

## 6 Procesy wytwarzania metali szlachetnych

### 6.1 Stosowane procesy i techniki

Metale szlachetne można umieścić w trzech grupach: metale grupy srebra, złota i platyny (PGM). Najważniejszymi źródłami tych metali są rudy metali szlachetnych, produkty uboczne uzyskiwane przy przetwarzaniu innych metali nieżelaznych (zwłaszcza szlamy anodowe z produkcji miedzi, pozostałości z ługowania i surowy metal z produkcji cynku i ołowiu) i materiał zawracany do obiegu. Wiele surowców podlega dyrektywie o odpadach niebezpiecznych i ma to wpływ na systemy transportu, dostarczania i obsługi oraz awizowania. Procesy produkcyjne są wspólne dla surowców pierwotnych i wtórnych i dlatego są one opisane razem.

Opracowano szereg procesów, które wykorzystują własności chemiczne tych metali. Chociaż są one stosunkowo obojętne, to ich reaktywność zmienia się, a różne stopnie utlenienia metali w ich związkach umożliwiają stosowanie rozmaitych metod rozdzielania [tm 5&19 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993]. Na przykład czterotlenki rutenu i osmu są lotne i mogą być łatwo rozdzielane przez destylację. Wiele z procesów stosuje bardzo reaktywne odczynniki lub produkuje toksyczne produkty, czynniki te są brane pod uwagę przez stosowanie odpornych na uszkodzenia systemów ograniczających i uszczelnionych zbiorników ściekowych. Głównym powodem instalowania takich systemów jest wysoka wartość metali.

Wiele z procesów jest poufnych w skali technicznej i dostępne są tylko bardzo szkiecowe opisy. Procesy są zwykle przeprowadzane w różnych kombinacjach by odzyskać metale szlachetne obecne w konkretnym materiale wsadowym. Cena ustalona za odzysk metali szlachetnych jest stała i nie zależy od wartości metalu. W związku z tym proces przetwarzania musi być tak zaprojektowany, by uwzględnić dokładne pobieranie próbek i analizę materiału jak również jego odzysk. Pobieranie próbek jest realizowane po fizycznym przetworzeniu materiału lub też próbki są pobierane ze strumieni bocznych podczas normalnego przetwarzania. Istnieje ponad 200 typów surowców dostępnych dla przemysłu i zazwyczaj surowce te są klasyfikowane w pięciu rodzajach homogenizacji.

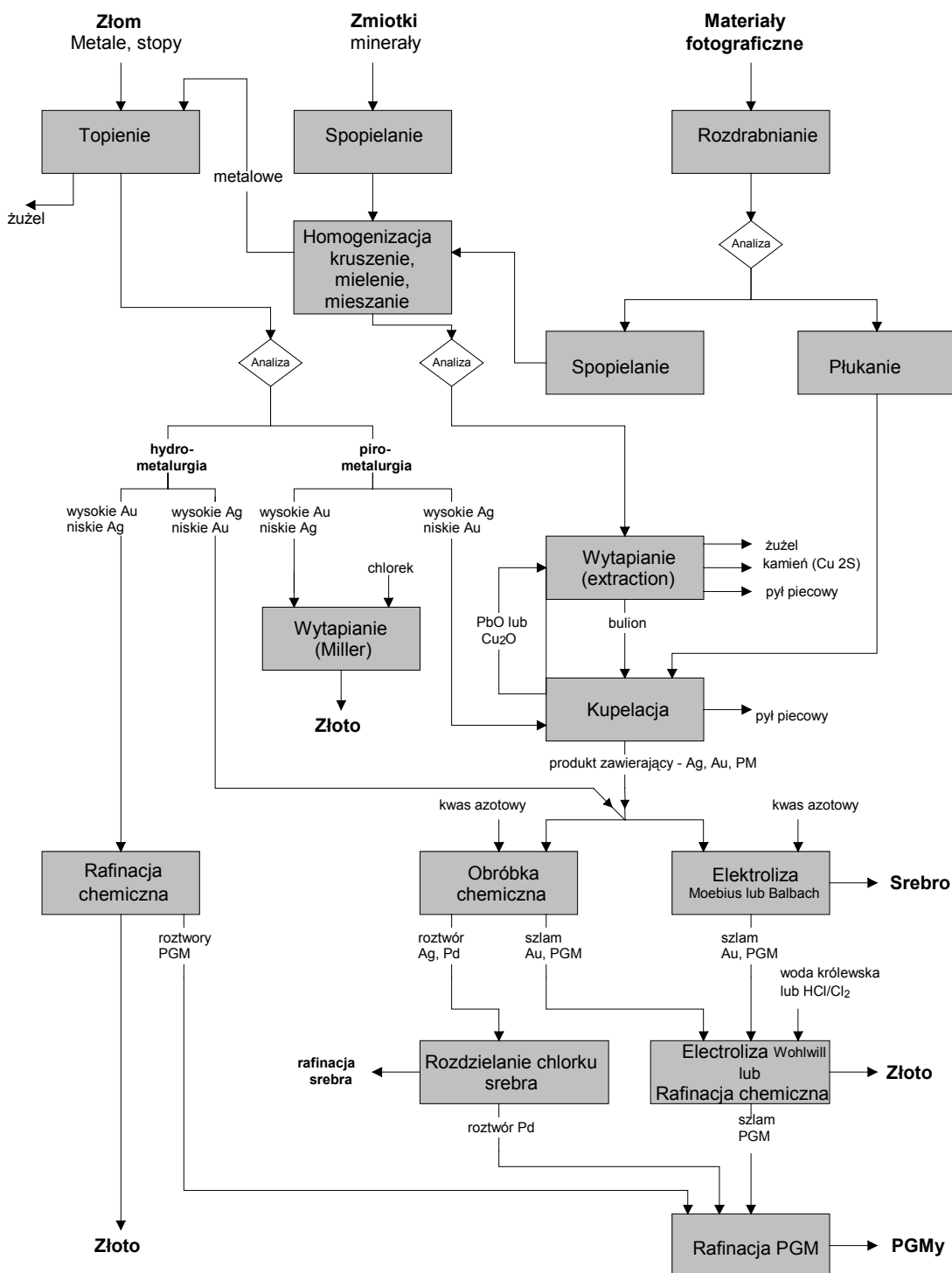
Kategoria homogenizacji	Rodzaj surowca	Komentarz
Materiał pierwotny	Katalizatory, przygotowane zmiotki, roztwory.	Bezpośrednio do procesu
Zmiotki	Minerał + metal, wysokotopliwe katalizatory węglowe.	Spopielanie, prażenie i wzbogacanie wstępne
Złom	Materiał niskotopliwy.	
Materiał poddawany rozdrabnianiu	Taśmy filmowe, złom elektroniczny.	
Materiał do rozpuszczania	Materiał, który jest rozpuszczany w kwasie, CN, NaOH itd.	

