

5 Procesy produkcji ołowiu, cynku i kadmu (+Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te)

5.1 Stosowane procesy i techniki

Metale te często występują razem w rudach i koncentratkach i stosuje się szereg technik do pozyskiwania i rozdzielania metali. Stan chemiczny (siarczkowy lub tlenkowy) i względna proporcja metali określa, czy stosowana jest metalurgia ogniowa czy metalurgia wodna, czy też ich kombinacja. Niektóre z technik są również stosowane do wtórnych surowców lub do mieszanych surowców pierwotnych i wtórnych [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. W pewnych przypadkach materiały wtórne są oddzielane, a materiały takie jak pasta akumulatorowa wysyłane są do innych zakładów przetwórczych, które mogą je przetwarzać.

5.1.1 Ołów pierwotny

Istnieją dwa podstawowe procesy metalurgii ogniowej do produkcji ołowiu z siarczku ołowiawego lub z mieszanych koncentratów siarczku ołowiawego i siarczku cynkowego: - spiekanie/wytapianie lub bezpośrednie wytapianie. Procesy te mogą być również stosowane do koncentratów z surowcami wtórnymi.

5.1.1.1 Spiekanie/wytapianie w piecu szybowym lub angielskim piecu do wytapiania (Imperial Smelting Furnance (ISF))

Koncentraty ołowiu są mieszane z zawracanymi do procesu drobnymi frakcjami spieku, z materiałem wtórnym i innymi materiałami technologicznymi i grudkowane w bębnach obrotowych. Grudki podawane są na maszynę spiekalniczą z ciągiem górnym lub dolnym i zapalane. Palące się grudki są transportowane nad szeregiem skrzyń powietrznych (komory ssące), przez które wydmuchiwane jest powietrze. Siarka utlenia się na dwutlenek siarki, a reakcja wytwarza ilość ciepła wystarczającą do stapiania i spiekania grudek [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn; tm 102, DFIU Zn 1999].

Spiek jest kruszony i przesiewany w celu uzyskania ziarna wymaganego dla dobrej pracy pieca. Podziarno jest schładzane przez mieszanie z odwodnionym szlamem, pochodzącym z instalacji oczyszczania gazu i zawracane do rejonu mieszania.

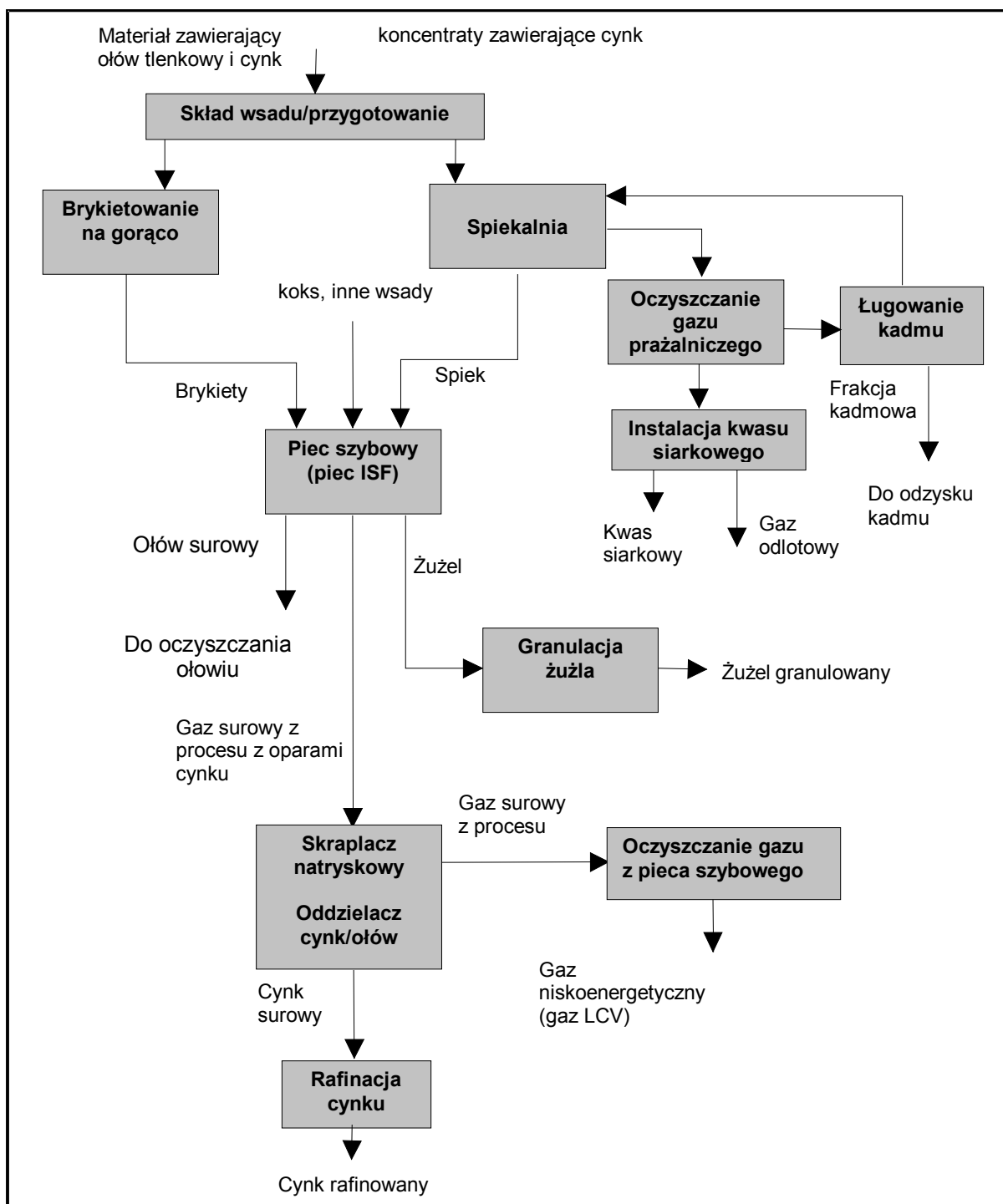
Gazy odlotowe z maszyny spiekalniczej są schładzane i oczyszczane; odzyskuje się z nich dwutlenek siarki w postaci kwasu siarkowego. W gazach odlotowych występują również kadm i rtęć, które są odzyskiwane z tych gazów lub z produkowanego kwasu siarkowego.

Spiek jest ładowany do pieca razem z koksem metalurgicznym. Powietrze i/lub powietrze wzbogacone tlenem jest wdmuchiwane przez dysze pieca i reaguje z koksem wytwarzając tlenek węgla. Wytwarza to ilość ciepła wystarczającą do topienia wsadu. Skała płonna, zawarta we wsadzie piecowym, łączy się z dodawanymi topnikami lub odczynnikami, tworząc żużel.

Tlenek węgla redukuje tlenki metali zawarte we wsadzie. Żużel i ołów zbierają się w garze pieca i są spuszczone w sposób okresowy lub ciągły. Żużel jest schładzany i granulowany przy użyciu wody, lub też schładzany i kruszony, zależnie od jego przeznaczenia lub dalszego wykorzystania.

Dla masowego wytapiania ołowiu i cynku z ich koncentratów i materiału wtórnego stosowany jest specjalnie zaprojektowany piec szybowy: angielski piec wytopowy (ISF). Do tego pieca ładowany

jest gorący spiek i wstępnie podgrzany koks, jak również gorące brykiety. Z tymi surowcami wdmuchiwane jest powietrze, czasami wzbogacone tlenem. W rezultacie redukcji tlenków metali wytwarzany jest nie tylko ołów i żużel, ale również cynk, który jest lotny w temperaturze roboczej pieca i wychodzi z ISF razem z gazami odlotowymi pieca. Gazy zawierają również pewną ilość kadmu i ołowiu.



Rysunek 5.1: Schemat typowego angielskiego procesu wytopienia do produkcji cynku i ołowiu [tm 102, DFIU Zn 1999]

Gazy piecowe przechodzą przez skraplacz natryskowy, w którym ulewa ciekłego ołowiu oziębia gazy i metale są wchłaniane do ciekłego ołowiu. Powstały stop jest chłodzony, gdy cynk wypływa na powierzchnię i jest oddzielany od ołowiu. Cynk rafinowany jest przez destylację i proces ten jest

opisany dalej w tym rozdziale. Ołów jest zawracany do skraplacza rozpryskowego (natryskowego) [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; DFIU Zn 1999].

Za skraplaczem rozpryskowym gazy piecowe niskoenergetyczne (gaz LCV), które zawierają tlenek węgla i wodór, są oczyszczane i spalane celem podgrzania powietrza i koksu.

5.1.1.2 Wytapianie bezpośrednie

Do produkcji surowego ołowiu i żużlu stosuje się kilka procesów do bezpośredniego wytapiania z koncentratów ołowiu i z niektórych materiałów wtórnych. Używane są procesy wytapiania kąpielowego – piece ISA Smelt/Ausmelt (czasami w połączeniu z piecami szybowymi), w UE i na całym świecie stosowane są procesy Kaldo (TBRC) i zintegrowane procesy QSL. Stosowany jest również zintegrowany proces Kivcet oraz proces wytapiania w piecu zawieszinowym. Piece są opisane w punkcie 2.6 niniejszego dokumentu. W piecach ISA Smelt/Ausmelt i QSL stosowany jest wilgotny, grudkowy wsad, a w procesach Kaldo i Kivcet – wsad suchy.

W tym przypadku etap spiekania nie jest wykonywany oddzielnie. Koncentraty siarczku ołowiawego i materiały wtórne są ładowane bezpośrednio do pieca, a następnie topione i utleniane. Wytwarzany dwutlenek siarki jest zbierany, oczyszczany i przetwarzany na kwas siarkowy. Węgiel (wprowadzany przez koks lub gaz) i topniki dodaje się do stopionego wsadu, a tlenek ołowiawy jest redukowany do ołowiu i tworzy się żużel. Pewne ilości cynku i kadmu przechodzą do gazów odlotowych w piecu, ich tlenki są wyłapywane w instalacji oczyszczania gazów odlotowych i odzyskiwane [tm 120 TU Aachen 1999].

We wszystkich tych procesach powstaje bogaty w ołów żużel, natomiast piece QSL i Kivcet posiadają wbudowaną strefę redukcji do obniżania zawartości ołowiu w żużlu do akceptowalnego poziomu, zaś proces Kaldo stosuje przylegający proces przewałowy żużlu. Żużel z procesu QSL, zawierający głównie krzemionkę, jest akceptowany jako materiał budowlany w chwili pisania tego dokumentu. Procesy te charakteryzują się również odzyskiem ciepła i przetwarzaniem dwutlenku siarki na kwas siarkowy. Pył zbierany w instalacji oczyszczania jest zawracany do procesu i może być płukany lub ługowany celem zmniejszenia zawartości halogenków i Zn/Cd w zawracanym pyłe [tm 120 TU Aachen 1999].

Przeprowadzenie rozruchu i doprowadzenie do osiągnięcia oczekiwanej wydajności i stopnia przetwarzania zajęło trochę czasu przy wszystkich tych procesach. Kaldo jest procesem dwustopniowym [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999] i dobrze opanowanym. Podaje się, że w procesie QSL pokonano wszystkie początkowe problemy i funkcjonuje on efektywnie. Proces ISA Smelt/Ausmelt funkcjonuje tylko w fazie początkowej wytapiania, w czasie pisania tego dokumentu nie został uruchomiony dla fazy redukcji żużlu. Piec Kivcet funkcjonuje pomyślnie od 1990 r. [tm 120 TU Aachen 1999].

Proces	Zawartość ołowiu w żużlu %	Uwagi
QSL	< 3	Wydajne działanie. Proces rentowny
Kivcet	3 – 5	Pomyślne funkcjonowanie
Ausmelt/ISA Smelt	Brak danych	Uruchomiona tylko faza wytapiania
Piec Kaldo	2 – 4	Wydajne działanie – mieszane Pb/Cu

Tabela 5.1: Procesy bezpośredniego wytapiania

5.1.2 Ołów wtórny

5.1.2.1 Odzysk ołowiu ze złomowanych akumulatorów

Złomowane baterie samochodowe (samochodowe, tradycyjne i rezerwowe) są głównym źródłem wtórnego ołowiu. Typowy skład złomu z akumulatora ołowiowego jest podany w tabeli poniżej [tm 102, DFIU Zn 1999]: -

Składnik	[% wagowe]
Składniki ołowiowe (stop) (siatka, bieguny,)	25 – 30
Pasta elektrodowa (drobne cząsteczki tlenku ołowiowego i siarczanu ołowiowego)	35 – 45
Kwas siarkowy (10 – 20% H ₂ SO ₄)	10 – 15
Polipropylen	4 – 8
Inne plastyki (PCW, PE, itd.)	2 – 7
Ebonit	1 – 3
Inne materiały (szkło)	< 0,5

Tabela 5.2: Skład typowego złomu z samochodowego akumulatora ołowiowego

Istnieją dwa główne rodzaje procesu dla odzysku ołowiu z akumulatorów samochodowych [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999]: -

- a) Akumulatory są opróżniane z kwasu i w całości ładowane do pieca szybowego (proces Varta).

Całe akumulatory i topniki są ładowane do pieca przez zamknięcie z uszczelnieniem, a w dmuchu stosowane jest powietrze wzbogacone tlenem. Wytwarzany jest surowy ołów antymonowy wraz z żuzłem, którego głównym składnikiem jest krzemionka, oraz kamień ołów/żelazo, z którego ołów może być odzyskiwany w piecu pierwotnego wytapiania [tm 120 TU Aachen 1999].

Składniki organiczne w gazach odlotowych z pieca są utleniane w dopalaczu, a następnie gazy są schładzane i filtrowane w filtrze tkaninowym. Pył pofiltracyjny jest dechlorowany (odchlorowywany) i zawracany do pieca.

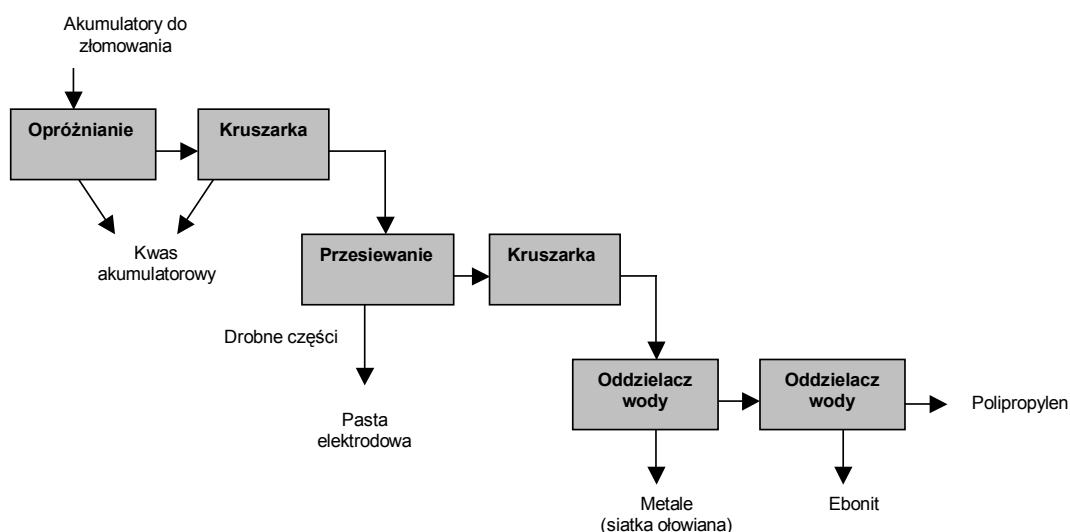
- b) Akumulatory są opróżniane z kwasu, rozbijane i rozdzielane na różne frakcje z zastosowaniem odpowiedniego sprzętu automatycznego (procesy MA i CX).

Zarówno w procesie MA, jak i CX (Engitec) stosowane są młyny młotkowe do kruszenia całych akumulatorów. Następnie skruszony materiał przechodzi przez szereg sit, sortowników mokrych i filtrów, aby uzyskać oddzielne frakcje zawierające składniki metalowe, pastę siarczanową – tlenek ołowiawy, polipropylen, plastyki i gumę nie nadające się do zawracania do procesu oraz rozcieńczony kwas siarkowy [tm 106, Farrell 1998]. W niektórych procesach stosowany jest drugi stopień mielenia przed końcową obróbką frakcji plastikowej. Polipropylen jest zawracany do procesu w takim stopniu, jak to maksymalnie możliwe. Kwas siarkowy spuszcany z akumulatorów jest neutralizowany, jeśli nie ma dla niego lokalnego zastosowania, a produkowany siarczan sodowy może być rekrytalizowany i sprzedawany. Są to opcje w znacznym stopniu zależne od rynku.

Do uporania się z siarką zawartą w materiałach akumulatorów stosowanych jest kilka alternatyw.

- Przed wytapianiem pasta siarczanu ołowiowego może być odsiarczana przez reakcję z węglanem sodowym lub wodorotlenkiem sodowym (w CX i procesach pokrewnych).
- Siarczan ołowiawy może być oddzielany i wysyłany do instalacji zdolnej do obrabiania siarki zawartej w gazach, na przykład w jednym z procesów bezpośredniego wytapiania ołowiu pierwotnego.
- Siarka może być wiązana w żużlu lub w kamieniu Fe/Pb.

Odsiarczanie pasty przed wytapianiem może zmniejszyć ilość wytwarzanego żużlu i – zależnie od stosowanej metody wytapiania – ilość dwutlenku siarki uwalnianego do powietrza.



Rysunek 5.2: Szkic typowego procesu odzysku ze złomowanych akumulatorów [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wytapianie może być przeprowadzane w następujących piecach [tm 102, DFIU Zn 1999]:

- piec z obrotowym trzonem,
- piec płomienny oraz piec szybowy lub elektryczny,
- piec obrotowy,
- piec ISA Smelt,
- piec elektryczny.

Piece obrotowe i płomienne mogą być opalane albo gazem, albo olejem. W kilku instalacjach stosowane jest wzbogacanie tlenem. Wytapianie wykonuje się zazwyczaj w partiach (okresowo), żużel i metal są spuszczone oddzielnie, a partie żużlu są obrabiane dla odzyskania większej ilości ołowiu i dla produkcji żużlu, który jest stabilny. Przeważająca część siarki we wsadzie przechodzi do żużlu, który jest związkiem sodu-żelaza-siarki z małymi ilościami ołowiu i innych metali.

W procesie ISA Smelt odsiarczona pasta i środek redukujący są w sposób ciągły podawane do pieca, a ciekła masa ołowiowa (surówka) jest w sposób ciągły spuszczana. Kiedy naczynie technologiczne (piec) zawiera maksymalną ilość żużlu, dodawane są reduktory i topniki dla

wytworzenia surówki o wysokiej zawartości antymonu i żużla odpadowego [tm 41, Ausmelt 1997; tm 102, DFIU Zn 1999]. Żużel może być również redukowany w oddzielnym piecu.

Elektryczny piec oporowy może być stosowany do kompleksowych materiałów wtórnych z wykorzystaniem otwartej kąpieli żużlowej pokrywanej koksem. Surowce są podawane na wierzch kąpieli, gdzie reagują wytwarzając metal i żużel, które są spuszczone okresowo. Gaz odlotowy zawiera CO i jest spalany, popiół lotny jest zbierany, a cynk odzyskuje się z niego. Piec ten pracuje w trybie kampanijnym na przemian z produkcją wtórnej miedzi w urządzeniu wytapiającym miedź.

Surowy ołów (surówka) produkowany dowolną metodą wytapiania jest oczyszczany metodami opisanymi poniżej.

5.1.2.2 Odzysk ołowiu z innego złomu i pozostałości

Metalowy złom ołowiowy może występować w różnych formach, może być zanieczyszczony plastikiem lub bitumenem i może mieć postać stopu z innymi pierwiastkami, w szczególności z cyną, antymonem i srebrem. Ołów z tego materiału jest zazwyczaj odzyskiwany w wyżej opisanych procesach, ponieważ proste urządzenia wytapiające nie mogą poradzić sobie z częściowo spalonym materiałem zawartym w gazach odlotowych. Do odzyskiwania ołowiu ze złożonych materiałów wtórnych zawierających ołów/miedź i ołów/metale szlachetne stosowany jest również piec elektryczny. Stosuje się dopalanie gazów w celu zniszczenia CO i węglowodorów, łącznie z dioksynami.

Czysty złom jest topiony w specjalnie zaprojektowanych piecach kociołkowych, które są pośrednio ogrzewane olejem lub gazem. Złom ładowany jest z kosza samowładowczego, umieszczonego nad kociołkiem. Szumowiny o różnym składzie i materiały przypadkowe są zgarniane z powierzchni ciekłego metalu, a następnie przechodzą przez przesiewacz, który rozdziela frakcje drobne i duże. Szumowiny są drobną frakcją i są zawracane jako pozostałość niemetaliczna. Materiałem przypadkowym jest przeważnie metal z wyższą temperaturą topnienia niż ołów; jest on zwykle obrabiany gdzie indziej.

Pozostałości, głównie niemetaliczne, ale często zmieszane z metalowym złomem ołwiowym, są topione z topnikami w piecach obrotowych. Pozostałości zawierające ołów z produkcji czteroalkilu ołwiawego są topione w piecach płomiennych opalanych gazem.

Ołów lub stop ołowiu odzyskiwany ze złomu lub pozostałości jest oczyszczany, w razie konieczności, z zastosowaniem niżej opisanych technik.

5.1.3 Oczyszczanie (rafinacja) ołowiu pierwotnego i wtórnego

Ołów surowy może zawierać różne ilości miedzi, srebra, bizmutu, antymonu, arsenu i cyny. Ołów odzyskiwany ze źródeł wtórnych może zawierać podobne zanieczyszczenia, ale najczęściej dominuje antymon i wapń. Istnieją dwie metody oczyszczania surowego ołowiu: oczyszczanie elektrolityczne i oczyszczanie pirometalurgiczne. Oczyszczanie elektrolityczne stosuje anody z odmiedziowanego ołowiu surowego i katody rozruchowe z czystego ołowiu. Jest to proces kosztowny i rzadko stosowany.

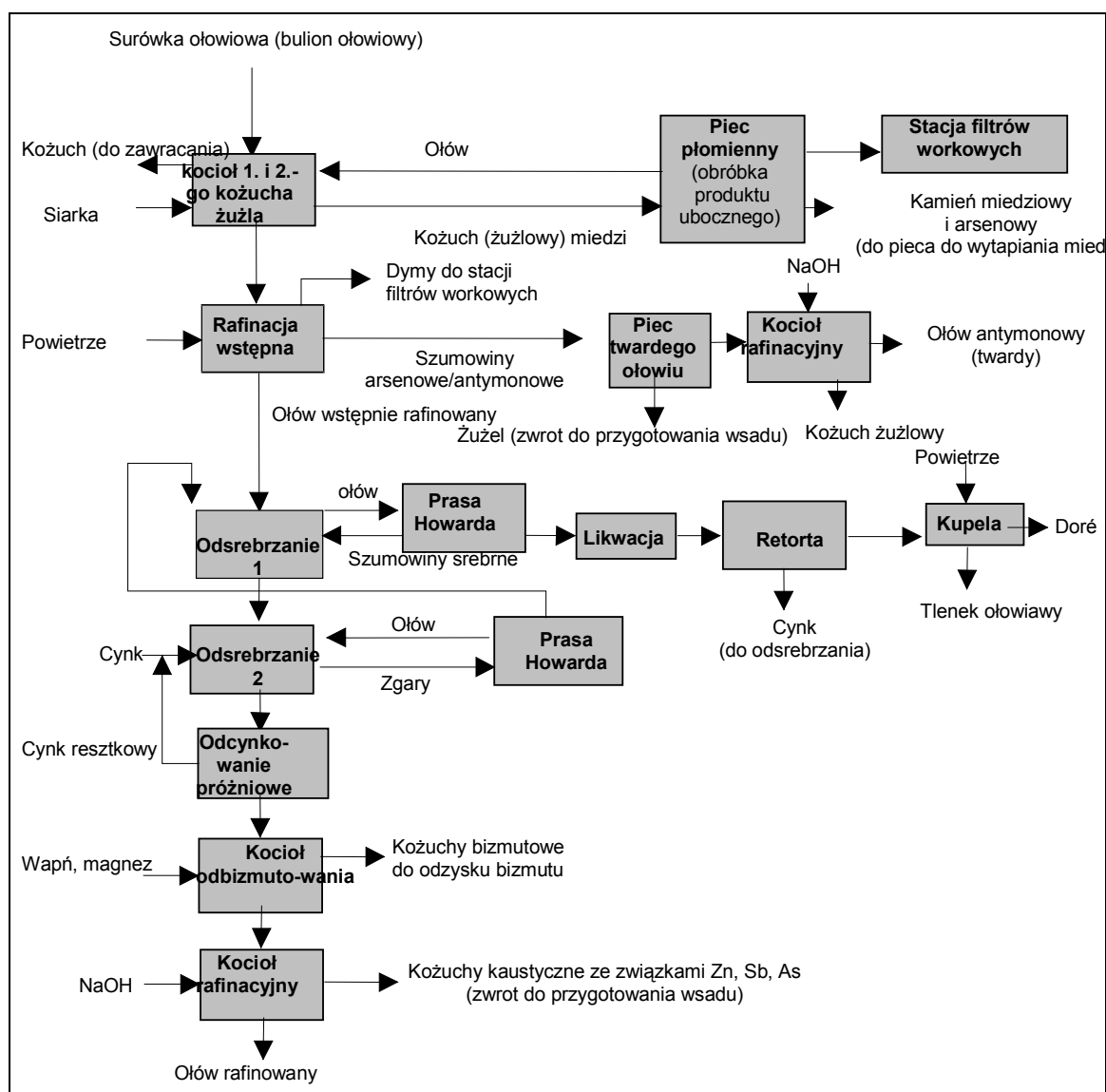
Rafineria pirometalurgiczna (ogniowa) składa się z szeregu kociołków, które są pośrednio ogrzewane olejem lub gazem [tm 4, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Pb 1993, tm 102, DFIU Zn 1999]. Miedź jest pierwiastkiem, który należy usunąć jako pierwszy i jest

oddzielana jako szumowiny siarczkowe. Jeśli metal surowy nie posiada już siarki, to musi być ona dodana w postaci proszku siarkowego lub pirytu. Szumowiny siarczkowe są usuwane z powierzchni metalu przez zgarniacze mechaniczne, które zrzucają je do pojemników.

Arsen, antymon i cyna są usuwane przez utlenianie. W zwykłej metodzie, często określanej jako „wstępna rafinacja ołowiu”, stosuje się reakcję z mieszaniną azotanu sodowego i sody kaustycznej, po której następuje mechaniczne zgarnianie dla usunięcia szumowiny tlenkowej. W charakterze środka utleniającego może być również stosowane powietrze/tlen. Zależnie od składu ołowiu surowego, tj. ilości zanieczyszczeń, ciekła mieszanina soli może być granulowana w wodzie, a zanieczyszczenia mogą być oddzielone hydrometalurgicznie.

Odsrebrzanie jest przeprowadzane za pomocą procesu Parkesa, w którym wykorzystuje się preferencyjną rozpuszczalność srebra w cynku. Cynk jest dodawany do ołowiu przy około 470 °C, a następnie mieszaninę umożliwia się schłodzenie do 325 °C. Stop srebro-ołów-cynk oddziela się i tworzy skorupę (kożuch) na powierzchni. Skorupa jest usuwana, a cynk jest oddzielany od srebra przez destylację próżniową. Surówka srebra jest dalej oczyszczana tlenem dla uzyskania srebra surowego. Nadmiar cynku jest usuwany z odsrebrzonego ołowiu przez destylację próżniową, a następnie przez obróbkę sodą kaustyczną.

