunek 12.1: Przegląd etapów procesu

12.1.1.1 Pasta niewypalona (surowa), pasta Søderberga, elektrody Søderberga i niewypalone (surowe) wyroby kształtowe

Produkcja pasty niewypalanej jest początkowym etapem wytwarzania wszystkich węglowych i grafitowych produktów. Wszystkie pasty niewypalone są wytwarzane z mieszaniny kalcynowanego koksu naftowego i do 28 % paku węglowego, który stosowany jest jako spoiwo. Koksy naftowe stanowią produkt uboczny destylacji ropy naftowej i dlatego mogą być zanieczyszczone metalami (np. niklem) oraz związkami siarki. Wysoko wyżarzone koksy metalurgiczne i lignitowe są wykorzystywane jako pomocniczy wypełniacz. Kalcynowany i wyżarzony koks sam w sobie jest wolny od węglowodoru i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Koks jest zwykle przesyłany za pomocą szczelnego przenośnika lub pneumatycznych systemów do przenoszenia fazy gęstej i jest przechowywany w silosach. Smołę transportuje się w stanie ciekłym, przesyła przez pompowanie i przechowuje w ogrzewanych cysternach; gazy z odpowietrzania cystern (zbiorników) zawierają opary węglowodorów i są zwykle oczyszczane. Stosowane są skraplacze lub skrubery olejowe [tm 77 Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998] a także odpowietrzanie wsteczne zbiorników w celu usunięcia gazów. Koks naftowy jest rozdrabniany a następnie mieszany ze smołą w ogrzewanych mieszalnikach. Proporcje koksu i smoły zależą od zastosowania i podatności pasty na kształtowanie/obróbkę.

W przypadku pasty Søderberga produkowana jest taka mieszanka, która będzie nadawała się do pokrywania płaszcza elektrody. Preferowana jest sucha pasta elektrodowa (o niskiej zawartości smoły) w celu minimalizacji zawartości węglowodorów uwalnianych podczas stosowania [tm 6, HIMP Al 1993]. Sucha pasta poprawia również przewodnictwo elektryczne, ale połączenie elektryczne wymaga również pasty na otwór w elektrodzie, która zawiera do 40 % smoły. Pasta Søderberga jest zwykle stosowana na elektrody wykorzystywane w pierwotnych procesach uzyskiwania aluminium, ale może być przetwarzana na elektrody przez formowanie pod ciśnieniem; elektrody te mogą być stosowane do innych celów, np. w piecach elektrycznych do produkcji żelazostopów.

Elektrody Søderberga są również produkowane z past poprzez proces formowania. W tym przypadku niewypalone elektrody są formowane na wymagany rozmiar i kształt oraz sprzedawane [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Te elektrody są powszechnie stosowane w elektrycznych piecach łukowych z elektrodą zanurzeniową. Istnieje szereg innych wariantów, np. elektrody wydrążone produkowane dla pieców zasilanych przez elektrodę, czy elektrody kompozytowe wytwarzane w celu pokonania problemów produkcyjnych.

12.1.1.2 Wstępnie spiekane anody

Pierwotny proces wstępnego spiekania aluminium wymaga użycia wstępnie spiekanych anod, które są produkowane w specjalnych zakładach. Mogą one działać w obrębie zakładu wytapiającego aluminium; kilka z tych zakładów produkuje elektrody, które są sprzedawane innym zakładom i dla

innych procesów. Inne wyspecjalizowane zakłady (miejsca) produkcyjne wytwarzają różnorodne elektrody łącznie z katodami i wyłożeniami pieca.

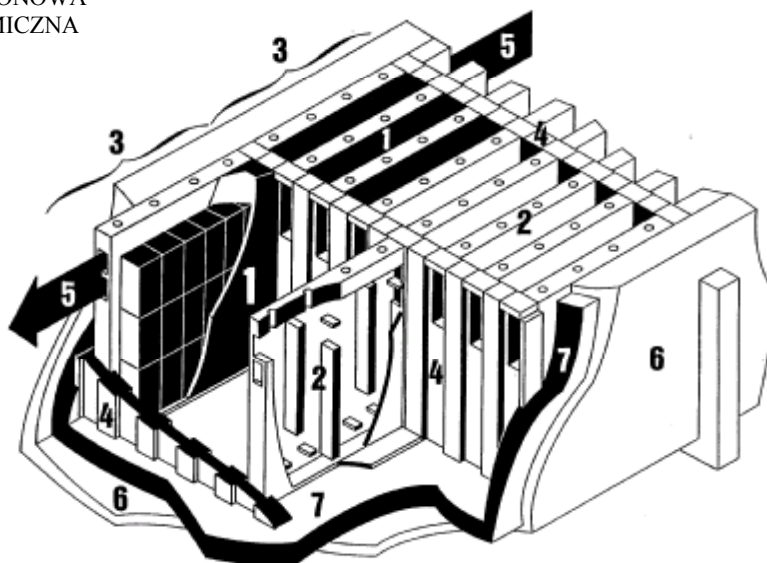
Elektrody te są również wyrabiane z mieszaniny koksu naftowego i 14 do 18 % paku węglowego i materiału odzyskowego ze starych anod [tm 77, Al Expert Group - Grupa Ekspertów ds. Aluminium, tm 119, VDI 1998]

Produkcja elektrod wiąże się z kruszeniem, rozdrabnianiem i mieszaniem surowców. Zmieszane materiały są wtedy formowane na niewypalone (surowe) elektrody. Surowe elektrody są następnie spiekane w piecach pierścieniowych posiadających wiele wgłębień, które zawierają elektrody. Wgłębienia oddzielone są ścianami z cegieł ogniotrwałych, ponadto istnieją kanały do odprowadzania gazów spalania. Surowe elektrody są układane w szereg stosów w piecu do wypalania anod i formowane są kanały grzewcze. Warstwy koksu uszczelniającego rozdzielają anody i zapobiegają utlenianiu. Koks jest zużywany podczas cyklu ogrzewania i chłodzenia w ilości od 12 do 18 kg na tonę elektrod; pozostały koks jest powtórnie wykorzystywany. W odpowiednim czasie wgłębienia w oddzielnych częściach pieca są wypełniane, ogrzewane, chłodzone lub opróżniane [tm 93, PARCOM 1992].

Gorące powietrze przechodzi przez kanały przy zastosowaniu ruchomych palników opalanych gazem a elektrody ulegają spiekaniu w 1100 °C przy braku powietrza. W kanałach utrzymywane jest podciśnienie zapobiegające wyziewom. Na koniec cyklu grzewczego kanały zostają połączone z dmuchawami dla schłodzenia danej sekcji. Gorące powietrze pochodzące z chłodzonej sekcji pieca jest następnie zawracane przez palniki lub przez inne sekcje pieca w celu podgrzania tej części systemu.

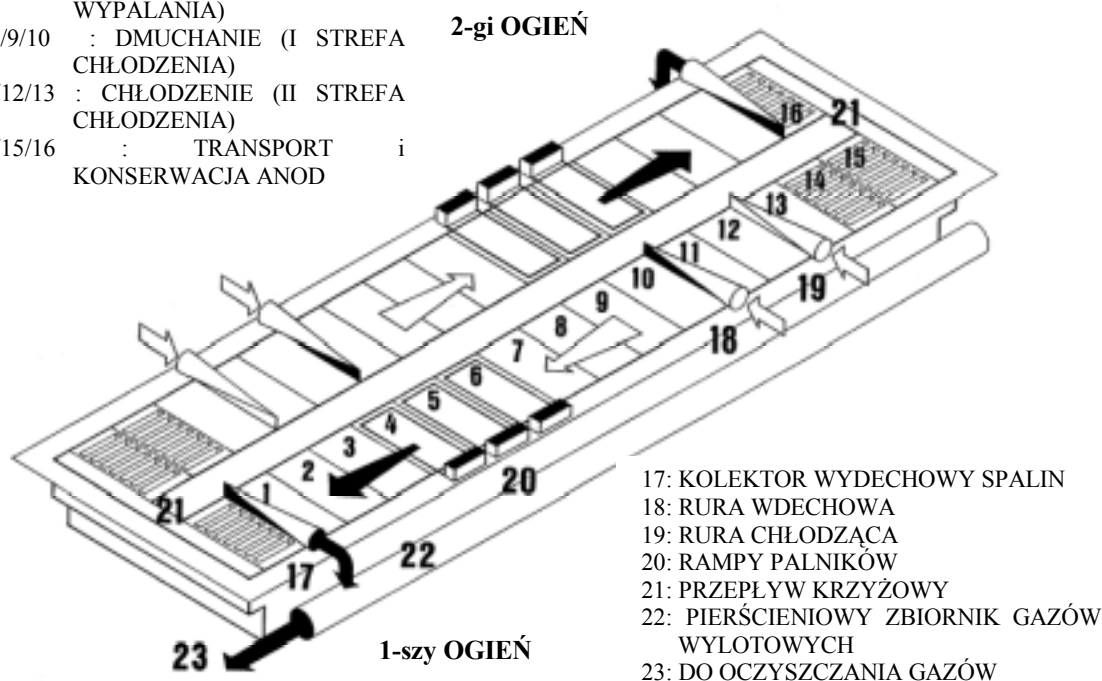
WIDOK SEKCJI PIECA DO WYPALANIA TYPU OTWARTEGO

- 1: WGLĘBIENIE (ANODA + KOKS
USZCZELNIAJĄCY)
- 2: ŚCIANA KANAŁU SPALINOWEGO
- 3: SEKCJA
- 4: PRZEDNIA ŚCIANA
- 5: OBIEG GAZU W LINII ŚCIANY
KANAŁU SPALINOWEGO
- 6: OBUDOWA BETONOWA
- 7: IZOLACJA TERMICZNA