**Tabela 6.1: Kategorie homogenizacji dla pobierania próbek**

Charakterystyka surowca jest oparta na najbardziej niejednorodnych punktach wejściowych, na schemacie technologicznym przetwarzania (rys. 6.1) i jest niezależna od metali szlachetnych zawartych w materiale. Surowce są zwykle opróbowywane zgodnie z tą charakterystyką i podaje się, że większość firm stosuje ten schemat. Próbkę są poddawane obróbce w celu rozpuszczenia zawartości metali szlachetnych lub w celu wyprodukowania próbki w formie nadającej się do

analizy. Czasami zajmuje to cały lub część rzeczywistego procesu odzyskiwania i dlatego w procesie pobierania próbek stosowane są systemy ograniczające.

### Ogólny schemat technologiczny dla wtórnych metali szlachetnych

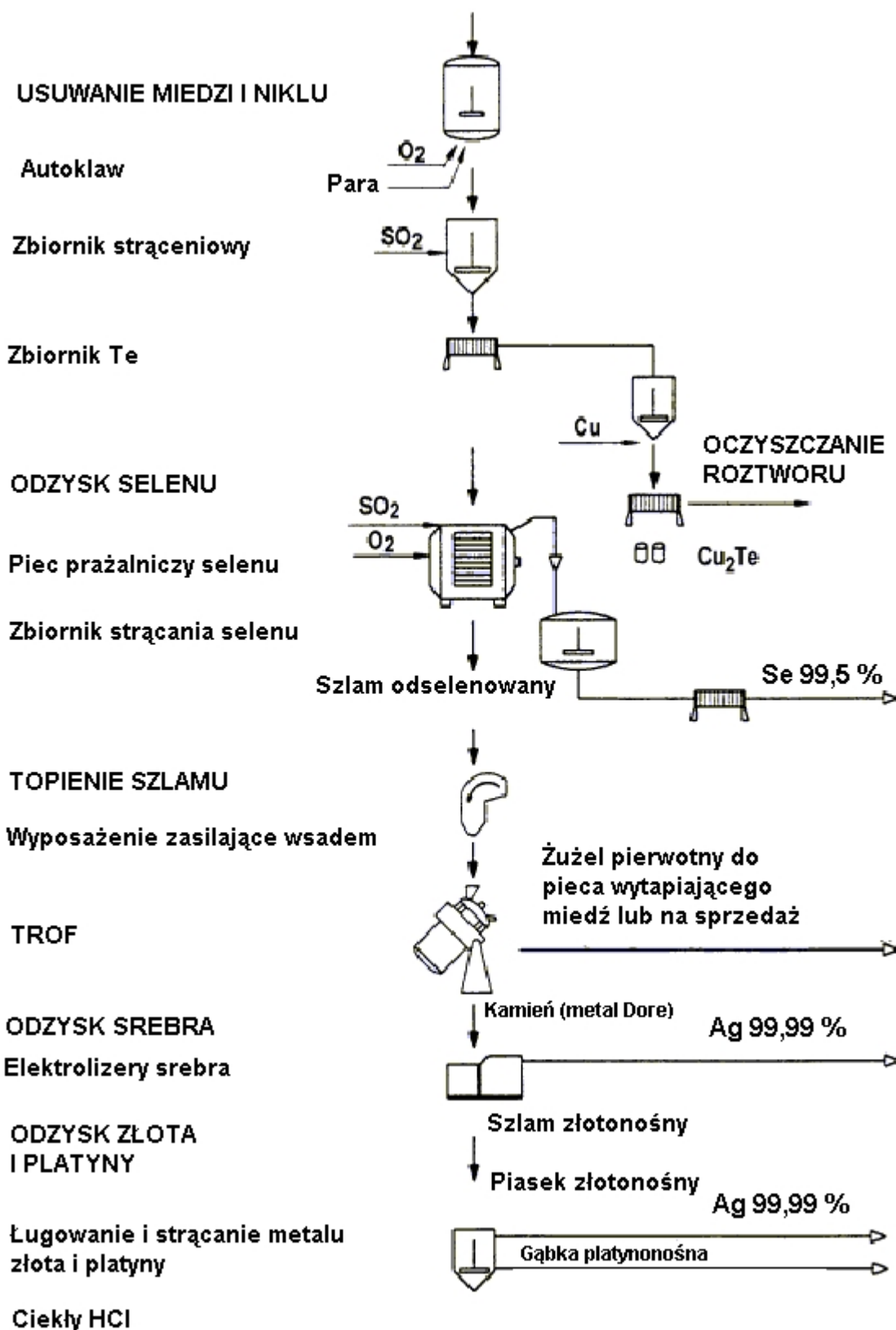


Rysunek 6.1: Ogólny schemat technologiczny dla odzyskania metalu szlachetnego.