Bizmut jest usuwany przez obróbkę za pomocą mieszaniny wapnia i magnezu (proces Kroll-Bettertona). Stop wapń-magnez-bizmut tworzy się jako szumowiny na powierzchni ołowiu i jest usuwany przez zgarnianie. Następnie szumowiny są utleniane za pomocą chlorku ołowiawego, gazu chlorowego lub mieszaniny soda kaustyczna/azotan sodowy, a tlenek magnezu/wapnia jest usuwany przez zgarnianie. Stop bizmut-ołów jest odzyskiwany i podlega dalszemu oczyszczaniu (rafinowaniu) dla uzyskania bizmutu.



Rysunek 5.3: Schemat procesów rafinacji ołowiu
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Czysty ołów jest odlewany na bloki lub wlewki. Opary, szumowiny, glejty ołowiowe i inne pozostałości są zazwyczaj topione w małym piecu szklanym dla produkcji surówki ołowiowej, która jest zawracana do obiegu rafinacyjnego.

5.1.4 Procesy topienia ołowiu i produkcji stopów ołowiu

Topienie ołowiu i produkowanie stopów ołowiu przeprowadza się zazwyczaj w pośrednio ogrzewanych piecach tyglowych lub kociołkowych z zastosowaniem elektryczności, oleju albo gazu. Rafinowany ołów jest topiony w kociołku, do którego dodaje się pierwiastki stopowe. Ważna może być kontrola temperatury kąpieli metalowej. Ołów i stopy ołowiu są zazwyczaj odlewane do kokil żeliwnych [tm 4, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Pb 1993].

Statyczne wlewnice i przenośnikowe maszyny odlewnicze są stosowane do produkcji bloków, kęsisk płaskich i wlewków. Maszyny ciągłego odlewania są stosowane do produkcji prętów do redukcji na druty. Opary są odciągane przy rynnach spustowych i w punktach spuszczenia.

5.1.5 Cynk pierwotny (cynk otrzymywany bezpośrednio z rudy)

Cynk może być produkowany z surowców pierwotnych metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. Metody pirometalurgiczne są stosowane w innych częściach świata, ale stopniowo tracą na znaczeniu i nie stosuje się ich w UE dla prostych koncentratów cynku. Decydującymi czynnikami są potrzeba dodatkowego stopnia destylacji dla uzyskania cynku wysokogatunkowego i stosunkowo niska wydajność ekstrakcji cynku. Natomiast proces pirometalurgiczny z angielskim piecem do wytapiania (ISF) jest nadal ważny w UE, ponieważ umożliwia on równoczesną obróbkę złożonych koncentratów ołowiu-cynkowych i surowca wtórnego, dając możliwy do sprzedaży ołów i cynk. Można w nim również zużywać pozostałości z innych procesów [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

5.1.5.1 Proces pirometalurgiczny (metoda ogniowa)

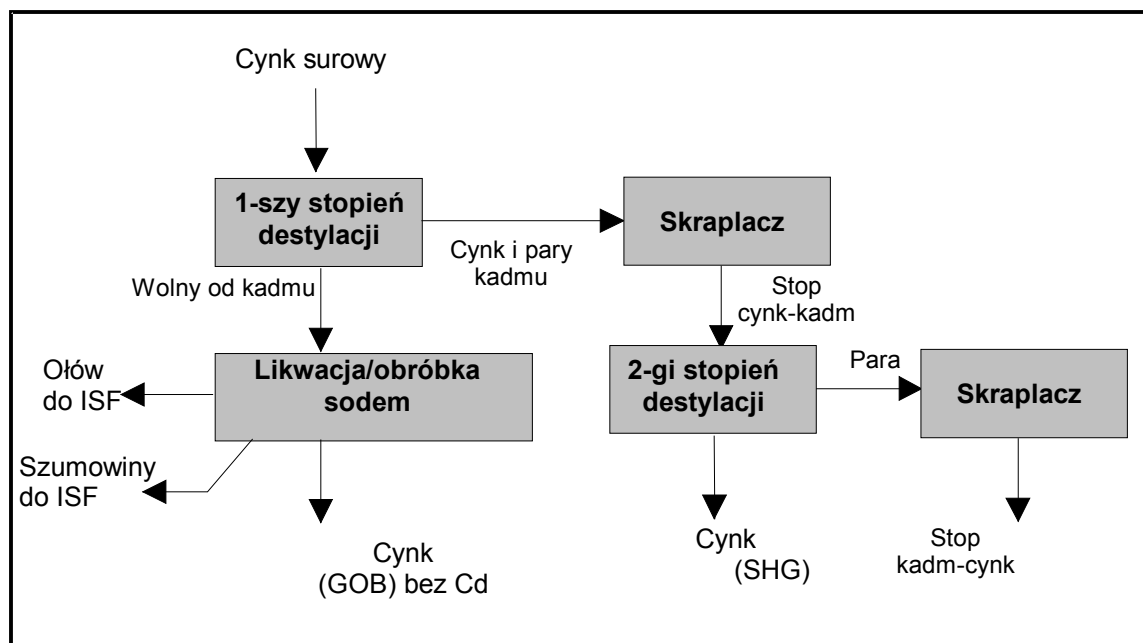
Proces pirometalurgiczny jest stosowany do mieszanych koncentratów cynk/olów i surowca wtórnego; stosuje się w nim angielski piec do wytapiania, który jest przedstawiony ogólnie powyżej, a szczegółowo zilustrowany w punkcie 2.6. W innych częściach świata stosowany jest piec elektrotermiczny. Cynk produkowany w angielskim piecu do wytapiania (ISF) może zawierać różne ilości kadmu, ołowiu, miedzi, arsenu, antymonu i żelaza, a w procesie stosuje się stopień rafinacji.

Cynk z ISF jest rafinowany przez destylację powrotną w kolumnach zawierających dużą ilość półek ogniotrwałych (destylacja New Jersey). Dolne końce kolumn są ogrzewane zewnątrz gazem ziemnym. Górne końce nie są ogrzewane i są wystarczająco chłodne, aby skroplić i zawrócić metale o wyższej temperaturze wrzenia, zanim pary przejdą do skraplacza [tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. Kolumna destylacyjna New Jersey jest stosowana również do surowców wtórnych zawierających cynk [tm 120 TU Aachen 1999].

Destylacja odbywa się w dwóch etapach; najpierw następuje rozdzielanie cynku i kadmu od ołowiu, a następnie oddzielanie kadmu od cynku. W pierwszym etapie ciekły cynk jest doprowadzany do kolumny, gdzie cały kadm i duża część cynku jest destylowana. Mieszanina jest skraplana i doprowadzana bezpośrednio do drugiej kolumny. Ta kolumna pracuje na nieznacznie niższej temperaturze, aby destylować głównie kadm, który jest skraplany jako stop cynk-kadm. Stop jest przekazywany do rafinerii kadmu. Metal z dna drugiej kolumny jest wysokogatunkowym cynkiem (SHG) o czystości 99,995% [tm 120 TU Aachen 1999].

Metal z destylacji w pierwszym etapie jest cynkiem z zanieczyszczeniami w postaci ołowiu, cyny, arsenu, żelaza, antymonu i miedzi. Ten stop jest schładzany dla rozdzielania ołowiu, który jest zawracany do skraplacza rozpryskowego ISF i międzymetalowego związku żelaza, cynku i arsenu, który jest zawracany do samego ISF.

Cynk jest często traktowany sodem dla usunięcia resztkowego arsenu i antymonu w postaci arsenków i antymonków, które są zawracane do ISF. Cynk produkowany w ten sposób jest niższego gatunku (GOB), ale jest wolny od kadmu i jest stosowany głównie do cynkowania.



Rysunek 5.4: Schemat destylacji cynk/kadm
[tm 102, DFIU Zn 1999]

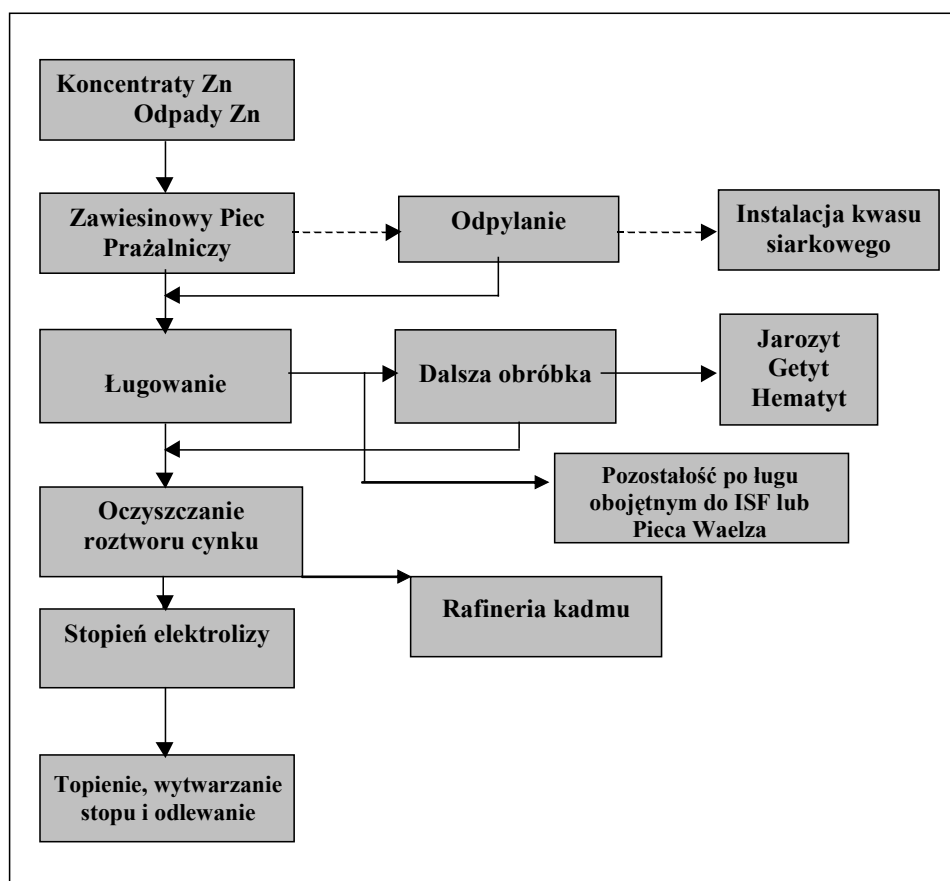
5.1.5.2 Proces hydrometalurgiczny

Proces hydrometalurgiczny jest stosowany do koncentratów siarczków cynku (blendy), tlenków, węglanów lub krzemianów i jest odpowiedzialny za około 80% całkowitej światowej produkcji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Większość urządzeń produkcyjnych UE stosuje proces elektrolityczny, z całkowitą wydajnością produkcyjną 1665000 t/r w 1997 roku.

Koncentraty siarczkowe są najpierw prażone w piecach prażalniczych ze złożem fluidalnym tworząc tlenek cynku i dwutlenek siarki. Prażenie jest procesem egzotermicznym i nie stosuje się żadnego dodatkowego paliwa, wytwarzane ciepło jest odzyskiwane. Tlenek cynkowy (produkt kalcynowany) wychodzi z pieca, jest zbierany i chłodzony. Gazy prażalnicze są oczyszczane z pyłu w gorących filtrach elektrostatycznych (EP), (zebrany pył jest podawany do prażenia). Pozostały pył i metale lotne, takie jak Hg i Se są usuwane w zespole oczyszczania gazu, który obejmuje systemy płuczkowe i mokre filtry elektrostatyczne. Następnie dwutlenek siarki jest przekształcany na kwas siarkowy w konwencjonalnym systemie odzyskiwania. [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999; tm 12, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Ługowanie produktu kalcynowanego jest przeprowadzane w szeregu kolejnych stopni ze stopniowo narastającym stężeniem gorącego kwasu siarkowego. Początkowe stopnie nie rozpuszczają znaczących ilości żelaza, ale w dalszych stopniach żelazo jest rozpuszczane. Proces ługowania odbywa się w różnych reaktorach z zastosowaniem otwartych zbiorników, zamkniętych zbiorników i zbiorników ciśnieniowych lub ich kombinacji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Ługowanie może być wstrzymywane (kończone) po obojętnym ługu macierzystym. Pozostałości poługowe są wysyłane do ISF i dodawane do wsadu spiekowego. Cynk, ołów i srebro są odzyskiwane jako metale, siarka jako H_2SO_4 . Zamiast ISF może być stosowany piec obrotowy Waelza, ale w takim przypadku konieczna jest absorpcja SO_2 .



Rysunek 5.5: Schemat hydrometalurgicznego procesu cynkowego

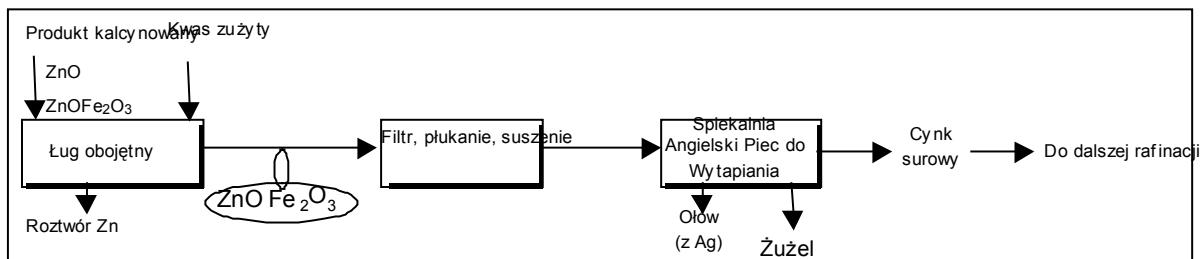
Podczas procesu rozpuszczane są również inne metale, które są usuwane po ługowaniu. Głównym zanieczyszczeniem jest żelazo, które jest wytrącane (wydzielane) w 3 podstawowych formach; jarozyt, getyt lub hematyt. Forma tych wytrąceń jest stosowana do nadawania nazw procesom [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Stopniami wytrącania są: -

- Jako jarozyt stosując amoniak i cynk kalcynowany do neutralizacji. Stosuje się do 3 stopni, w zależności od tego, czy dokonuje się odzysku Ag/Pb. Stosowany jest również proces z pojedynczym stopniem, znany jako „proces przemiany” („Conversion Process”).
- Jako getyt stosując siarczek cynku do redukcji wstępnej, tlen do ponownego utleniania i cynk kalcynowany do neutralizacji.
- Jako hematyt stosując dwutlenek siarki lub siarczek cynku do redukcji wstępnej i autoklaw z tlenem do wytrącania. W tym przypadku produkowana jest pozostałość siarkowa, jak również pozostałość żelazowa.

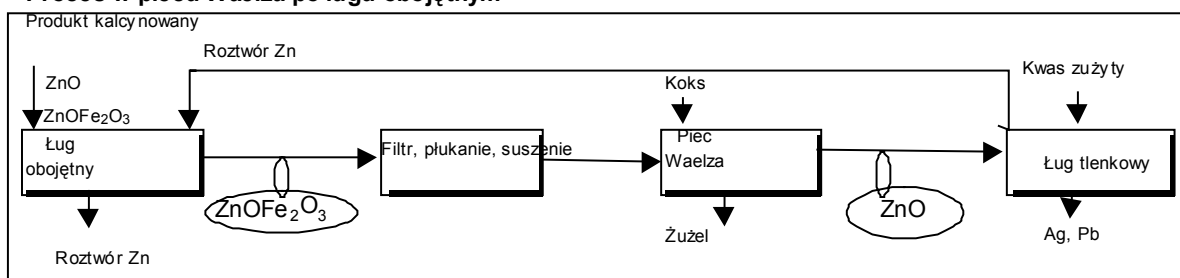
Główne różnice w wytrąconych osadach żelazowych stanowią ich objętość i zdolność filtrowania. Istnieją również istotne różnice w kapitale procesu i kosztach eksploatacyjnych [tm 120 TU Aachen 1999]. Równowaga tych kosztów z kosztami usuwania pozostałości może podlegać wpływom kosztów nie związanych z procesem. Sądzono, że proces hematytowy jest bardzo atrakcyjny, ponieważ ilość pozostałości jest mniejsza, a hematyt jest potencjalnym surowcem dla żelaza. Proces okazał się nie być rentowny, a hematyt nie jest możliwy do przyjęcia dla przemysłu żelaza i stali.

Informowano [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999], że proces jarozytowy jest zdolny do wysokich odzysków cynku nawet przy koncentraty zawierających 10% Fe. Podobne odzyski w procesie getytowym oparte są na niskiej zawartości żelaza w produkcie kalcynowanym (lub ZnO), który jest stosowany dla stopnia wytrącania.

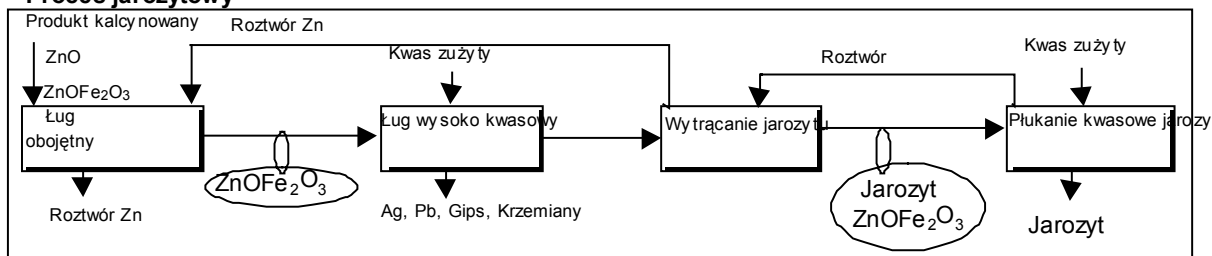
Procesy ISF po ługu obojętnym



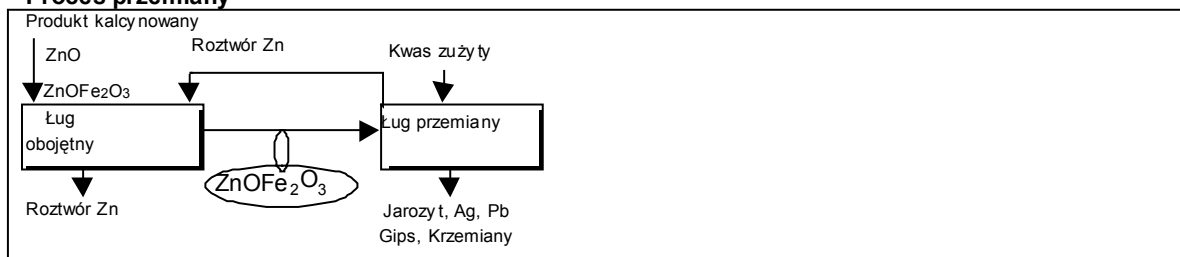
Proces w piecu Waelza po ługu obojętnym



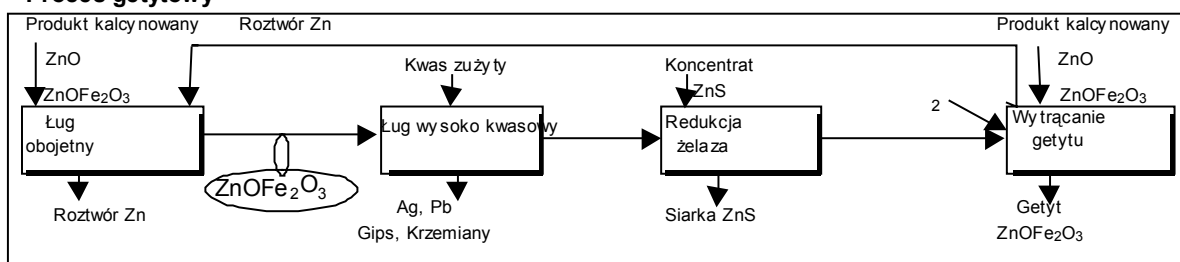
Proces jarozytowy



Proces przemiany



Proces getytowy

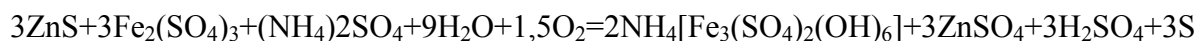


Rysunek 5.6: Uproszczone schematy technologiczne niektórych procesów usuwania żelaza

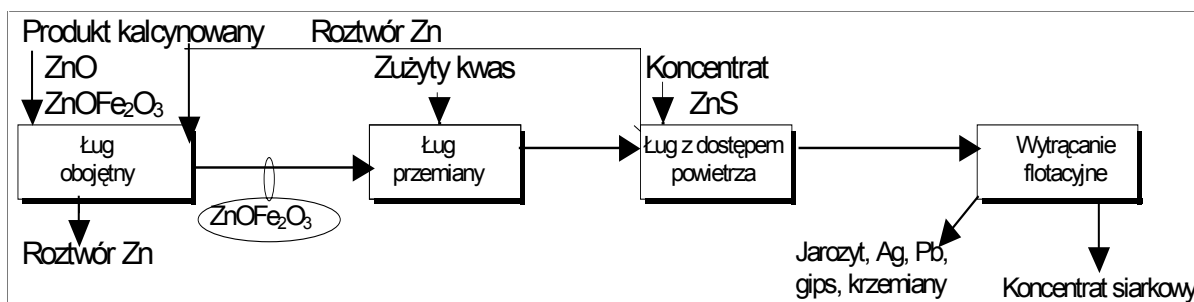
Znane są dwa zastosowania, w których koncentrat jest ługowany bezpośrednio bez prażenia tj. w Korea Zinc i Outokumpu Zinc. W Korea Zinc żelazo jest pozostawione w roztworze podczas ługowania, a następnie jest wytrącane w oddzielnym kroku jako getyt, podczas gdy w Outokumpu żelazo jest wytrącane jako jarozyt równocześnie z ługowaniem siarczków.

Koncentrat razem ze szlamem z procesu przemiany i kwasem z elektrolizy podawane są do reaktorów, gdzie odbywa się ługowanie przez wprowadzenie tlenu do szlamu. Reszta żelaza

rozpuszczonego w roztworze z przemiany i żelaza rozpuszczonego z koncentratu jest wydzielana jako jarozyt:



Koncentrat siarkowy jest oddzielany od szlamu przez flotację i składowany oddzielnie od resztek jarozytu. Ten koncentrat siarkowy nie służy do produkcji H_2SO_4 i jest odpadem niebezpiecznym, podobnie jak getyt i jarozyt. Wyposażenie stosowane w procesie jest prawie takie samo, jak tradycyjne stosowane w metalurgii mokrej cynku. Schemat technologiczny procesu, stosowanego przez firmę Outokumpu Zinc, jest pokazany niżej [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999].



Rysunek 5.7: Proces ługowania koncentratu

Bez względu na to, jaka pozostałość jest produkowana przez różne opcje procesowe, maksymalne usuwanie cynku uzyskuje się przez płukanie pozostałości. Inne rozpuszczalne metale mogą być obrabiane przez wytrącanie jako wodorotlenki lub siarczki. Pozostałości są składowane na hałdach, zazwyczaj na miejscu lub w pobliżu miejsca ich powstawania w sposób, który izoluje je od wody gruntowej lub powierzchniowej. Woda z rejonu składowania jest zazwyczaj zwracana z powrotem do procesu. Opracowywane są technologie eliminujące powstawanie pozostałości w procesie lub przynajmniej zobojętniające je przez wiązanie i jest to omawiane w Nowo Powstających Technikach.

Szlam z końcowego stopnia ługowania jest osadzany, a roztwór przelewowy obrabiany jest w celu usunięcia zanieczyszczeń. Składniki stałe w produkcie dolnym są filtrowane i płukane na filtrze. Placok filtracyjny jest usuwany, a filtrat zwracany do procesu. Stosowane są różne schematy technologiczne, zależnie od czynników takich jak wybór procesu usuwania żelaza i dostępne zintegrowane procesy odzysku zanieczyszczeń.

Na przykład bardziej lub mniej rozległa obróbka pozostałości ługowej jest wykonywana przez dalsze ługowanie lub techniki rozdzielania fizycznego, przed ich usuwaniem [tm 120 TU Aachen]. Odzwierciedla się to w wielkościach odzysku i składzie chemicznym możliwych produktów ubocznych ołowiu lub ołowiu/Ag.

Oczyszczanie roztworu cynkonośnego odbywa się w szeregu kolejnych stopni. Stosowane procesy (technologiczne) zależą od koncentracji różnych metali zawartych w koncentracie i różnią się odpowiednio. Podstawowe procesy wykorzystują pył cynkowy lub proszek do wytrącania zanieczyszczeń takich jak Cu, Cd, Ni, Co i Ti. Wytrącanie Co i Ni pociąga również za sobą stosowanie drugiego odczynnika, takiego jak tlenki As lub Sb. W różnych instalacjach występują zróżnicowane temperatury. Inne odczynniki, takie jak wodorotlenek baru i glioksym etanowy mogą być również stosowane do usunięcia ołowiu i niklu. Droga odzysku dla produktu ubocznego miedzi może wpływać na wybór procesu.

Możliwe jest wywiązanie się wodoru i kontrolowane jest występowanie arsenowodoru lub antymonowodoru. Zbieranie i obróbka uwalnianych gazów zależy od obecności tych gazów, od miejscowej ogólnej techniki, mogą być stosowane operacje na otwartym powietrzu lub w zamkniętym budynku, ale podaje się, że płukanie gazów z reaktorów z zastosowaniem roztworu utleniającego do usuwania arsenowodoru jest najbardziej skuteczne.

Oczyszczany roztwór przechodzi do elektrolizerni, gdzie cynk jest otrzymywany elektrolitycznie stosując anody ołowiane i katody aluminiowe. Cynk osadza się na katodach, a tlen wytwarza się na anodach, gdzie również wytwarzany jest kwas siarkowy i jest zwracany do stopnia ługowania. Podczas tego procesu tworzy się mgła kwasowa i stosowane są różne pokrycia elektrolizerów, aby zminimalizować to zjawisko. Powietrze pomieszczenia elektrolizerów może być pozbawiane mgły, a mgła kwasowa może być odzyskiwana. Podczas elektrolizy wytwarzane jest ciepło, które jest usuwane przez obieg wody chłodzenia, który może być zaprojektowany na optymalny bilans wodny procesu, ale również może być dalszym źródłem mgły.

Katody, które są wytwarzane, mogą być obciążane automatycznie lub ręcznie, następnie są one topione w piecach elektrycznych i wytwarzane są stopy [tm 120 TU Aachen 1999]. Mała część produkowanego cynku jest rozdrabniana na proszek cynkowy lub pył dla stopni oczyszczania. Te proszki/pyły mogą być produkowane z zastosowaniem powietrza, wody lub rozpylania odśrodkowego strumienia ciekłego cynku lub przez skraplanie pary cynkowej w atmosferze obojętnej.

Jednym z głównych zagadnień w procesie hydrometalurgicznym jest usuwanie lub wykorzystywanie wytrącanego żelaza. Obecnie do tego celu stosowane są specjalnie wyznaczone miejsca, ale wzrasta nacisk na opcję wykorzystywania hałd, ten czynnik omawiany jest później, a opcje poddawane są ocenie. W trakcie opracowania jest kilka podejść umożliwiających stosowanie tych pozostałości. Podejścia te są opisane w Nowo Powstających Technikach.

Ograniczenie procesu tylko do ługowania obojętne jest metodą alternatywną, która może być stosowana dla uniknięcia produkcji tych trudnych do obróbki odpadów. W tym przypadku żelazo pozostaje w pozostałości ługowej razem ze znaczną ilością cynku. Ta pozostałość jest stosowana jako wsad dla procesu pirometalurgicznego do odzysku cynku, ołowiu, srebra, siarki oraz do przeprowadzenia żelaza do żużłu.