WIDOK PIECA DO WYPALANIA TYPU OTWARTEGO

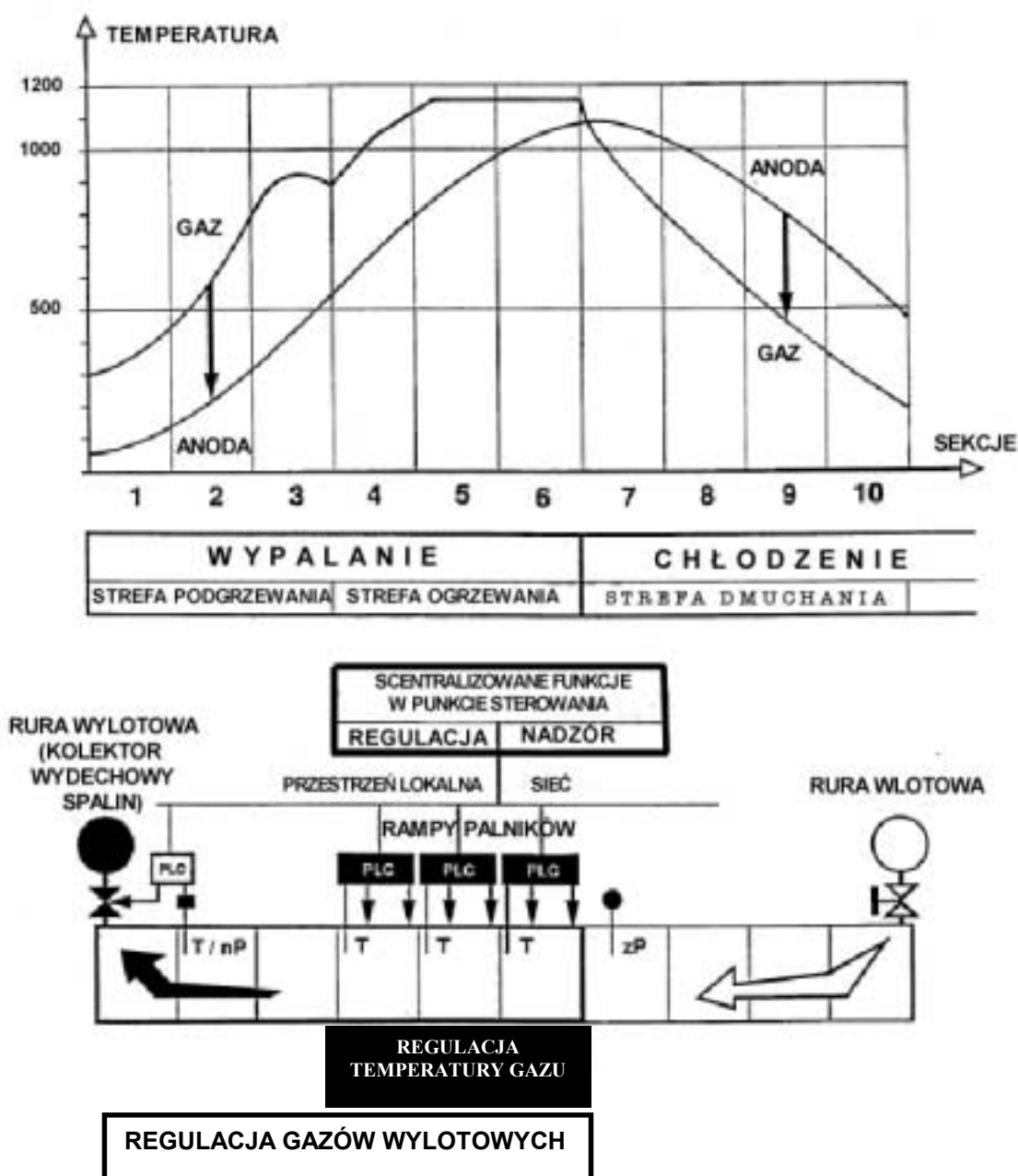
- 1/2/3 : PODGRZEWANIE (I STREFA WYPALANIA)
 4/5/6 : OGRZEWANIE (II STREFA WYPALANIA)
 7/8/9/10 : DMUCHANIE (I STREFA CHŁODZENIA)
 11/12/13 : CHŁODZENIE (II STREFA CHŁODZENIA)
 14/15/16 : TRANSPORT i KONSERWACJA ANOD



Rysunek 12.2: Widok ogólny otwartego pieca do wypalania anod

Do wypalania anod używane są dwa typy pieców pierścieniowych: otwarty i zamknięty. W piecach otwartych stosowane są poziome kanały spalinowe a w piecach zamkniętych pionowe kanały spalinowe. Piece otwarte stanowią około 60 % zdolności produkcyjnych. Poziome kanały pieca otwartego są odseparowane i równoległe, co pozwala na optymalizowanie cyklu ogrzewania w każdym kanale oraz na redukcję zużycia paliwa [tm 93, PARCOM 1992]. Wielokomorowa konstrukcja pieca pozwala na wykorzystywanie ciepła z jednej sekcji w innych sekcjach jak pokazano poniżej.

REGULACJA TEMPERATURY I PRZEPIYWU GAZU



Rysunek 12.3: Wykres temperatury podczas wypalania anod

Podczas procesu wypalania pak węglowy jest przekształcany na koks, tworząc materiał posiadający przewodnictwo elektryczne. Podczas wypalania utrata masy wynosi 5 % [tm 77, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998], sam proces wypalania trwa około 18 - 21 dni.

W przemyśle aluminiowym wstępnie wypalane anody są połączone ze słupkami anod za pomocą prętów. Następnie wstępnie wypalane anody są mocowane prętami w formie instalacji prętowej umożliwiającej instalowanie anod w górnej części elektrolizera przy użyciu wieszaków. Anody te są zużywane podczas elektrolizy i muszą być wymienione, gdy około 80 % anody zostanie zużyte [tm 6, HIMP Al 1993; tm 29, PARCOM 1997]. Pozostałości anod (20 % początkowego ciężaru anody) używa się powtórnie do produkcji anod, po uprzednim usunięciu resztek elektrolitu. Pręty stalowe są odnawiane do dalszego wykorzystania, choć niewielka ich część jest złomowana z powodu skorodowania.

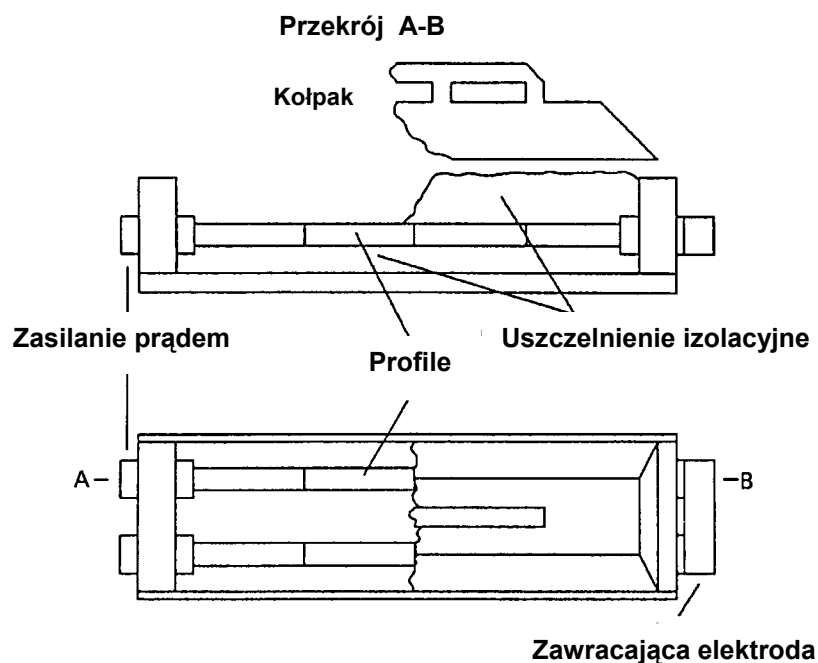
12.1.1.3 Elektrody grafitowe

Proces produkcji elektrod grafitowych (anod i katod) jest bardzo podobny do produkcji elektrod wstępnie wypalanych; zwykle w mieszance nie stosuje się żadnych pozostałości materiału anodowego. Surowe profile są przede wszystkim wypalane w temperaturze ok. 1000°C, przy czym utrata masy podczas wypalania wzrasta do 15 %.

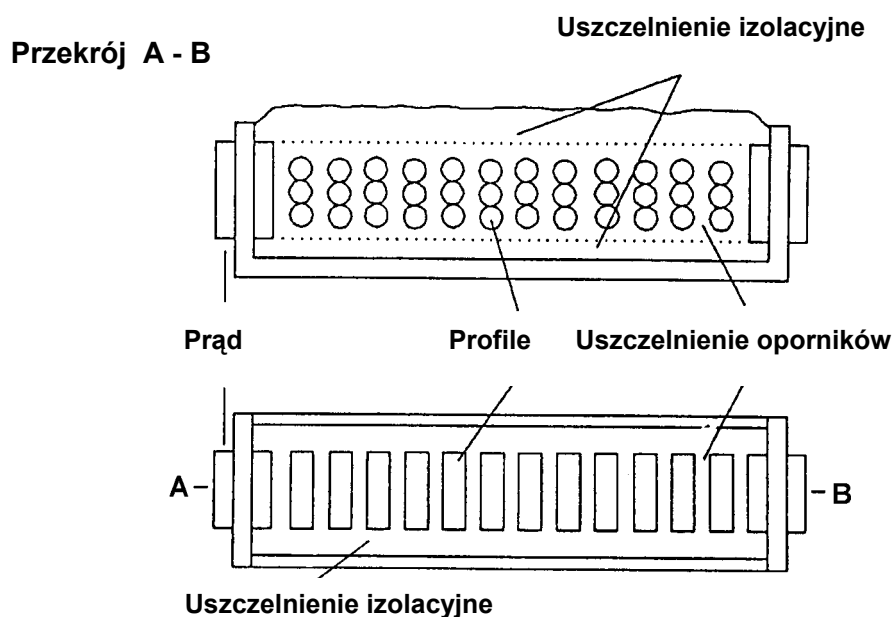
Piece jednokomorowe lub piece wgłębne jak również zamknięte piece pierścieniowe są stosowane na etapie wypalania podczas produkcji elektrod grafitowych. Piece tunelowe są stosowane do produkcji na małą skalę ze specjalnych gatunków węgla.

Spiekany materiał anodowy jest następnie impregnowany smołą, powtórnie wypalany i grafityzowany. Późniejsze etapy obróbki maszynowej i wykańczania prowadzą do powstania elektrod grafitowych.

Grafit jest formowany, gdy wstępnie wypalany węgiel zostanie ogrzany do około 2800 °C. Grafityzacja elektrod jest zwykle kontynuowana w piecach Achesona lub Castnera.



Rysunek 12.4: Piec grafityzacyjny Castnera



Rysunek 12.5: Piec grafityzacyjny Achesona

W pewnych przypadkach, jeśli występują tylko małe emisje niezorganizowane pyłów i jeśli tlenki węgla dobrze się rozpraszają w linii dachowej, nie stosuje się kołpaków.

Piec Achesona jest stosowany do kształtek węglowych o nieregularnych wymiarach i przekrojach, natomiast piec Castnera do kształtek o równoległych powierzchniach czołowych i równych przekrojach. Oba piece są elektrycznymi piecami oporowymi zbudowanymi z ogniotrwałego materiału. Różni je sposób doprowadzania prądu. W piecu Achesona profile są umieszczane wewnątrz korpusu pieca a szczeliny wypełniane są mieszaniną węgla i grafitu (uszczelnienie oporników) – prąd przepływa przez uszczelnienie oporników i profile. W piecu Castnera wyroby kształtowe tworzą całą ścieżkę prądu, co może prowadzić do zwiększenia wydajności prądu.

W piecu Achesona izolacja termiczną zapewnia mieszanina węgliku krzemu, koksu, trocin i piasku. W piecu Castnera stosuje się tylko koks. Cykle grzania różnią się czasem trwania od 2 do 7 dni, cykl chłodzenia trwa do 14 dni. Na koniec cyklu uszczelnienie izolacyjne i oporników zostaje przerobione i powtórnie wykorzystane [tm 119, VDI 1998].

Grafityzowane profile są wykańczane przez toczenie, wiercenie, mielenie itp., w zależności od wymagań klientów. Produkty końcowe są następnie polerowane. Pyły generowane podczas tych procesów są zbierane i ponownie wykorzystywane w maksymalnym możliwym stopniu. Przebieg konkretnego procesu zależy od produktu końcowego.

Elektrody te są stosowane w elektrycznych piecach łukowych w różnorodnych procesach. Wyłożenia pieca są również produkowane w tym samym procesie i mogą być stosowane w aluminiowym elektrolizerze jako katoda (bloki katodowe mogą być wykonane ze wstępnie wypalonego materiału grafitowego). Katody węglowe są również stosowane w elektrycznych piecach łukowych.

12.1.2 Proces produkcji innych wyrobów węglowych i grafitowych

Inne wyroby grafitowe, takie jak uszczelki, szczotki, tygle i inne tym podobne produkty są wytwarzane w podobny sposób jak elektrody grafitowe. Różnice wpływające na proces produkcyjny tkwią w rozmiarach i złożoności produktów. Inne dodatki, jak siarka i metale, mogą być dodawane do mieszanki surowców aby nadać produktowi pożądane własności fizyczne. Czasami zamiast smoły stosowane są żywice.

Etapy mielenia i mieszania mają duże znaczenie, ponieważ istnieje szeroka gama produktów grafitowych i ich specyfikacji. Charakterystyka tych produktów często zależy od konkretnego uziarnienia. Wybór techniki rozdrabniania lub mielenia jest dokonywany stosownie do uziarnienia węgla potrzebnego dla określonego produktu. Surowe profile są kształtowane przez formowanie i mogą być wypalane, ponownie wypalane i grafityzowane.