Istnieje również potrzeba szybkiego przetwarzania tych materiałów i odzwierciedla się to w celowo zawyżonej zdolności produkcyjnej w tym sektorze. Rozbudowane opróbowywanie i analiza umożliwia również dokonanie optymalnego wyboru kombinacji procesu.

Szlamy anodowe z elektrolitycznego oczyszczania miedzi są istotnym źródłem metali szlachetnych i dlatego szlamy te są obrabiane dla usunięcia i odzyskania metali szlachetnych razem z innymi metalami takimi jak selen i tellur. Szczegóły procesu zależą od proporcji obecnych metali.

Stosowane są procesy pirometalurgiczne lub hydrometalurgiczne i w pewnych przypadkach w proces wkomponowane są stopnie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Poniższy rysunek stanowi przykład ogólny.



Rysunek 6.2: Przykład schematu technologicznego dla obróbki szlamu anodowego.

### 6.1.1 Srebro

Podstawowymi źródłami srebra są złom (np. biżuteria, monety i inne stopy), koncentraty, szlamy anodowe (lub z elektrofiltra), filmy fotograficzne, papiery i szlamy, popioły, zmiotki, i inne pozostałości [tm 5&19, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]

#### 6.1.1.1 Materiały fotograficzne

Filmy fotograficzne, papiery i szlamy są spopielane okresowo, partiami w piecach z pojedynczym trzonem lub w sposób ciągły w piecach obrotowych w celu produkcji popiołu o dużej zawartości srebra. Mniejsze firmy przetwarzające materiały z recyklingu stosują piece skrzynkowe. Wsad posiada taką wartość opałową, że paliwo jest potrzebne tylko podczas uruchomienia procesu. Opalany dopalacz, zainstalowany w oddzielnej komorze, jest stosowany do spalania częściowo spalonych produktów w gazie odlotowym; ponadto zainstalowany jest system filtra i płuczki kaustycznej. Popiół jest odzyskiwany i obrabiany razem z innym materiałem srebrnonośnym, gazy są filtrowane a zbierany pył jest również obrabiany dla odzysku srebra.

Stosowany jest również chemiczny proces z odpędzaniem rozpuszczalnika, w którym sole srebra są ługowane z warstwy emulsji. W procesie tym odpadowy film fotograficzny jest traktowany roztworem tiosiarczanu, który może również zawierać enzymy. Srebro jest odzyskiwane z kąpieli ługującej przez elektrolityczne otrzymywanie metali, a zubożony elektrolit jest zawracany do stopnia ługowania. Plastikowa warstwa filmu fotograficznego teoretycznie może być odzyskiwana, ale materiał wsadowy zawiera zwykle pewne ilości papieru, takiego jak koperty i to może powstrzymać odzysk i powodować powstawanie strumienia odpadów [tm 5, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993].

Srebro jest odzyskiwane z roztworów odpadowych z przemysłu fotograficznego i innych przemysłów, przez chemiczne strącanie w postaci siarczków w celu utworzenia proszku, który jest suszony, topiony i oczyszczany. Alternatywnie, roztwory tiosiarczanu srebra są poddawane elektrolizie przy 2 woltach w celu wytwarzania siarczku srebra, który jest nierozpuszczalny (w praktyce osiąga 5 – 10 ppm Ag w roztworze).

#### 6.1.1.2 Popioły, zmiotki, itd.

Popioły, zmiotki, płytki z obwodami drukowanymi, spieczony materiał drobnoziarnisty, szlamy i inne materiały zawierające miedź i metale szlachetne, są mieszane i topione w piecach elektrycznych, w piecach szybowych, w piecach obrotowych lub płomiennych albo w konwertorach obrotowych z dmuchaniem górnym (TBRC). Ołów lub miedź stosowane są jako kolektor dla srebra i innych metali szlachetnych, zaś prąd elektryczny, koks, gaz lub olej jako paliwo oraz w celu stworzenia atmosfery redukującej. W pewnych przypadkach wybrany odpad plastikowy może być użyty jako paliwo i wówczas stosuje się odpowiednie dopalanie, aby zapobiec emisji związków organicznych takich jak lotne części organiczne (VOC) i dioksyny. Do zbierania składników niemetalicznych z materiałów wsadowych dodawane są topniki tworzące żużel, z którego usuwane są składniki niemetaliczne. Okresowo piec działa z użyciem naboju żużlowego w celu odzyskania z żużlu wszelkich metali szlachetnych przed granulacją lub zlewaniem żużlu przed jego usuwaniem, obróbką w celu zubożenia lub wykorzystania.