5.1.6 Cynk wtórny

W przybliżeniu 30 % rocznego zużycia cynku w Europie stanowi cynk wtórny lub inaczej cynk zwracany. W przybliżeniu 50 % tego wtórnego cynku jest zwracane w obrębie przemysłu odbiorców lub użytkowników. Dotyczy to w szczególności sektora cynkowania i mosiądzu; złom powstający z produkcji lub przetwarzania wyrobów może być zwracany prawie natychmiast. Złom i pozostałości, które są właściwe i znaczące dla przemysłu wtórnego cynku obejmują: -

- pył z wytwarzania stopów miedzi,
- pozostałości z przemysłu odlewania kokilowego,
- popioły, kożuchy powierzchniowe i twarde cynk (z dna wanny) z przemysłu cynkowania,
- stare pokrycia dachowe i inne materiały z blachy cienkiej,
- nieżelazna frakcja z rozdrabniania starych samochodów i innych produktów zawierających głównie stal,
- pył z wytwarzania stali w łukowych piecach elektrycznych i z wytwarzania żeliwa,
- pozostałości z chemicznego stosowania cynku i spalonych opon.

Droga procesu, stosowanego do odzysku cynku, zależy od formy i koncentracji cynku oraz od stopnia zanieczyszczenia [tm 120 TU Aachen 1999].

5.1.6.1 Procesy ogólne

Stosowane jest rozdzielanie fizyczne, topienie i inne wysokotemperaturowe techniki obróbki. Chlorki są usuwane, a pozostałości stosowane są do produkcji cynku metalicznego lub stopów do ponownego stosowania oraz do produkcji zanieczyszczonego metalu lub tlenku, które będą dalej rafinowane w procesach cynku pierwotnego. Alternatywnie mogą one być dalej obrabiane w celu produkowania z nich technicznych gatunków tlenku cynkowego, proszków lub pyłu [tm 120 Tu Aachen 1999; tm 206 TGI 1999].

Bardzo często szczegóły procesu są poufne, natomiast przykładami tych specyficznych obróbek są:

- Popioły z cynkowni, które powstają przy cynkowaniu elementów, drutu i rur, są zasadniczo mieszkanką cynku metalicznego i tlenku cynkowego, zanieczyszczonych chlorkiem amonu i chlorkiem cynku. Są one rozdrabniane w młynie kulowym celem uwolnienia faz. Rozdzielanie jest realizowane przez omiatanie młyna strumieniem powietrza w celu wydmuchiwania niemetalicznych składników, które są następnie zbierane przez filtr tkaninowy. Alternatywnie w młynie instalowane jest sito, które przepuszcza drobną frakcję niemetaliczną, ale zatrzymuje grubą frakcję metaliczną. W każdym z tych przypadków frakcja metaliczna jest wyładowywana z młyna, topiona i odlewana na wlewki na sprzedaż, do powtórnego użytku lub do dalszej obróbki.
- Dolny produkt odpadowy (zwany również cynkiem twardym lub cynkiem handlowym) jest stopem żelazocynkowym, zawierającym również trochę ołowiu, który (cynk twardy) tworzy się i gromadzi na dnie w piecach podgrzewających i zbiornikach, stosowanych do cynkowania jednostkowego (nieciągłego). Mogą powstawać zatopy, do których usuwania stosowane są automatyczne systemy. Szumowiny górne (kożuch) są stopem cynk-żelazo-aluminium, generowanym w procesie ciągłego cynkowania ogniowego. Szumowiny lub materiały zgarniane z powierzchni i inne pozostałości z przemysłu odlewania kokilowego zawierają mieszaninę cynku metalicznego i tlenku cynkowego, z małą ilością lub bez żadnych chlorków. Wszystkie podsumowane wyżej schematy obróbki stosują się do tych materiałów. To samo dotyczy pokryć dachowych lub materiałów z blachy cienkiej, jak również pozostałości z chemicznych zastosowań cynku lub wyrobów cynkowych.
- W wyniku przeróbki złomowanych samochodów w szeregu instalacji wytwarzane są rozdrobnione pozostałości. Po usunięciu frakcji niemetalicznej, frakcja nieżelazna jest oddzielana od innych wyrobów na bazie stali za pomocą rozdzielania magnetycznego. Następnie stosowane są techniki rozdzielania ciężkich mediów i inne techniki, po czym następuje selektywne topienie dla odzyskania cynku.

Pozostałości (resztki) są topione w dwóch stopniach w piecu płomiennym opalonym gazem. W pierwszym stopniu ołów jest topiony w 340 °C, następnie spuszczaony i odlewany na wlewki. W drugim stopniu temperatura jest podnoszona do 440 °C, cynk jest wytapiany, spuszczaony i odlewany na wlewki. Alternatywny proces stosuje się w pośrednio opalonym piecu obrotowym z perforowanym wyłożeniem wewnętrznym. Cynk jest topiony i wypływa przez perforację wyłożenia do pieca podgrzewającego, z którego jest odlewany na wlewki. Zawsze konieczna jest dalsza rafinacja.

Z pozostałości produkowany jest również tlenek cynkowy, zwłaszcza z pyłu z elektrycznych pieców łukowych wytapiających stal. Mogą być stosowane piece obrotowe Waelza i piece przewalowe żużlu.

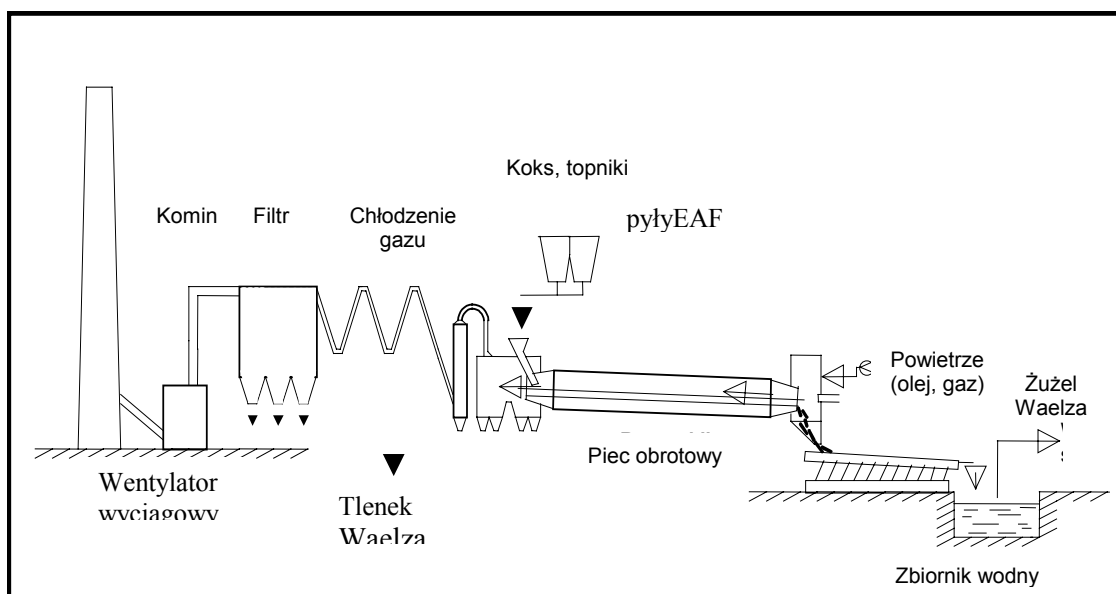
5.1.6.2 Piece obrotowe Waelza

Proces jest przeznaczony do rozdzielania cynku (i ołowiu) od innych materiałów przez redukowanie, przeprowadzanie w stan lotny i ponowne utlenianie cynku (i ołowiu) [tm 102, DFIU Zn 1999; tm 120 TU Aachen 1999].

Do silosów ładowany jest pył, inne surowce wtórne i miał koksowy. Materiały są mieszane i mogą być również grudkowane. Następnie materiał ten jest przesyłany bezpośrednio do systemu wsadowego pieca obrotowego lub do magazynowania pośredniego. Do kontroli ilości materiałów redukujących (koks), odpowiednio do zawartości cynku w surowcach i do ilości topników dla wymaganej jakości żużlu, może być stosowane wyposażenie wagowe.

Normalna temperatura robocza w piecach obrotowych Waelza wynosi około 1200 °C. Wewnątrz pieca obrotowego materiały są najpierw suszone, a następnie ogrzewane przeciwprądem gorącego gazu i kontaktują się ze ścianami wyłożonymi materiałami ogniotrwałymi. Zależnie od nachylenia, długości i prędkości obrotowej średni czas przebywania materiału w piecu obrotowym wynosi od 4 do 6 godzin. Cynk, ołów i inne ciężkie metale są redukowane w mocno redukcyjnej atmosferze złoża stałego. Cynk i ołów odparowują do atmosfery gazowej; chlorki i alkalia (zależnie od zasadowości żużlu) odparowują razem z ciężkimi metalami. Ponieważ w piecu obrotowym jest nadmiar powietrza, pary metalu są utleniane. Mieszane tlenki są wyciągane z pieca obrotowego razem z gazami technologicznymi i rozdzielane w systemie oczyszczania gazu.

System obróbki (oczyszczania) gazu typowo składa się z komory osadowej do usuwania grubego pyłu, który jest wyprowadzany mechanicznie, stopnia chłodzenia do chłodzenia gazu wodą i filtra elektrostatycznego do usuwania tlenków Waelza. Stosowane jest również chłodzenie powietrzne, instalowane przed filtrem tkaninowym. Tam, gdzie jest to potrzebne, stosowane są techniki do minimalizowania i usuwania dioksyn; techniki te są opisane w punkcie 2.8.

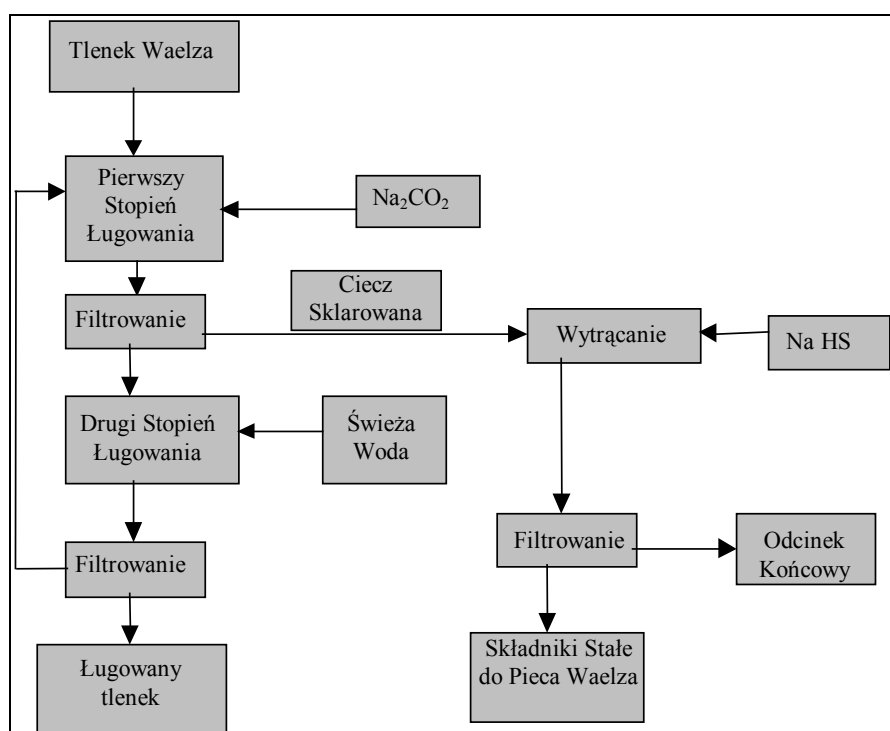


Rysunek 5.8: Piec obrotowy Waelza

Żużel wytwarzany w piecu obrotowym jest wyładowywany ciągle z końca pieca do systemu chłodzenia. Po chłodzeniu, przesiewaniu i kruszeniu, żużel może być stosowany w budownictwie lądowym np. do budowy dróg. Ponadto, żużel może być przydatny jako topnik do produkcji klinkieru cementowego lub jako źródło żelaza w hutnictwie żelaza i stali.

Tlenek Waelza, który jest wytwarzany, może być przerabiany na szereg sposobów. Najbardziej podstawowym procesem jest brykietowanie na gorąco lub spiekanie na sprzedaż do priometalurgicznych zakładów cynkowych np. do angielskiego procesu wytapiania. Jeśli zawartość tlenku jest wysoka, można również stosować kalcynowanie (prażenie) do przeprowadzenia ołowiu w stan lotny.

Tlenek Waelza może być również ługowany w procesie dwustopniowym z zastosowaniem węgla sodowego w pierwszym stopniu i wody w drugim stopniu, do usuwania chlorku, fluorku, sodu, potasu i siarki. Oczyszczony produkt końcowy jest suszony i może być stosowany jako materiał wsadowy dla procesu elektrolizy cynku.



Rysunek 5.9: Proces ługowania Tlenku Waelza

5.1.6.3 Procesy przewalowe żużłu

Procesy te są również stosowane do odzysku cynku z pozostałości. Pył z elektrycznego pieca łukowego, większość żużli z operacji wytapiania ołowiu i inne pozostałości z redukcji cynku, zawierają ołów i cynk, które zostaną utracone, jeśli pyły itd. nie będą obrabiane dalej. Materiały te mogą być przeprowadzane w tlenki metodą przewalową, ze źródłem węgla (pierwiastek) takim jak węgiel, do odzysku ołowiu i cynku i do zwiększenia ciepła z procesu [tm 120 TU Aachen 1999].

Paleniska cyklonowe lub piece typu konwertorowego są stosowane do podnoszenia temperatury powyżej 1200 °C w celu przeprowadzania metali w stan lotny a następnie tworzenia tlenków, które są później odzyskiwane z gazów w stopniu filtracyjnym. Piec cyklonowy pracuje na powietrzu wzbogacanym tlenem, natomiast konwertor pracuje na powietrzu podstechiometrycznym. Ciepło

jest wytwarzane w nadmiarze i jest odzyskiwane w kotle odzysknicowym, przy czym wytwarzana jest elektryczność. Wytwarzany żużel jest stosowany do celów budowlanych.

5.1.7 Procesy topienia i wytwarzania stopów cynku

Topienie i wytwarzanie stopów jest przeprowadzane zazwyczaj w pośrednio opalanych piecach tyglowych lub piecach indukcyjnych, przy czym stosowana jest kontrola temperatury dla zapewnienia, że cynk nie jest przeprowadzany w stan lotny z tworzeniem oparów. Paliwem jest zazwyczaj gaz albo olej. Palnik gazowy lub olejowy może być umieszczony na zewnątrz tygla jako rurowy grzejnik zanurzeniowy [tm 13, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998].

W obu przypadkach kontrola temperatury jest bardzo ważna, ponieważ temperatura odlewania nie może przekraczać 450 °C dla większości składników stopowych w celu uniknięcia straty metalu przez parowanie.

Dodatki stopowe są zazwyczaj dodawane w postaci stałej, natomiast w pewnych operacjach dodawane jest ciekłe aluminium z sąsiadującego pieca do wytapiania.

Jeśli stopy produkowane są z zanieczyszczonych surowców, potrzebne są topniki do pochłaniania zanieczyszczeń. Standardowy stosowany topnik zawiera chlorek cynkowy, chlorek magnezowy i sześćfluorokrzemian sodu. Skutkiem stosowania tego topnika jest emisja gazowego czterofluorku krzemu, który jest usuwany przez płukanie wodne. Czterofluorek krzemu rozkłada się na fluorowodór, który jest pochłaniany przez medium płuczkowe.

5.1.8 Procesy odlewania cynku

Cynk jest topiony w piecach elektrycznych, przy czym stosowana jest kontrola temperatury dla zapobiegania tworzenia się oparów. Powierzchnia kąpeli cynkowej jest okresowo zgarniana w celu usuwania z niej składników stałych („szumowiny”: tlenek cynkowy i chlorek cynkowy). Często dodawany jest topnik w celu zmniejszenia straty cynku w „szumowinach”. Szumowiny mogą być zwracane w obrębie ISF lub do pieca prażalniczego w elektrolitycznym procesie cynkowym.

Metal jest zazwyczaj odlewany do trwałych wlewnic, które są zwykle wykonane z żeliwa. Stosowane są stacjonarne lub przenośnikowe maszyny ciągłego odlewania.

Wlewnice statyczne i przenośnikowe maszyny odlewnicze są stosowane do produkcji bloków i wlewków. Maszyny ciągłego odlewania są stosowane do odlewania prętów przeznaczonych do redukcji na druty.

5.1.9 Produkcja pyłu cynkowego

Pył cynkowy jest wytwarzany jako produkt dla innych procesów przemysłowych i jako odczynnik do stosowania podczas oczyszczania cieczy sklarowanej po ługowaniu. Ciekły cynk, produkowany według technik naszkicowanych powyżej, jest rozpylany pod ciśnieniem przez dyszę rozpylającą, a następnie gwałtownie ochładzany w atmosferze obojętnej dla wytwarzania pyłu [tm 120 TU Aachen]. Do wytwarzania pyłu może być również stosowane powietrze, woda lub rozpylenie odśrodkowe. Pył jest usuwany w systemie filtrów workowych i doprowadzany do procesu lub pakowany.

5.1.10 Kadm

5.1.10.1 Produkcja kadmu z procesów ołowiu i cynku

Kadm jest wytwarzany jako produkt uboczny z wielu procesów odzysku metalu, głównymi źródłami są produkcja cynku i ołowiu [tm 120, TU Aachen 1999].

W angielskim piecu do wytapiania (ISF), kadm jest odzyskiwany dwiema oddzielnymi drogami. Część kadmu podąża za cynkiem i jest w końcu odzyskiwana jako skropliny z drugiego stopnia destylacji. Reszta kadmu jest odzyskiwana z pyłu piecowego, z sekcji oczyszczania gazu, która jest zainstalowana przed instalacją kwasu siarkowego. Jest on ługowany kwasem siarkowym, a następnie wyciągany z tej cieczy sklarowanej.

Osady cementacyjne kadmowe, odzyskiwane z oczyszczania roztworów cynku, są również rafinowane hydrometalurgicznie. W tym procesie osady cementacyjne są ługowane w kwasie siarkowym, roztwór jest oczyszczany, a kadm metaliczny jest pozyskiwany elektrolitycznie. Oczyszczony roztwór $ZnSO_4$ jest zwracany do głównego obiegu cynku.

Kadm jest również odzyskiwany jako roztwór chlorku kadmowego, w procesie wymiany jonowej. Roztwór jest kierowany do bębna zanurzonego, zawierającego wysokogatunkową taśmę cynkową, która inicjuje reakcję wymiany, dającą w wyniku produkcję gąbki kadmowej i cieczy chlorku cynkowego. Gąbka, która może być również produkowana z roztworów siarczanu, jest topiona z płatkami sody kaustycznej (wodorotlenek sodowy), dla usuwania pozostałego cynku, a produkt jest odlewany i sprzedawany lub, jeśli jest zanieczyszczony, wysyłany do dalszej rafinacji kadmu. Kadm może być również odzyskiwany jako węglan i do jego odzysku mogą być stosowane techniki elektrolitycznego pozyskiwania metalu.

W rafinerii kadmu kadm z obu dróg pozyskiwania jest łączony i destylowany w wysokiej temperaturze. Skropliny są kadmem zawierającym 1% cynku, a odciek jest wysokogatunkowym cynkiem. Destylowany kadm jest topiony z sodą kaustyczną i azotanem sodowym w celu usunięcia pozostałego cynku. Kadm odzyskiwany metodami hydrometalurgicznymi jest obrabiany w podobny sposób, ale stosowany jest również stopień destylacji próżniowej.

5.1.10.2 Produkcja kadmu z baterii

Innym głównym źródłem kadmu są baterie Ni-Cd z recyklingu. Istnieje kilka inicjatyw utylizacyjnych i poprzez nie baterie są dostarczane do przemysłu celem automatycznego sortowania i odzysku. Baterie Ni-Cd są najpierw obrabiane cieplnie w celu usunięcia powłok plastikowych i otwarcia obwodów baterii. Później otwarte baterie są ogrzewane w zamkniętej retorcie dla przeprowadzenia kadmu w stan lotny, a następnie skraplania kadmu, który jest później odlewany do wlewnic. Pozostałości niklu i żelaza są wówczas zwracane do obiegu. Każdy ze stopni procesu stosuje ekstrakcję wysokiej jakości i systemy do usuwania pyłu, metali i lotnych związków organicznych (VOC), takich jak dioksyny. Proces jest suchy i odizolowany od układu odwadniającego.

5.1.11 Produkcja innych metali (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi)

Czasami w koncentratkach, które służą do produkcji cynku i ołowiu, występują inne metale. Mają one tendencję do koncentrowania się w żużlu, szumowinach, pyłach piecowych i pozostałościach wytwarzanych podczas przetwarzania i te pozostałości składają się na wsad dla tych metali.

Procesy odzyskiwania mogą być skomplikowane i wiele z nich ma charakter poufny. Procesy te łączą kilka technik takich jak ługowanie, cementację, ekstrakcję rozpuszczalnikową, chlorowanie, elektrolityczne pozyskiwanie metalu i destylację próżniową. Po tych technikach mogą następować techniki rafinowania strefowego i rozrostu kryształów do produkcji ultra czystych metali.

5.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Głównymi zagadnieniami środowiskowymi przemysłu cynku i ołowiu są zanieczyszczenia powietrza i wody i wytwarzanie niebezpiecznych odpadów. Instalacje najczęściej posiadają swoje własne oczyszczalnie i zwykle praktykowane jest zwracanie oczyszczonych ścieków do obiegu. Wiele odpadów jest ponownie wykorzystywanych, ale głównym zagadnieniem jest pozostałość po ługowaniu, która ma duży wpływ na środowisko [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Niektóre lokalne aspekty, takie jak hałas, odnoszą się do przemysłu. Z powodu niebezpiecznego charakteru niektórych odpadów stałych i ciekłych istnieje również znaczne ryzyko zanieczyszczenia gleby.

Poniższe tabele podają zestawienia wsadu i produkcji dla niektórych instalacji ołowiu i cynku w Europie.

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Surowce pierwotne	125000	Cynk	100000
Surowce wtórne	125000	Surówka ołowiowa	35000
Koks	100000	Kwas siarkowy	125000 - 200000
		Żużel z pieca ISF	70000
		Węglan kadmowy	brak danych

Tabela 5.3: Dane dla wsadu i produkcji instalacji ISP (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Ołowiowa pasta akumulatorowa i inne	82000	Ołów	90000
Koncentraty ołowiu	40000	Kwas siarkowy	25000
Zawracane pyły piecowe	34000	Żużel	10000
Topniki	3500	Pozostałość rtęciowa	20
Węgiel lub koks	7100	Pył piecowy (zawracany do pieca)	34000
Tlen	13300		

Tabela 5.4: Dane dla wsadu i produkcji pieca ISA Smelt (plan i dane wstępne) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Materiały zawierające ołów	130000	Surówka ołowiowa	90000
Topniki (kamień wapienny,...)	20000	Żużel	50000
Azot	12500	Kwas siarkowy	60000
Tlen	46000	Srebro w sztabach z domieszką złota	250
Węgiel (pył)	12000	Kalomel	2 – 5
Gaz ziemny	1300	Węglan kadmowo-cynkowy	100 – 150

Tabela 5.5: Dane dla wsadu i produkcji dla instalacji QSL (1997) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad			Produkcja		
Materiały topione	[t/t Pb]	2,12	<i>Produkty</i>		
Złom akumulatorowy	[%]	63	Ołów i stopy ołowiu	[t/t Pb]	1
Inne materiały topione	[%]	21	Pasta akumulatorowa	[t/t Pb]	0,5
Surówka, złom ołowiowy	[%]	16	Związki polipropylenowe	[t/t Pb]	0,07
<i>Odczynniki</i>	[t/t Pb]	0,14	<i>Pozostałości</i>		
Stalowe wióry wiertarskie	[%]	46	Resztki plastyku	[t/t Pb]	0,10
Koks naftowy	[%]	32	Żużel	[t/t Pb]	0,23
Soda	[%]	22	Inne Gazy odlotowe (spaliny)	[Nm ³ /t Pb]	70000
Inne: Energia elektryczna	[MWh/t Pb]	0,26			
Gaz ziemny	[MWh/t Pb]	1,19			
Wióry polipropylenowe (PP) (zewnętrzne)	[t/t Pb]	0,04			

Tabela 5.6: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego bez odsiarczania (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad			Produkcja		
Materiały topione	[t/t Pb]	1,41	<i>Produkty</i>		
Złom akumulatorowy	[%]	79,0	Ołów i stopy ołowiu	[t/t Pb]	1
Inne materiały topione	[%]	3,8	Siarczan sodowy	[t/t Pb]	0,096
Surówka, złom ołowiowy	[%]	16,6	Wióry polipropylenowe	[t/t Pb]	0,051
Piec spopielający pył piecowy	[%]	0,6	<i>Pozostałości</i>		
<i>Odczynniki</i>	[t/t Pb]	0,307	Resztki plastyku	[t/t Pb]	0,108
:-NaOH	[%]	49,8	Żużel metalurgiczny	[t/t Pb]	0,18
Stalowe wióry wiertarskie	[%]	9,4	<i>Inne</i>		
Koks naftowy	[%]	17,6	Gazy odlotowe	[Nm ³ /t Pb]	37000
Soda	[%]	23,1			
Inne Energia elektryczna	[MWh/t Pb]	0,20			
Gaz ziemny	[MWh/t Pb]	0,73			
Para wodna	[MWh/t Pb]	0,84			

Tabela 5.7: Dane wsadu i produkcji dla instalacji odzysku akumulatorowego z odsiarczaniem (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Złom akumulatorowy	65000	Ołów rafinowany i stopy	28000
Płyty akumulatorowe	4000	Pasta akumulatorowa	32500
Złom ołowiowy	6000	Polipropylen drobnoziarnisty	2750
		Ebonit i separatory	3500
		Żużel	3300

Tabela 5.8: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z usuwaniem pasty (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Wsad	[na tonę surówki ołowiowej]	Produkcja	[na tonę surówki ołowiowej]
Zużyte akumulatory suche	1100 kg	Surówka ołowiowa	1000 kg
Inny złom ołowiowy, odpad	320 kg	Pyły piecowe	32 kg
Topniki (kamień wapienny)	14 kg	Nadmiar żużłu	50 kg
Koks (koks odlewniczy)	109 kg	Żużel zwrotny	500 kg
Inne wsady (żelazo)	67 kg	Gaz odlotowy	18200 Nm ³
Węglan ołowiawy (z obróbki pyłów piecowych)	40 kg	Kamień żelazowy/ołowiowy	140 kg
Żużel (zwrotny)	500 kg		
Tlen	43 Nm ³		
Gaz ziemny	15 Nm ³		
Energia elektryczna	107 kWh		

Tabela 5.9: Dane dla wsadu i produkcji dla zakładu odzysku akumulatorowego z topieniem całych akumulatorów (1998)
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Materiał	Opis
Wsad	Koncentraty (50 - 55% Zn)
Produkty	Cynk (99,9%) Kadm Kwas siarkowy
Odpady	Getyt lub jarozyt 30-40 000 t/r Neutralizowany szlam kwaśny (odpad specjalny lub zwracany do obiegu)
Produkty pośrednie	Pozostałość Pb/Ag 12000 t/r Osady cementacyjne Pozostałość Ługu Obojętnego
Typowa produkcja	Zn 100 000 t/r Kwas siarkowy 175 000 t/r Kadm 300 t/r

Tabela 5.10: Typowe dane dla zakładu elektrolizy cynku. Prażenie-ługowanie-oczyszczanie-elektroliza
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Metal %	Koncentrat Zn	Pozostałość ługu obojętnego*	Osad cementacyjny-miedziowy*	Pozostałość Pb/Ag*	Jarozyt**	Getyt**
Zn	53	16 - 27	5,9	5,8	2 - 6	4 - 9
Fe	7,3	15 - 35		9	20 - 32	31 - 43
Pb	1,6	3,6		10 - 25	< 2	< 2
S	32	3 - 11		4	10 - 13	2 - 5
Cu	0,6	0,3 - 2,4	55	0,1	< 0,2	< 0,3
Cd	0,24	0,1 - 0,3	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1
Ag	0,016	0,036		0,115	< 0,01	< 0,01
SiO ₂	1,7	4,0		12		

Uwaga. *Skład może się zmieniać w szerokim zakresie zależnie od koncentracji wsadu i rodzaju procesu.
**Ilości zależą od zawartości Fe we wsadzie.