Ogrzewanie wyrobów kształtowych do 2800 °C prowadzi do powstania grafitu, który jest następnie poddawany szeregowi procesów wykańczania, takich jak obrabianie maszynowe i polerowanie [tm 119, VDI 1998].

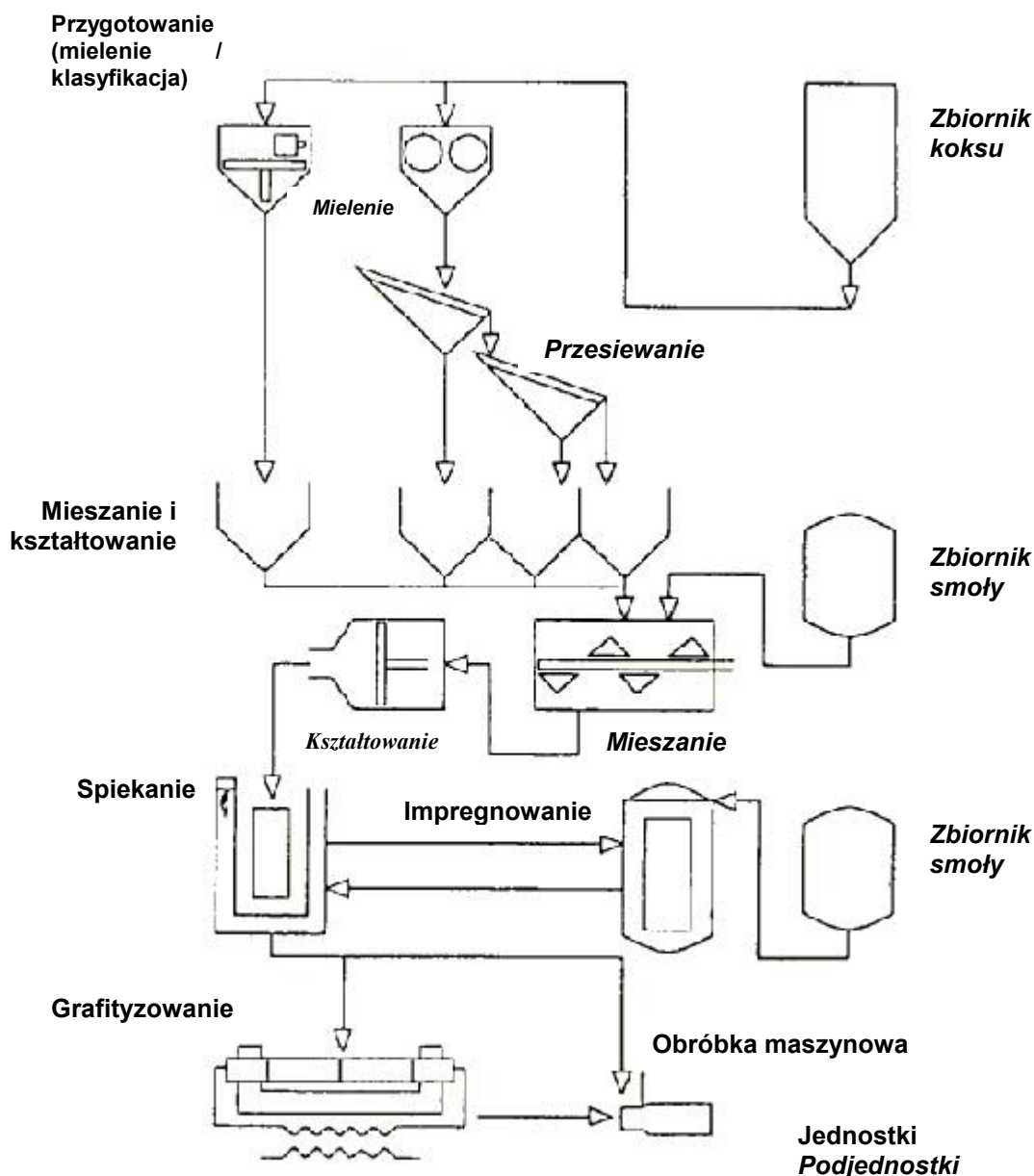
Wypiekane lub grafityzowane składniki mogą być impregnowane innymi materiałami np. żywicami lub metalami. Impregnacja jest wykonywana przez „nasączenie”, czasami w próżni a czasami pod ciśnieniem z użyciem autoklawów. Zaimpregnowane lub połączone pakiem węglowym komponenty są ponownie wypalane. Jeśli użyto żywicy, są one utwardzane.

Grafit porowaty jest również produkowany w podstawowym procesie przez mieszanie trocin z surowcami. Podczas wypalania trociny są spalane, pozostaje natomiast porowata osnowa węglowa czy grafitowa.

Grafit wysokiej czystości jest produkowany w podobny sposób, ale grafityzacja jest stosowana do usuwania zawartych zanieczyszczeń, takich jak metale. W tym przypadku w strumieniu gazu stosowane są freony, które rozkładają się z wydzieleniem chloru i fluoru, które z kolei reagują z metalami tworząc lotne sole, co pozwala oczyścić grafit z metali. Obecnie stosuje się freony odzyskiwane z aparatury oraz urządzeń i dlatego proces ten stanowi użyteczną metodę postępowania z tymi materiałami. Nadmiar chlorowców i sole metali są usuwane z gazów odlotowych przez suche oczyszczanie.

Wytwarzane są również specjalne produkty, takie jak węgiel wzmocniany z węglem aktywnym (CFRC), włókna węglowe, i tkaniny węglowe z zastosowaniem pieców indukcyjnych lub węglnych. Procesy stosowane do produkcji włókien węglowych i materiałów towarzyszących mogą zawierać akrylonetryle pełniące funkcję prekursora w postaci tkanin poliakrylonetrylowych (tkanina PAN) lub czynnika impregnującego [tm 131, Davies 1998]. W tych przypadkach podczas etapu ogrzewania w piecu może być produkowany cyjanowódór i cyjanek sodowy. Cyjanek sodu może być przekształcony w wysokiej temperaturze w węglan sodu, w obecności tlenków węgla. Do utleniania spalin stosowany jest dopalacz.

Etapy produkcji zostały opisane w dalszej części jak również przedstawione na poniższym schemacie.



Rysunek 12.6: Produkcja wyrobów grafitowych

12.1.2.1 Sporządzanie mieszanki i formowanie

Surowce są mieszane w celu wytwarzania wsadu o stałym składzie; systemy ważenia są stosowane do realizowania receptur zależnych od produktu. Stosowane są rozmaite mieszalniki w zależności od wymaganego produktu, uziarnienia surowców i wymaganej wydajności. Ogrzewane mieszalniki i przenośniki śrubowe (zwykle w 200 °C) są stosowane dla zapobiegania zbrylania wsadu i umożliwiają wydajne wyładowywanie zawartości. Stosowane są mieszalniki ugniatające, łopatkowe oraz o działaniu ciągłym. W zależności od skali produkcji praktykuje się eksploatację ciągłą lub okresową.

Surowa mieszanka przechodzi przez proces kształtowania w celu nadania jej wymaganych kształtów. Stosowane jest: prasowanie, wytlaczanie i wibrowanie. Podczas produkcji specjalnego węgla z surowych kształtek można stosować alkohol do przemywania w celu usuwania nadmiaru żywicy. Duże profile mogą być również chłodzone w kąpielach wodnych z obiegiem zamkniętym.

12.1.2.2 Wypalanie i ponowne wypalanie

Surowe profile (lub profile impregnowane) są wypalane (spiekane) w temperaturach do 1300 °C przy użyciu różnorodnych pieców, takich jak: tunelowe, jednokomorowe, wielokomorowe, pierścieniowe i przepychowe, zależnie od wielkości i złożoności produktu. Stosowane jest również ciągle wypalanie. Operacje zachodzące w piecu są podobne do operacji stosowanych przy spiekaniu (wypalaniu) elektrod, ale piece są zwykle mniejsze.

W piecach tunelowych stosuje się wsad wstępnie ukształtowany, który jest przesuwany przez strefę opalaną w metalowych garnkach do wyżarzania, owiniętych materiałem uszczelniającym. Piec jest zwykle opalany gazem lub olejem i zazwyczaj wbudowany jest rekuperator do podgrzewania paliwa lub powietrza spalania.

12.1.2.3 Impregnacja

Pak, smoła, żywice, stopione metale (Si, Sb) mogą być dodawane do wypalanych wyrobów kształtowych a inne odczynniki są stosowane do wypełniania pustek powstających w nawęglanym materiale. Stosuje się nasączenie przy użyciu próżni lub bez próżni oraz proces w autoklawie. Wykorzystywane są różne techniki impregnowania zależnie od produktu, w tym operacje okresowe lub pseudo ciągle. Cykl impregnacji składa się zazwyczaj z podgrzewania, impregnacji i chłodzenia. Może być również stosowany reaktor służący do utwardzania.

Wyłącznie specjalne węgle są impregnowane różnymi metalami.

12.1.2.4 Grafityzacja

Grafit jest tworzony przez ogrzewanie wstępnie wypalonego węgla do temperatury w przybliżeniu 2800 °C. Grafityzację wykonuje się w piecach: tunelowych, Achesona, Castnera lub indukcyjnych, zależnie od rozmiarów lub kształtu stosowanych komponentów lub surowców. Stosowane są również inne piece specjalistyczne, np. próżniowy piec grafityzacyjny dla specjalnych produktów takich jak kompozyty węglowe.

Piec Achesona używany jest do kształtek węglowych o nieregularnych wymiarach i przekrojach, natomiast piec Castnera wykorzystuje się do kształtek o równoległych powierzchniach czołowych i równych przekrojach poprzecznych. Oba piece są elektrycznymi piecami oporowymi zbudowanymi z materiału ogniotrwałego. Różni je sposób doprowadzania prądu. W piecu Achesona profile są umieszczane wewnątrz korpusu pieca, szczeliny wypełnione są węglowo-grafitową mieszaniną (uszczelnienie oporników) – prąd przepływa przez profile i uszczelnienie oporników. W piecu Castnera profile tworzą całą ścieżkę prądu, co może prowadzić do zwiększenia skuteczności prądu. W piecu Achesona izolację termiczną stanowi mieszanina węgla krzemu, koksu, piasku i czasami trocin. W piecu Castnera używa się tylko koksu. Cykle ogrzewania różnią się czasem trwania od 2 do 7 dni; cykl chłodzenia trwa do 14 dni. Zużycie energii mieści się w przedziale od 9 do 20 GJ/t. Na koniec cyklu uszczelnienie izolacyjne i oporników zostaje przetworzone i ponownie wykorzystane [tm 119, VDI 1998].