Srebro i inne metale szlachetne, produkowane w piecu do wytapiania są zbierane w ciekłym ołowiu lub miedzi. Stop ołowiu jest przesyłany do pieca kupelacyjnego, gdzie ołów jest utleniany na glejtę ołowiową (tlenek ołowiu) z użyciem powietrza lub tlenu. Stop miedzi jest obrabiany w podobny

sposób w celu uzyskania tlenku miedzi. [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]

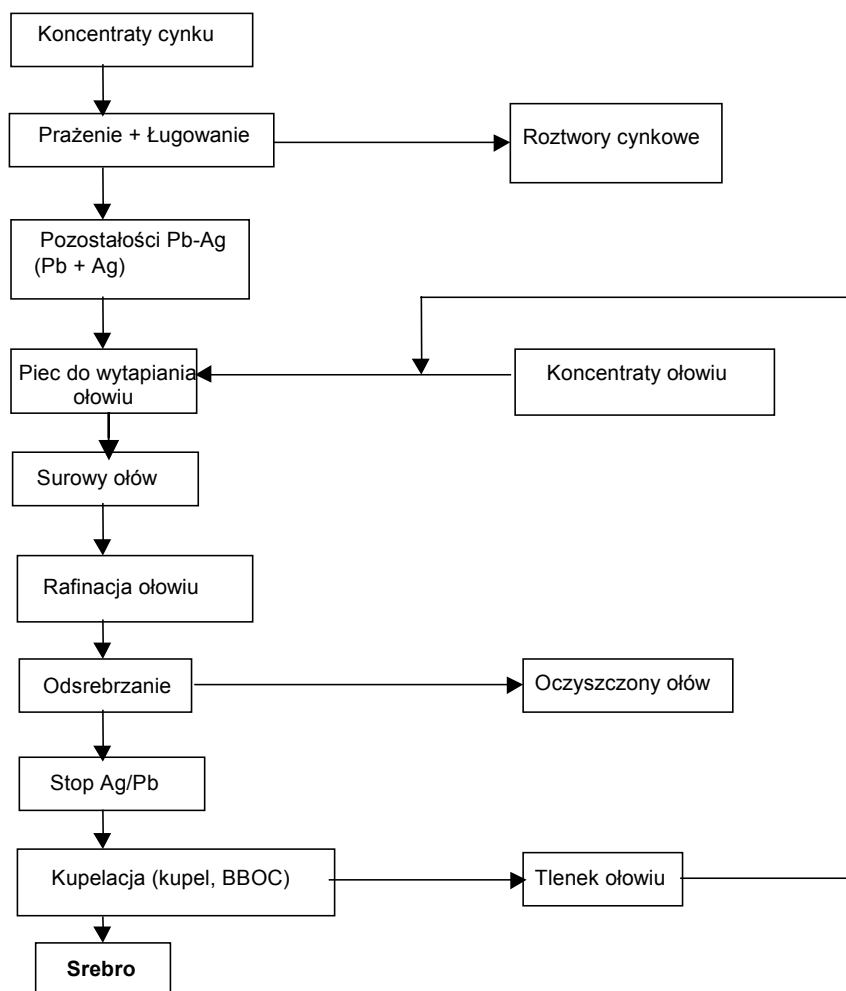
Te materiały zawierające metale szlachetne mogą być również obrabiane w podstawowych urządzeniach do wytapiania metali. Metale są wówczas odzyskiwane z ołowiu, Cu lub z procesu Ni.

### 6.1.1.3 Odzysk z produkcji metalu podstawowego

Elektrolityczna rafinacja anod miedzianych produkuje szlamy, których skład zależy od materiałów wsadowych i procesów stosowanych w piecu do wytapiania miedzi. Szlamy anodowe zawierają najczęściej znaczące ilości srebra, złota i platynowców, i są one sprzedawane ze względu na wartość zawartych w nich metali szlachetnych [tm 47 do 52, Outokumpu 1997] lub odzyskiwane na miejscu w piecu do wytapiania [tm 92 Copper Expert Group 1999 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1999].

Procesy obróbki zmieniają się zależnie od składu szlamów a przykład jest pokazany na powyższym rysunku 6.2. Stopnie mogą obejmować usuwanie miedzi i niklu (i głównej części telluru) przez ługowanie kwasem (pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym ciśnieniem przy użyciu O<sub>2</sub>), prażenie dla usunięcia selenu, jeśli nie został on usunięty przez odparowanie podczas wytapiania. Wytapianie jest wykonywane z użyciem topników w postaci krzemionki i węgla sodu do produkcji metalu Dore w piecach płomiennych, elektrycznych, TBRC lub BBOC. Metal Dore (kamień) (srebro lub złoto) jest metalem, który został skoncentrowany do postaci zawierającej ponad 60 % metalu [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]. Do odzyskiwania metali szlachetnych ze szlamu anodowego stosowana jest hydrometalurgia i stopnie ekstrakcji rozpuszczalnikowej, na przykład procesy Kennecott i Phelps Dodge.

W hydrometalurgicznej produkcji cynku metale szlachetne, jeśli są obecne w koncentracji, są wzbogacane w pozostałość poługową Pb/Ag, która może być dalej przetwarzana w piecu do wytapiania ołowiu. Podczas wytapiania ołowiu i oczyszczania metale szlachetne koncentrują się w stopie PB-Zn-Ag.



**Rysunek 6.3: Odzysk srebra z produkcji cynku i ołowiu**

Dalsza obróbka może obejmować usuwanie głównej ilości ołowiu i cynku przez likwidację i destylację próżniową oraz końcową kupelację w piecu płomiennym, TBRC, TROF, kupeli lub kupeli z tlenem dmuchanym przez dennicę (BBOC). Ołów jest utleniany na glejtę ołowiową (tlenek ołowiu) przy użyciu powietrza i tlenu. Niektóre instalacje, które eksploatują rafinerie miedzi i ołowiu, łączą fazy wzbogaconego metalu szlachetnego, z linii ołowiu i miedzi, podczas stopnia kupelacyjnego.