Tabela 5.11: Typowy skład wsadu i produktów dla zakładu elektrolizy cynku

Wsady	t/r	Produkcja	t/r
Pozostałości Zn (pył z pieca łukowego itd.)	90000	Tlenek Waelza	33000
Koksik	25000	Żużel	70000
Piasek krzemionkowy	13000	Gaz z pieca obrotowego (m ³ /r)	30000
Węglan sodowy	3300	Woda oczyszczona (m ³ /r)	150000
NaHS (m ³ /r)	11		
Woda przemysłowa (m ³ /r)	300000	Tlenek oczyszczony	30000
Gaz ziemny (Th 000/r)	7900	Cynk	19500
Energia elektryczna MWh/r	5700		
Olej napędowy (m ³ /r)	440		

Tabela 5.12: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza z zastosowaniem procesu dwustopniowego ługowania tlenu

Wsad	[t/r]	Produkcja	[t/r]
Pozostałość retortowa, sucha	27700	Tlenek Waelza	17000
Nośnik cynku, suchy (pył z pieca łukowego,...)	33700	Żużel	48200
Koksik	10800	Czysty gaz [Nm ³ /r]	70000 - 90000
Krzemionka	7500		
Zmiotki, gruz	2100		
Powietrze [Nm ³ /h]	5000 - 10000		
Wapno	1000		
Energia elektryczna [MWh/r]	4620		
Gaz ziemny [Nm ³ /r]	92000		

Tabela 5.13: Dane wsadu i produkcji dla pieca Waelza (1996/97) [tm 102, DFIU Zn 1999]

5.2.1 Energia

Zapotrzebowanie na energię dla różnych procesów cynku i ołowiu jest znacznie zróżnicowane. Zależy ono od jakości wsadu i produktów, od wykorzystywania ciepła utajonego lub ciepła odpadowego i od produkcji produktów ubocznych. Dwie poniższe tabele podają średnie zapotrzebowania na energię dla różnych procesów.

Proces	Energia elektryczna kWh/t Pb	Koks kg/t Pb	Węgiel kg/t Pb	Gaz ziemny Nm ³ /t Pb	Olej opałowy l/t Pb	O ₂ Nm ³ /t Pb	Żelazo kg/t Pb
Piec szybowy, Pb pierwotny	180 - 300	150 - 225		50 - 70			120 - 170
Piec szybowy, Pb wtórny	50	100 - 140		35	1		65 - 110
Piec obrotowy wtórny z systemem CX i produkcją Na ₂ SO ₄	160		60	65		90	30
QSL	*		100	20		330	
Kivcet	250*	105			25	450	
TBRC	450 - 550	40			30	140	

* W całości lub częściowo pokryty przez wykorzystanie ciepła odpadowego

Tabela 5.14: Zapotrzebowanie na energię w różnych procesach ołowiu

Proces	Energia odniesiona do:-	Energia elektryczna kWh/t	Koks kg/t	Gaz ziemny Nm ³ /t
Elektroliza cynku	t cynku	4100		
ISF i destylacja NJ	t cynku	1050	1100	220
	t metalu	750	785	160
Piec obrotowy Waelza	t ługowanych odpadów organicznych	200	850	20
Żużel przewalowy	t żużlu	150	250	

Tabela 5.15: Zapotrzebowanie energii przez różne procesy produkcji cynku

5.2.2 Emisja do powietrza

Emisje mogą powstawać w procesie albo jako emisje kominowe, albo jako krótkotrwałe emisje, zależnie od wieku instalacji i stosowanej technologii. Emisje kominowe są zazwyczaj kontrolowane ciągle lub okresowo i zgłaszane.

Głównymi emisjami do powietrza z produkcji cynku i ołowiu są:

- dwutlenek siarki (SO₂), inne związki siarki i kwaśne mgły;
- tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu;
- metale i ich związki;
- pył;
- lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny.

Inne zanieczyszczenia uważa się za mało istotne dla przemysłu, częściowo ponieważ nie występują one w procesie produkcyjnym, a częściowo dlatego, że są one natychmiast zubożniane (np. chlor) lub występują w bardzo małych stężeniach. Emisje są w dużym stopniu związane z pyłem (z wyjątkiem kadmu, arsenu i rtęci, które mogą być obecne w fazie parowej)
[tm 101, NL Zn 1998]

Źródłami emisji z procesu są:-

- prażenie (większość emisji występuje podczas nieplanowanego postoju);
- inna obróbka wstępna (rozbijanie akumulatorów);
- transport i obróbka materiałów;
- wytapianie i rafinowanie;
- ługowanie i oczyszczanie;
- elektroliza;
- odlewanie;
- instalacja kwasu siarkowego.

Składnik	Prażenie spiekanie wytapianie	Ługowanie i oczyszczanie	Elektroliza	Rozbijanie akumulatorów	Odlewanie itd.	Instalacja kwasu siarkowego
Tlenki siarki	••*	•	•• (kwaśna mgła)	•	•	•••
Tlenki azotu	•*				•	•
Pył i metale	•••*	•	•	•••	•••	
Lotne składniki organiczne i dioksyny	•(••)**				•*	
<p>Uwaga: •• bardziej istotne• mniej istotne *Bezpośrednie emisje ze stopni prażenia lub wytapiania są oczyszczane i/lub przetwarzane w stopniach oczyszczania gazu i w instalacji kwasu siarkowego; pozostałe emisje dwutlenku siarki i tlenków azotu z instalacji kwasu siarkowego są nadal istotne. Krótkotrwałe lub niewyłapywane emisje z tych źródeł są również znaczne. Wtórne wytapianie pasty akumulatorowej jest źródłem SO₂. ** Dioksyny i lotne składniki organiczne mogą występować, jeśli stosowane materiały wtórne zawierają dioksyny lub są zanieczyszczone materiałami organicznymi. Lotne składniki organiczne mogą być również obecne podczas procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosowanych do produkcji Ga, Ge itd.</p>						

Tabela 5.16: Znaczenie potencjalnych emisji do powietrza z produkcji ołowiu, cynku i kadmu

Oprócz emisji z procesów występują emisje niezorganizowane. Głównymi źródłami emisji niezorganizowanych są [tm 101, NL Zn 1998]:

- pył ze składowania i obróbki koncentratów (10 t/r);
- nieszczelności w piecach prażalniczych i piecach do wytapiania;
- pył z gazów odlotowych z kadzi do ługowania i oczyszczania (1 t/r);
- gazy odlotowe z chłodni kominowych zespołów ługowania i oczyszczania (0,7 t/r);
- gazy odlotowe z chłodni kominowych procesu elektrolizy (0,8 t/r);
- pył z gazów odlotowych z pieców odlewniczych (1,8 t/r);
- różne (0,7 t/r).

Chociaż emisje niezorganizowane są trudne do pomiaru i oszacowania, istnieją pewne metody, które były stosowane z powodzeniem (część 2.7). Następująca tabela podaje niektóre dane dotyczące emisji oparte na ulepszeniu procesu ołowiowego po przeniesieniu go z pieca szybowego do pieca ISA Smelt [tm 102, DFIU Zn 1999] i ilustruje potencjalnie wysoki poziom emisji krótkotrwałej.

Emisje	Instalacja konwencjonalna (1990) [kg/r]			Instalacja ISA Smelt (1997) [kg/r]			Stopień redukcji [%]		
	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem	kontrolowane	krótkotrwałe	ogółem
Ołów	5236	19555	24791	911	540	1451	83	97	94,1
Kadm	330	242	572	3,81	0,24	4,05	99	> 99	99,3
Antymon	151	309	460	25,8	1,77	27,52	83	> 99	94
Arsen	77,6	141,5	219,1	4,03	1,55	5,58	95	99	97,5
Tal	21,9	16,1	38	1,27	< 0,01	1,27	94	> 99	96,7
Rtęć	16,7	0,4	17,1	0,87	< 0,01	0,87	95	> 97	95
Dwutlenek siarki [t/r]	7085	-	7085	140,4	-	140,4	98	-	98

Uwaga: Wstępne dane dla instalacji ISA Smelt. Produkcja ołowiu w 1990 - 96724t; 1997 - 86941t.

Tabela 5.17: Wpływ ulepszeń instalacji na emisje krótkotrwałe

5.2.2.1 Dwutlenek siarki i inne związki siarki

Głównymi źródłami emisji dwutlenku siarki są krótkotrwałe emisje ze stopni utleniania, bezpośrednie emisje z instalacji kwasu siarkowego i emisje siarki szczątkowej we wsadzie piecowym. Dobre odsysanie i dobre uszczelnienie pieców zapobiega krótkotrwałym emisjom, a gazy zbierane ze stopni utleniania są doprowadzane do instalacji oczyszczania gazu, a następnie do instalacji kwasu siarkowego.

Po oczyszczeniu gazu z pyłu dwutlenek siarki zawarty w gazie i pochodzący ze spiekania, prażenia lub bezpośredniego wytopienia jest przetwarzany na trójtlenek siarki (SO₃). Sprawność tego procesu leży najczęściej pomiędzy 95 a 99,8%, zależnie od stosowanej instalacji kwasu siarkowego (pojedyncza lub podwójna absorpcja) i koncentracji dwutlenku siarki w gazie doprowadzanym i od jego zmienności lub stabilności. W gazie odlotowym mogą być emitowane koncentracje SO₂ od 200 do 2300mg./Nm³. Niewielka ilość SO₃ nie jest pochłaniana i jest emitowana razem z SO₂. Podczas uruchamiania i zatrzymywania mogą być sytuacje, kiedy słabe gazy emitowane są bez przemiany. Zdarzenia te muszą być rozpoznane dla indywidualnych instalacji, wiele firm dokonało istotnych ulepszeń kontroli procesu dla zapobiegania tym emisjom lub ich redukcji [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]

Spiek ołowiu i niektóre surowce wtórne zawierają siarkę szczątkową i siarczany. Podawano [tm 129, Madelin 1991], że 10% zawartości siarki w koncentracie ołowiu pozostaje w materiale spiekany, który jest ładowany do pieców. Podobnie, zawartość siarczanu w złomie akumulatorowym może być znaczna, zależnie od sposobu jego obróbki wstępnej i od tego, czy w złomie znajduje się pasta akumulatorowa. W większości przypadków siarka jest trwale skoncentrowana w żużlu lub w innych produktach ubocznych. Stopień utrwalaenia zależy od stosowanych topników i innych metali skojarzonych z procesem, na przykład może być wytwarzany kamień miedziowy, kiedy koncentraty Pb/Cu są obrabiane razem. Kamień Pb/Fe jest produkowany w warunkach redukujących, kiedy dodawane są wióry powstające przy toczeniu. W innych przypadkach SO₂ może być emitowany i może wymagać dalszej obróbki.

Podczas elektrolizy odbywa się emisja aerozoli (rozcieńczony kwas siarkowy i siarczany cynkowy) do hali. Emisje te opuszczają pomieszczenie elektrolizerów przez (naturalną) wentylację lub ulatują z chłodni kominowych. Emisje są małe w porównaniu z emisjami z instalacji kwasu siarkowego, ale ponieważ mają one postać aerozolu, mogą być obrabiane w eliminatorach mgły lub w urządzeniach odpylających [tm 101, NL Zn 1998]. Niektóre procesy stosują przykrycia elektrolizerów takie jak pianka lub kulki plastikowe dla redukcji tworzenia mgły [tm 139, Finland

Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]. Niedawno zmodyfikowano jedną instalację dla poprawy prażenia i aby zbierać emisje niezorganizowane z całego procesu. Emisje dwutlenku siarki zostały zmniejszone z 3000 do 1200 g na tonę produkowanego metalu. Emisje z innych procesów są podane niżej.

Proces	Produkt	Produkcja metalu ogółem tony na rok	Produkowany dwutlenek siarki g/t metalu
Prażenie & elektroliza	Cynk	105000 do 235000	2500 do 5500
Piec ISF i spiekalnia	Cynk + ołów	100000 Zn 45000 Pb	5000 - 9000
QSL	Ołów	90000	1000
ISA	Ołów	90000	7500
Akumulatory w całości	Ołów	35000	7800
Akumulatory – odsiarczona pasta	Ołów	35000 do 40000	1070 do 2000
Akumulatory – bez pasty	Ołów	35000	3200
Akumulatory + dodatkowa pasta	Ołów	10000	210 (system FGD)
Piec szybowy do wytopienia ołowiu i spiekalnia	Ołów	110000 Pb	10000 – 45000
Akumulatory – proces MA	Ołów	33000	6600

Tabela 5.18: Produkcja dwutlenku siarki z różnych procesów cynku i ołowiu

Mgły z kruszarek akumulatorów mogą być również odpowiedzialne za podobne emisje. Emisje z pieców do wytopiania, w których stosuje się materiał pochodzący z akumulatorów, zawierają SO₂, którego stężenie zależy od tego, czy pasta jest wytopiana lub czy najpierw jest odsiarczana, lub też czy jest związana z żuzłem. Typowe zwartości wynoszą 50-500 mg Nm³ [tm 102, DFIU Zn 1999].

5.2.2.2 Tlenki azotu

Stopnie prażenia i wytopiania są potencjalnymi źródłami tlenków azotu (NO_x). NO_x mogą być tworzone ze składników azotowych obecnych w koncentratkach lub jako ciepłe NO_x. Wytwarzany kwas siarkowy może pochłaniać dużą część NO_x i dlatego może to wpływać na jakość kwasu siarkowego. Jeśli po stopniach prażenia występują wysokie poziomy NO_x, to może być konieczna obróbka gazów z procesu prażenia ze względu na jakość produktu i ochronę środowiska. Inne piece, które stosują palniki tlenowo-paliwowe mogą również wykazywać redukcję zawartości NO_x. Zakres dla wszystkich procesów wynosi 20 do 400 mg/Nm³.

5.2.2.3 Pył i metale

Pyły pochodzące z procesów prażenia i wytopiania są potencjalnymi źródłami bezpośrednich i krótkotrwałych emisji niezorganizowanych, pyłu i metali. Gazy są zbierane i oczyszczane w procesach oczyszczania gazu w instalacji kwasu siarkowego. Pył jest usuwany i zwracany do procesu.

Gazy ze skraplaczy rozpryskowych w piecu ISF, z kolumn destylacyjnych i z punktów spuszczenia są również potencjalnymi źródłami pyłu. W tych punktach potrzebne jest dobre odsysanie i

obniżanie zapylenia w celu zapobiegania krótkotrwałym emisjom. Obróbka żużlu i chłodzenie również powoduje powstawanie pyłu. Zakres emisji pyłu z tych odpylanych źródeł wynosi < 1 do 20 mg/Nm³. Żużle i szumowiny produkowane podczas odzysku ołowiu z akumulatorów mogą zawierać Sb; kiedy te pozostałości stają się mokre, są potencjalnymi źródłami emisji stybiny, która jest gazem trującym.

Proces	Produkt	Produkcja (tony)	Ilość gramów cynku w pyłe na tonę metalu	Ilość gramów ołowiu w pyłe na tonę metalu
Prażenie	Cynk	130000 Zn	10	
Prażenie	Cynk	215000 Zn	45	
Prażenie	Cynk	235000 Zn	45	
Prażenie	Cynk	105000Zn	11	
Piec ISF i spiekalnia	Cynk +ołów	100000 Zn 45000 Pb	30 - 90	5 - 40
QSL	Ołów	90000 Pb	7,2	10 - 20
ISA Smelt	Ołów	90000Pb	-	10 - 30
Akumulatory w całości	Ołów	35000 Pb		< 15
Akumulatory – odsiarczona pasta	Ołów	40000 Pb		10
Akumulatory – pasta na sprzedaż	Ołów	35000 Pb		5 - 25
Akumulatory + dodatkowa pasta	Ołów	10000 Pb		5 - 25
Akumulatory – proces MA	Ołów	33000	-	20
Piec szybowy do wytapiania ołowiu i spiekalnia	Ołów	110000 Pb	< 20	60 - 130
Prażenie	Ołów	21000 Zn	70	2

Tabela 5.19: Masa metali unoszonych w pyłe z niektórymi procesami europejskimi (tylko kontrolowane emisje)

Odpowietrzanie kadzi w operacjach ługowania i oczyszczania może powodować emisję pyłu i metali. Ze stopni oczyszczania cynku może być emitowany arsen. Kadm może być emitowany ze stopni destylowania i instalacji technologicznych kadmu.

Emisje aerozoli występują w pomieszczeniach elektrolizerów i kruszarek akumulatorów i mogą zawierać metale. Zakres emisji mgły i pyłu z tych źródeł wynosi od 0,1 do 4 mg/Nm³.

Procesy topienia, wytwarzania stopów i pyłu cynkowego są potencjalnymi źródłami emisji pyłu i metali. Istnieją informacje, że zakres emisji pyłów wynosi od 200 do 900 mg/Nm³ w surowym gazie [tm 101, NL Zn 1998; tm 102 DFIU Zn 1999]. Stosowane są systemy zbierania gazów odlotowych i odpylania, a zawartości pyłu w oczyszczonym gazie są poniżej 10 mg pyłu/Nm³ [tm 102, DFIU Zn 1999].

Metale są zawarte w emitowanych pyłach; cynk stanowi w przybliżeniu 50% tych metali. Przy topieniu, wytwarzaniu stopów i odlewaniu czystego cynku kadm i ołów nie występują w pyłe.

5.2.2.4 Lotne składniki organiczne i dioksyny

Tworzenie dioksyn w strefie spalania i w sekcji chłodzenia systemu oczyszczania gazów odlotowych (synteza de-novo) może być możliwa w niektórych procesach, zwłaszcza, jeśli składniki plastyczne znajdują się w materiałach wtórnych ładowanych do procesu. Okazało się, że dioksyny są również obecne w niektórych pyłach z pieców obrotowych Waelza stosujących pył z pieca łukowego.

5.2.3 Emisje do wody

Metale i ich związki oraz materiały w zawiesinie są głównymi zanieczyszczeniami emitowanymi (zrzuconymi) do wody. Metale te to Zn, Cd, Pb, Hg, Se, Cu, Ni, As, Co i Cr [tm 26, PARCOM 1996; 28, WRC 1993 tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Innymi istotnymi substancjami są fluorki, chlorki i siarczany

- metale;
- materiały w zawiesinie;
- chlorki, fluorki, siarczany.

Możliwymi ściekami są:

- ściek z płuczek wodnych;
- ściek z mokrych filtrów elektrostatycznych;
- ściek ze stopnia usuwania rtęci;
- ściek ze stopnia kruszenia akumulatorów i sortowania;
- ściek z granulacji żużlu;
- ściek z różnych procesów hydrometalurgicznych;
- odciek z płukania anod i katod;
- woda przeciekowa z pomp;
- operacje ogólne, łącznie z czyszczeniem sprzętu, podłóg, itd.;
- zrzuty z obiegów wody chłodzenia;
- woda deszczowa z powierzchni (zwłaszcza z rejonów składowania) i z dachów.

Ścieki ze stopni oczyszczania gazów z pieca do wytapiania i prażenia zawieszinowego są najważniejszymi źródłami ścieków. Innymi źródłami ścieków są ścieki z elektrolizy, kruszenia akumulatorów i oczyszczania plus inne źródła.

5.2.3.1 Ścieki z instalacji odpylania

Najczęściej stosowane są systemy mokrego oczyszczania gazu z zawracaniem cieczy do obiegu. Kontrolowane upusty (zrzuty) utrzymują zawiesinę stałą i rozpuszczone sole w pewnych zadanych granicach. Zrzuty są oczyszczane albo oddzielnie, albo w oczyszczalni głównej ścieków w celu usunięcia składników stałych i rozpuszczonych substancji przed zrzuceniem na zewnątrz zakładu. Przeznaczenie rozdzielanego materiału zależy od pochodzenia ścieków.

Płuczki wodne po procesie prażenia pracują na roztworze kwasowym nasyconym SO₂. Płuczka usuwa fluorki, chlorki, większość rtęci i selenu i pewne cząsteczki, które przechodzą mechaniczne

oczyszczanie gazu. Ażeby uniknąć kumulacji substancji zanieczyszczających, pewna ilość cieczy musi być ciągle upuszczana z płuczki. Rozpuszczony w tej cieczy SO_2 jest usuwany podczas jej oczyszczania przed zrzuceniem.

Mokre filtry elektrostatyczne również produkują kwaśną ciecz płuczkową. Jest ona zawracana do obiegu po filtrowaniu. Pewna ilość cieczy musi być zrzucana z tego obiegu, ażeby zapobiegać kumulacji substancji zanieczyszczających. Ta upuszczana ciecz jest oczyszczana i analizowana przed zrzuceniem [tm 101, Personal Discussions 1998].

W operacji usuwania rtęci stosowana jest wanna kontaktowa gaz-ciecz, w której ciecz zawiera odczynnik wiążący się z rtęcią i usuwający ją. Często stosowany jest chlorek rtęciowy (HgCl_2), który reaguje z rtęcią metaliczną z gazu tworząc osad stały Hg_2Cl_2 (tak zwany „kalomel”). Stosunkowo czysta ciecz jest zrzucana jako ściek do dalszego oczyszczania. Stały Hg_2Cl_2 jest sprzedawany dla odzysku rtęci lub obrabiany w celu ponownej produkcji chlorku rtęciowego. Następująca tabela podaje skład cieczy do oczyszczania gazu przed oczyszczaniem.

Składnik	Stężenie (w roztworze)	Skład zawiesiny stałej
Części stałe		250 – 1500 mg/l
Siarczan	13 – 25 g/l	
Chlorek	1,3 – 1,8 g/l	
Fluorek	0,3 – 0,5 g/l	
Rtęć	0,1 - 9 mg/l	5 – 30% zawiesiny stałej
Selen	0,1 - 50 mg/l	10 – 60% zawiesiny stałej
Arsen	5 – 95 mg/l	< 0,05% zawiesiny stałej
Cynk	0,1 - 2.5g/l	2 – 6% zawiesiny stałej
Kadm	1 – 95 mg/l	
Ołów	1 – 13 mg/l	5 – 50% zawiesiny stałej

Tabela 5.20: Typowe ścieki z oczyszczania gazu

5.2.3.2 Odzysk z akumulatorów

W operacjach kruszenia i płukania akumulatorów produkowane są ścieki, które są kwaśne i zawierają ołów i inne metale w zawiesinie i w roztworze. Ścieki te są zobojętniane, a woda jest zawracana do procesu. Jeśli to możliwe, kwas jest stosowany gdzie indziej. Część ścieków jest zazwyczaj upuszczana z systemu w celu regulacji koncentracji rozpuszczonych soli.

Procesy te zanieczyszczają również wodę powierzchniową; w konsekwencji woda ta jest również oczyszczana i ponownie wykorzystywana. Powszechną praktyką jest zrzucanie wody upustowej z tego obiegu zamkniętego po dalszym oczyszczaniu i analizie. Zanieczyszczanie powierzchni i dróg jest minimalizowane przez częste zmywanie dróg, terenów utwardzonych i platform i przez dobrą praktykę oczyszczania wycieków.

Jakość i ilość ścieków zależy od stosowanego procesu, od składu surowców stosowanych w procesie i od praktyk stosowanych przez operatorów (przedsiębiorców). Powszechne jest ponowne wykorzystywanie wody technologicznej i deszczowej.

5.2.3.3 Ściek upustowy elektrolitu

Elektrolit może być upuszczany z elektrolizerów celem regulowania kumulacji zanieczyszczeń np. magnezu, które mogą mieć negatywny wpływ na pracę elektrolizerów. W produkcji cynku przepływ w elektrolizerach należy do tego samego zamkniętego obiegu wodnego, co stopnie ługowania i oczyszczania. Kwas siarkowy wytwarzany podczas elektrolizy jest doprowadzany do stopnia ługowania, a pozostała ciecz jest oczyszczana i doprowadzana do elektrolizy [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Ten upust ścieków z obiegu elektrolizy-ługowania-oczyszczania jest bardzo kwaśny i zawiera wysokie stężenia cynku i zawiesiny stałej. Wielkość upustu zależy w znacznym stopniu od składu koncentratów cynku stosowanych w procesie prażenia. Składniki, które mają skłonność do kumulowania się w obiegu, zwłaszcza magnez, określają wielkość upustu i wymaganą obróbkę.

5.2.3.4 Różne źródła

Elektrody stosowane podczas elektrolizy muszą być płukane okresowo w celu usuwania materiału osadzanego na ich powierzchni. Na powierzchni anod tworzy się dwutlenek manganu w wyniku reakcji tlenu z rozpuszczonym manganem. Po płukaniu anod mangan jest oddzielany od wody płuczającej do zewnętrznego ponownego wykorzystania.