12.1.2.5 Kształtowanie produktu

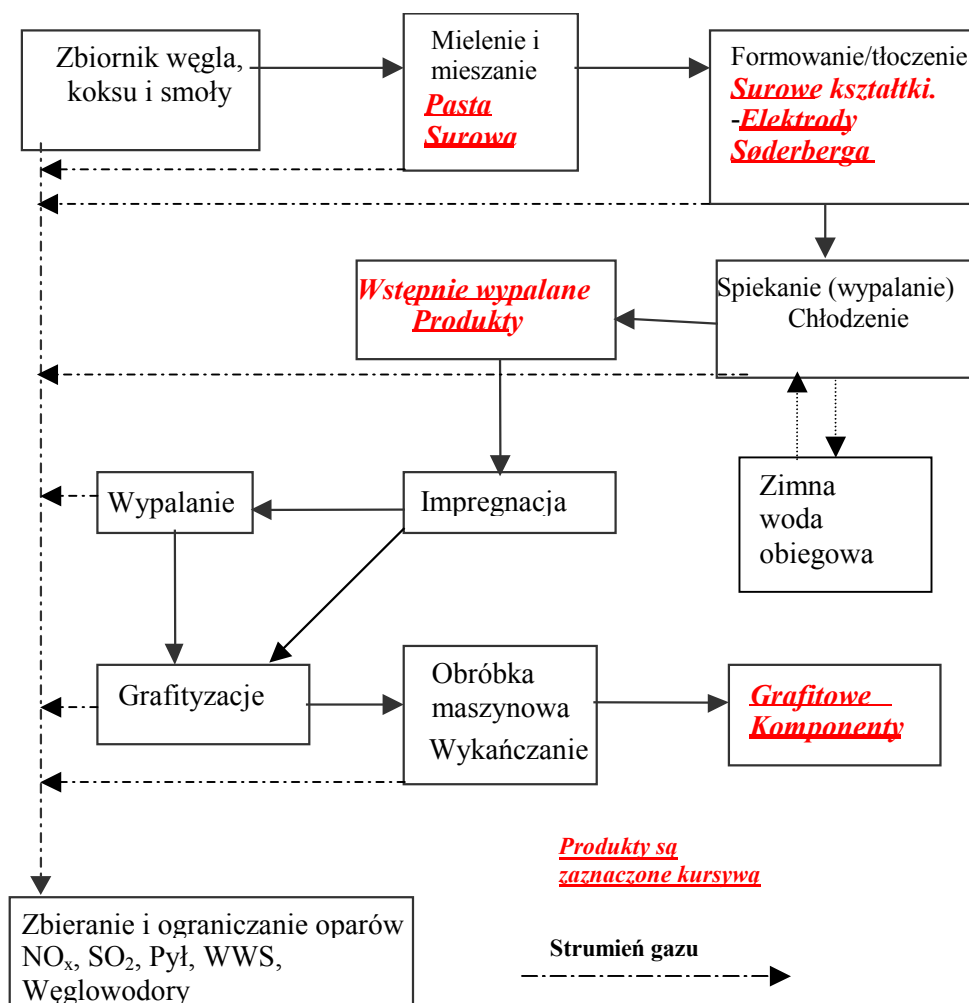
Piłowanie, toczenie, wiercenie i mielenie oraz podobne procesy są stosowane do obróbki kształtek grafitowych. Produkt finalny jest następnie polerowany. Pyły powstające przy tych procesach są zbierane i ponownie wykorzystywane w maksymalnym możliwym stopniu. Przebieg konkretnych procesów zależy od produktu końcowego.

12.1.2.6 Specjalne procesy

Inne procesy takie jak: impregnowanie żywicą lub metalem, rozszerzanie grafitu czy tworzenie włókna węglowego są również stosowane, przy wykorzystaniu kontrolowanej obróbki cieplnej. Stosuje się wiele procesów produkcji na wymiar, które nie zostały tu opisane.

12.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Podczas wypalania ulatnia się około 40 % paku węglowego i w wysokiej temperaturze w piecu spala się ponad 95 % lotnych węglowodorów. Dlatego wypalanie (spiekanie) prowadzi do szczytkowej emisji węglowodorów i WWA z powodu ich obecności w paku węglowym. Potencjalne punkty powstawania emisji na różnych etapach procesu zostały przedstawione na poniższym rysunku.



Rysunek 12.7: Ogólny schemat emisji w stosowanych procesach

Gazy piecowe są oczyszczane przez dopalanie, płukanie na mokro, płukanie na sucho przy użyciu koksu, filtra elektrostatycznego mokrego lub, w przypadku produkcji elektrod w zakładzie wytapiającym pierwotne aluminium, przez kontakt z tlenkiem glinu w systemie skruber/filtr workowy. [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Aluminium 1998]. Pyły z procesów transportowych i mechanicznych są zbierane w filtrach tkaninowych. Rozpuszczalniki z etapów przemywania przy produkcji węgla specjalnych są zbierane i, jeśli to możliwe, ponownie wykorzystywane lub usuwane w biofiltrach.

Energia wejściowa w produkcji anod wynosi ~ 2300 MJ na tonę i pochodzi ze zużycia paliwa. Istnieją również straty energii związane z elektrodami, koksem, uszczelniającym materiałem ogniotrwałym i oparami. Całkowita energia potrzebna do produkcji tony anod wynosi 5500 – 6000 MJ [tm 93, PARCOM 1992]. Koks uszczelniający jest zużywany w ilości od około 12 do 18 kg na tonę elektrod [tm 119, VDI 1998]. Energia zużywana przy grafityzacji wynosi 9 do 20 GJ/tonę.

12.2.1 Emisje do powietrza

Emisje mogą uwalniać się albo w formie emisji kominowych, albo jako emisje niezorganizowane w zależności od wieku instalacji i stosowanej technologii. Emisje kominowe są zwykle monitorowane ciągle lub okresowo, w zależności od mierzonych składników, i są raportowane przez personel wewnętrzny lub przez zewnętrznych konsultantów właściwym organom.

Potencjalne emisje do powietrza obejmują: węglowodory, WWA, dwutlenek siarki, fluorki (tylko przy produkcji anod jeśli zużyte anody są źródłem węgla), węglowodory (jeśli używane są rozpuszczalniki) oraz cyjanki (tylko przy produkcji włókien z akrylonitryli). Na powstawanie SO_2 ma wpływ paliwo i surowce, podczas gdy tworzenie NO_x jest zależne od temperatury spalania.

Jeśli instalacja anodowa jest połączona z instalacją do wytapiania pierwotnego aluminium, gazy z procesu mogą być łączone z gazami z elektrolizera i reagować z tlenkiem glinu w suchej płuczce. Filtr tkaninowy spełnia funkcję płuczki a zbierany tlenek glinu jest stosowany w elektrolizerach. Dane dotyczące procesów łączonych są zawarte w rozdziale 4.

W niezależnych procesach bądź innych procesach węglowych lub grafitowych stosowana jest kombinacja następujących technik: dopalanie, filtry elektrostatyczne i filtry tkaninowe. Zalecane były filtry koksove [tm 29, PARCOM 1997], ale ustalono, że frakcja smoły emitowana podczas procesu wypalania jest frakcją łatwo skraplającą się. Może ona nie być w pełni zwęglona podczas późniejszych wczesnych etapów wypalania koksu (lub jeśli koks przechodzi w pastę Søderberga). Poniższy rysunek ilustruje, co dzieje się z różnymi frakcjami.

frakcja gazowa ~ 30%	- spalona w procesie
frakcja zdolna do kondensacji ~ 25%	- zbierana w systemie ograniczania
frakcja zwęglona ~ 45%	- formowana na produkt

Rysunek 12.8: „Losy” frakcji paku węglowego

Jeśli na etapach spiekania (wypalania) stosowana jest wyłącznie absorpcja w koksie prawdopodobne jest, że nie wszystkie zdolne do kondensacji frakcje zostaną zebrane. Znaczna ilość smoły może być zawracana z materiału filtra koksovego przy gradiencie temperatur podczas etapu podgrzewania w piecu do wypalania (rysunek 12.3). Podaje się, że jeśli tlenek glinu jest stosowany jako środek absorbujący w towarzyszącym procesie aluminiowym, to stałe wysokie temperatury w kąpeli elektrolizera niszczą wszelkie węglowodory zbierane na zawracanym tlenku glinowym pod warunkiem, że nie jest on stosowany jako materiał pokrywający kąpiel [EAA]. Filtr koksovy jest właściwy dla procesów mieszania i formowania, jeśli smoła nie została rozłożona.

12.2.1.1 Lotne związki organiczne (VOC), węglowodory i WWA

Pasty na anody innych elektrod i większość specjalnych produktów węglowych są produkowane z koksu ponaftowego i paku węglowego. Emisja węglowodorów ze smoły może występować podczas transportu, przekazywania, mieszania i wypalania. Pak węglowy zawiera też WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), które również będą emitowane. WWA mogą być niebezpieczne dla środowiska jak również wewnątrz zakładów przemysłowych, co stanowi poważny problem w przemyśle węglowym. Według badań przeprowadzonych w 1989 roku całkowita emisja (niekontrolowana) WWA przy spiekaniu anod wynosi 0,432 kg na tonę anod [tm 29, PARCOM 1997]. Dlatego w nowoczesnych instalacjach emisje z mieszania i spiekania są oczyszczane, np. w systemach skraplających, po których następują systemy suche płuczek stosujących tlenek glinu w zakładzie związanym z piecem do wytapiania pierwotnego aluminium lub [system] kokso/wapno, gdzie węglowodory i WWA są zawracane do procesu produkcyjnego [tm 119, VID 1998]. Alternatywnie można stosować dopalanie i filtr elektrostatyczny mokry w zależności od miejsca i skali produkcji.

12.2.1.2 Pyl

Podczas produkcji emisje pyłu występują podczas wszystkich etapów produkcji (składowanie, przesypywanie, mieszanie, rozdrabnianie, spiekanie, grafityzowanie i kształtowanie). Emisja jest głównie powodowana przez pył generowany podczas procesów rozdrabniania, przesiewania i kształtowania oraz ze zwęglania gazów. Etapy mechanicznej dostawy i obróbki są zwykle zamknięte i wyposażone w wyciągi. [tm 119, VID 1998]. Źródło pyłu i jego charakterystyka wpływa na metody jego usuwania; pył węglowy może być bardzo drobny i ścieralny.

W pewnych przypadkach produkcji specjalnych węgla i grafitu stosuje się filtry absolutne do usuwania pyłu; oczyszczone powietrze wykorzystywane jest wtedy na stanowisku pracy.

Techniki i osiągalne emisje zostały opisane w rozdziale 2.

12.2.1.3 Gazy spalania

Z procesu będą emitowane gazy produkowane w wyniku spalania gazu lub oleju opałowego. Możliwa jest emisja tlenków węgla, siarki i azotu. Powszechnie praktykowana jest optymalizacja warunków spalania i stosowanie palników o niskiej zawartości NO_x a wyboru paliwa dokonuje się stosowanie do lokalnych warunków.

12.2.1.4 Dwutlenek siarki

Surowce, z których wytwarzane są produkty zawierające siarkę i paliwo, służące do ogrzewania mogą również zawierać siarkę, co powoduje emisję dwutlenku siarki podczas spiekania [tm 6, HIMP Al 1993]. Emisja SO_2 mieści się w zakresie od 0,5 kg (dla gazu) do 2 kg (dla oleju paliwowego) na tonę aluminium zależnie od paliwa (w oparciu o zużycie anody 0,4 tony na tonę aluminium). Jest to znacznie mniej niż emisja dwutlenku siarki powstająca podczas elektrolizy [tm 100, NL Al 1998]. Siarka jest również dodawana do mieszanki w produkcji specjalnych wyrobów grafitowych o pożądanej charakterystyce. Może to być znaczącym źródłem dwutlenku siarki, który jest usuwany przy zastosowaniu płuczek mokrych.

12.2.1.5 Fluorki. (Produkcja anodowa jeśli stosowane są resztki anod)

Fluorki są emitowane, jeśli stosuje się zużyte anody z procesu elektrolizy aluminium, w mieszance przeznaczonej do produkcji anod. Zużyte anody są lekko zanieczyszczone fluorkami z elektrolitu. Emisja poszczególnych fluorków z instalacji do spiekania anod jest nieistotna. Emisja fluorowodoru

ze spiekanych anod (jeśli były one płukane) wynosi około 1 % emisji wytwarzanej podczas elektrolitycznego otrzymywania aluminium [tm 100, NL Al 1998].