W oczyszczaniu niklu metale szlachetne są odzyskiwane z produktu ubocznego miedzi. W rafinacji cynku w piecu szybowym do wytapiania cynku – ołowiu metale szlachetne mogą być odzyskiwane z produktu ołowiowego. Złoto i platynowce są również odzyskiwane z tych materiałów, procesy różnią się stosownie do ilości pożądaných metali i innych metali towarzyszących np. selenu.

#### 6.1.1.4 Oczyszczanie

Anody rafinowane w elektrolizerach Moebiusa lub Balbach-Thuma przy użyciu katod tytanowych lub ze stali nierdzewnej w zakwaszonym elektrolicie azotanu srebra. Prąd stały stosowany między elektrodami powoduje rozpuszczanie jonów srebra z anody, ich wędrówkę i osadzanie w postaci kryształów srebra na katodach. Kryształy są stale zdrapywane z katod, usuwane z elektrolizerów, filtrowane i płukane. Szlamy z elektrolizerów są obrabiane ze względu na zawartość w nich złota i platynowców.

Kryształy srebra mogą być topione w piecu tyglowym i odlewane partiami na wlewki handlowe lub ziarna do walcowania. Mogą one być ciągle odlewane na pręty handlowe do walcowania na blachę cienką i taśmę. Srebro jest również odlewane na kęsy do wyciskania na pręty do późniejszego przeciągania na druty.

Srebro produkowane przez wytopienie i wysokogatunkowe pozostałości srebrne z procesów wytwarzania mogą być oczyszczane przez rozpuszczanie w kwasie azotowym. Powstały roztwór jest oczyszczany albo przez rekrytalizację w postaci azotanu srebra nadającego się do stosowania w przemyśle fotograficznym albo przez elektrolizę na srebro rafinowane do topienia i odlewania na sztaby srebrne.

### 6.1.2 Złoto

Podstawowymi źródłami złota są zanieczyszczone złoto z eksploatacji górniczych, złom przemysłowy, biżuteryjny, dentystyczny i zmiotki. Złoto jest odzyskiwane razem ze srebrem ze szlamów anodowych z elektroocyszczania miedzi i innych materiałów przy użyciu wyżej opisanych procesów. Materiały złomowe mogą zawierać znaczące ilości cynku, miedzi i cyny.

#### 6.1.2.1 Proces Millera

Proces Millera może być stosowany do obróbki wstępnej materiału. W tym procesie materiały wsadowe są topione w pośrednio ogrzewanym tyglu lub w elektrycznym piecu indukcyjnym, podczas gdy chlor gazowy jest wdmuchiwany do kąpieli. W temperaturze roboczej około 1000°C złoto jest jedynym obecnym metalem, który nie reaguje i nie tworzy stabilnych - ciekłych lub lotnych chlorków. Ciekły chlorek srebra wypływa na powierzchnię kąpieli. W charakterze topnika stosowany jest boraks, który pomaga w zbieraniu i zgarnianiu chlorków metali. Cynk znajdujący się we wsadzie jest przekształcany na chlorek cynku, który, wraz z lotnymi chlorkami metali jest wyciągany do płuczki gazu [tm 5, HIMP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]

Proces Millera jest wykonywany tak, aby produkować albo złoto o czystości 98 %, które jest odlewane na anody do elektrorafinacji albo złoto o czystości 99,5 %, które jest odlewane na sztaby złota.

#### 6.1.2.2 Elektrorafinacja

Złote anody są rafinowane w elektrolizerach Wohlwilla zawierających katody ze złotej folii lub tytanu. Stosowanym elektrolitem jest kwaśny roztwór chlorku złota utrzymywany w temperaturze około 70°C.

Prąd stały, przykładany między elektrodami, powoduje rozpuszczanie jonów złota z anod, które wędrują i osadzają się na katodach dając produkt zawierający 99,99 % złota.

#### 6.1.2.3 Inne procesy

Złoto jest również odzyskiwane i rafinowane przez rozpuszczanie materiałów wsadowych w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym/chlorze. Po rozpuszczeniu następuje strącanie złota o wysokiej czystości, nadającego się do topienia i odlewania. W przypadku, gdy materiał wsadowy zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń metalicznych może być wprowadzony stopień ekstrakcji



rozpuszczalnikowej przed stopniem strącania złota. Procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej i strącania są również stosowane do odzyskiwania złota z kąpieli powstających podczas produkcji platyny.

Złoto jest również usuwane ze stałych i ciekłych roztworów cyjanku takich jak kąpiele galwanizacyjne. Roztwory cyjanku sodu lub potasu mogą być stosowane do usuwania złota z powierzchniowego materiału powłokowego takiego jak styki elektroniczne lub materiały platerowane. Złoto jest odzyskiwane z roztworów cyjanku przez elektrolizę. Cyjanki reagują z kwasami tworząc HCN i dlatego stosuje się dokładną segregację tych materiałów. Środki utleniające, takie jak nadtlenek wodoru lub podchloryn sodu jak również hydroliza wysokotemperaturowa, są stosowane do niszczenia cyjanków.