Proces	Ścieki [m ³ /r]	Przepływ [m ³ /h]	Główne składniki [mg/l]					
			Pb	Cd	As	Zn	Ni	ChZT*
Elektroliza		40 - 200	0,01 – 0,5	0,001 – 0,3		0,01 – 6,0		
Piec ISP		380 - 420	0,05 – 0,5	0,005 – 0,035	0,005 – 0,1	0,05 – 1,0		
Piec obrotowy Waelza z instalacją ługowania tlenu	150000	25	< 0,2	< 0,15	< 0,5	< 3,0	< 2,0	
Piec obrotowy Waelza	60000	9 - 10	0,3 – 0,5	0,05 – 0,2		0,8 – 1,0		
Proces CX + piec obrotowy	190000	12.7	0,12 – 1,4	0,06 – 0,09	0,05 – 0,5	0,14 – 1,6	0,1 – 0,7	13 - 225
Proces MA + piec obrotowy	124000		0,02	0,07	< 0,0005	0,27	0,09	
Akumulatory w całości	150000	40	0,4	0,01	< 0,001	0,01	< 0,05	96
Piec szybowy	17000		< 0,2	< 0,1		< 0,3		
QSL	90000	10	0,1	< 0,05	< 0,05	0,3	< 0,05	20
CX + Piec obrotowy + rafineria Pb	46800		0,3	0,03	0,037			83
Proces Ausmelt	110000	13	0,01 – 0,09	0,001 – 0,01	0,001 – 0,1	0,01 – 0,2		50 – 200

* chemiczne zapotrzebowanie tlenu

Tabela 5.21: Typowe analizy ścieków

Katody są oczyszczane po usunięciu cynkowych lub ołowiowych blach cienkich. Ścieki z cieczy płuczającej anody i katody są kwaśne i zazwyczaj zawierają miedź, cynk, ołów i zawiesinę stałą [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Zespół technologiczny	Operacja/źródło	Opcje stosowania/oczyszczania
Ogólnie	Woda deszczowa z dróg, składów, dachów, Zmywanie dróg Oczyszczanie platform,...	Oczyszczalnia ścieków/ponowne wykorzystanie Oczyszczalnia ścieków Recykulacja, oczyszczalnia ścieków
Rozdzielanie akumulatorów	Rozlania	Stosowane do odsiarczania/oczyszczalnia ścieków
Odsiarczanie pasty akumulatorowej	Rozlania	Stosowane w procesie odsiarczania/oczyszczalnia ścieków
Operacja wytapiania i topienia	Woda chłodząca z pieca, maszyn i sprzętu	Recykulacja
Granulacja żużlu	Ścieki z mokrego elektrofiltra Woda granulacyjna	Recykulacja, oczyszczalnia ścieków Recykulacja
System oczyszczania gazu	Skropliny z chłodzenia gazu, mokry elektrofiltr, Skropliny z usuwania rtęci Przeciek	Usuwanie zawieszonych pyłów i ponowne użycie jako wsad, oczyszczalnia ścieków Po usuwaniu rtęci do oczyszczalni ścieków Recykulacja
Instalacja kwasu siarkowego	Sprzęt instalacji wody chłodzącej Przeciek	Recykulacja Oczyszczalnia ścieków
Instalacja kadmu	Roztwór po usuwaniu kadmu Przeciek	Oczyszczalnia ścieków Albo do usuwania kadmu albo do oczyszczalni ścieków
Składowisko wsadu	Woda powierzchniowa (deszcz/zmywanie)	Oczyszczalnia ścieków
Spiekalnia	Pluczka (chłodzenie drobnego spieku)	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczanie gazu prażalniczego	Mokre oczyszczanie gazu	Oczyszczalnia ścieków
Ługowanie kadmu	Ługowanie kadmu	Oczyszczalnia ścieków
Piec ISF	Oczyszczanie gazu Oczyszczanie gazu z koksowej komory grzewczej	Oczyszczalnia ścieków Recykulacja
Granulacja żużlu	Ścieki granulacyjne	Recykulacja, oczyszczalnia ścieków
Prażenie/oczyszczanie gazu prażalniczego	Mokre oczyszczanie gazów prażalniczych	Oczyszczalnia ścieków
Ługowanie	Operacje ogólne łącznie z mokrym oczyszczaniem gazu	Zawracanie do ługowania
Oczyszczanie	Operacje ogólne	Zawracanie do ługowania
Elektroliza	Oczyszczanie elektrolizerów anod i katod	Zawracanie do ługowania
Wszystkie zespoły technologiczne	Konserwacja	Oczyszczalnia ścieków
Oczyszczalnia ścieków	Oczyszczanie ścieków	Ponowne wykorzystanie do pewnych zastosowań/zrzucanie

Tabela 5.22: Podsumowanie Potencjalnych Źródeł Ścieków i Opcji

Woda chłodząca z granulacji żużlu jest zazwyczaj zawracana do systemu obiegu zamkniętego.

5.2.4 Pozostałości i odpady z procesów

Produkcja metali jest związana z wytwarzaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości specyficzne dla procesu są podane niżej.

Pozostałości stałe pochodzące z różnych procesów i stopni oczyszczania mogą mieć jedno z trzech możliwych przeznaczeń:

- Zawracanie do procesu lub do operacji poprzedzających proces;
- Obróbka za procesem dla odzysku innych metali;
- Końcowe usuwanie, w razie potrzeby po oczyszczeniu celem zapewnienia, że usuwany materiał jest bezpieczny.

Ważne są następujące powstające odpady stałe: -

Elektrolityczna produkcja cynku jest jednym ze źródeł odpadów stałych w przemyśle metali nieżelaznych. Stosunkowo duże ilości odpadów stałych na bazie żelaza powstają w procesie ługowania. Jarozyt i getyt są klasyfikowane jako odpad niebezpieczny z powodu zawartości dających się ługować pierwiastków takich jak Cd, Pb i As. W procesach ługowania i oczyszczania oraz w stopniach elektrolizy cynku i oczyszczania ołowiu wytwarzane są również inne odpady stałe bogate w metal. Są one zazwyczaj bogate w konkretny metal i są zawracane do odpowiedniego procesu produkcyjnego.

Piece ISF lub piece bezpośredniego wytapiania są również znaczącymi źródłami żużli stałych. Żużle te były poddawane wysokim temperaturom i najczęściej zawierają niskie poziomy dających się ługować metali, w konsekwencji mogą one być stosowane w budownictwie.

Pozostałości stałe powstają również w wyniku oczyszczania ścieków. Głównym odpadem jest gips (CaSO_4) i wodorotlenki metali, które są wytwarzane w instalacji zubożniania ścieków. Odpady te uważa się za mające wpływ na środowisko przy tych technikach oczyszczania, ale wiele z tych odpadów jest zawracanych do procesu pirometalurgicznego w celu odzyskania metali.

Pyły lub szlamy z oczyszczania gazów są stosowane jako surowce do produkcji innych metali takich jak Ge, Ga, In, As itd. lub mogą być zawracane do pieca do wytapiania, lub też do obiegu ługowania dla odzysku ołowiu i cynku.

Pozostałości zawierające Hg/Se powstają przy obróbce wstępnej strumieni rtęci lub selenu ze stopnia oczyszczania gazu. Ten strumień odpadu stałego wynosi około 40 – 120 t/r w typowej instalacji. Hg i Se mogą być odzyskiwane z tych pozostałości w zależności od zapotrzebowania rynkowego.

5.2.4.1 Pozostałości z ługowania

Odpady stałe na bazie żelaza (getyt, jarozyt lub hematyt) powstające w procesie ługowania, są największymi odpadami w kategoriach ilościowych, zależnie od stosowanego procesu. Skład tych odpadów jest podany w następującej tabeli [tm 101, NL Zn 1998].

Proces	Fe%	Zn%	Pb%	Cu%	Cd%
Hematyt (z bezpośrednim ługowaniem)	65 - 67	< 0,2	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Hematyt (bez bezpośredniego ługowania)	59	1	0,01	0,02	0,02

Getyt	40 - 42	5 - 9	< 2	< 0,3	< 0,1
Paragetyt	40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Typowy jarozyt	20 - 30	2 - 6	0.2 - 6	< 0,2	0,05 – 0,2
Jarozyt z niską zawartością substancji zanieczyszczającej	32	0,3	0,1	0,2	0,001
Dorjarozyt	26	1	4	0,08	0,05

n.a. = brak danych

Tabela 5.23: Przykład składów różnych rodzajów pozostałości [tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Typowo pozostałości te wynoszą: -

- Jarozyt – 0,35 do 0,80 tony na tonę produkowanego cynku
- Getyt - 0,3 do 0,35 tony na tonę produkowanego cynku
- Hematyt – 0,2 tony na tonę produkowanego cynku

Procesy hematytowe nie były w stanie konkurować pod względem ekonomicznym, ponieważ proces jest znacznie bardziej skomplikowany i droższy w eksploatacji. Ponadto okazało się, że hematyt nie jest do zaakceptowania jako surowiec w innych przemysłach.

Po filtrowaniu i płukaniu w szlamie są nadal pewne metale dające się ługować. Pozostałość może być obrabiana do postaci mniej zdolnej do ługowania za pomocą procesu neutralizacji i obróbki siarczkami. Usuwanie tych pozostałości może stanowić znaczny koszt, ponieważ do ich składowania stosowane są specjalnie skonstruowane stawy z wykładziną lub odizolowane tereny. Szczególną uwagę poświęca się uniemożliwieniu przecieków z tych stawów do wody gruntowej [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. W tym procesie jest znaczny wpływ przeciwsobny mediów w porównaniu z procesami, które są zdolne do produkowania obojętnej pozostałości.

Jak informowano wcześniej w 5.1.5.2, pozostałości ługowania mogą być przetwarzane w piecu ISF lub w piecu obrotowym Waelza.

Pirometalurgiczna obróbka tych pozostałości jest również praktykowana w Korei do produkcji nie dającego się ługować żużlu i dających się odzyskiwać tlenków metali [tm 41 & 43, Ausmelt 1997], informowano o problemach z kumulacją substancji zanieczyszczającej [Zn Expert response to 1st Draft, 1998]. Inne rozwiązania są raportowane w Nowych Technikach.

5.2.4.2 Żużle i pozostałości pirometalurgiczne

Żużle z procesów pieca szybowego, pieca ISF, bezpośredniego wytapiania i pieca obrotowego Waelza zawierają zwykle bardzo niskie zawartości metali dających się ługować. Dlatego nadają się one najczęściej do stosowania w budownictwie [tm 102, DFIU Zn 1999]. Ilość powstającego żużlu wynosi od 10 do 70% ciężaru produkowanego metalu w zależności od stosowanych surowców.

Żużle z instalacji przerobu akumulatorów stanowią 13 do 25 % ciężaru produkowanego ołowiu. Mogą się one nadawać do zastosowań budowlanych zależnie od zdolności zawartych w nich metali do ługowania. Na zdolność do ługowania mają wpływ stosowane topniki i warunki robocze [tm 102, DFIU Zn 1999]. Stosowanie topników na bazie sodu (Na_2CO_3) do wiązania siarki w żużlu powoduje wzrost ilości metali dających się ługować. Te żużle i szumowiny z procesów odzysku akumulatorów mogą zawierać Sb. Jest on zazwyczaj odzyskiwany, natomiast składowanie w warunkach wilgotnych może powodować emisję stybiny.

Państwa Członkowskie stosują szereg znormalizowanych badań zdolności do ługowania, które są specyficzne dla danego kraju.

Składnik	Eluat (zgodnie z DEVS4) [mg/l]
Zn	0,02 – 0,1
Pb	0,005 – 0,1
As	0,001 – 0,02
Fe	0,05 – 0,2
Cu	< 0,001 – 0,05
pH	7 – 11

Tabela 5.24: Wartości eluatu żużlu granulowanego z pieca ISF
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Składnik	Eluat (zgodnie z DEVS4)
	Żużel Waelza (mg/l)
Zn	0,05
Pb	0,02
As	0,008
Cr _{tot}	0,002
Ni	0,005
Fe	0,5
Cu	0,05
F	1
Cl	5
pH	9,9

Tabela 5.25: Wartości eluatu dla kwaśnego żużlu Waelza
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Składnik	Eluat (zgodnie z DEVS4) (mg/l)
As	0,05
Cd	0,001
Cu	0,005
Pb	0.02 – 0.2
FeO	< 0.,05

Tabela 5.26. Wartości eluatu dla żużlu z procesu QSL
[tm 102, DFIU Zn 1999]

Krok rafinacji	Produkt stały	Opcje stosowania (obróbki)
Usuwanie szumowin/odmiedziowanie	Szumowiny miedziane	Dalsze przetwarzanie dla odzysku miedzi i ołowiu
Wstępna rafinacja ołowiu (proces Harrisa/rafinacja tlenowa)	Żużle Harrisa Żużel antymonowy	Obróbka hydrometalurgiczna dla odzysku metalu. Obróbka pirometalurgiczna dla odzysku metalu.
Odsrebrzanie	Kožuch cynk-srebro	Odzysk metali szlachetnych
Odcynkowanie	Cynk metaliczny	Ponowne stosowanie do odsrebrzania
Odbizmutowanie	Kožuch bizmutowy	Odzysk bizmutu
Usuwanie metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych	Szumowiny zawierające tlenek	Zawracanie do wewnętrznego obiegu jako topnik

	Mg-Ca	
Wykańczanie	Szumowiny kaustyczne	Zawracanie do wewnętrznego obiegu

Tabela 5.27: Materiał stały z rafinacji surówki ołowiowej

Szumowiny i części stałe, usuwane podczas topienia i rafinacji cynku i ołowiu, zawierają metale, które nadają się do odzysku.

5.2.4.3 Inne materiały

Zakłady przeróbki akumulatorów produkują również polipropylen ze skruszonych obudów akumulatorowych. Całkowita zawartość plastyku wynosi od 11 do 20% ciężaru produkowanego ołowiu [tm 102, DFIU Zn 1999]. Istnieje szereg urządzeń do przetwarzania plastyków zaprojektowanych na ten konkretny materiał, które produkują polipropylen kulkowy dla przemysłu motoryzacyjnego. Efektywne płukanie frakcji polipropylenowej i rozdzielanie innych składników plastykowych, takich jak ebonit czy PCW jest istotne dla produkcji wyrobów w obrębie specyfikacji.

Następujące tabele podają opcje stosowania lub obróbki dla pozostałości produkowanych przez kilka procesów.

Krok produkcyjny	Produkt lub pozostałość	Ilość kg/t Zn	Opcja stosowania lub obróbki
Ługowanie/ elektroliza			
Piec prażalniczy/ instalacja kwasu siarkowego	Kwas siarkowy Para wodna Produkt Hg Szlam kwaśny	1750 2000 0,3 – 0,8 < 0,5	Sprzedaż Przemiana energii Sprzedaż Kontrolowane usuwanie lub zawracanie do prażenia
Ługownia	Pozostałość obojętnego ługu Getyt lub jarozyt Koncentrat PbAg Końcowa pozostałość, jeśli usuwany jest koncentrat Pb/Ag	500 - 600 300 – 650 40 - 120 150	Do pieca ISF, do pieca obrotowego Waelza, lub do gorącego ługowania kwasowego Kontrolowane usuwanie Odzysk Ag Kontrolowane usuwanie
Oczyszczanie	Kadm Cementytacja Cu	2 - 4 do 10	Sprzedaż Sprzedaż
Oczyszczanie ścieków	Wytrączony szlam	10*	Usuwanie lub do pieca do wytapiania Pb-/Zn
Piec ISF			
Spiekalnia/ instalacja kwasu siarkowego	Kwaśny szlam Produkt Hg	0,25 0,15	Kontrolowane usuwanie Zależnie od składu,

	Pył piecowy Kwas siarkowy	200 1300	sprzedaż lub do kontrolowanego usuwania Do instalacji Cd Sprzedaż
Instalacja dla kadmu	Węglan kadmowy	18	Sprzedaż
	Siarczek talowy	0,25	Kontrolowane usuwanie
	Pozostałość ługowa	180	Do spiekalni
Angielski piec do wytapiania (ISF)	Żużel z pieca ISF	600 - 900	Sprzedaż lub kontrolowane usuwanie**
Oczyszczanie ścieków	Szlam wytrączony	30	Zawracanie na spiekalnię
<i>Destylacja New Jersey</i>			
Likwacja	Ołów	15***	Rafinowanie Pb lub do ISF
	Cynk twardy	25 - 50***	Zawracanie do pieca ISF
Usuwanie As	Szumowiny	< 1 - 5*	Zawracanie do pieca ISF
Oczyszczanie gazu odpadowego	Pył piecowy	10	Zawracanie na spiekalnię
Uwaga. *Wartość szacunkowa ** Zależnie od jakości i przepisów. *** Ilość może się zmieniać w zależności od wsadu.			

Tabela 5.28: Pozostałości z procesów cynkowych
[tm 120, TU Aachen 1999]

Krok produkcyjny	Produkt lub pozostałość	Ilość kg/t Pb	Opcja stosowania lub obróbki
<i>Instalacja przewalowa żużlu</i>			
Proces przewalowy żużlu	Żużel	700	Materiał budowlany wodoodporny
	Kamień Para wodna	2,5 - 25 2500	Do pieca do wytapiania Cu Przemiana energii
<i>Proces akumulatorowy – krótki piec obrotowy</i>			
Fizyczna obróbka akumulatorów	Na ₂ SO ₄ (CX)	140	Sprzedaż
	Pasta akumulatorowa (MA)	500	Do pierwotnego pieca do wytapiania
	Polipropylen	70 - 80	Sprzedaż
	Pozostałe plastyki	100 - 130	Usuwanie lub spopielanie
Wytapianie	Żużel	150 - 200	Usuwanie
	Pył piecowy	25 - 60	Po obróbce z powrotem do pieca do wytapiania

			Pb
Rafinowanie (oczyszczanie)	Szumowiny	60 - 90	Do pierwotnego pieca do wytopienia
Ścieki	Szlam wytrącony		Zawracanie do pieca do wytopienia
<i>Proces akumulatorowy – piec szybowy</i>			
Przygotowanie wsadu	Zużyty kwas	100	Stosowanie zewnętrzne lub zubożnianie
Piec szybowy	Kamień FePb	< 150	Sprzedż do zakładu z piecem do pierwotnego wytopienia PbCu
	Żużel	50	Budowa dróg
		500	Żużel zwrotny
	Pył piecowy	< 50	Zewnętrzne/ wewnętrzne zawracanie do procesu
Rafinacja	Szumowiny	80	Sprzedż do odzysku metalu
<i>Piec szybowy pierwotnego ołowiu</i>			
Maszyna spiekalnicza	Pył piecowy	do 100	Po ługu Cd zwrot do maszyny spiekalniczej
	Spiek zwrotny	do 3000	Zwrot do maszyny spiekalniczej
Instalacja H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	600	Sprzedż
	Kalomel		Sprzedż lub do kontrolowanego usuwania
	Szlam kwaśny		
Instalacja Cd	Osad CdZn		Sprzedż
Piec szybowy	Żużel	500 + 600 zwrot	
	Pył piecowy	do 80	Zwrot do maszyny spiekalniczej
Oczyszczanie ścieków	Szlam	3	Częściowo zwrot do maszyny spiekalniczej

Tabela 5.29: Pozostałości z procesów ołowiowych [tm 120, TU Aachen 1999]

Krok produkcyjny	Produkt lub pozostałość	Ilość kg/t Pb	Opcja stosowania lub obróbki
<i>Proces Kivcet</i>			
Piec do wytopienia	Żużel	700	Kontrolowane usuwanie
	Pył piecowy I	110	Zwrot do pieca do wytopienia
	Pył piecowy II	100	Do ługowania cynku
	Para wodna	1300	Przemiana energii
Instalacja H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	1100	Sprzedż
	Kalomel	< 0,10	Sprzedż
	Szlam kwaśny	0,5	Kontrolowane usuwanie
Oczyszczanie wody	Szlam		
<i>Proces Kaldo</i>			
TBRC (Kaldo)	Żużel	350	Do przewału

	Pył piecowy	160	Zwrot do pieca do wytopienia
	Para wodna	700	Przemiana energii
Instalacja H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ Kalomel Szlam kwaśny	500	Sprzedaż
Oczyszczanie wody	Szlam		
<i>Proces QSL</i>			
Piec do wytopienia	Żużel	440	Budowa dróg
	Pył piecowy	60	Zwrot do pieca do wytopienia po ługowaniu Cd
	Para wodna	1300	Przemiana energii
Instalacja H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ Kalomel Szlam kwaśny	720 0,02 – 0,05 0,5	Sprzedaż Sprzedaż Zwrot do pieca do wytopienia
Instalacja Cd	Osad CdZn	1,1	Sprzedaż
Oczyszczanie wody	Szlam		Zwrot do pieca do wytopienia
<i>Piec ISA Smelt/Ausmelt</i>			
Piec do wytopienia	Żużel pierwotny	600	Zwrot do pieca do wytopienia*
	Żużel końcowy	275	
	Pył piecowy	250	Zwrot do pieca do wytopienia lub do ługowni
	Szumowiny	125	Zwrot do pieca do wytopienia *
	Pył ZnO	50	Do pieca do wytopienia cynku
	Para wodna		Przemiana energii
Instalacja H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ Szlam kwaśny	350 < 1	Sprzedaż Zwrot do pieca do wytopienia
	Osad Hg	0,2	Produkcja kalomelu
Ługowanie pyłu	Osad CdZn	1,1	Do pieca do wytopienia cynku
	Pozostałość ołowiowa	40	Zwrot do pieca do wytopienia
Oczyszczanie wody	Szlam	< 5	Zwrot do pieca do wytopienia
Uwaga. * Specjalne kampanie do redukcji żużlu			

Tabela 5.30: Pozostałości z procesów bezpośredniego wytopienia ołowiu [tm 120, TU Aachen 1999]

5.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszym rozdziale przedstawiono szereg technik służących zapobieganiu lub ograniczaniu emisji i pozostałości, jak również techniki obniżające całkowite zużycie energii. Wszystkie te techniki są dostępne w handlu. Przytoczone przykłady przedstawiają techniki o dużej efektywności w zakresie ochrony środowiska. To, jakie techniki przedstawiane są jako przykładowe zależy od informacji dostarczanych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE oraz od oceny Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. Podstawowe techniki przedstawione w rozdziale 2 jako „powszechnie stosowane procesy” wiążą się w dużym stopniu z technologiami stosowanymi w opisywanym sektorze i wpływają na sposób kontroli i obsługi procesu głównego i procesów związanych.

Istotną kwestią jest również kontrola parametrów roboczych pieca i zapobieganie niezorganizowanym emisjom z pieców i z procesów spuszczenia i odlewania. W opisywanym sektorze mają również zastosowanie techniki stosowane przez inne sektory, a zwłaszcza te, które są związane ze stosowaniem systemów odzysku siarki.

To, jakie techniki mogą być brane pod uwagę w danej lokalizacji zależy w dużym stopniu od surowców dostępnych na miejscu, a w szczególności od rodzaju i zmienności koncentratu lub surowców wtórnych, ponieważ metale, które w nich się znajdują mogą stanowić istotny czynnik przy wyborze odpowiedniego procesu. W przypadku niektórych procesów wykorzystywane jest jedno ustalone źródło surowca, jednakże większość zakładów w Europie zaopatruje się w koncentrat na otwartym rynku i musi zachowywać elastyczność w przetwarzaniu szeregu różnych surowców. W podobny sposób standardy dotyczące systemów zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowanych w przemyśle na całym świecie odzwierciedlają lokalne, regionalne i dalekosiężne standardy jakości środowiska, co utrudnia bezpośrednie porównanie poziomów emisji osiągniętych w różnych kombinacjach procesów. Możliwe jest natomiast oszacowanie, jakie wyniki mogą zostać osiągnięte przy zastosowaniu konkretnego procesu, w którym wykorzystywane są odpowiednie, nowoczesne urządzenia ograniczające emisje.

Opisane powyżej procesy są stosowane do szerokiego zakresu surowców o zmiennej ilości i składzie i są reprezentatywne dla procesów stosowanych na całym świecie. Techniki zostały opracowane i wdrożone przez firmy działające w opisywanym sektorze z uwzględnieniem tej zmienności. Kryterium przy wyborze techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej stanowią stosowane surowce, ich ilość, obecne zanieczyszczenia, wytwarzany produkt oraz koszt recyklingu i operacji oczyszczania [tm 120 TU Aachen 1999]. Kryteria te są więc specyficzne dla konkretnego miejsca. Przedstawione powyżej podstawowe procesy odzysku stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę w przypadku procesów odzysku połączonych z odpowiednimi etapami ograniczania zanieczyszczeń. Techniki, które należy wziąć pod uwagę na kolejnych etapach zbierania i ograniczania zanieczyszczeń oraz inne aspekty obsługi i kontroli procesu zostały omówione w częściach 2.6, 2.7 i 2.8.

5.3.1 Składowanie i transport materiałów oraz procesy obróbki wstępnej

Surowcami są koncentraty, surowce wtórne, topniki i paliwo. Inne ważne materiały to: produkty, kwas siarkowy, żużle, szlamy i pozostałości technologiczne. Ważnymi aspektami są: zapobieganie ucieczkom pyłów i przeciekom materiału mokrego, zbieranie i obróbka pyłów i cieczy oraz kontrola parametrów wejściowych i roboczych procesów transportu i podawania wsadu. Następujące zagadnienia są specyficzne dla tej grupy procesów:

Potencjalnie pylisty charakter koncentratów i topników oznacza, że mogą być konieczne zamknięte systemy składowania, transportu i obróbki. Pył generowany w operacjach kruszenia sprawia, że w procesach tych może być konieczne zbieranie i odpylanie. Woda granulacyjna może natomiast wymagać sedymentacji lub innego oczyszczania przed jej odprowadzeniem.

Koncentraty są mieszane z topnikami w celu przygotowania wsadu o ustalonym, mniej więcej stałym składzie. Dlatego też powszechną praktyką jest pobieranie próbek i analiza w celu scharakteryzowania koncentratów i oddzielnego składowania poszczególnych koncentratów tak, aby można było sporządzić optymalną mieszankę do wytapiania.

Mieszanki wsadowe mogą być przygotowywane przy użyciu systemów zasobników dozujących, w których stosowane są wagi taśmowe lub systemy pracujące na zasadzie pomiaru ubytku ciężaru. Końcowe mieszanie i ujednorodnianie może odbywać się w mieszalnikach, grudkownikach lub w systemach przenośnikowych i dozujących. W przypadku materiału pylistego stosowane są systemy obudowanych przenośników lub pneumatyczne układy transportowe. Jeśli proces wymaga suchego wsadu, mogą być stosowane suszarki obrotowe z gorącym gazem lub parowe suszarki węzownicowe, przy czym parowe suszarki węzownicowe wykorzystują ciepło odpadowe z innych części procesu pod warunkiem, że bilans cieplny pozwala na to. W związku z tym wybór suszarki i związanego z nią etapu odpylania zależy od lokalnych uwarunkowań, takich jak niezawodność zasilania parą wodną. Filtry tkaninowe lub ceramiczne osiągają lepsze sprawności usuwania pyłu niż filtry elektrostatyczne stosowane na tym etapie procesu.

Kwas produkowany podczas procesu może być magazynowany w zbiornikach o podwójnych ścianach lub w zbiornikach umieszczonych w obudowach odpornych chemicznie. Obróbka kwaśnych szlamów pochodzących z instalacji kwasu siarkowego i słabego kwasu z systemów płuczkowych, które nie mogą być wykorzystane w zakładzie, zależy od lokalnych wymagań dotyczących przetwarzania lub usuwania tych materiałów.

Szlamy i inne pozostałości metaliczne, które są przeznaczone do odzysku na zewnątrz zakładu mogą być magazynowane w beczkach lub w inny odpowiedni sposób w zależności od materiału. Szlamy produkowane podczas procesu i przeznaczone do usuwania na miejscu powinny być w możliwie największym stopniu oczyszczane z cynku i innych metali przez płukanie, a następnie odwadniane. Urządzenia, w których gromadzone są usuwane szlamy powinny być całkowicie zamknięte i zabezpieczone przed wyciekami. Urządzenia te podlegają lokalnej kontroli i lokalnym przepisom. Woda ze zbiorników szlamowych może być zwracana do procesu.

Wykorzystywanych jest wiele rodzajów surowców wtórnych, począwszy od pyłów drobnoziarnistych, a skończywszy na dużych pojedynczych elementach. Zawartość głównego metalu oraz innych metali i zanieczyszczeń jest różna w zależności od rodzaju materiału. Akumulatory są powszechnym źródłem ołowiu i mogą zawierać kwas, dlatego też przy ich składowaniu i transporcie należy uwzględnić zawartość kwasu i możliwość powstawania kwaśnych mgieł. Akumulatory (baterie) niklowo-kadmowe są zwykle suche, ale surowce wtórne mogą zawierać także inne baterie, które stwarzają ryzyko przecieku elektrolitu, co powinno być brane pod uwagę przy stosowanej metodzie składowania i rozdzielania. Dlatego też techniki stosowane do magazynowania, transportu i obróbki wstępnej będą zależeć od wielkości materiału i stopnia zanieczyszczenia. Czynniki te zmieniają się w zależności od miejsca, a techniki omawiane w części 2.4 będą stosowane przy uwzględnieniu lokalnych uwarunkowań oraz konkretnych materiałów. Do opisywanej grupy metali mają zastosowanie następujące zagadnienia:

- Składowanie surowców zależy od charakteru opisywanych powyżej materiałów. Miałkie pyły składowane są w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach. Surowce wtórne,

które zawierają składniki rozpuszczalne w wodzie są magazynowane pod przykryciem. Materiał niepylisty, nierozpuszczalny (z wyjątkiem baterii/akumulatorów) może być składowany w otwartych stosach, a duże elementy mogą być składowane osobno pod gołym niebem.