12.2.1.6 Lotne związki organiczne (VOC) (Wytwarzanie specjalnych produktów węglowych i grafitowych)

VOC (lotne związki organiczne) mogą być emitowane z próżniowych i innych systemów stosowanych do impregnacji. Dopalanie i techniki adsorpcyjne są stosowane do ograniczania tych substancji [tm 119, VDI 1998]. W etapach przemycania i suszenia specjalnego węgla stosuje się rozpuszczalniki takie jak etanol. Materiały te są potencjalnym źródłem nieprzyjemnych zapachów i zwykle są usuwane u źródła. Stosowane są biofiltry do pochłaniania i rozkładu składników organicznych oraz do usuwania zapachów ze strumienia gazu. Gaz jest wstępnie nawilżany i zwykle przepuszczany przez szereg filtrów połączonych szeregowo. Biofiltry działają w trybie okresowym i na podłożu biologicznym (torf, chrust itp.), które jest okresowo wymieniane.

12.2.1.7 Cyjanki (produkcja włókien węglowych bazująca na poliakrylonitrylach (PAN))

Cyjanki powstają podczas rozkładu akrylonitrylu (w tkaninach z PAN) stosowanego w produkcji włókien węglowych. W okresach, w których ograniczanie nie było dostępne podawano stężenie cyjanowodoru (HCN) rzędu 55 mg/Nm³ [tm 131, Davies 1998]. Do rozkładu cyjanowodoru stosuje się dopalacze.

Cyjanek sodu tworzy się również, jeśli jako rozpuszczalnik akrylonitryli stosowany jest rodnik sodowy. W tym przypadku sól jest wyprowadzany z włókna węglowego podczas etapu wysokotemperaturowej obróbki a cyjanek sodu tworzy się podczas chłodzenia. W obecności CO₂ w wysokiej temperaturze cyjanek sodowy przechodzi w większości w węglan sodu.

12.2.1.8 Dioksyny

Rezultaty bieżących testów źródeł emisji i jednostek redukujących w tym sektorze pokazują, że dioksyny nie są obecne w konwencjonalnych procesach wytwarzania węgla i grafitu. Istnieje potrzeba zbadania, czy dioksyny nie są generowane, jeśli stosuje się związki chloru lub dodatki.

12.2.1.9 Podsumowanie głównych zanieczyszczeń powietrza

Składnik	Zawartość w gazie surowym (kg/tonę aluminium*)	Uwagi
Fluorki (gazowe)	0,05 – 0,6	Emisja stałych fluorków jest zwykle nieistotna
WWA Węglowodory	0,15 – 0,5 25 – 40	Oszacowana wartości bazują na stracie 5% podczas spiekania
Pył	5 – 10	Wartość szacunkowa
Uwaga. Dla procesów związanych z produkcją aluminium pierwotnego. Masy różnych zanieczyszczeń w gazie surowym. Wychwycone emisje są oczyszczane w płuczkach z tlenkiem glinu/filtrach tkaninowych stosowanych dla gazów z elektrolizy.		

Tabela 12.1: Gaz surowy (nieoczyszczony) z produkcji anod w instalacji związanej z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego

Składnik	Typowy zakres	Komentarz
Fluorki kg/t	0,01 – 0,1	
Pył kg/t	0,01 – 1,0	
BaP g/t	0,0015 – 3,0	
SO ₂ kg/t	0,1 – 6,0	
NO _x kg/t	0,1 – 0,4	

Tabela 12.2: Masa emitowana z produkcji wstępnie spiekanych anod

Źródło	Rodzaj ograniczania	Zanieczyszczenie	Zakres stężenia w mg/Nm ³
Skladowanie materiału i transport koksu	Odpylacz odśrodkowy	Pył	20 - 150
	Filtr tkaninowy	Pył	1 - 90
Skladowanie materiałów i transport smoly	Powtórne odpowietrzanie, Skraplanie	Węglowodór	1 - 75
Rozdrabnianie i mieszanie	Dopalacz	Pył	1 - 15
		Węglowodór	1 - 100
		WWA VDI I+II	0,007 – 8,0
		Benzen	0,06 – 0,25
	Adsorber	Pył	1 - 50
		Węglowodór	19 - 150
		WWA VDI I+II	0,1 – 1,0
	Skruber	Pył	10 - 50
		Węglowodór	20 - 150
		WWA	0,1 – 1,0
Spiekanie i powtórne spiekanie	Filtr elektrostatyczny Adsorber	Pył	2,5 - 90
		Węglowodór	50 - 250
		WWA	0,003 - 6
		Benzen	1 - 11
	Dopalacz - Konwencjonalny utleniacz termiczny (CTO)	Pył	1 - 40
		Węglowodór	2 - 17
		WWA VDI I+II	0,003 – 0,2
		Benzen	0,15 – 7,5
		SO ₂	20 - 100
		NO _x	50 - 250
	Dopalacz – regeneracyjny utleniacz termiczny (RTO)	Pył	1 - 60
		Węglowodór	6 - 100
		WWA VDI I+II	0,01 – 0,5
		Benzen	0,1 – 3,5
		SO ₂	2 - 150
		NO _x	10 - 40
	Sucha płuczka. (tlenek glinu lub	Pył	<1 - 14
		Węglowodór	1 - 135

	węgiel/wapno)	WWA	0,002 - 55
Impregnacja	Dopalacz - (CTO)	Pył	1 - 40
		Węglowodór	3,5 – 7,5
		WWA	0,0002 – 0,2
		Benzen	0,4 – 7,5
		SO ₂	20 - 100
		NO _x	50 - 250
	Chłodnica i filtr	Pył	1 – 4
Węglowodór		4 – 40	
WWA VDI I+II		0,001 – 0,1	
Grafityzacja	Filtr tkaninowy	Pył	1 – 20
		Węglowodór	1 – 25
Obróbka maszynowa i kształtowanie	Filtr tkaninowy	Pył	1 – 35
		Węglowodór	1 – 25

Tabela 12.3: Zakresy emisji dla szeregu procesów węgla i grafitu. Regeneracyjny dopalacz (regeneracyjny termiczny utleniacz RTO) jest ciągle udoskonalany

Składnik	Kalcynowanie	Składowanie i transport	Rozdrabnianie i mielenie	Mieszanie i formowanie	Spiekanie	Impregnowanie	Grafityzacja	Obróbka maszynowa
Dwutlenek siarki	•• ¹⁺²				•• ¹⁺²		•• ²	
Halogenki		• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)	• (jeśli anody wtórne z odzysku)		•• ³	
Węglowodór łącznie z WWA	•	••• ⁵ • ⁶	•	••	•••	•••		
Cyjanki					•• ⁴		•• ⁴	
Tlenki azotu					•• ²		•• ²	
Pył	•	••	•••	••	•		••	•••
<p>••• Bardziej znaczące.....• mniej znaczące</p> <p>1 Z surowcami zawierającymi siarkę.</p> <p>2 Spaliny.</p> <p>3 Grafit o dużej czystości.</p> <p>4 Z włóknami węglowymi.</p> <p>5 Wysokie stężenie podczas ładowania. Smoła w stanie stałym.</p> <p>6 Wysokie stężenie podczas ładowania. Smoła w stanie ciekłym</p>								

Tabela 12.4: Znaczenie potencjalnej emisji do powietrza z procesów produkcji węgla i grafitu

Wartości dotyczące wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) są niepewne. Istnieje kilka znormalizowanych metod pomiaru i raportowania zawartości WWA; istnieją następujące grupy WWA zawarte w przytaczanych danych: VDI-grupa I (2), VDI-grupa II (7), OSPAR 11 (11), EPA (Agencja Ochrony Środowiska) (16). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) o niskich masach cząsteczkowych są bardzo czułe na pobieranie próbek, warunki i procedury badania. Dlatego istnieje ryzyko, że dane EPA będą nieprecyzyjne, z powodu możliwej niekompletności ich zbierania. Związki WWA zmierzone i przytoczone dla tych konwersji zostały przedstawione w tabeli 12.10.

Poniższa tabela podaje zakresy obserwowanych emisji WWA z różnych systemów ograniczania zanieczyszczeń przy zastosowaniu tych konwencji.

Metoda ograniczania	BaP $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	VDI-I $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	VDI-I+II $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	OSPAR 11 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	EPA $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
CTO	0,03	0,04	3,35*	64,6	75,6
CTO		< 1	10		260 - 330
RTO		< 1 - 4	10 - 50		
RTO		0,08 - 0,92	10 - 20		
Płuczka mokra		1 - 27			1670 - 2980
Płuczka sucha		1 - 12	14		
Płuczka sucha		6,7 - 9,2	11 - 1350		2320 - 3754
Płuczka sucha	1.3	1,4	153*	46875	55383
Płuczka sucha	0,6 - 2,6	0,8 - 2,8	150 - 293*	38831 - 46865	47794 - 55334
Filtr elektrostatyczny	34	43,8	471	6251	8049
Filtr elektrostatyczny	10,6 - 45,3	13,7 - 56,5	199 - 613		
Filtr elektrostatyczny	1 - 8	1 - 8	200 - 800		2650 - 6300

Tabela 12.5: Przykłady pewnych zakresów raportowanych zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przy zastosowaniu różnych grup związków

*) VDI -I+II bez benzo(b)naftalo(2,1-d)triofenu.

12.2.2 Ścieki

Produkcja elektrod i kształtek grafitowych jest procesem suchym. Zrzucanie ścieków technologicznych zwykle ogranicza się do wody chłodzącej lecz w większości procesów stosuje się szczelny system chłodzenia. Woda deszczowa ściekająca z powierzchni dachów może zawierać pył węglowy i towarzyszące mu materiały. Źródłem potencjalnych zanieczyszczeń są otwarte składowiska surowców i emisje z hałd. Typowe wartości zanieczyszczeń dla procesów związanych z produkcją pierwotnego aluminium wynoszą < 0,03 kg/tonę dla zawiesin stałych i < 0,02 kg/tonę dla rozpuszczonych fluorków [tm 100, Al 1998]. Obecną praktyką jest stosowanie systemu próżniowego dla transportu materiału i zamkniętych silosów do magazynowania. Dzięki temu zanieczyszczenia tego typu są redukowane.

Znaczne ilości ścieków mogą być zrucane, gdy mokry system jest stosowany do ograniczania zanieczyszczenia powietrza. Ścieki produkowane przez mokre systemy są traktowane jako skutek oddziaływania technik ograniczania na środowisko. Filtry elektrostatyczne mokre są często stosowane do usuwania węglowodorów z gazów odlotowych z pieca, co stanowi potencjalne źródło zanieczyszczenia ścieków. Niektóre biofiltry mogą również wytwarzać ścieki w zależności od stosowanego procesu biologicznego.

Procesy mogące generować ścieki, obejmują wodę chłodzącą stosowaną do chłodzenia surowych anod; ścieki mogą również powstawać z procesu oczyszczania gazów spalania. Proces chłodzenia może być realizowany przy zastosowaniu pośrednich systemów wodnych, dzięki czemu można

zrzucić czystą wodę chłodzącą. Pośrednie systemy wodne mogą również być stosowane do chłodzenia spalin, umożliwiając przez to ich oczyszczanie za pomocą powszechnie stosowanych technik [tm 93, PARCOM 1993] (filtry workowe, filtry elektrostatyczne)

12.2.3 Pozostałości pochodzące z procesu

Produkcja węgla i grafitu wiąże się z powstawaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które figurują na liście Europejskiego katalogu odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze typowe pozostałości pochodzące z procesu zostały wymienione poniżej.

Cegły ogniotrwałe z pieców do spiekania. Cegły te mogą być powtórnie wykorzystane w innych zastosowaniach po oczyszczeniu lub mogą być składowane na hałdach jako odpad. Typowe wyłożenie pieca do wstępnie spiekanych anod ma żywotność około 100 cykli i odpowiada w przybliżeniu 10 kg cegieł na tonę wyprodukowanych anod.

Inne resztki obejmują materiał usuwany podczas etapów kształtowania, cięcia i rozdrabniania razem z frakcjami paku i smoły. W zależności od materiału nadają się one zwykle w obrębie procesu do recyklingu jako surowce lub w innych procesach jako paliwo lub nawęglacz. W pewnych przypadkach zwęglany i grafityzowany materiał jest celowo produkowany tak, że może być mielony i zawracany jako surowiec, żeby można było kontrolować własności produktu.