### 6.1.3 Platynowce

Platynowce to platyna, pallad, rod, ruten, iryd i osm. Podstawowymi surowcami są koncentraty wytwarzane z rud, kamieni i szlamów z operacji produkcji niklu i miedzi. Materiały wtórne takie jak zużyte katalizatory chemiczne i zużyte katalizatory samochodowe, złom elektroniczny i elektryczny stanowią również istotne źródła. Platynowce mogą występować w wyżej opisanych szlamach anodowych i są oddzielane od złota i srebra za pomocą całego szeregu procesów hydrometalurgicznych. Wsad niskogatunkowy może być rozdrabniany i mieszany, natomiast metaliczne materiały wsadowe są najczęściej topione w celu uzyskania jednorodnego produktu dla pobierania próbek.

Podstawowymi etapami odzyskiwania platynowców są [tm 5&19, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]:

- Obróbka wstępna wsadu, pobieranie próbek i analiza;
- Rozpuszczanie, rozdzielanie i oczyszczanie platynowców np. przez strącanie, ekstrakcję ciecz/ciecz lub destylację czterotlenków;
- Odzysk platyny, palladu, rodu i irydu przez redukcję (wodór), ekstrakcję ciecz/ciecz lub procesy elektrolityczne;
- Rafinacja platynowców na przykład za pomocą technik hydrometalurgicznych takich jak zastosowanie związków amono-chlorowych do wytwarzania gąbki czystego metalu przez pirolizę.

Opracowano specjalne procesy dla katalizatorów opartych na węglu, stosujące spopielenie przed stopniem rozpuszczania. Katalizatory i szlamy, bazujące na proszku, są obrabiane partiami, często w skrzyniowych piecach sekcyjnych. Do suszenia i zapłonu katalizatora stosowane jest bezpośrednie ogrzewanie płomieniowe, po zapaleniu pozwala się na naturalne spalanie katalizatora. Dopływ powietrza do pieca jest kontrolowany tak, aby modyfikować warunki spalania a ponadto stosowany jest dopalacz.

Katalizatory reformowania lub uwodorniania mogą być obrabiane przez rozpuszczanie bazy ceramicznej w wodorotlenku sodu lub kwasie siarkowym. Przed ługowaniem wypalany jest nadmiar węgla i węglowodorów. Platynowce z katalizatorów samochodowych mogą być zbierane oddzielnie w piecach plazmowych, elektrycznych lub konwertorach dla Cu lub Ni [tm 105, PM Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. PM 1998]. Mniejsi przedsiębiorcy stosują otwarte koryta do wypalania katalizatorów przez samozapłon lub prażenie, procesy te mogą być niebezpieczne, a do oczyszczania oparów i gazów może być stosowane zbieranie oparów i dopalanie.

Oczyszczanie platynowców jest skomplikowane i może zająć konieczność powtórzenia poszczególnych stopni procesu dla osiągnięcia wymaganej czystości. Ilość i kolejność stopni zależy również od usuwanych zanieczyszczeń i konkretnej mieszanki platynowców do rozdzielenia z

każdej jednej partii wsadu. Przetwarzanie materiałów wtórnych takich jak zużyte katalizatory chemiczne i samochodowe, złom elektryczny i elektroniczny, w piecach do wytapiania podstawowego metalu lub w specjalnym wyposażeniu generuje ostatecznie pozostałości lub osady wytrącone bogate w platynowce.

## 6.2 Obecne poziomy emisji i zużycia

Rafinerie metali szlachetnych są złożonymi sieciami procesów głównych i pomocniczych. Stosowane surowce bardzo się różnią pod względem jakości i ilości i dlatego stosowane wyposażenie posiada rozmaite wydajności i zastosowania. Często stosowane są wielozadaniowe reaktory i piece a kroki przetwarzania są powtarzane. Dlatego nie jest możliwe rozpoznanie pojedynczych kroków technologicznych i ich przyczynku do emisji i zużycia.

Pewne ogólne zasady mają zastosowanie do emisji i zużycia w tym sektorze: -

- Średnio 10-krotna ilość materiału musi być obrabiana, aby wyizolować metale szlachetne. Koncentracje zmieniają się od  $< 1\%$  do prawie czystego metalu.
- Stosowane są wysokoenergetyczne techniki np. piece elektryczne. Energię odzyskuje się, jeżeli odzysk opłaca się
- Pozostałości zawierające metale podstawowe są sprzedawane dla odzysku.
- Wiele obróbek chemicznych obejmuje stosowanie cyjanku, chloru, kwasu solnego i kwasu azotowego. Odczynniki te są ponownie wykorzystywane w obrębie procesów, ale ostatecznie wymagają utleniania lub neutralizacji za pomocą sody kaustycznej i wapna. Szlamy z oczyszczania ścieków są dokładnie nadzorowane w celu ustalenia zawartości metali, które są odzyskiwane w miarę możliwości.
- Do ekstrakcji ciecz-ciecz stosuje się rozmaite rozpuszczalniki organiczne.
- Stosowane są rozmaite środki utleniające i redukujące.
- Kwaśne gazy takie jak tlenki chloru lub azotu są odzyskiwane dla ponownego wykorzystania.
- Ilości gazów bardzo się zmieniają zależnie od cyklu. Mała skala użycia procesów umożliwia zazwyczaj ograniczanie gazów. Stosuje się lokalną wentylację wyciągową.

### 6.2.1 Obiegi materiałów zawracanych w przemyśle metali szlachetnych

Jedną z cech charakterystycznych przemysłu metali szlachetnych jest potrzeba utrzymywania małych objętości roztworów, aby zmniejszyć straty metali szlachetnych lub ich związków. W konsekwencji istnieje w eksploatacji kilka zamkniętych obiegów do odzyskiwania materiałów, które są przedstawione niżej.