- Do produkcji spieku lub do usuwania obudów lub powłok oraz do oddzielania innych metali często stosowane są etapy obróbki wstępnej. Techniki takie jak mielenie i szlifowanie stosowane są razem z dobrym odsysaniem pyłu i urządzeniami obniżania emisji. Produkowany drobny pył może być obrabiany dla odzysku innych metali. W tym celu stosowane są techniki pneumatyczne lub inne techniki rozdzielania na zasadzie różnicy gęstości.
- Drobne pyły mogą być składowane i transportowane w sposób, który zapobiega emisji pyłu. Są one często mieszane i spiekane w celu zapewnienia odpowiedniego wsadu dla pieca o stałym składzie.

Material	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
<i>surowce pierwotne</i>				
węgiel lub koks	przykryte składowiska, silosy	kryte przenośniki w przypadku węgla/koksu niepylącego, pneumatyczny		
paliwo i inne oleje	zbiorniki lub beczki w utwardzonych rejonach	zabezpieczone rurociągi lub system ręczny		
topniki	zamknięte (silos)	obudowane przenośniki ze zbieraniem pyłu, pneumatyczny	mieszanie z koncentratami lub innym materiałem,	
koncentraty	zamknięte	obudowany (zamknięty) ze zbieraniem pyłu lub pneumatyczny	mieszanie przy użyciu przenośników, suszenie lub spiekanie	
<i>surowce wtórne</i>				
pył mialki	zamknięte lub w beczkach	zamknięty przenośnik lub transport pneumatyczny		pył z elektrycznego pieca łukowego
pył gruboziarnisty (surowiec lub żużel granulowany)	przykryte składowiska	ładownia mechaniczna		w razie konieczności zbieranie oleju
materiał kawałkowy (surowiec lub żużel)	pod gołym niebem	ładownia mechaniczna		zbieranie oleju w razie potrzeby
całe elementy	pod gołym niebem lub przykryte składowiska	ładownia mechaniczna		zbieranie oleju w razie potrzeby
akumulatory/baterie - akumulator kwasowy	przykryte składowiska	ładownia mechaniczna i przenośnik	kruszenie lub ładowanie w całości	zbieranie kwasu, ponowne użycie, jeśli to możliwe.

- baterie Ni/Cd	szczelne beczki lub pojemniki	ładowarka mechaniczna i przenośnik	usuwanie plastyku i piroliza	rozdzielanie Fe i Ni
<i>produkty i pozostałości</i>				
kwasy: - kwas odpadowy	zbiorniki kwasoodporne		użycie w procesie lub zobojętnianie, sprzedaż	
kwas jako produkt	zbiorniki kwasoodporne			
produkty - katody, wlewki i gąski surówki - pył	przykryty plac betonowy, beczki lub worki	ładowarka mechaniczna		
pozostałości technologiczne do odzysku	przykryte lub zamknięte w zależności od tworzenia się pyłu	w zależności od warunków		odpowiedni system odprowadzania, możliwość hydrolizy Sb i As
odpady do usuwania	przykryte lub zamknięte składowiska lub szczelne beczki w zależności od materiału	w zależności od warunków		odpowiedni system odprowadzania

Tabela 5.31: Składowanie, metody transportu i obróbki wstępnej dla ołowiu, cynku i kadmu

- Spiekanie jest stosowane do przygotowywania koncentratów dla niektórych procesów wytapiania. W tym celu mogą być stosowane maszyny spiekalnicze z ciągiem do góry i z ciągiem w dół, a także opracowane ostatnio opracowane procesy z użyciem stalowej taśmy spiekalniczej. Zbieranie oparów i gazów jest istotną kwestią, a proces spiekania z ciągiem do góry jest łatwiejszy do zastosowania przy wylapywaniu oparów. Gazy zawierają dwutlenek siarki, którego zawartość będzie obniżana przez jego odzysk w dalszych procesach. Zawartość dwutlenku siarki jest zazwyczaj niska i zmienna, co wpływa na konstrukcję instalacji kwasu siarkowego.
- Koncentraty cynku są prażone przed obróbką hydrometalurgiczną. Piece prażalnicze ze złożem fluidalnym (zawieszinowym) są stosowane prawie powszechnie i wymagają dobrych systemów wyciągowych oraz systemów do usuwania prażonego produktu. Gazy są oczyszczane w zintegrowanych procesach odpylania i odzysku dwutlenku siarki.

5.3.2 Procesy wytapiania pierwotnego ołowiu

Procesami wytapiania ołowiu, które należy wziąć pod uwagę, są [tm 120 TU Aachen 1999]:

- Dla mieszanych koncentratów cynku i ołowiu po spiekaniu – angielski piec do wytapiania wyposażony w skraplacz rozpryskowy i kolumnę destylacyjną New Jersey do oczyszczania i rozdzielania cynku i kadmu. Etapy spiekania powinny być wyposażone w dobry system zbierania gazu.

- Dla koncentratów ołowiu i niektórych surowców wtórnych – piec szybowy i piec elektryczny po spiekaniu, prażeniu lub wytopianiu koncentratów. Procesy bezpośredniego wytopiania, które stosują technologie Kaldo, ISA Smelt/Ausmelt, QSL lub Kivcet.
- Dla mieszanych koncentratów miedzi i ołowiu – piec elektryczny po prażeniu koncentratu w piecu prażalniczym ze złożem zawieszonym.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
Piec szybowy 110000 t/r Pb	pół zamknięte	stabilne osiągi metalurgiczne	starsza technologia - wymaga nowoczesnego sterowania procesem	podwójne zamknięcie dzwonowe w leju zasilającym lub zimna obsługa gardzieli
Angielski piec do wytopiania 100000 t/r Zn 40000 t/r Pb	zamknięte (szczelnie)	stabilne osiągi metalurgiczne, stosowanie gazu niskokalorycznego	starsza technologia - wymaga nowoczesnego sterowania procesem	podwójne zamknięcie dzwonowe (stożkowe) w leju zasilającym
ISA Smelt/Ausmelt 90000 t/r Pb	zamknięte lub pół zamknięte	surowce pierwotne i wtórne	etap redukcji żużłu nie przekazany do eksploatacji	wysoka zawartość SO ₂ w gazie odlotowym, mieszany produkt Cu/Pb
QSL 90000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne, proces jest teraz niezawodny	częsta wymiana dysz piecowych	proces zintegrowany z odzyskiem energii, wysoka zawartość SO ₂ w gazie odlotowym
Kivcet 90000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne, nie stwierdzono niezawodności procesu	wysoka zawartość ołowiu w żużlu	proces zintegrowany z odzyskiem energii, wysoka zawartość SO ₂ w gazie odlotowym
Piec Kaldo 65000 t/r Pb	zamknięte	surowce pierwotne i wtórne	kosztowny	mieszane materiały Cu/Pb

Tabela 5.32: Przegląd pieców do wytopiania pierwotnego ołowiu

System ograniczania zanieczyszczeń, który należy wziąć pod uwagę dla procesów pierwotnego wytopiania obejmuje odpylanie i usuwanie innych metali, a następnie odzyskiwanie dwutlenku siarki. Odzysk dwutlenku siarki jest zwykle realizowany przez jego przemianę na kwas siarkowy w procesie dwukontaktowym z czterema lub więcej przejściami, a czasami stosowany jest katalizator z domieszką cezu. Można zastosować przemianę części SO₂ na ciekły SO₂, przy której pozostały SO₂ jest przetwarzany na kwas siarkowy. Stosowanie instalacji jednokontaktowej lub procesu dla gazów odlotowych z niską zawartością SO₂ (WSA) jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę przy strumieniach gazu odlotowego z niską zawartością dwutlenku siarki.

Przed przemianą gazy są schładzane (z odzyskiem ciepła/energii) i oczyszczane. W tym celu stosowana jest kombinacja chłodni i elektrofiltrów gorących lub kombinacja płuczek (promieniowych lub strumieniowych) i mokrych filtrów elektrostatycznych. Instalowane są także systemy odzyskiwania rtęci, w których stosowane są techniki omawiane w części 2.8.

Stalowe taśmy spiekalnicze z ciągiem do góry lub w pełni obudowane taśmy z ciągiem w dół są technikami, które należy wziąć pod uwagę. Spiekanie na stalowych taśmach spiekalniczych ma kilka zalet w przypadku pewnych grup metali i może minimalizować ilość gazów, zredukować emisje krótkotrwałe (niezorganizowane) i umożliwić odzysk ciepła.

5.3.3 Piece do wytapiania wtórnego ołowiu

Zakres materiałów wtórnych, zmienna zawartość metalu oraz stopień zanieczyszczenia doprowadziły do opracowania szeregu pieców do wytapiania dla materiałów wtórnych. Piec szybowy, piec ISA Smelt, piec TBRC, piec elektryczny i piec obrotowy są stosowane dla szerokiego zakresu materiałów [tm 120 TU Aachen 1999]. Wyżej wymienione piece są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

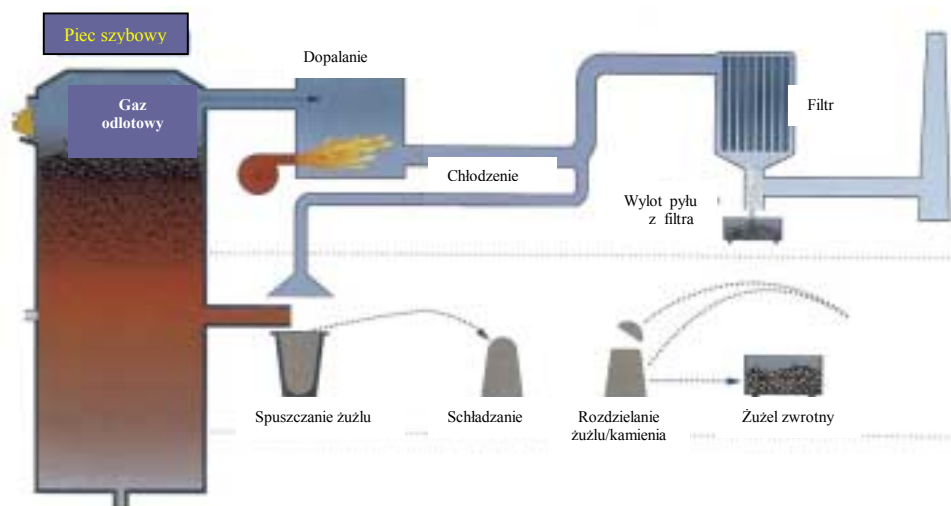
Kilka z technik opisanych w częściach 2.6, 2.7, i 2.8 ma zastosowanie do wyciągania oparów i ograniczania zanieczyszczeń oraz do systemów sterowania procesem stosowanych przez te piece. W momencie sporządzania niniejszych dokumentów techniki te nie były stosowane rutynowo we wszystkich instalacjach. Systemem, który uważa się za odpowiedni do wdrożenia jest system sterowania procesem dla niektórych pieców szybowych.

Gazy z pieców do wytapiania wtórnego zawierają dwutlenek siarki w ilościach zależnych od źródła materiału. Odsiarczanie pasty akumulatorowej może być potrzebne szczególnie wtedy, gdy pasta nie jest obrabiana oddzielnie w piecu do pierwotnego wytapiania lub jeśli siarka nie może być wiązana w kamieniu ołów/żelazo albo w żużlu z zastosowaniem topników na bazie sodu lub innych topników, które mogą spełniać taką samą funkcję. Jeśli siarka nie jest związana, może być potrzebny system płuczkowy. Gazy mogą zawierać znaczne ilości bardziej lotnych metali, takich jak antymon, kadm itp. Etapy ograniczania emisji dla wytapiania wtórnego obejmują chłodzenie gazu (z odzyskiem ciepła/energii), oddzielanie cząsteczek gruboziarnistych, w razie potrzeby, oraz filtrowanie tkaninowe. Usuwanie dwutlenku siarki i dopalanie może być potrzebne w zależności od składu gazów piecowych (np. lotnych związków organicznych i dioksyn). Zbierane pyły są zawracane do procesu w celu odzyskiwania metali.

W zależności od stosowanego surowca, w poszczególnych przypadkach mogą występować znaczne koncentracje materiału organicznego (łącznie z dioksynami). Na przykład pył z elektrycznego pieca łukowego będzie miał wysoką zawartość dioksyn, a wsad w postaci całych akumulatorów (lub po niepełnym rozdzieleniu) będzie dostarczał znacznych ilości węgla organicznego i chlorowanego materiału z tworzyw sztucznych. W tych przypadkach może być potrzebne dopalanie lub adsorpcja węgla oraz skuteczne odpylanie.

PRZYKŁAD 5.01 STOSOWANIE DOPALACZA

Opis: - Stosowanie dopalacza, systemu chłodzenia i filtra tkaninowego do usuwania lotnych związków organicznych (VOC), metali i pyłu z gazów odlotowych pieca. Prezentowanym przykładem jest część systemu odzysku kwasowych akumulatorów ołowiowych, w których produkty pirolizy składników z tworzyw sztucznych stosuje się jako paliwo w dopalaczu. System ograniczania zanieczyszczeń zawiera dopalacz do niszczenia lotnych związków organicznych.



Rysunek 5.10: System dopalacza stosowanego przy piecu do wytopienia pracującym na wsadzie w postaci całych akumulatorów/baterii

Główne korzyści dla środowiska: - Niszczenie lotnych związków organicznych i odzysk energii z gazów odłotowych. Usuwanie pyłu i metali z gazu odłotowego pozwala na zawracanie pyłu pofiltracyjnego do pieca.

Dane eksploatacyjne: -

Substancja w gazie odłotowym (65000 m ³ /h)	Zawartość
pył [mg/Nm ³]	< 1,0
ołów [mg/Nm ³]	< 0,5
kadm [mg/Nm ³]	< 0,05
węgiel _{całkowity} [mg/Nm ³]	< 10
dwutlenek siarki [mg/Nm ³]	< 500
tlenek azotu (NO _x jako NO ₂) [mg/Nm ³]	< 50
tlenek węgla [mg/Nm ³]	< 50
chlorowodór (HCl) [mg/Nm ³]	< 5
fluorowodór (HF) [mg/Nm ³]	< 0,5
PCDD/PCDF (Σ TE, NATO) [ng TE/Nm ³]	< 0,1

Tabela 5.33: Poziomy zanieczyszczeń w gazie odłotowym po dopalaniu

Ilość gazu odłotowego wynosi do 65000 Nm³/h. Emisje takie jak pył, tlenek węgla i dwutlenek siarki są kontrolowane w sposób ciągły. Do kanału gazu odłotowego może być wdmuchiwany wodorotlenek wapniowy w celu zapobiegania szczytowym emisjom dwutlenku siarki. Pył z filtra tkaninowego ma zawartość ołowiu do 65% wagowych i może być zawracany z powrotem do pieca do wytopienia jako materiał wsadowy po usunięciu chloru. Aby było to możliwe, pył pofiltracyjny jest obrabiany zewnętrznie w procesie hydrometalurgicznym w celu uzyskania węglanu ołowiawego. Węglan ołowiawy jest zawracany i ładowany jako wsad do pieca szybowego.

Skutki oddziaływania na środowisko: - Pozytywny skutek: redukcja emisji, wykorzystywanie związków organicznych w charakterze paliwa. Ze względu na stratę elementów z tworzyw sztucznych i koszt energii wymiany proces ten może być potencjalnie negatywny.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych na ten temat, ale dane dotyczące podobnego systemu znajdują się w załączniku na temat kosztów. Obecnie funkcjonuje rentownie kilka instalacji.

Możliwość zastosowania: - Większość pieców z wysokim obciążeniem związkami organicznymi.

Przykładowe zakłady: - Niemcy, Belgia i Szwecja.

Bibliografia: - [tm 102, DFIU Zn 1999, tm 120, TU Aachen 1999]

W poniższej tabeli przedstawiono zestawienie zalet i wad pieców do wtórnego wytapiania dla różnych materiałów.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
piec obrotowy	zamknięte podczas pracy, okapturzony rejon ładowania	stabilny, dobrze ustalony	zakres surowców, możliwe emisje niezorganizowane	zintegrowana strefa ładowania i spuszczenia, wzbogacanie tlenem
Ausmelt/ISA Smelt	integralne okapturzenie, system zamkniętego ładowania	wysoka wydajność wytapiania, szeroki zakres surowców	nadal w rozwoju	wzbogacanie tlenem
piec szybowy	zamknięte przez podwójny stożek lub drzwi	stabilny proces, szeroki zakres surowców	systemy sterowania procesu wymagają rozwoju	dopalacz dla materiału organicznego i CO
piec elektryczny	zamknięte	mała ilość gazu odlotowego	ograniczenia w zakresie wsadu	dopalacz dla materiału organicznego i CO
piec obrotowy TBRC	system zamknięty	kompaktowy, wysoka wydajność wytapiania, obrót daje wysokie tempo reakcji	kosztowny	wzbogacanie tlenem

Uwaga. We wszystkich przypadkach przy eksploatacji systemów ograniczania zanieczyszczeń należy brać pod uwagę surowce i ich obróbkę wstępną. Dopalenie, usuwanie dwutlenku siarki, chłodzenie gazu i usuwanie pyłu (filtr tkaninowy) będą stosowane w różnych kombinacjach w zależności od zastosowanej obróbki wstępnej.

Tabela 5.34: Przegląd pieców do wytapiania wtórnego

Porównanie technik przetwarzania złomowanych akumulatorów zostało przeprowadzone w celu oceny głównych rodzajów procesu. Istnieje równowaga pomiędzy odzyskiem polipropylenu z obudów i wykorzystaniem zawartości tworzyw sztucznych jako paliwa w procesie, przy czym energia zawarta w obudowie akumulatora musi być oczywiście porównana z kosztem energii na wykonanie tworzywa sztucznego i wypraski. Na te procesy wpływają jednakże warunki lokalne, np. istnienie lokalnego rynku zbytu na polietylen i inne tworzywa sztuczne oraz możliwość lokalnego wykorzystania kwasu i ciepła, a także czynniki dalekosiężne, takie jak potencjalne skutki emisji dwutlenku siarki. Czynniki te muszą być rozważane z uwzględnieniem uwarunkowań lokalnych.

Innymi czynnikami, który muszą zostać określone na poziomie lokalnym są: odsiarczanie pasty akumulatorowej, możliwości wiązania (utrwalania) siarki w kamieniu Pb/Fe lub w żużlu oraz możliwe urządzenia do wytapiania pasty akumulatorowej w innej instalacji. Biały żużel produkowany przez stosowanie topników na bazie sody może nie nadawać się do lokalnego usuwania. Dostępne są inne topniki do wiązania siarki w żużlu, które pozwalają na uniknięcie

składników rozpuszczalnych, ale szczegółowe informacje na ich temat nie były dostępne w czasie pisania tych informacji.

5.3.4 Obróbka żużlu

Etapy przewału i redukcji żużlu, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki, stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Na ostateczny wybór procesu będą wpływać konkretne materiały wsadowe. Należy również wziąć pod uwagę te spośród technik omawianych w części 2.8, które są odpowiednie dla procesu.

5.3.5 Rafinacja ołowiu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretna zawartość innych metali będzie wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy wziąć pod uwagę także techniki omawiane w rozdziale 2, a w szczególności kontrolę temperatury kotłów i zbieranie oparów oraz systemy ograniczania zanieczyszczeń. Kotły rafinacyjne nie są uważane za odpowiednie do topienia złomu ołowiowego, który jest zanieczyszczony materiałami organicznymi.

5.3.6 Cynk pierwotny

Kolumna destylacyjna New Jersey jest techniką, którą należy wziąć pod uwagę dla pirometalurgicznej produkcji cynku pierwotnego stosowanej w połączeniu z angielskim piecem do wytapiania (ISF) dla mieszanych koncentratów ołowiu i cynku.

Piec	Zbieranie gazu	Zalety	Wady	Uwagi
elektrolityczne otrzymywanie cynku	zamknięty piec prażalniczy	udowodnione osiągi	wytrącony osad żelaza	
angielski piec do wytapiania (ISF) 100000 t/r Zn 40000 t/r Pb	zamknięte	stabilne osiągi metalurgiczne		stosowanie gazu niskokalorycznego
kolumna destylacyjna New Jersey 20000 do 100000 t/r Zn	zamknięte	zintegrowany z ISF dla produkcji cynku, udowodnione osiągi.	problemy z zatykaniem	potrzebne sterowanie procesu i wykrywanie wibracji

Tabela 5.35: Przegląd pieców do wytapiania pierwotnego cynku

Procesy hydrometalurgiczne są bardzo ważne w produkcji cynku. Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT [tm 120 TU Aachen 1999]. Konkretny materiał wsadowy będzie wpływać na ostateczny wybór procesu. Jak podano wcześniej, proces getytowy oparty jest na niskiej zawartości żelaza w produkcie prążonym (lub ZnO) stosowanym do wytrącania, podczas gdy proces jarozytowy może dawać dobre odzyski cynku nawet przy wysokiej

zawartości żelaza (do 10%) [tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999]. W obu przypadkach potrzebne jest efektywne płukanie wytrąconego żelaza. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny również być rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami.

Ponieważ procesy hydrometalurgiczne obejmują etapy ługowania i elektrolityczne, należy rozpatrzyć odpowiednie usuwanie materiału ługowanego i zużytego elektrolitu. Trzeba także wziąć pod uwagę podłączenie reaktorów i filtrów do odpowiednich płuczek lub urządzeń usuwających mgłę w celu zapobiegania emisji aerozoli. Właściwymi technikami są w tym przypadku techniki omawiane w punkcie 2.9 służące do zapobiegania emisjom do wody, na przykład przez zainstalowane w nich systemy odprowadzania. W miarę możliwości należy stosować techniki do zobojętniania pozostałości jarozytu lub getytu.

5.3.6.1 Rafinacja chemiczna

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretnie materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy również wziąć pod uwagę techniki omawiane w rozdziale 2, jak na przykład usuwanie arsyny i stybiny przez płukanie gazów ze stopni obróbki chemicznej środkiem utleniającym w postaci nadmanganianu potasu.

5.3.6.2 Elektrolityczne otrzymywanie metali

Technikami, które należy wziąć pod uwagę są procesy elektrolitycznego otrzymywania metali, które charakteryzują się optymalnymi wymiarami elektrolizerów (rozmięszczenie, ilość elektrolizerów, itd.) i stosowaniem aluminiowych katod. Zmechanizowane (i automatyczne) zbieranie katod i ściąganie osadzonego na nich metalu, jak również udoskonalone sposoby wykrywania zwarcia są warte rozważenia w zależności od skali eksploatacji.

W procesie elektrolitycznego otrzymywania metali wytwarzane są gazy, które są wydzielane na anodzie i które powodują powstawanie kwaśnej mgły, która musi być zbierana i usuwana. Do tego celu stosowane jest odsysanie (wyciąganie) mgły, a zbierana mgła jest zwracana do procesu. Płukanie zbieranych gazów nie pozwala na ponowne użycie mgły i przyczynia się do powstawania ścieków. W celu ograniczenia ilości tworzonej mgły stosowane są pokrywy elektrolizerów. Można stosować warstwy kulek organicznych lub plastikowych.

PRZYKŁAD 5.02 ZBIERANIE I OBRÓBKA MGŁY ELEKTROLITOWEJ

Opis: Zbieranie gazów z nad elektrolizerów lub powietrza wentylacyjnego z elektrolizerni w celu usuwania z nich mgły elektrolitowej.

Główne korzyści dla środowiska: Usuwanie kwaśnej mgły, która w przeciwnym razie byłaby emitowana do lokalnego środowiska. Poprawa warunków na stanowisku roboczym.

Dane eksploatacyjne: Brak danych. Subiektywne porównanie z niezmodyfikowaną instalacją wykazuje znaczną poprawę wewnątrz i na zewnątrz elektrolizerni.

Skutki oddziaływania na środowisko: Skutek pozytywny uzyskuje się przez odzyskiwanie kwasu, który może być zwracany do procesu. Koszt energii dla wentylatorów.

Aspekty ekonomiczne: Nie zostały oszacowane, ale proces jest rentowny w wielu instalacjach.

Możliwość zastosowania: Wszystkie procesy elektrolitycznego otrzymywania metali.

Przykładowe zakłady: Hiszpania.

Bibliografia: [tm 106, Farrell 1998]

Elektrolit powinien być chłodzony, a ciepło odzyskiwane w miarę możliwości. Powietrze chłodzące powinno być oczyszczane z kwaśnej mgły.

Procesy i techniki używane do kontroli, zbierania mgły i usuwania kwaśnego gazu mogą być stosowane zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach.

Systemy odprowadzania do stacji zamkniętych zbiorników oraz odzysk zużytego elektrolitu są również technikami, które należy wziąć pod uwagę.

5.3.7 Cynk wtórny

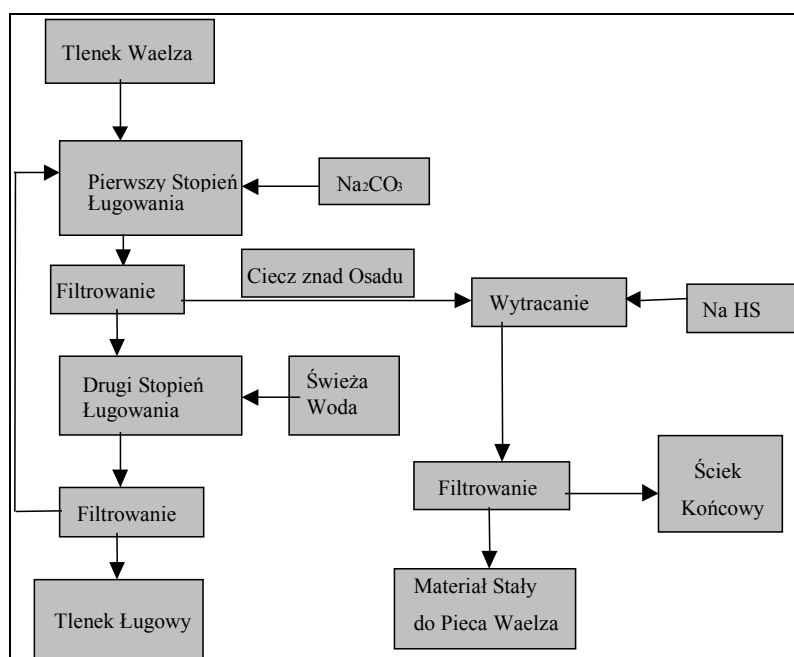
Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretnie materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. W związku z tymi procesami należy wziąć pod uwagę również techniki omawiane w rozdziale 2.

5.3.7.1 Piece (obrotowe) Waelza i piece przewalowe żużlu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

PRZYKŁAD 5.03 PŁUKANIE TLENKU WAELZA

Opis: - Tlenek Waelza może być również ługowany w procesie dwustopniowym, w którym do usuwania fluorku, chlorku, sodu, potasu i siarki w pierwszym stopniu stosowany jest węgiel sodowy, a w drugim woda. Oczyszczany produkt końcowy jest suszony i może być stosowany jako materiał wsadowy dla procesu elektrolizy cynku.



Rysunek 5.11: Schemat obiegu płukania tlenku Waelza

Główne korzyści dla środowiska: - ogólnie pozytywne efekty, wiązanie zanieczyszczeń w żużlu piecowym lub szlamie z oczyszczania ścieków; koszt energii procesu.