Zużyte podłoża biologiczne są również usuwane ale posiadają pewną wartość jako kondycjoner gleby, pod warunkiem, że zostały rozłożone związki toksyczne.

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

Niniejszy rozdział przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne na rynku. Podano przykłady technik, które ilustrują wysoki poziom wyników w zakresie ochrony środowiska. Przykłady te są zależne od informacji dostarczonych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE i od oceny Europejskiego Biura IPPC. Techniki ogólne - opisane w rozdziale 2 „powszechne procesy”- mają w dużym stopniu zastosowanie do procesów stosowanych w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki są kontrolowane i prowadzone procesy główne i towarzyszące (pomocnicze).

Konkretne techniki - właściwe dla tej grupy - są opisane poniżej. Transport surowców i procesy obróbki wstępnej oraz systemy sterowania procesu i ograniczania zanieczyszczeń mają szczególne znaczenie. Kontrolowanie parametrów roboczych pieca i zapobieganie emisjom niezorganizowanym jest również ważne. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, a zwłaszcza te techniki, które dotyczą systemów usuwania węglowodoru i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Techniki, które należy wziąć pod uwagę w zależności od lokalnych okoliczności, w dużym stopniu zależą od specyfikacji produktu, a to ma wpływ na stosowane surowce i procesy. Dlatego podstawowe procesy opisane w rozdziale dotyczącym stosowanych technik powinny zostać wzięte pod uwagę dla procesów produkcyjnych, jeśli są stosowane z odpowiednimi etapami ograniczania zanieczyszczeń. Techniki które należy wziąć pod uwagę dla etapów zbierania i ograniczania oraz inne aspekty prowadzenia i sterowania procesu zostały opisane w rozdziale 2.

12.3.1 Składowanie materiałów, procesy obsługi (transport, kruszenie itd.) materiałów i obróbki wstępnej materiałów

Surowcami są węgiel, koks, smoła, trociny, wypełniacze i żywice. Ważne aspekty to zapobieganie emisjom pyłu i ucieczkom mokrego materiału, zbieranie i oczyszczanie pyłu i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i roboczych procesów obsługi i doprowadzania materiałów wsadowych.

Następujące zagadnienia są specyficzne dla tej grupy:

- Potencjalnie pylisty charakter niektórych surowców oznacza, że w takich przypadkach stosowane są systemy zamkniętego składowania, transportu i oczyszczania.
- Pył generowany przez operacje kruszenia, mielenia oznacza, że dla tego procesu może mieć zastosowanie zbieranie i ograniczanie.
- Składowanie surowców zależy od wyżej opisanego charakteru materiału. Stosuje się składowanie mialkich pyłów w zamkniętych budynkach lub w uszczelnionych opakowaniach. Magazynowanie ciekłej smoły w zbiornikach ze skraplaczami do usuwania węglowodorów podczas napowietrzania i odpowietrzania wypartych gazów z powrotem do cysterny podczas dostawy.
- Materiały zawierające składniki rozpuszczalne w wodzie są składowane pod przykryciem.
- Składowanie niepyłącego, nierozpuszczalnego materiału na zwłokach pod gołym niebem i dużych elementach indywidualnie pod gołym niebem.

Poniższa tabela podsumowuje techniki, które należy wziąć pod uwagę dla etapów składowania, transportu i obróbki wstępnej materiałów.

Surowiec	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks	Silos	Pneumatyczny. Kryte przenośniki jeśli materiał niepyłący	Rozdrabnianie lub mielenie	
Paliwo, smoła i inne oleje. Rozpuszczalniki lub żywice.	Zbiorniki lub beczki w obwałowanych rejonach.	Zabezpieczone rurociągi lub system ręczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie, impregnowanie	Zbieranie oleju jeśli jest konieczne. Wsteczne odpowietrzanie cystern, odzysk rozpuszczalników
Miał węglowy i pył grafitowy oraz materiał ziarnisty	Zamknięte.	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Węgiel gruboziarnisty, grafit ziarnisty i kawałkowy	Kryte lub otwarte place składowe.	Ładowarka mechaniczna	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Produkty: – Profile	Kryte lub		Impregnowanie	

Proszki.	otwarte magazyny. Beczki lub worki.			
Pozostałości pochodzące z procesu do odzysku.	Kryte lub zamknięte w zależności od tworzenia pyłu.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania
Odpady do likwidacji.	Kryte lub zamknięte place lub uszczelnione (beczki) zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania

Tabela 12.6: Techniki, które należy wziąć pod uwagę dla metod, składowania, transportu i wstępnej obróbki

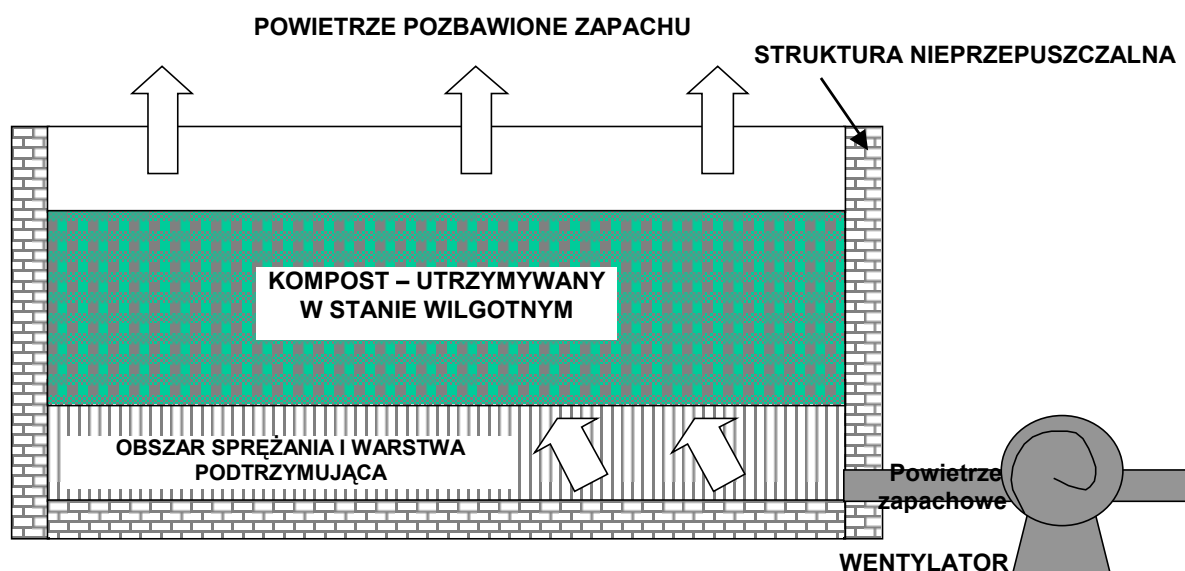
12.3.2 Inne etapy procesu

Stosowane procesy w dużym stopniu zależą od produktu i jego właściwości. Z tego powodu czynniki te są specyficzne dla określonego miejsca. Mieszanie, formowanie, spiekanie (produkcja anod), impregnacja, grafityzacja, kształtowanie produktu, systemy zbierania oparów i ograniczania opisane jako stosowane techniki są dlatego technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT. Zasadniczo technologie procesu omawiane w tym rozdziale w połączeniu z odpowiednią metodą ograniczania przedstawioną w rozdziale 2 będzie spełniać surowe wymagania ochrony środowiska [tm 207, TGI 1999]. Niżej podane są najważniejsze techniki, które należy wziąć pod uwagę:

- Zamknięte i wyposażone w odciągi rozdrabnianie i mieszanie surowców, filtry tkaninowe do ograniczania.
- Stosowanie pieców z odpowiednim wyciąganiem gazów procesowych. Piece prowadzone na planowanych parametrach roboczych pozwalających na maksymalne odzyskanie ciepła z gazów w okresach ogrzewania i chłodzenia.
- Rozkład cyjanków, smoły i węglowodorów w dopalaczu, jeśli nie zostały one usunięte przez inne ograniczenia.
- Stosowanie palników z niskimi NO_x lub opalania tlenowo-paliwowego. Kontrola opalania pieców dla optymalizacji zużycia energii i redukcji emisji WWA i NO_x.
- Odpowiednia konserwacja pieców w celu utrzymania szczelności kanałów dla gazów odlotowych i powietrznych.
- Monitoring systemu zbierania gazów odlotowych w celu wykrywania blokad lub potencjalnych mieszanin wybuchowych powstających przez skraplanie węglowodorów.
- Stosowanie mokrego lub półsuchego płukania w celu usuwania dwutlenku siarki, jeśli jest to konieczne.
- Stosowanie filtrów ze złożem koksowym lub suchych płuczek oraz filtrów tkaninowych
- Filtry elektrostatyczne do usuwania smół, węglowodorów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych emitowanych z etapów składowania smoły, mieszania, impregnacji, formowania i spiekania. Stosowanie dopalaczy do ich dalszej redukcji, jeśli to konieczne.
- Stosowanie biofiltrów do usuwania składników zapachowych, jeśli to konieczne (produkcja specjalnego węgla).
- Stosowanie uszczelnionych lub pośrednich systemów chłodzenia.

Odczynnik stosowany	Składnik w gazie odlotowym	Metoda usuwania
Rozpuszczalniki, lotne związki organiczne (VOC)	VOC	Kondensacja. Węgiel aktywny, biofiltry
Freony, halogenki	Cl ₂ , F ₂ , HF, HCl	Zbieranie. System płuczek zasadowych (kaustycznych)
Kwas azotowy	NO _x	Utlenianie i adsorpcja, zawracanie, system płuczek
Smoły, paki	Węglowodory, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Dopalacz, kondensacje, EP, filtr węglowy, płuczka z tlenkiem glinu
Siarka	SO ₂	System mokrych lub suchych płuczek
Poliakrylonitryle	HCN	Dopalenie

Tabela 12.7: Metody usuwania składników gazowych



Rysunek 12.9: Przykład biofiltra

PRZYKŁAD 12.01. SUCHA ADSORPCJA FLUORKÓW I WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA)

Opis: - Emisja z produkcji niewypalonych anod i spiekania anod może być zmniejszana przez suchą adsorpcję połączoną z usuwaniem pyłu. Technika suchej adsorpcji polega na adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni środka adsorbującego, składającego się z cząstek stałych zawieszonych w gazie. Fluorki, węglowodory a szczególnie WWA mają tendencje do przylegania do tych cząstek stałych zawieszonych w gazie. Cząsteczki z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami są usuwane ze spalin za pomocą zwykłych technik ograniczania pyłu takich jak filtry tkaninowe.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie węglowodorów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i pyłu.

Dane eksploatacyjne: - Tlenek glinu (Al_2O_3) jest często stosowany jako substancja adsorbująca w instalacjach aluminiowych ze zintegrowanymi urządzeniami do produkcji anod. Pył koksowy i wapno mogą być również stosowane jako substancja adsorbująca. Substancja adsorbująca jest często usuwana ze spalin przez filtry tkaninowe. Ich zaletą jest dodatkowa warstwa adsorbująca, która powstaje na powierzchni filtra. Zastosowanie filtrów tkaninowych jest ograniczone przez wilgotność i temperaturę strumienia gazu. Z tego powodu spaliny są często wstępnie oczyszczane w wieży klimatyzacyjnej. Filtry elektrostatyczne są również stosowane do wstępnego oczyszczania spalin z pyłu przed suchą adsorpcją.

Substancja adsorbująca musi być okresowo usuwana z systemu i często jest stosowana ponownie w procesach produkcyjnych. Tlenek glinu może być powtórnie użyty do elektrolizy a pył koksowy do produkcji anod. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i zdolne do kondensacji węglowodory są spalane w wysokich temperaturach w tych procesach. SO_2 jest początkowo również usuwany, ale jest uwalniany ponownie podczas powtórnego stosowania substancji adsorbującej i zostanie we właściwym czasie wyemitowany do atmosfery.