#### 6.2.1.1 Obiegi niemetalowe

Kwas solny i kwas azotowy są stosowane głównie do rozpuszczania metali. Kwas siarkowy jest stosowany w mniejszym stopniu jako część roztworów płuczkowych do pochłaniania amoniaku i elektrolitu w kąpielach proszku srebrnego. Inne materiały są stosowane jako odczynniki lub są obecne w materiałach wsadowych.

##### a) Obieg kwasu solnego

W procesach, na które składa się rozpuszczanie stosowany jest kwas solny (HCl), w połączeniu z nadmiarem chloru. Przez wykorzystanie parowania i zbierania w wodzie otrzymywany jest kwas

azeotropowy (w stężeniach około 20 % wagowych). Jest on stosowany w różnych częściach rafinerii.

b) Obieg kwasu azotowego

Srebro i pallad są często rozpuszczane w kwasie azotowym,  $\text{HNO}_3$ . Znaczną ilość tlenków azotu ( $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ) w gazach odlotowych można wychwycić za pomocą tlenu lub nadtlenu wodoru w specjalnych płuczkach kaskadowych. Długi czas osadzania potrzebny do utleniania małych ilości  $\text{NO}$  i redukcja pochłaniania gazu przez reakcje egzotermiczne mogą stwarzać problemy. Dlatego konieczne są płuczki chłodzące i kombinowane dla osiągnięcia wartości granicznych i uniknięcia brązowych dymów z komina. Kwas azotowy powstały w pierwszej płuczce posiada zazwyczaj stężenia około 40 % wagowych i może być ponownie wykorzystywany w kilku procesach.

c) Obieg chloru

Chlor jest stosowany w procesach mokrych do rozpuszczania metali i na etapach suchego chlorowania w podwyższonych temperaturach do rafinacji tych metali. W obu przypadkach stosowane są obiegi zamknięte, np. z zastosowaniem U-rur z wodą do produkcji roztworów podchlorynu. Podchloryn jest stosowany również jako utleniacz w roztworach płuczkowych dla różnych procesów oczyszczania (rafinacji).

d) Obieg chlorku amonu

Amoniak i chlorek amonu (salmiak) są stosowane w odzyskiwaniu platynowców. Stosunkowo słaba rozpuszczalność salmiaku,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , w odparowanych roztworach w temperaturze pokojowej umożliwia ponowne wykorzystanie wytrąconych krystalicznych osadów tej soli.

e) Obieg tlenu glinowego

Katalizatory kontaktowe na bazie tlenu glinowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , są obrabiane w rafineriach metali szlachetnych w dużych ilościach, na przykład katalizatory reformowania z przemysłu oczyszczania oleju. Katalizatory są rozpuszczane w sodzie kaustycznej powyżej  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem a powstały roztwór glinianu jest sprzedawany po oddzieleniu metali szlachetnych jako pomoc strącająca w oczyszczaniu wody. Alternatywnie glinian może być zwracany do przemysłu tlenu glinowego przez proces BAYER (rozpuszczanie boksytu). Podobnie wrażliwe są obiegi zewnętrzne z roztworami siarczanu glinu, które powstają, gdy katalizatory są rozpuszczane w kwasie siarkowym.

### 6.2.1.2 Obiegi bez metali szlachetnych

Rafinerie metali szlachetnych przetwarzają wiele materiałów zawierających miedź, ołów, cynę, wolfram, ren, kadm, rtęć i inne metale specjalne. Dla rozdzielania wszystkich tych metali ustalone zostały specjalne procesy, które produkują koncentraty dla zewnętrznych zakładów metalurgicznych metali nieszlachetnych.

a) Miedź

Stosowanie miedzi jako materiału nośnego dla metali szlachetnych staje się coraz ważniejsze a po procesach wytapiania pozostają tlenki miedzi. W stopniach hydrometalurgicznych miedź może być strącana przez sodę kaustyczną,  $\text{NaOH}$ , i/lub wapno,  $\text{CaO}$ . Pozostałości miedzi mogą być odzyskiwane w rafinerii miedzi lub przekształcane na siarczan i pozyskiwane elektrycznie, jeśli ich ilość to uzasadnia.

Do usuwania śladów miedzi, zwłaszcza w obecności chelatów jak amoniak konieczne jest strącanie za pomocą siarczków lub nieszkodliwych związków merkaptowych (np. TMT, 15 % roztwór trójmerkapto-triazyny)

#### b) Ołów

Obiegi ołowiu były znane od wieków średnich w oczyszczaniu srebra. Proces jest nadal stosowany w ekstrakcji oczyszczającej. Ciekły ołów jest dobrym rozpuszczalnikiem dla metali szlachetnych, zwłaszcza przy nadmiarze srebra. Ołów wzbogacony metalami szlachetnymi jest utleniany w piecach lub konwertorach za pomocą tlenu, wytwarzając prawie ilościowe rozdzielanie ołowiu i innych metali nieszlachetnych. Powstałe tlenki są redukowane przez węgiel np. w piecu szybowym, a ołów jest produkowany i ponownie stosowany w procesie. Nadmiar ołowiu jest sprzedawany do rafinerii ołowiu.

#### c) Cyna

Cyna jest oddzielana jako metal w roztworze lub jako osad wodorotlenku.