Dane eksploatacyjne:

Składnik	Nieplukany tlenek Waelza	Płukany tlenek Waelza
Zn %	55 - 60	60 - 68
Pb %	7 - 10	8 - 11
S %	0,5 - 1	< 0,15
F %	0,2 - 0,5	< 0,15
Cl %	4 - 8	< 0,15
K ₂ O %	1 - 3	< 0,15

Tabela 5.36: Efekt płukania

Składnik	Ścieki po oczyszczeniu za pomocą NaHS
Zn mg/l	0,1 - 0,2
Pb mg/l	0,05 - 0,15
Cd mg/l	0,01 - 0,15

Tabela 5.37: Ścieki z procesu płukania

Skutki oddziaływania na środowisko: Pozytywne przez uproszczenie stosowania tlenku Waelza w stopniu ługowania/elektrolizy.

Aspekty ekonomiczne: Nie zostały oszacowane, ale proces jest stosowany, a jego eksploatacja jest ekonomicznie rentowna.

Możliwość zastosowania: Większość pieców Waelza.

Przykładowe zakłady: Hiszpania, Niemcy.

Bibliografia: [tm 95, Borja Garcia-Egocheaga 1998]

Procesy te powinny być rozpatrywane również z uwzględnieniem technik opisanych w rozdziale 2, a w szczególności technik dotyczących zapobiegania tworzenia dioksyn i niszczenia dioksyn.

Procesy i techniki do ługowania tlenku Waelza nadają się do stosowania zarówno w nowych, jak i istniejących instalacjach.

5.3.8 Kadm i inne metale

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretnie materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu i stosowane w razie potrzeby oddzielanie talu. Procesy te powinny być rozpatrywane również z uwzględnieniem technik opisanych w rozdziale 2. Lotne związki organiczne i nieprzyjemne zapachy mogą występować również podczas procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosowanej do produkcji Ga, Ge itp.

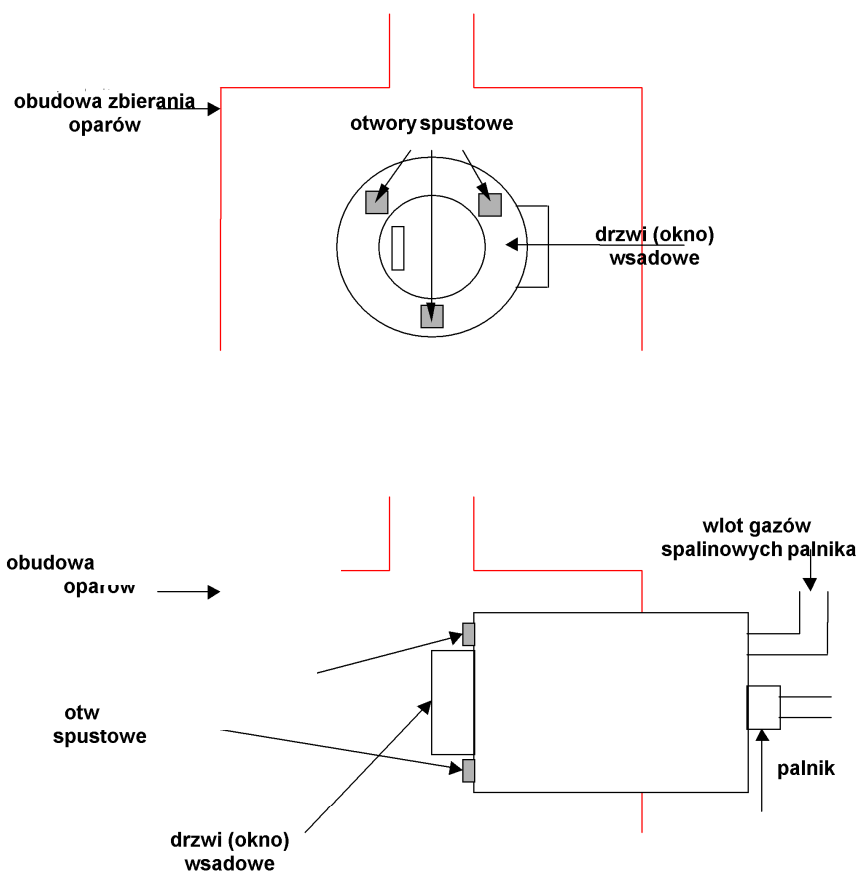
5.3.9 Zbieranie i ograniczanie emisji oparów/gazów

Techniki omawiane w punkcie 2.7 i 2.8 tego dokumentu, służące do usuwania SO₂, lotnych związków organicznych, dioksyn i pyłu są technikami, które należy wziąć pod uwagę dla różnych etapów procesu stosowanego w produkcji metali tej grupy. Należy również rozważyć stosowanie wtórnych kołpaków. Konstrukcja systemu okapturzenia kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji obsługi pieca, a także sposób, w jaki zmienia się źródło gazów procesowych podczas cyklu technologicznego. Może to być osiągnięte przez zastosowanie automatycznego systemu inteligentnego sterowania, naprowadzania urządzenia odciągowego na -----, e oparów w momencie ich występowania podczas cyklu bez ponoszenia dużych kosztów na zainstalowanie odciągów stacjonarnych.

Stosowanie kołpaków dla spuszczenia i odlewania jest również techniką, którą należy wziąć pod uwagę. Opary powstające przy spuszczeniu będą się składać głównie z tlenków tych metali, które występują w procesie wytapiania. Konstrukcja systemu okapturzenia kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji obsługi pieca oraz sposób, w jaki zmienia się źródło gazów procesowych podczas cyklu technologicznego. Poniżej przedstawiono przykład koincydencyjnego tego samego kołpaka, stosowanego podczas ładowania i spuszczenia.

PRZYKŁAD 5.04 ZBIERANIE OPARÓW

Opis: Jedna strefa ładowania i spuszczenia dla pieca obrotowego.



Rysunek 5.12: Jeden system zbierania gazów odlotowych

Zużycie wykładziny pieca może oznaczać, że otwory spustowe po stronie drzwi wsadowych mogą nie spuszczać całego metalu.

Główne korzyści dla środowiska: Łatwiejsze zbieranie oparów z pojedynczego punktu.

Dane eksploatacyjne: Brak danych.

Oddziaływanie na środowisko: Pozytywny efekt – dobra sprawność zbierania przy mniejszym poborze mocy.

Aspekty ekonomiczne: Niski koszt modyfikacji. Eksploatowanych jest kilka rentownych instalacji.

Możliwość zastosowania: Wszystkie piece obrotowe.

Przykładowe zakłady: Francja, Wielka Brytania, Niemcy.

Bibliografia: [tm 106, Farrell, 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Istnieje kilka zagadnień specyficznych dla danego miejsca, które będą musiały zostać wzięte pod uwagę. Niektóre z nich zostały omówione wcześniej w niniejszym rozdziale. Technologie procesów omawianych w tym rozdziale w połączeniu z odpowiednimi technikami ograniczania zanieczyszczeń mogą spełniać surowe wymagania w zakresie ochrony środowiska.

Stosowany odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda obróbki
rozpuszczalniki, lotne związki organiczne (dla In, Ga itd.)	lotne związki organiczne (VOC)	skraplanie, węgiel aktywny, filtr biologiczny
chlor, HCl (dla In, Ga itd.)	Cl ₂	zbieranie, system płuczki kaustycznej
kwasy azotowy (dla In, Ga itd.)	NO _x	utlenianie i pochłanianie, zawracanie, system płuczki
amoniak (dla In, Ga itd.)	NH ₃	odzysk, system płuczki
tlenki antymonu lub arsenu	stybina lub arsyna	utlenianie i pochłanianie w systemie płuczki

Tabela 5.38: Metody obróbki chemicznej dla składników gazowych

5.3.10 Instalacje kwasu siarkowego

Dwutlenek siarki wytwarzany podczas etapów wytapiania, spiekania i prażenia może mieć poważny wpływ na środowisko i jest usuwany z gazów w instalacji kwasu siarkowego albo poprzez odzysk w postaci dwutlenku siarki. Różne procesy stosowane do usuwania dwutlenku siarki zostały opisane w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu i muszą być oceniane w odniesieniu do koncentracji dwutlenku siarki produkowanego na etapach spiekania, prażenia lub wytapiania. Stosowany proces zależy również od zapotrzebowania lokalnych rynków na ciekły dwutlenek siarki, a najczęściej stosowanym procesem jest przetwarzanie na kwas siarkowy. Istnieje kilka czynników, które wpływają na produkcję kwasu siarkowego, a niektóre z nich są specyficzne dla opisywanej grupy metali. Wszystkie one są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT.

Stosowanie wzbogacania tlenem w niektórych piecach do bezpośredniego wytapiania daje w rezultacie wysoką zawartość dwutlenku siarki i chociaż później ta zawartość jest rozcieńczana do poziomu poniżej 14% do przemiany, to redukcja ilości gazu pozwala na znaczne oszczędności w zakresie wielkości kanałów, dmuchaw i instalacji ograniczającej zanieczyszczenia. Innym czynnikiem istotnym w przypadku mocnego gazu jest możliwość wykorzystania nadmiaru ciepła zawartego w gazie, szczególnie po etapach katalizy, które są silnie egzotermiczne. Późniejsze rozcieńczanie gazu zapewnia również obecność wystarczającej ilości tlenu dla procesu katalitycznego.

Innym czynnikiem wpływającym na zawartość dwutlenku siarki jest niska i zmienna ilość gazów z niektórych spiekalni. Te różnice w zawartości SO₂ muszą być uwzględniane w konstrukcji instalacji kwasowej na etapach płuczki i wymiany ciepła oraz przy wyborze katalizatora. Jak podano wcześniej, obecnie dostępny jest większy wybór katalizatorów i katalizatory z domieszką tlenu cezu mogą pozwolić na poprawienie osiągnięć. Przy gazie słabym może zachodzić potrzeba dodawania ciepła do gazów dla utrzymania właściwej temperatury w przejściach katalizatora.

Osiągi metalurgicznej instalacji kwasowej zależą od osiągnięć sekcji oczyszczania gazu. Jeśli system oczyszczania nie jest efektywny w usuwaniu zanieczyszczeń z przychodzącego gazu, to osiągi sekcji kontaktowej ulegną pogorszeniu. Chociaż konstrukcja systemów mokrego oczyszczania gazu może się różnić w dużym stopniu, wszystkie systemy posiadają następujące wspólne wymagania i cechy charakterystyczne:

- Zanieczyszczenia stałe muszą być usuwane tak, aby końcową jakością gazu odpowiadała <1mg pyłu/Nm³ (optycznie przezroczysty).
- Zawartość trójtlenku siarki w gazie musi być obniżona do poziomu 15-25 mg/Nm³.

- Fluorki i chlorki muszą być usuwane w celu zapobiegania uszkodzaniu obmurza wieży i katalizatora aparatu kontaktowego.
- Gaz musi być schładzany do temperatury spełniającej bilans cieplny wody instalacji kwasowej. Temperatura zależy od koncentracji SO_2 w gazie i stężenia produkowanego kwasu. Gaz z 4-6% SO_2 wymaga schłodzenia do temperatur poniżej $30\text{ }^\circ\text{C}$, podczas gdy gaz z zawartością znacznie powyżej 10% może tolerować temperatury gazu w przybliżeniu $35\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ przy produkowaniu kwasu o stężeniu 98,5%

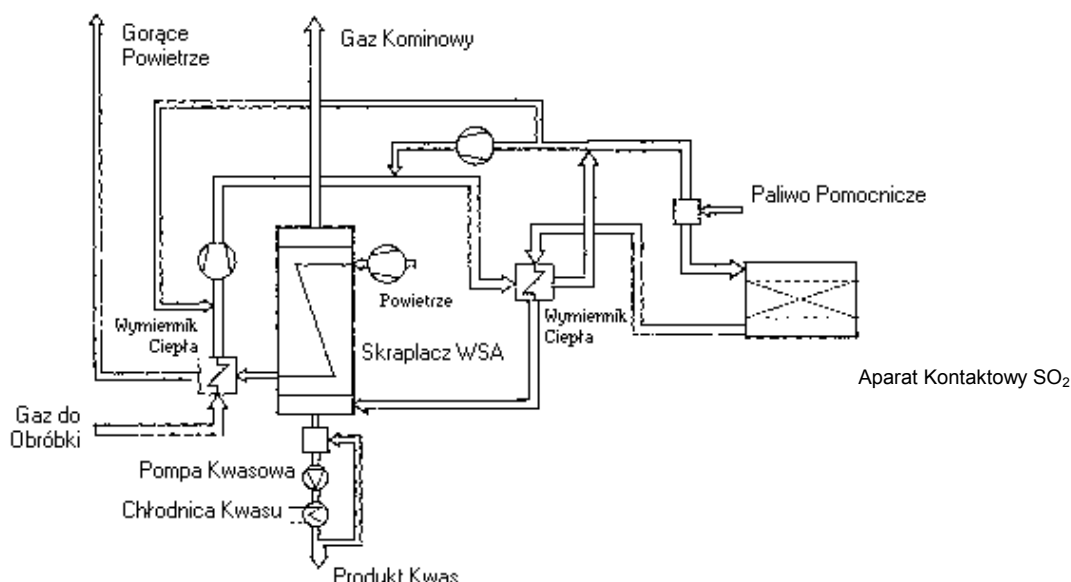
Dla tych procesów najczęściej podaje się stopień przemiany dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, który może wynosić 98,5 do 99,8 % dla gazów produkowanych z różnych procesów. Jednakże istnieje kilka czynników, które wpływają na stopień przemiany i które muszą być uwzględniane na poziomie lokalnym. Czynniki te są:

- Czystość gazu wejściowego dla ograniczania zatrucia katalizatora.
- Moc i konsystencja gazu wejściowego. Gazy o większej mocy i bardziej zgodnych stężeniach SO_2 umożliwiają osiągnięcie wyższych sprawności przemiany. Jest to spowodowane częściowo zgodnym chłodzeniem gazu warstwy pośredniej, jakie może być osiągnięte przy występowaniu niewielkich zmian koncentracji.
- Wybór katalizatora. Katalizatory domieszkowane tlenkiem cezu dają wyższe stopnie przemiany pod warunkiem, że kontrolowane są inne czynniki w celu zapobiegania zatruciu. Rutynowe (programowe) zmiany katalizatora mogą umożliwiać udoskonalenia katalizatora podczas konserwacji, ale aby były one w pełni efektywne muszą im towarzyszyć ulepszenia w innych dziedzinach.
- Prawidłowa temperatura gazu wejściowego, prawidłowa zawartość tlenu i prawidłowy bilans wodny (patrz wyżej).
- Efektywna regulacja stanów gazu, w szczególności temperatury, pomiędzy przejściami przez katalizator.

Dlatego też stopnie przemiany zmieniają się z czasem i wartości stanu ustalonego mogą być mylące, jednakże poniższe przykłady ilustrują osiągi, jakie mogą być uzyskiwane przez dobrze zaprojektowane instalacje pracujące z gazem wejściowym o różnych cechach.

PRZYKŁAD 5.05 PROCES KWASU SIARKOWEGO Z MOKREGO GAZU (WSA) DLA GAZU ODLOTOWEGO Z NISKĄ ZAWARTOŚCIĄ SO_2

Opis: - Proces nadaje się do obróbki gazów odlotowych z niskimi zawartościami SO_2 . Do 99,3% SO_2 jest przekształcane katalitycznie na SO_3 , który reaguje z wodą w gazie tworząc gazowy kwas siarkowy. Kwas jest skraplany w skraplaczu WSA. Bilans cieplny i niska wrażliwość na bilans wodny oznaczają, że nie jest potrzebne żadne dodatkowe spalanie siarki. Katalizatorem stosowanym w technologii WSA jest katalizator wanadowy aktywny sodem i potasem w postaci wyciskanych pierścieni 10 i 20 mm.



Rysunek 5.13: Schemat procesu WSA

Główne korzyści dla środowiska: - Przemiana SO₂ na kwas siarkowy redukuje emisje SO₂ i w konsekwencji powstawanie kwaśnego deszczu.

Dane eksploatacyjne: - Dane typowych osiągnięć instalacji WSA są przedstawione w poniższej tabeli.

	Prażenie ołowiu
Przepływ Nm ³ /h	100000
T na wlocie, °C	30 – 35
T na wylocie, °C	105
H ₂ O na wlocie, % objętościowe	5,5
O ₂ na wlocie, % objętościowe	14,2
Zawartość SO ₂ , % objętościowe	2,0 – 3,5
Przemiana %	99
SO ₃ w czystym gazie mg/Nm ³	< 28
Produkt H ₂ SO ₄ , % wagowe	> 97,5
Temperatura produktu °C	21
Produkcja kwasu, t/d	~ 290
Zużycie energii (elektryczność i paliwo) kWh/t	200 – 300 (przy 2,7 % SO ₂)
Zużycie wody chłodzącej Gcal/h/tonę kwasu	0,25 (ΔT = 5 °C)

Tabela 5.39: Osiągnięcia systemu WSA

Oddziaływanie na środowisko: - Proces WSA nie generuje żadnych produktów odpadowych lub ścieków i nie stosuje się w nim żadnych absorbentów lub innych chemikaliów.

Aspekty ekonomiczne: - Brak danych, ale kilka instalacji pracuje rentownie.

Możliwość zastosowania: - Proces WSA może być zastosowany we wszystkich nowych i istniejących instalacjach, zwłaszcza dla pieców prażalniczych molibdenitu i ołowiu, gdzie zawartość SO₂ jest niższa niż 5-6%.

Przykładowe zakłady: - Francja.

Bibliografia: - [tm/165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm/166. Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm/167, Bendixen, Haldor Topsøe, 1997], [tm/ SADACI 1999]

PRZYKŁAD 5.06 INSTALACJA KWASU SIARKOWEGO PRACUJĄCA PRZY ZMIENIAJĄCYCH SIĘ WARUNKACH GAZOWYCH.

Opis: - Oczyszczanie gazu i sekcja płukania. Instalacja dwukontaktowa kwasu siarkowego, 4 przejścia. Słaby kwas do zobojętniania ~ 12-15 m³/h z 5% H₂SO₄.

Główne korzyści dla środowiska: - Wysoki stopień przemiany dla dwutlenku siarki. Na najnowszej instalacji osiągnięto ponad 99,6%.

Dane eksploatacyjne:

Stany wejściowe (wielkości mierzone):		
Objętość gazu odlotowego:	34200	Nm ³ /h
SO _x	685	mg/Nm ³
SO ₃	28	mg/Nm ³
NO _x (jako NO ₂)	114	mg/Nm ³
CL ⁻ (jako HCl)	1,1	mg/Nm ³
F ⁻ (jako HF)	Niewykrywalne	
Średnie stężenie:-		
Cd	0,02	mg/Nm ³
Hg	niewykrywalne	
Tl	niewykrywalne	
As	< 0,05	mg/Nm ³
Se	niewykrywalne	
Sb	niewykrywalne	
Pb	0,17	mg/Nm ³
Cu	0,25	mg/Nm ³
PCDD/PCDF	niewykrywalne	

Tabela 5.40: Osiągi procesu kwasu siarkowego

Oddziaływanie na środowisko: - Pozytywny efekt - Redukcja głównych emisji dwutlenku siarki przez przemianę na kwas siarkowy, odzysk ciepła z gazów i ciepła powstającego podczas przemiany.

Aspekty ekonomiczne: - Kilka instalacji pracuje rentownie. Patrz również załącznik dotyczący kosztów.

Możliwość zastosowania: - Gazy odlotowe z pieca prądniczego lub z pieca do wytapiania. Ten proces może być również zastosowany w większości istniejących instalacji.

Przykładowe zakłady: - Niemcy.

Bibliografia: - [tm 102, DFIU Zn 1999]

Innym ważnym czynnikiem przy stosowaniu mocnych (stężonych) gazów w instalacji kwasu siarkowego jest zawartość resztkowego SO₂ w gazach zrzucanych do atmosfery. Większość instalacji europejskich pracuje przy sprawności przemiany w zakresie 99,5 do 99,8%. Procent sprawności przemiany nie obejmuje okresów czasu podczas operacji uruchamiania i zatrzymywania i podczas awarii.

5.3.11 Sterowanie procesem

Zasady sterowania procesem omawiane w części 2.6 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej Grupie. Niektóre z tych pieców i procesów mają możliwości poprawy przez zastosowanie wielu z tych technik. Szczególną uwagę należy poświęcić pomiarom i regulacjom temperatury dla pieców i kotłów stosowanych do topienia metali w tej grupie, tak aby zapobiegać generowaniu oparów lub aby je minimalizować.

Procesy i techniki sterowania pieca i kontroli temperatury topienia nadają się do stosowania w nowych i istniejących instalacjach.

5.3.12 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca, podaje się, że istniejące systemy oczyszczania mają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane celem usunięcia z nich rozpuszczonych metali i składników stałych. W niektórych przypadkach stosowany jest proces dwustopniowego wytrącania ze stopniem wodorotlenkowym, po którym następuje stopień siarczkowy dla zapewnienia usuwania ołowiu i kadmu [tm 171, Steil & Hahre 1999]. Techniki podane w punkcie 2.9 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie stosowane lub zawracane w obrębie procesów.

5.3.13 Pozostałości procesu

Wszystkie procesy, które były omawiane wcześniej jako dostępne techniki, są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Konkretnie materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami.

5.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument?”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla produkcji ołowiu i cynku są pyły, opary metalowe, lotne związki organiczne (łącznie z dioksynami), zapachy, SO₂, inne gazy kwaśne, ścieki, pozostałości takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;

- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko; główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z artykułem 2 ust. 11 i załącznikiem 4 dyrektywy.

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

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

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

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

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

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

ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

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

W niniejszym podsektorze na najlepsze dostępne techniki BAT ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane tu podejście jest opisane poniżej.

Przede wszystkim wybór procesu zależy w dużej mierze od surowców, które są dostępne w konkretnym miejscu. Najważniejszymi czynnikami są ich skład, obecność innych zawartych w nich metali, rozkład ich wielkości (łącznie z potencjałem tworzenia pyłu) i stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym. Surowcami mogą być materiały pierwotne dostępne z jednego lub z wielu źródeł, surowce wtórne o zmieniającej się jakości lub kombinacja surowców pierwotnych i wtórnych.

Po drugie proces powinien być możliwy do stosowania z najlepszymi systemami zbierania i ograniczania gazu. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą zależą od charakterystyk procesów głównych, na przykład przy pewnych procesach unika się przewożenia kadzi i dlatego są one łatwiejsze do uszczelnienia. W innych procesach może być możliwa łatwiejsza obróbka materiałów zawieranych, co ogranicza większy wpływ na środowisko przez zapobieganie usuwaniu odpadów.

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

W związku z tym wybór BAT w ogólnym znaczeniu jest skomplikowany i zależy od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na BAT mają głównie wpływ surowce dostępne na miejscu i wymagana wydajność instalacji i dlatego zagadnienia te są specyficzne dla konkretnego miejsca. Pewne procesy pierwotne mają możliwość przyjmowania i przetwarzania niektórych surowców wtórnych.

Zalecaną metodologię, którą zastosowano w niniejszym opracowaniu, można streścić w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie określonej technologii w przemyśle i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału wsadowego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału wsadowego i inne materiały w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji. – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna wydajność wymagana z ekonomicznego punktu widzenia;
- Możliwość zastosowania najnowszych i efektywnych technik wychwytu i ograniczania emisji dla danej technologii.
- Możliwość osiągnięcia najniższych poziomów emisji za pomocą kombinacji technologii i ograniczania emisji. Odpowiadające im emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

W czasie sporządzania niniejszego dokumentu pracowało kilka kombinacji technologii i ograniczania emisji spełniających wymagania najwyższych standardów środowiskowych oraz wymagania najlepszych dostępnych technik BAT. Technologie takie różnią się pod względem wydajności, jaką można osiągnąć oraz materiałów, które można zastosować; przedstawiono tu kilka kombinacji. We wszystkich technologiach maksymalizowane jest ponowne użycie pozostałości i minimalizowanie emisji do wody. Ekonomiczność tych technologii jest różna. Niektóre z nich wymagają pracy na wysokim poziomie wydajności w celu osiągnięcia ekonomicznej pracy, a inne są niezdolne do uzyskania wysokich poziomów wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem metalurgicznym, będą dawać w rezultacie wysoki poziom ochrony środowiska.

Jak wskazano we wstępie ogólnym do niniejszego dokumentu, w rozdziale tym proponuje się techniki i emisje, które są uważane zazwyczaj za zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami BAT. Celem jest dostarczenie ogólnych wskazań poziomów emisji i zużycia, które mogłyby być traktowane jako odpowiedni punkt wyjściowy osiągnięć bazujących na najlepszych dostępnych technikach BAT. Jest to realizowane przez przytaczanie osiągalnych poziomów w zakresach, które mają najczęściej zastosowanie do nowych i modernizowanych instalacji. Istniejące instalacje mogą mieć ograniczenia, takie jak brak przestrzeni lub wysokości, które uniemożliwiają pełne zastosowanie technik.

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

5.4.1 Składowanie i transport materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik dla etapów transportu i składowania materiałów są podane w części 2.17 niniejszego dokumentu i mają zastosowanie do materiałów omawianych w tym rozdziale.

5.4.2 Wybór procesu

Nie jest możliwe wyciągnięcie wniosku, że pojedynczy proces może być zastosowany do tej grupy metali. Techniki dla następujących stopni procesu są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla dostępnych surowców.

5.4.2.1 Wytapianie pierwotnego ołowiu

Biorąc pod uwagę metodologię, następujące techniki są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji ołowiu, jeśli są stosowane z odpowiednimi technikami zbierania i ograniczania zanieczyszczeń.

Dobre systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń oraz odzysk energii stosowany do tych procesów oferują korzyści w zakresie oszczędności energii, kosztów, wydajności i łatwej modyfikacji.

Gazy ze spiekania, prażenia i procesów bezpośredniego wytopienia powinny być obrabiane w celu usuwania pyłu i lotnych metali, w celu odzysku ciepła lub energii i dwutlenku siarki odzyskiwanego lub przetwarzanego na kwas siarkowy, zależnie od rynków lokalnych dla dwutlenku siarki.

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Proces Kaldo TBRC (Całkowicie zamknięty)	Koncentrat Pb i wtórny Pb (większość gatunków).	Suchy wsad, zmienny dwutlenek siarki. Eksploatowany w kompleksowej instalacji z innymi piecami do wytopienia Cu.
Angielski piec do wytopienia (ISF) i Destylacja New Jersey	Koncentraty Zn/Pb.	Wsad spiekany. Potrzebny zamknięty stopień spiekania.
QSL	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec Kivcet	Koncentrat Cu/Pb i materiał wtórny.	Suchy wsad
Piec Kaldo	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec ISA Smelt	Koncentrat Pb i materiał wtórny.	Wsad wilgotny, grudkowany
Piec szybowy	Złożone ołowionośne materiały pierwotne i wtórne	Potrzebny jest proces sterowania o wysokich osiągnięciach, systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń. Potrzebny jest zamknięty stopień spiekania lub połączony z innym piecem.

Tabela 5.41: Piece do wytopienia pierwotnego ołowiu uważane za BAT

5.4.2.2 Wytapianie wtórnego ołowiu

Przy produkcji ołowiu z surowców wtórnych musi być brana pod uwagę zmienność materiału wsadowego na poziomie lokalnym i to będzie wpływać na kombinację pieców i towarzyszących im stosowanych systemów zbierania i ograniczania zanieczyszczeń. Procesami, które są uważane za BAT są: - piec szybowy (z dobrym sterowaniem procesu), ISA Smelt/Ausmelt, piec elektryczny i piec obrotowy.