Ponieważ w większości instalacji aluminiowych stosuje się już suchą adsorpcję z tlenkiem glinu połączoną z usuwaniem pyłu w celu redukcji ich emisji z elektrolizy, to technika ta jest często stosowana do spalin z produkcji anod. Inne instalacje stosują systemy oparte na pyłe koksowym jako środku adsorbującym, który jest potem ponownie używany przy produkcji anod (np. samodzielna produkcja anod). Należy zauważyć, że sucha adsorpcja z użyciem tlenku glinu połączona z usuwaniem pyłu jest często stosowana w obrębie kombinacji technik (kondensacja, sucha adsorpcja i-w pewnych sytuacjach – mokra płuczka) w celu redukcji emisji podczas produkcji anod.

Skutki oddziaływania na środowisko: - zależą od ponownego wykorzystania adsorbentu w procesie. Sucha adsorpcja połączona z usuwaniem pyłu wiąże się z dodatkowym zużyciem energii. Nie można było uzyskać żadnych informacji na temat jednostkowego zużycia energii dla tej techniki ograniczenia emisji spowodowanej produkcją anod.

Aspekty ekonomiczne: - Bazując na danych z dwóch anonimowych zakładów, można stwierdzić, że koszty eksploatacyjne suchego płukania zawierają się w przedziale od 2 do 5 ECU na tonę aluminium.

Możliwość zastosowania: - Płuczki z tlenkiem glinu – instalacje do wyrobu anod lub past połączone z piecem do wytapiania pierwotnego aluminium. Płuczka koksowa – pod warunkiem, że adsorbent koksowy może być powtórnie użyty w obrębie procesu jako proszek lub ziarno.

Przykładowe instalacje: Francja, Niemcy

Bibliografia: [tm 100, NI Al 1998]

PRZYKŁAD 12.02 STOSOWANIE KONDENSACJI I FILTRÓW ELEKTROSTATYCZNYCH (EP)

Opis: - Lotne węglowodory emitowane podczas spiekania anod mogą być skraplane a zawiesina tych węglowodorów jest usuwana ze spalin. Ponieważ wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) mają skłonność do przywierania do zawiesziny skondensowanych węglowodorów, to emisja WWA jest również ograniczana. Skraplanie może być osiągnięte przez zewnętrzne i/lub wewnętrzne chłodzenie systemem powietrznym i/lub wodnym. Kondensacja jest często osiągnięta w wieżach klimatyzacyjnych.

Skondensowana zawiesina węglowodorów może być usuwana z gazów spalania przez zwykłe techniki ograniczania, takie jak filtry tkaninowe lub filtry elektrostatyczne.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie i odzyskiwanie węglowodorów zdolnych do kondensacji.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych

Skutki oddziaływania na środowisko: - Korzystny skutek dzięki odzyskiwaniu węglowodorów do wykorzystania w procesie. Pewne koszty energii potrzebnej do chłodzenia.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji jest rentownych.

Możliwości zastosowania: - Etap obróbki wstępnej dla kilku etapów procesów ograniczania.

Przykładowe instalacje: - Niemcy

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

PRZYKŁAD 12.03 STOSOWANIE REGENERACYJNEGO DOPALACZA

Opis: - Dopalacz regeneracyjny jest wykorzystywany w wielu zastosowaniach. Proces zależy od przemiennej pracy cyklicznej gazów przepuszczanych przez szereg stref podporowych, gdzie mają miejsce cykle ogrzewania, chłodzenia i oczyszczania. Frakcja palna jest ogrzewana w strefie grzewczej i przechodzi do wspólnej komory spalania gdzie spalanie jest całkowite; gorące gazy przechodzą następnie do strefy chłodzenia, która jest ogrzewana, przez co staje się kolejną strefą grzewczą. Strefy są zmieniane a system rur pozwala na oczyszczanie.

Główne korzyści dla środowiska: - Energia zawarta w zanieczyszczeniach (węglowodór i WWA) jest wykorzystywana do ogrzewania materiałów podporowych i dlatego możliwy jest proces adiabatyczny.

Dane eksploatacyjne: - Brak danych, ale podawano poniżej 0,1 ng dioksyn /Nm³ w instalacji obsługującej piec szybowy.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji jest rentownych.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Proces adiabatyczny.

Możliwości zastosowania: - Zastosowanie w różnych procesach. Podstawowa zasada jest dobra, ale przełączenie na fazę oczyszczania może powodować emisję niespalonego materiału, jeśli proces został źle zaprojektowany. Uważa się ją za nowopowstającą technikę dla węglowodorów o wysokiej masie cząsteczkowej, zdolnych do skraplania.

Przykładowe instalacje: - Niemcy, Zjednoczone Królestwo WB i IP

Bibliografia: - [tm 106, Farrell 1998]

12.3.3 Ścieki

Kwestia ta zależy od specyfiki terenu; powszechnie stosowana jest recyrkulacja wody, Podaje się, że istniejące systemy oczyszczania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki zostaną oczyszczone w celu usunięcia węglowodorów i zawiesiny stałej. Techniki wyszczególnione w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W wielu instalacjach woda chłodząca i oczyszczone ścieki łącznie z wodą deszczową są ponownie wykorzystywane lub zawracane w obrębie procesu.

12.3.4 Pozostałości pochodzące z procesu

Zasady minimalizacji i ponownego wykorzystywania pozostałości są technikami, które tworzą część BAT.

12.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

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

- rozpoznanie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska dla sektora; którymi w przypadku produkcji węgla i grafitu są wielopierścieniowe węglowodory, pył, opary, nieprzyjemne zapachy, SO₂, zapobieganie powstawaniu ścieków i pozostałości, takich jak pył pofiltracyjny;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

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

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

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

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

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

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

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

Na najlepsze dostępne techniki ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane podejście opisano poniżej.

Po pierwsze wybór procesu zależy w dużej mierze od wytwarzanych produktów, a w szczególności od ich wielkości i potrzebnych dodatków.

Po drugie proces powinien nadawać się do stosowania z najlepszymi dostępnymi systemami zbierania gazu i ograniczania. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą uzależnione od charakterystyk procesów głównych, na przykład niektóre są łatwiejsze do uszczelnienia.

Ponadto wzięto pod uwagę zagadnienia wody i odpadów, a w szczególności minimalizację odpadów i możliwość ponownego wykorzystania pozostałości i wody w obrębie procesu lub przez inne procesy. Energia zużywana przez proces jest również czynnikiem brany pod uwagę przy wyborze procesów.

W związku z tym wybór BAT w ogólnym znaczeniu jest skomplikowany i zależy od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT mają głównie wpływ pożądane produkty i ich właściwości

Następujące punkty podsumowują zalecaną metodologię zastosowaną w niniejszym opracowaniu: -

- Czy proces jest sprawdzony przemysłowo i niezawodny?
- Czy są ograniczenia dotyczące wsadu, który może być przetwarzany?
- Rodzaj wsadu i inne metale zawarte w nim wpływają na wybór procesu dla poszczególnych produktów.
- Czy są ograniczenia poziomu produkcji? – np. czy opłacalna jest maksymalna czy minimalna wydajność.
- Czy do procesu mogą być zastosowane najnowsze i najskuteczniejsze techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń?
- Czy proces i kombinacje środków ograniczających mogą osiągać najniższe poziomy emisji? Możliwe do osiągnięcia emisje są podane później.
- Czy są inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo, związane z procesami?

W czasie pisania tego dokumentu kilka procesów i kombinacji środków ograniczających było w stanie pracować według najwyższych standardów środowiskowych i spełniać wymagania BAT. Procesy różnią się pod względem wydajności, materiałów, jakie mogą być stosowane, wytwarzanych produktów, zatem etap procesu, które zostały określone jako techniki, które należy wziąć pod uwagę tworzą podstawę BAT. Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i, jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem, będą dawać w rezultacie wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, rozdział ten proponuje techniki i emisje, które są uważane za ogólnie zgodne z BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt odniesienia dla poziomów odpowiadających BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesu instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na osiągi, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych osiągnięć instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca.

12.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapu transportu i składowania materiałów przedstawiono w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu; są one odpowiednie dla materiałów w tym rozdziale. Poniższa tabela podsumowuje metody brane pod uwagę jako BAT.

Surowiec	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks	Silos	Pneumatyczny. Kryte	Rozdrabnianie lub mielenie	

		przenośniki jeśli materiał jest niepylący		
Paliwo, smoła i inne oleje. Rozpuszczalniki lub żywice.	Zbiorniki lub beczki w obwałowanych rejonach.	Zabezpieczone rurociągi lub system ręczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie, Impregnowanie	Zbieranie oleju jeśli jest konieczne. Wsteczne odpowietrzanie cystern, odzysk rozpuszczalników
Miał węglowy i pył grafitowy oraz materiał ziarnisty	Zamknięte.	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Węgiel gruboziarnisty, grafit ziarnisty i kawałkowy	Kryte lub otwarte place składowe.	Ładowarka mechaniczna	Rozdrabnianie lub mielenie. Mieszanie	
Produkty: – Profile Proszki.	Kryte lub otwarte magazyny. Beczki lub worki.		Impregnowanie	
Pozostałości pochodzące z procesu do odzysku.	Kryte lub zamknięte w zależności od tworzenia pyłu.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania
Odpady do likwidacji.	Kryte lub zamknięte place lub uszczelnione (beczki) zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odprowadzania

Tabela 12.8: Metody składowania transportu i obróbki wstępnej uważane za BAT

12.4.2 Wybór procesu

Nie można stwierdzić, że w tej grupie może być stosowany pojedynczy proces produkcji. Wybór procesów w dużym stopniu zależy od wymaganych fizycznych i chemicznych charakterystyk produktu końcowego. Techniki opisane powyżej, jeśli są stosowane z dobrze zaprojektowanymi i eksploatowanymi systemami ograniczania, powinny osiągać podobne efekty, jeśli chodzi o ochronę środowiska.

12.4.3 Zbieranie i ograniczanie gazu

Stosowane systemy zbierania oparów (dymów) powinny być wyposażone w systemy uszczelniania pieców lub reaktorów i być projektowane tak, by utrzymać podciśnienie w celu uniknięcia przecieków i emisji niezorganizowanych. Systemy zapewniające szczelność pieca lub stosujące kołpaki są uważane za BAT. Jako przykład może posłużyć stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w układzie zasilania. Wtórne zbieranie oparów jest drogie i zużywa wiele energii, ale jest konieczne w przypadku pewnych pieców. Stosowany system powinien być systemem

inteligentnym, zdolnym do nastawiania się na wyciąganie oparów w źródle ich powstawania i na czas ich trwania.

Najlepsze dostępne techniki dla systemów oczyszczania gazów i oparów są takimi technikami, które stosują chłodzenie i odzysk ciepła przed filtrem tkaninowym, jeśli jest to praktyczne. Stosuje się filtry tkaninowe wykorzystujące nowoczesne wysokowydajne materiały w dobrze skonstruowanych i utrzymanych konstrukcjach. Charakteryzują się one systemami wykrywania pęknięć worków i metodami bezpośredniego oczyszczania.

Oczyszczanie gazów dla etapów procesu stosujących dodatki siarkowe powinno zawierać etap usuwania dwutlenku siarki a procesy, które wytwarzają węglowodory lub węglowodory aromatyczne w piecach takich jak piece węgłębne, tunelowe lub jednokomorowe powinny stosować dopalanie lub suche płuczki.

Systemy regeneracji rozpuszczalników i kwaśnych gazów stosowane szczególnie w produkcji grafitu i specjalnego węgla i połączone z etapami regeneracji pyłu są opisane w rozdziale 2 niniejszego dokumentu. Systemy zbierania oparów powinny być zgodne z najlepszymi praktykami opisanymi w punkcie 2.6. Stosowanie lub zwracanie do obiegu pyłów pofiltracyjnych jest uważane za część procesów.

Inne systemy ograniczania, mające zastosowanie w innych częściach procesów, są opisane w poniższej tabeli.

Źródło	Opcja ograniczania	Składniki spalin
Transport i składowanie materiałów	Zapobieganie, chłodnia, dopalacz, wsteczne odpowietrzanie cystern	Pył, węglowodór i WWA. Potencjalnie znaczące–
Mielenie,	Odpylacz odśrodkowy, filtr tkaninowy	Pył Transport suszonego materiału –
Mieszanie i formowanie	Dopalacz. Filtr węglowy	Pył, węglowodór i WWA. Transport suszonego materiału –
Spiekanie anod	Dopalacz. Chłodnica, pochłanianie na wapnie/węgłu i filtr tkaninowy. Płuczki z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy jeśli połączone z wytapianiem pierwotnego aluminium.	Pył, SO ₂ , węglowodory i WWA. Filtr elektrostatyczny może być stosowany do usuwania materiałów zdolnych do kondensacji.
Spiekanie lub powtórne spiekanie innych elektrod.	Chłodnia i filtr powlekany. Dopalacz (i filtr tkaninowy)	Pył, SO ₂ , węglowodory i WWA Filtr elektrostatyczny może być stosowany do usuwania materiałów zdolnych do kondensacji. Zależy od zbierania gazu z pieca
Płukanie i suszenie	Zbieranie gazu i biofiltr.	Zapachy, rozpuszczalniki organiczne
Impregnowanie	Dopalacz. Zbieranie gazu i filtr (filtr	Węglowodory i WWA, zapachy, rozpuszczalniki

	węglowy lub biofiltr dla rozpuszczalnika)	organiczne, opary metali
Grafityzacje	Zbieranie gazu i filtr tkaninowy (płuczka SO ₂ jeśli to konieczne).	Pył, SO ₂ . Zależy od zbierania gazu z pieca.
Obróbka maszynowa i kształtowanie	Cyklon i filtr tkaninowy.	Pył – pył zbierany i zawiesiny zawracane jako surowiec.
Uwaga: Nowoczesne, dobrze skonstruowane filtry elektrostatyczne mogą być zdolne do osiągnięcia takich samych wyników jak płuczka sucha.		

Tabela 12.9: Źródła i oczyszczanie ograniczanych emisji niezorganizowanych powstających przy produkcji grafitu i węgla

12.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT

Emisje do powietrza obejmujące wyłapywane/ograniczone emisje z różnych źródeł oraz niezorganizowane lub niewyłapywane emisje z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze działające systemy dają efekt w postaci skutecznego usuwania zanieczyszczeń; dane dostępne w czasie opracowywania tego dokumentu wskazują, że emisje niezorganizowane mogą być największym składnikiem emisji całkowitych.

W przypadku wszystkich procesów emisje do powietrza składają się z emisji pochodzących z:

- transportu i składowania materiałów,
- etapów tworzenia mieszanki,
- spiekania, impregnowania, grafityzowania i etapów wykańczania.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo istotne i mogą być przewidywane na podstawie skuteczności zbierania oparów, jak również szacowane dzięki monitoringowi (patrz rozdział 2.6).

Wartości dotyczące wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są niepewne. Istnieje kilka znormalizowanych metod pomiaru i raportowania WWA: dla tego raportu używane były następujące grupy: grupa VDI I (2), VDI II (7), VDI I+II (9), OSPAR 11 (11), EPA (16).

WWA o niskich masach cząsteczkowych są bardzo czułe na warunki pobierania próbek, testowania i procedury. Dlatego istnieje znaczna niepewność odnośnie danych EPA z powodu możliwości niekompletnego ich zbierania. Zwykle oczekuje się jednak, że techniki ograniczania, przeznaczone do usuwania WWA, będą osiągały podobne skuteczności usuwania dla każdej konwencji raportowania, mimo że wartości liczbowe są różne dla każdej z tych konwencji.

Poniżej przedstawiono zarejestrowane i raportowane dla tych konwencji wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

WWA	VDI-I	VDI-II	VDI-I+II	OSPAR 11	EPA
naftalen					X
acenaftalen					X
acenaften					X
fluoren					X
fenantren				X	X

antracen				X	X
fluoranten				X	X
piren					X
α - benzopiren	X		X	X	X
dibenzo (a,h) antracen	X		X	X	X
α - benzo (a) antracen		X	X	X	X
β - benzofluoranten		X	X	X	X
j - benzofluoranten		X	X		
k - benzofluoranten		X	X	X	X
chryzen		X	X	X	X
indeno (1,2,3, cd) piren		X	X	X	X
benzo(ghi)perylene				X	X
β - benzo(a)fluoranten (2,1-d) triofen		X	X		

Tabela 12.10: Konwencje raportowania dla WWA

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Cyklon i/lub filtr workowy	Zależny od rodzaju charakterystyki pyłu.
	< 30 mg/Nm ³	Izolowane jednostki filtrujące stosowane tylko dla silosów	
Węglowodory (lotne)	< 10 mgC/Nm ³	Skraplacz, adsorber. Wsteczne odpowietrzanie gazów podczas dostawy	
Węglowodory (skraplające się)	< 50 mgC/Nm ³		

Uwaga: Tylko emisje zbierane.
Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek.
Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.

Tabela 12.11: Emisja do powietrza odpowiadająca stosowaniu BAT podczas transportu i składowania węgla i smoły.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Cyklon plus filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu
WWA (VDI I)	< 10 μ g/Nm ³	Dopalacz (CTO/RTO)*	
WWA (VDI I+II)	< 100 μ g/Nm ³	Dopalacz (CTO/RTO)* Adsorber/sucha płuczka	
Węglowodory (ogółem)	< 5 mgC/Nm ³	Dopalacz*	
	< 25 mgC/Nm ³	Adsorber/sucha płuczka	
SO ₂	< 50 - 200 mg/Nm ³	Mokra lub półsucha płuczka alkaliczna	Jeśli siarka jest dodawana do

		mieszanki lub paliwo zawiera wysoki procent siarki.
<p>Uwaga: Tylko emisje zbierane.</p> <p>Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek.</p> <p>Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.</p> <p>*Dopalacz regeneracyjny był stosowany w wielu zastosowaniach i wymaga mniejszego wkładu energii i może mieć mniejszą objętość gazu, jakkolwiek proces ten jest ciągle na etapie dalszego rozwoju.</p> <p>Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane.</p>		

Tabela 12.12: Emisja do powietrza odpowiadająca zastosowaniu BAT w procesach rozdrabniania i mieszania

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
WWA (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm ³	*Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węgłu i filtr tkaninowy.	
WWA (EPA)	200 - 500 µg/Nm ³	Dopalacz	
Węglowodory (lotne)	< 10 - 25 mgC/Nm ³ < 10 - 50 mgC/Nm ³	Dopalacz *Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węgłu i filtr tkaninowy.	
Węglowodory (skraplające się)	< 1 - 5 mgC/Nm ³	Dopalacz lub *Chłodnia, adsorpcja na wapnie/węgłu i filtr tkaninowy.	
<p>Uwaga: Tylko emisje zbierane.</p> <p>Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek.</p> <p>Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.</p> <p>Filtr elektrostatyczny może być stosowany do specjalnych zadań, ze specjalnymi produktami i/lub niskimi jednostkowymi obciążeniami pieca. W tych przypadkach emisje powinny być równoważne emisjom osiąganym przy stosowaniu płuczek suchych. Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane.</p> <p>* Nowoczesne, dobrze zaprojektowane filtry elektrostatyczne mogą być zdolne do osiągnięcia takich samych wyników jak sucha płuczka.</p>			

Tabela 12.13: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod, gdzie nie jest wykonalne uczestniczenie ograniczania gazów z pieca do wytapiania w ograniczaniu gazów z elektrolizera oraz gazów ze spiekania, impregnowania i w produkcji węgla i anod grafitowych

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 – 5 mg/Nm ³	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
BaP *	< 0,5 µg/Nm ³	Płuczka z tlenkiem glinu i	BaP jest

		filtr tkaninowy	wskaźnikiem
WWA (OSPAR 11)	< 200 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
Węglowodory (ogółem)	< 1 - 10 mgC/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
HF	< 0,2 mg/Nm^3	Płuczka z tlenkiem glinu i filtr tkaninowy	
Fluorki - ogółem	< 0,5 mg/Nm^3		
<p>Uwaga: Tylko emisje zbierane. Podane poziomy są dla gazów łączonych z elektrolizerni i instalacji produkcji anod po oczyszczeniu w płuczce z tlenkiem glinu/filtrze tkaninowych. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza. * Pomiary i raportowanie WWA są skomplikowane, podawana wartość zależy od liczby poszczególnych WWA, które są określone i raportowane, BaP jest stosowane tylko jako wskaźnik, stosunek poszczególnych WWA będzie się zmieniał.</p>			

Tabela 12.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w produkcji wstępnie spiekanych anod z procesu z systemem ograniczania połączonym z piecem do wytapiania aluminium pierwotnego.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm^3	Cyklon plus filtr tkaninowy	Zależnie od rodzaju pyłu.
Hydrocarbons (Total)	< 10 mgC/Nm^3	Filtr tkaninowy	Tylko w przypadku użycia surowego materiału.
<p>Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek. Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.</p>			

Tabela 12.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach obróbki maszynowej i grafityzacji.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane do osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Lotne składniki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 20 mg/Nm^3	Ograniczenie, kondensator pary, filtr węglowy lub biofiltr	
Cyjanki	< 2 - 5 mg/Nm^3	Dopalacz	Tylko jeśli do produkcji włókien węglowych z zastosowaniem PAN
<p>Uwaga: Tylko emisje zbierane. Emisje odpowiadające BAT są podane jako średnie dzienne w oparciu o ciągły monitoring podczas</p>			

okresu pracy instalacji. W przypadkach, kiedy ciągły monitoring jest niewykonalny, wartość będzie średnią z okresu pobierania próbek.

Dla stosowanego systemu ograniczania, rodzaj gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu oraz prawidłowa stosowana temperatura robocza.

Tabela 12.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu BAT w procesach mieszania i impregnowania, jeśli stosowane są rozpuszczalniki i w produkcji włókien węglowych

12.4.4 Emisje do wody

Procesy opisane powyżej mogą pracować w obiegu zamkniętym, co jest uważane za BAT. W nowych instalacjach oczekuje się zerowych zrzutów do wody. Szlamy z uszczelnionych obiegów i zrzucana woda są odpadami do specjalnego usuwania.

12.4.5 Pozostałości pochodzące z procesów

Pozostałości pochodzące z procesów produkcyjnych mogą być ponownie wykorzystywane w procesie lub innych procesach.

12.4.6 Koszty związane z technikami

Dane dotyczące kosztów zostały zebrane dla różnorodnych odmian procesu i systemów ograniczania. Dane dotyczące kosztów są bardzo specyficzne dla danego miejsca i zależą od wielu czynników, ale podane zakresy dają możliwość dokonania pewnych porównań. Dane zostały przedstawione w załączniku do niniejszego dokumentu, tak że koszty dla procesów i systemów ograniczania dla całego przemysłu metali nieżelaznych mogą być porównane.

12.5 Nowo powstające techniki

Regeneracyjny dopalacz był wykorzystywany w wielu zastosowaniach i wymaga mniejszego wkładu energii dla uzyskania podobnych efektów. Proces zależy od przemiennego obiegu gazów przez szereg stref, gdzie następują cykle grzania, chłodzenia i oczyszczania. Uważa się, że podstawowa zasada jest dobra, ale nadal trwają prace w celu poprawy etapu czyszczenia. W momencie zamknięcia niniejszego dokumentu mogą pojawić się zastosowania w innych procesach w tej sekcji.