Piec elektryczny z łukiem zakrytym jest stosowany do mieszanych materiałów miedzi i ołowiu. Jest to szczelnie zamknięte urządzenie i dlatego jest czystsze od innych pieców, pod warunkiem, że system wyciągowy gazu jest odpowiednio zaprojektowany i wymiarowany. W czasie pisania niniejszego dokumentu piec elektryczny jest stosowany do materiału wtórnego zawierającego siarkę i jest połączony z instalacją kwasu siarkowego. Podaje się, że objętość produkowanego gazu jest mniejsza niż w innych piecach i dlatego wielkość instalacji ograniczania zanieczyszczeń mogła być mniejsza.

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Piec łukowy z zakrytym łukiem	Materiały Cu/Pb	Piec szczelnie zamknięty, mniejsze objętości gazu.
Piec ISA Smelt	Wtórne (większość	Musi być zainstalowany stopień obróbki

	gatunków)	żużlu.
Piec obrotowy	Większość materiałów wtórnych	Procesy przelotowe mogą oferować elastyczność dla różnych materiałów.
Piec szybowy	Całe akumulatory	Wysoka sprawność energetyczna. Wymaga sterowania o wysokich osiągnięciach, dopalacza ograniczającego zanieczyszczenia i monitoringu emisji.
Tygle i kotły do topienia	Czysty ołów i tylko czysty złom	Potrzebna jest kontrola temperatury w kotłach.

Tabela 5.42: Piece do wytapiania wtórnego ołowiu uważane za BAT

5.4.2.3 Procesy rafinowania ołowiu

Stopnie rafinacji, które są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT to techniki wyszczególnione jako techniki stosowane; kombinacja procesów rafinacyjnych będzie zależeć od metali zawartych w surówce ołowiowej.

Usuwanie i oddzielanie miedzi zawartej w szumowinie siarczkowej. Arsen, antymon i cyna są usuwane przez utlenianie za pomocą mieszaniny azotanu sodowego i sody kaustycznej; po tym procesie następuje mechaniczne zgarnianie szumowiny tlenkowej. Do utleniania może być również stosowana mieszanka powietrze/tlen. Odsrebrzanie za pomocą procesu Parkera i usuwanie cynku przez destylację próżniową. Usuwanie bizmutu przez obróbkę za pomocą mieszanki wapnia i magnezu w procesie Kroll-Betterton.

Powinny być stosowane procesy z wydajnymi systemami zbierania pierwotnych i w razie potrzeby, wtórnych oparów. Szczególnie ważna jest kontrola temperatury kotłów rafinacyjnych dla zapobiegania powstawaniu oparów ołowiu a ogrzewanie pośrednie jest skuteczniejsze w osiągnięciu tego celu.

5.4.2.4 Cynk pierwotny

Wszystkie systemy prażenia i systemy odzysku siarki oraz procesy hydrometalurgiczne omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretnie materiały wsadowe, które są dostępne dla przedsiębiorcy, będą wpływać na ostateczny wybór procesu, a zwłaszcza na sposób, w jaki żelazo będzie wytrącane. W połączeniu z tymi procesami, pod uwagę należy również wziąć odpowiednie techniki do kontrolowania i usuwania arsenu i stybiny.

5.4.2.4.1 Oczyszczanie elektrolitu

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretnie materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Szczególna uwaga powinna być poświęcona ocenie możliwości (potencjału) emisji arsenu i stybiny podczas stopni oczyszczania elektrolitu z usuwaniem arsenu i stybiny przez płukanie gazów ze stopni oczyszczania chemicznego, za pomocą środka utleniającego takiego jak nadmanganian potasu.

5.4.2.5 Cynk wtórny

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT, pod warunkiem, że stosowane jest dobre sterowanie procesem i dobre systemy zbierania gazu i ograniczania zanieczyszczeń. Procesy obejmują:

- Fizyczne rozdzielanie, topienie i inne techniki obróbki wysokotemperaturowej, po których następuje usuwanie chlorków.
- Stosowanie pieców Waelza, pieców cyklonowych lub konwertorów do podwyższania temperatury w celu przeprowadzenia metali w stan lotny, a następnie utworzenia tlenków, które są później odzyskiwane z gazów w stopniu filtrowania.

Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami, w szczególności kontrola (regulacja) temperatury w piecu oraz systemy zbierania oparów i ograniczania zanieczyszczeń.

5.4.2.6 Kadm i inne metale

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Odpowiednie techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również wzięte pod uwagę w połączeniu z tymi procesami, w szczególności transport, składowanie, obróbka wstępna i systemy zbierania oparów i ograniczania zanieczyszczeń. Ponieważ te metale i ich związki są szczególnie toksyczne, należy z dodatkową uwagą podejmować decyzje o wyborze procesu, systemów kontroli i ograniczania zanieczyszczeń.

5.4.2.7 Inne stopnie procesu

5.4.2.7.1 Elektrolityczne otrzymywanie metali

Wszystkie procesy omawiane wcześniej jako techniki, które należy wziąć pod uwagę, są uważane za najlepsze dostępne techniki BAT. Konkretne materiały wsadowe będą wpływać na ostateczny wybór procesu. Odpowiednie techniki omawiane w rozdziale 2 powinny być również rozpatrywane w połączeniu z tymi procesami, w szczególności zapobieganie, zbieranie i odzyskiwanie mgieł z elektrolizerni.

Stopień procesu	Technika	Uwagi
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Stała katoda, redukcja generowania mgły w elektrolizerze	Zbieranie mgły zawraca kwas do procesu.
Proces przewalowy żużlu i piec obrotowy Waelza	Podawane wyżej metody zdolne do produkowania wyrobu do bezpośredniego użytku	Odzysk energii. Niszczenie dioksyn.
Kruszenie akumulatorów	Proces 2-stopniowy dla umożliwienia rozdzielenia stopni i zminimalizowania zanieczyszczenia frakcją plastykową.	Zbieranie i ponowne wykorzystywanie kwasu akumulatorowego. Zbieranie mgieł.

Tabela 5.43: Podsumowanie innych stopni procesu uważanych za Najlepsze Dostępne Techniki

5.4.2.8 Zbieranie gazu i ograniczanie zanieczyszczeń

Stosowane systemy zbierania oparów mogą wykorzystywać systemy uszczelniające piec i mogą być zaprojektowane tak, aby utrzymywać odpowiednie podciśnienie w piecu, które zapobiega przeciekom i emisjom niezorganizowanym. Mogą być stosowane systemy, które zachowują uszczelnienie pieca lub używają kołpaka. Przykładami są dodatki materiałów podawane przez otwory w kołpaku, dodatki podawane przez dysze piecowe lub lance i stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w systemach podawania wsadu. Inteligentny system zbierania oparów, zdolny do dostrajania odsysania oparów do ich źródła i czasu trwania emisji oparów, będzie zużywał mniej energii.

Najlepszymi dostępnymi technikami dla systemów oczyszczania gazów i oparów są takie systemy, które stosują chłodzenie i odzysk energii, przed filtrem tkaninowym jeśli to możliwe w praktyce, z wyjątkiem sytuacji, kiedy są one wykonane jako część produkcyjna kwasu siarkowego, które to zagadnienie jest omawiane niżej. Zastosowanie mają filtry tkaninowe, w których stosowane są nowoczesne materiały o wysokich osiągnięciach w dobrze zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one systemami wykrywania rozerwań worków i metodami bezpośredniego (automatycznego) oczyszczania.

Systemy odzysku siarki i związane z nimi stopnie odpylania i odzysku metali są systemami opisanymi w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu; produkcja kwasu siarkowego jest najczęściej stosowaną techniką, chyba, że istnieją lokalne rynki dla dwutlenku siarki. Stopień oczyszczania gazu, jaki jest stosowany przed instalacją kwasu siarkowego, będzie zawierał kombinację elektrofiltrów suchych, płuczek mokrych, systemu usuwania rtęci i elektrofiltrów mokrych. Czynniki, które wpływają na procesy omawiane w tym punkcie, są opisane wyżej w rozdziale o technikach, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT.

Systemy granulacji żużlu wymagają płuczki zwężkowej gazu lub elektrofiltra mokrego z powodu wysokiej zawartości pary wodnej. Gazy z procesu ISF również muszą być poddawane płukaniu mokremu tak, ażeby gazy były schładzane przed ich stosowaniem jako paliwo.

Stopień procesu	Składnik w gazie odlotowym	Opcja ograniczania zanieczyszczeń
Transport surowców	Pyły i metale	Prawidłowe składowanie. Zbieranie gazu i filtr tkaninowy.
Obróbka wstępna surowców (mechaniczne usuwanie powłoki/zdzieranie) (termiczne usuwanie powłoki)	Pyły i metale Materiał organiczny*	Odpowiednia obróbka wstępna Zbieranie gazu i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie pyłu węglowego i odpowiednie chłodzenie gazu
Prażenie pierwotne i wytapianie. Spiekanie	Pył, metale i dwutlenek siarki. Hg	Stosowanie procesem, zbieranie gazu, oczyszczanie gazu (suchy i mokry elektrofiltr itd.), chłodzenie i instalacja kwasu siarkowego.
Piec ISF	CO, opary metali	Płukanie mokre (dla chłodzenia gazu) przed jego użyciem jako gaz niskokaloryczny.
Granulacja żużlu	para, pył, H ₂ S, SO ₂ ,	Elektrofiltr mokry, płuczka
Wytapianie wtórne	Pyły i metale Materiał organiczny* Dwutlenek siarki**	Sterowanie procesem i zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie pyłu węglowego i odpowiednie chłodzenie gazu. Płukanie, jeśli to konieczne.
Rafinacja chemiczna	Mgła i metale (As, Sb)	Sterowanie procesem i zbieranie gazu z użyciem płuczki utleniającej.

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne związki organiczne i zapachy	Obudowa, Skraplacz. Węgiel lub filtr biologiczny w razie potrzeby
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Kwaśne mgły	Zbieranie gazu i płukanie/usuwanie mgły.
Rafinacja cieplna	Pył i metale Dwutlenek siarki**	Sterowanie procesem. Zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Płukanie w razie potrzeby.
Topienie, wytwarzanie stopu, odlewanie i produkcja pyłu	Pył i metale Materiał organiczny*	Sterowanie (prowadzenie) procesem, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie węgla i odpowiednie chłodzenie gazu.
Procesy przewałowe żużlu i pieca Waelza	Pył i metale Materiał organiczny*	Sterowanie procesem. Zbieranie gazu, chłodzenie gazu i filtr tkaninowy lub elektrofiltr mokry jeśli stosowane jest gaszenie mokre Sterowanie procesem, dopalanie, wdmuchiwanie węgla i odpowiednie chłodzenie gazu
Uwaga. * Materiały organiczne obejmują lotne związki organiczne (VOC) podawane jako węgiel całkowity (z wyjątkiem CO), dioksyny i CO, dokładna zawartość zależy od zawartości organicznej w stosowanych surowcach.** Dwutlenek siarki może być obecny jeśli stosowane są surowce (np. pasta akumulatorowa) i paliwa zawierające siarkę i siarka nie jest wiązana w żużlu lub kamieniu.		

Tabela 5.44: Podsumowanie opcji ograniczania składników zanieczyszczających zawartych w gazie odlotowym

Systemy zbierania oparów odpowiadają najlepszej praktyce przedstawionej ogólnie w punkcie 2.7. Systemy ograniczania zanieczyszczeń, które są uważane za BAT dla składników prawdopodobnie występujących w gazach odlotowych, są podsumowane w następującej tabeli. W surowcach mogą występować różnice, które wpływają na zakres składników lub stany fizyczne pewnych składników, takie jak wielkość i własności fizyczne produkowanego pyłu, które powinny być oceniane lokalnie.

5.4.2.9 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do powietrza obejmują wylapywane/ograniczone emisje z różnych źródeł, plus niezorganizowane lub niewylapywane emisje z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze działające systemy zapewniają skuteczne usuwanie zanieczyszczeń, a informacje dostępne w czasie pisania tego dokumentu wskazują, że te niezorganizowane emisje mogą być największym źródłem ogólnych emisji.

Dla wszystkich procesów ogólne emisje do powietrza bazują na emisjach z:

- Transportu i składowania materiałów, ze stopni suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania.
- Procesów przewałowych żużlu i z pieca Waelza.
- Stopni rafinacji chemicznej, rafinacji cieplnej i elektrolitycznego otrzymywania metali.
- Stopni topienia, wytwarzania stopów, destylacji, odlewania itd.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo istotne i mogą być prognozowane ze skuteczności wylapywania gazu z procesu i przez monitoring środowiska (patrz punkt 2.7).

Następujące tabele zestawiają techniki i skojarzone z nimi emisje.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Gaz odlotowy z niską zawartością SO ₂ (~ 1 – 4%)	> 99,1	Jednokontaktowa instalacja gazu siarkowego lub WSA (zawartość SO ₂ w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego)	Dla gazów o niskiej zawartości SO ₂ . Połączona z suchą lub półsuchą płuczką dla ograniczania emisji i produkcji gipsu jeśli dysponuje się rynkiem dla jego zbytu.
Gaz odlotowy z wysoką zawartością SO ₂ (> 5%)	Współczynnik przemiany > 99,7%	Dwukontaktowa Instalacja kwasu siarkowego (Zawartość SO ₂ w gazie wydmuchowym zależy od mocy gazu wejściowego). Usuwacz mgły może być odpowiedni dla końcowego usuwania SO ₃ .	Bardzo niskie poziomy dla innych zanieczyszczeń zawartych w powietrzu będą osiągnane dzięki intensywnemu oczyszczaniu gazu przed instalacją kontaktową (płukanie mokre, elektrofiltr mokry i w razie potrzeby usuwanie rtęci dla zapewnienia wysokiej jakości produkowanego H ₂ SO ₄ .
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.45: Emisje do powietrza z wytapiania pierwotnego, prażenia i spiekania, odpowiadające stosowaniu BAT w sektorze ołowiu i cynku

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Kwaśne mgły	< 50 mg/Nm ³	Usuwacz mgły (eliminatory mgły) Mokra płuczka alkaliczna.	Usuwacz mgły będzie umożliwił ponowne użycie zbieranego kwasu.
Arsyna, stybina	< 0,5 mg/Nm ³	Płuczka utleniająca	
Lotne związki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 5 mg/Nm ³	Obudowa, skraplacz, węgiel lub filtr biologiczny	
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.46: Emisje do powietrza z rafinacji chemicznej, elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Substancja zanieczyszczająca	Zakres skojarzony ze stosowaniem BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Filtr tkaninowy (Potrzebna jest kontrola temperatury w kotłach do topienia lub tyglach dla zapobiegania przechodzeniu metali w stan lotny)	W filtrach tkaninowych o wysokich osiągnięciach można uzyskiwać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Palnik z niskimi NO _x . Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem dla redukcji stosowanej energii. W tych przypadkach zredukowana jest objętość gazu i masa emisji.
Całkowity węgiel organiczny jako C (jeśli jest obecny)	< 5 - 15 mg/Nm ³ < 5 - 50 mg/Nm ³	Dopalacz. Zoptymalizowane spalanie.	
Dioksyny (jeśli występują)	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysokosprawny system usuwania pyłu (tj. filtr tkaninowy), dopalacz, za nim gaszenie. Dostępne są inne techniki (np. pochłanianie na węglu aktywnym, katalizator utleniania)	Może być potrzebna obróbka czystego gazu odpylanego dla osiągnięcia niskich poziomów.
Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza.			

Tabela 5.47: Emisje do powietrza z topienia czystego materiału, wytwarzania stopów i produkcji pyłu cynkowego

Substancja zanieczyszczająca	Zakres skojarzony ze stosowaniem BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Filtr tkaninowy, elektrofiltr mokry. (Elektrofiltr mokry może mieć zastosowanie do gazów z granulacji lub z mokrego gaszenia gazu)	W filtrach tkaninowych o wysokich osiągnięciach można uzyskiwać niskie poziomy metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyle.
SO ₂	< 50 - 200 mg/Nm ³	Mokra płuczka alkaliczna. Półsucha płuczka alkaliczna i filtr tkaninowy.	
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Palnik z niskimi NO _x . Palnik tlenowo-paliwowy.	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem dla

			redukcji stosowanej energii. W tych przypadkach redukowana jest objętość gazu i masa emisji.
CO i pary metali	Nie emitowane	Płuczka wodna	Do chłodzenia i oczyszczania gazów z pieca ISF przed stosowaniem jako paliwo.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 - 15 mg/Nm ³ < 5 - 50 mg/Nm ³	Dopalacz. Zoptymalizowane spalanie.	Wstępna obróbka materiału wtórnego dla usuwania powłok organicznych, jeśli to konieczne
Dioksyny	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysokosprawny system usuwania pyłu (to jest filtr tkaninowy) dopalacz a za nim gaszenie (np. pochłanianie na węgla aktywnym, wdmuchiwanie węgla/wapna)	
<p>Uwaga. Tylko zbierane emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu eksploatacyjnego. W przypadkach, gdzie ciągły monitoring nie jest stosowany, wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania zanieczyszczeń charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana prawidłowa temperatura robocza. Dla usuwania SO₂ lub węgla całkowitego zmiana zawartości w gazie surowym podczas procesów okresowych może wpływać na osiągnięcie systemu ograniczania zanieczyszczeń.</p>			

Tabela 5.48: Emisje do powietrza z obróbki wstępnej materiałów z wytapiania wtórnego, rafinacji cieplnej, topienia, z procesów przewalowych żużlu i pieca Waelza

Zawartość metali w pyłe różni się w dużym stopniu w zależności od procesu. Ponadto dla podobnych pieców istnieją istotne różnice spowodowane stosowaniem różniących się surowców. Dlatego w niniejszym dokumencie nie mówi się szczegółowo o konkretnie osiągalnych emisjach do powietrza dla wszystkich metali.

Pewne metale mają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i dlatego muszą być ograniczane dla spełniania konkretnych lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych norm jakości powietrza. Uważa się, że niskie koncentracje ciężkich metali uzyskuje się przy stosowaniu nowoczesnych systemów ograniczania zanieczyszczeń o wysokich osiągnięciach, takich jak membranowy filtr tkaninowy, pod warunkiem, że temperatura robocza jest prawidłowa, a cechy gazu i pyłu są uwzględniane w projekcie. Zagadnienie jest specyficzne dla konkretnego miejsca, ale następująca tabela podaje pewne wskazanie odnośnie wpływów na zawartość metali w pyłe, które będą napotykanie lokalnie.

Składnik	Piec prażalniczy cynku ze złożem zawieszinowym	Rafinacja cynku	Proces ISF	Procesy bezpośredniego wytopienia ołowiu	Procesy ołowiu wtórnego	Rafinacja ołowiu
Pb%	0,2 – 2	0,15 – 0,86	10 – 15	30 – 50	20 - 55	14 – 83
Zn%	50 – 60	52 – 76	20 – 50	3 – 5	0,01 - 10	3 – 28
Sb%	brak danych	brak danych	brak danych	–	0,1 - 40	brak danych
Cd%	0,2	0,02 – 0,7	0,5	3 – 5	0,01 - 10	brak danych
As%	0,004	0,01 – 0,1	brak danych	5 - 10	0,01 - 3	brak danych

Tabela 5.49: Zawartość metali w pyłach z różnych procesów produkcji ołowiu i cynku [tm 25, DFIU 1996]

5.4.3 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla konkretnego miejsca. Podaje się, że istniejące systemy oczyszczania odpowiadają wysokim standardom. Stosowanie wytrącania przy użyciu siarczków lub kombinowanego strącania za pomocą wodorotlenku/siarczku ma zwłaszcza zastosowanie do metali omawianych w tym rozdziale [tm 171, Steil/Hahre 1999]. Wszystkie ścieki będą oczyszczane w celu usunięcia z nich metali, składników stałych i olejów/smół. Adsorbowane gazy kwaśne (np. dwutlenek siarki, HCl) powinny być ponownie wykorzystywane lub zubożone, jeśli to konieczne. Techniki wyszczególnione w punkcie 2.9 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie stosowane lub zwracane do obiegu w obrębie procesów.

Dla pierwotnej i wtórnej produkcji metali zawartych w tej grupie ogólne emisje do wody pochodzą z:

- Obróbki zużłu lub systemu granulacji.
- Systemu oczyszczania gazu odpadowego.
- Systemu ługowania i oczyszczania chemicznego.
- Oczyszczalni ścieków.
- Odwadniania powierzchni.

Następująca tabela podaje emisje do wody odpowiadające stosowaniu BAT, po oczyszczeniu ścieków. Podane dane mogą nie mieć przeniesienia na wszystkie instalacje.

	<i>Główne składniki [mg/l]</i>				
	Pb	As	Hg	Cd	Zn
Woda z procesu	<0,1	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2
Uwaga: Emisje do wody odpowiadające BAT są oparte na kwalifikowanej próbie losowej lub na próbie ogólnej z 24 godzin.					
Zakres oczyszczania (obróbki) ścieków zależy od źródła ich pochodzenia i od metali zawartych w ściekach.					

Tabela 5.50: Podsumowanie skojarzonych emisji do wody dla niektórych procesów

5.4.4 Pozostałości z procesów

Wykorzystywanie lub zawracanie do obiegu żużli, szlamów i pyłów pofiltracyjnych traktuje się jak część procesów. Stosowana metoda strącania żelaza (getyt lub jarozyt) zależy od warunków lokalnych i składu koncentratu. Powinno być wzięte pod uwagę efektywne płukanie i strącanie metali dających się ługować jako siarczki przed usuwaniem. Rozpuszczalność pozostałości powinna być kontrolowana z użyciem standardowego testu ługowalności. Usuwanie odpadów powinno spełniać wymagania przedstawione w dyrektywie na temat składowania.

Procesy produkcyjne w tym sektorze zostały opracowane przez przemysł w celu maksymalnego ponownego wykorzystywania większości pozostałości z procesów z jednostek produkcyjnych lub aby produkować pozostałości w postaci, która umożliwia ich stosowanie w innych procesach produkcyjnych przemysłu metali nieżelaznych. Przegląd potencjalnych zastosowań końcowych dla pozostałości jest podany wcześniej w tym rozdziale i pewne przykłady ilościowe są również podane dla konkretnych instalacji.

Ilość generowanych pozostałości zależy w dużej mierze od surowców, w szczególności od zawartości żelaza w materiałach pierwotnych, od zawartości innych metali nieżelaznych w materiałach pierwotnych i wtórnych i od obecności innych substancji zanieczyszczających, takich jak materiały organiczne. Dlatego emisje do gleby są bardzo specyficzne dla konkretnego miejsca i materiału i zależą od czynników omawianych wcześniej. Z tego powodu nie jest możliwe opracowanie realistycznej, typowej tabeli ilości, które są skojarzone ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT bez wyszczególniania specyfikacji surowców. Zasady najlepszych dostępnych technik BAT obejmują zapobieganie odpadom i minimalizowanie oraz ponowne wykorzystywanie pozostałości ilekroć jest to możliwe. Należy brać pod uwagę generowanie arsenu i stybiny przy działaniu wody lub pary wodnej na niektóre pozostałości.

Przemysł jest szczególnie efektywny w tych działaniach. Opcje wykorzystywania i obróbki/oczyszczania dla niektórych pozostałości z produkcji ołowiu i cynku są podane w tabelach 5.29 do 5.30.

5.4.5 Koszty związane z technikami

Dane kosztów zostały opracowane dla szeregu odmian procesu i systemów ograniczania zanieczyszczeń. Dane kosztów są bardzo specyficzne dla konkretnego miejsca i zależą od szeregu czynników, ale podane zakresy mogą umożliwiać dokonanie pewnych porównań. Dane są zawarte w załączniku do tego opracowania, tak aby można było porównać koszty procesów i systemów ograniczania zanieczyszczeń w całym przemyśle metali nieżelaznych.

5.5 Nowo powstające techniki BAT

- Koncentraty cynku z nowych kopalń i z proponowanych opracowań rozwojowych stwarzają zarówno szanse, jak również wyzwania dla klasycznych pieców do wytapiania. Te drobno pokruszone koncentraty często charakteryzują się niską zawartością żelaza, podwyższoną zawartością krzemionki, wysokim manganem i poziomami pierwiastków takich jak german, które mogą być powodem trudności. Nowa technologia przetwarzania, potrzebna do sprostania tym zmianom obejmuje: - odwadnianie i transport ultramiałkiego koncentratu, nowatorskie systemy transportowe, obiegi ługu krzemionkowego, elektrolizery do usuwania manganu i przetapianie wstępne [tm 101, NL Zn 1998]. Koncentraty te nie są dostępne dla wszystkich

producentów, a wymagana nowa technologia do ich obróbki może generować inne pozostałości, które są trudne do zagospodarowania.

- Przepisy ochrony środowiska dotyczące usuwania pozostałości stałych mogą stanowić bodziec do zmiany obróbki pozostałości żelaza przez chemiczne wiązanie resztek żelaza w formie cementu (np. Jarofix) lub w formie innego materiału takiego jak reakcja getytu z żużłami żelaza (głina palona porowata). Oba procesy zwiększają ilość produkowanego materiału i będą efektywne tylko wtedy, gdy materiały nadają się do stosowania w budownictwie lądowym.
- Podaje się, że procesy ługowania, bazujące na chlorku, do odzysku cynku i ołowiu, są na etapie demonstracyjnym [tm 206, TGI 1999].
- Została zademonstrowana obróbka cieplna jarozytu i getytu z zastosowaniem procesów Ausmelt i Outokumpu [tm 41, Ausmelt 1997; tm 101 NL Zn 1998]. Cynk i inne metale lotne są przeprowadzane w stan lotny i odzyskiwane, produkowany żużel mógłby być przydatny do procesów budowlanych. Procesy nie okazały się być zdolne do rentownego funkcjonowania jako ogólna metoda obróbki pozostałości.
- Informowano o przetwarzaniu jarozytu i szlamu ściekowego w autoklawie w 260 °C [tm 214, Vaartjes 1999]. Dostępne są ograniczone dane i nie podaje się, czy proces jest rentowny. Celuloza w szlamie ściekowym jest źródłem energii, a produktem jest stopiony materiał. Podaje się, że cynk, ołów i srebro są koncentrowane i sprzedawane, a produkt kamienny stosowany w budownictwie.
- Zademonstrowano również przetapianie jarozytu i getytu, ale proces ten nie okazał się ekonomiczny.
- Wdmuchiwanie miążkiego materiału przez dysze pieca szybowego było stosowane z pozytywnym wynikiem; redukuje ono transport materiału pylistego i energię zaangażowaną w zawracanie miazgi na spiekalnię.
- Parametry sterowania, takie jak temperatura, są stosowane dla pieców wytapiających i kotłów i redukują ilość cynku i ołowiu, jaka może być odparowywana z procesu.
- Systemy sterowania piecem z innych sektorów mogą być dostępne dla pieca szybowego i dla pieca ISF.
- Proces EZINEX opiera się na ługowaniu amoniakiem/chlorkiem amonowym, po którym następuje cementacja i elektroliza. Proces ten opracowano dla bezpośredniej obróbki pyłów z elektrycznego pieca łukowego (EAF) i jedna instalacja jest w eksploatacji. Może on być stosowany dla bogatszego wsadu cynku wtórnego [tm 120, TU Aachen 1999]
- Proces BSN został uruchomiony w listopadzie 1998 roku i obrabia grudkowany pył z pieca łukowego przez suszenie i klinkierowanie, po którym następuje redukcja, przeprowadzanie w stan lotny i ponowne utlenianie w celu produkowania ZnO. Twierdzi się, że proces nie generuje żadnego odpadu [tm 120, TU Aachen 1999]
- Piec firmy Outokumpu o nazwie Flash Smelting Furnance (do wytapiania zawiesinowego) był stosowany na bazie demonstracyjnej do produkcji ołowiu przez bezpośrednie wytapianie. Informowano również o stosowaniu pieców obrotowych Waelza do tego celu. Literatura zawiera wiele innych potencjalnych przykładów, które nie zostały jeszcze opracowane poza skalę doświadczalną.