#### d) Wolfram i inne metale

Dla niektórych metali pochodzących z procesów galwanicznych metale podstawowe takie jak stopy niklu, wolfram, molibden mogą być zawracane do obiegu przez odpędzanie cyjanku.

#### e) Ren

Dla renu stosowane są wymienniki jonowe. Po oczyszczaniu i strącaniu w postaci soli amonu,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , jest ona jednym z produktów rafinerii metali nieżelaznych.

#### f) Kadm

W ostatnich latach zmalała zawartość kadmu w stopach specjalnych np. w stopach lutowanych i w lutowaniach twardych. Kadm jest wzbogacony w pyłach piecowych specjalnych kampanii i wysyłany do zewnętrznych zakładów metalurgicznych.

#### g) Rtęć

Rtęć w małych koncentracjach może stanowić część specjalnych materiałów np. amalgamatu dentystycznego, proszków lub szlamów, pozostałości z urządzeń bateryjnych, specjalnych filmów polaroid. Dla tego rodzaju materiału destylacja wysokotemperaturowa, być może w połączeniu z niską próżnią, jest pierwszym krokiem odzysku. Średnie stężenia destylowanych złomów i zmiotek są poniżej 0,1 % wagowego granic stężenia rtęci.

Te obiegi i rozdzielanie związków metali nieszlachetnych przyczyniają się do uniknięcia zanieczyszczenia i optymalizacji opłacalności.

### 6.2.2 Emisje do powietrza

Głównymi emisjami do powietrza z produkcji metali szlachetnych są:

- dwutlenek siarki ( $\text{SO}_2$ ) i inne gazy kwaśne (HCl);
- tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ) i inne związki azotu;
- metale i ich związki;
- pył;

- chlor;
- amoniak i chlorek amonu;
- lotne składniki organiczne i dioksyny.

Znaczenie substancji emitowanych z głównych źródeł jest podane w następującej tabeli.

Składnik	Spopielanie lub wytapianie	Ługowanie i oczyszczanie	Elektroliza	Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Destylacja
Dwutlenek siarki i HCl	••	•	•		
Lotne składniki organiczne	•	•••		•••	•••
Dioksyny	••				
Chlor		•••	••		
Tlenki azotu	••	••			
Pył i metale	•••*	•	•	•	•

**Uwaga.** ••• bardziej istotny.....• mniej istotny  
Emisje niezorganizowane lub niewytapywane z tych źródeł są również istotne.

**Tabela 6.2: Znaczenie możliwych emisji do powietrza z produkcji metali szlachetnych**

Źródłami emisji z procesu są:

- spopielanie;
- inna obróbka wstępna;
- piece do wytapiania i topienia;
- ługowanie i oczyszczanie;
- ekstrakcja rozpuszczalnikowa;
- elektroliza;
- końcowy stopień odzysku lub przetwarzania;

Produkcja (tony)	Ilość kilogramów pyłu na tonę metalu	Ilość kilogramów tlenków azotu na tonę metalu	Ilość kilogramów dwutlenku siarki na tonę metalu
2155	58	154	232
1200	4,5	68	3,1
2500	2	7	9
1110	18		
102	127	21	

**Tabela 6.3: Emisje do powietrza z zakresu dużych procesów**

### 6.2.2.1 Pył i metale

Generalnie mogą być one emitowane z pieców do spopielania, pieców i kupeli jako emisje niezorganizowane lub emisje zbierane i ograniczane. Ważnym czynnikiem w zapobieganiu emisjom niezorganizowanym jest uszczelnienie pieca i wtórne zbieranie emisji z rynien spustowych; niektóre piece stosują elektrody wydrążone, przez które podawane są dodatki materiałów; poprawia to szczelność pieca. Popiół z pieców do spopielania jest zwykle gaszony a utrzymanie uszczelnienia wodnego jest ważnym czynnikiem w redukcji emisji niezorganizowanych. W piecach do spopielania, pracujących okresowo i stosujących otwarte koryta lub skrzynki występują problemy z ograniczeniem pyłu i popiołu. Zbierane emisje są zwykle

oczyszczane w filtrach ceramicznych lub tkaninowych, w elektrofiltrach lub w mokrych płuczkach [tm 164, Bobeth 1999].

#### 6.2.2.2 Dwutlenek siarki

Gazy te powstają ze spalania siarki zawartej w surowcu lub w paliwie lub są wytwarzane na etapach trawienia kwasem. Dla minimalizowania emisji można stosować kontrolę wsadu, zaś mokre lub półsuche płuczki są stosowane, kiedy zawartość dwutlenku siarki w gazie odlotowym uzasadnia ich użycie. Podczas elektrolitycznego otrzymywania metali mogą być generowane mgły elektrodowe i gazy. Gazy mogą być zbierane i ponownie wykorzystywane a mgły można usuwać z gazu i zwracać do procesu.

#### 6.2.2.3 Chlor i HCl

Gazy te mogą być tworzone w procesach trawienia, elektrolizy i oczyszczania. Chlor jest często stosowany w procesie Millera i na etapach rozpuszczania przy użyciu mieszaniny kwasu solnego/chloru. Chlor jest odzyskiwany do ponownego wykorzystania wszędzie tam, gdzie jest to możliwe np. przy użyciu zamkniętych (uszczelnionych) elektrolizerów dla złota i metali szlachetnych. Do usuwania resztek chloru i HCl stosowane są płuczki (skrubery).

Obecność chloru w ścieku może prowadzić do tworzenia organicznych związków chloru, jeśli rozpuszczalniki itd. są również obecne w mieszanym ścieku.

#### 6.2.2.4 Związki azotu

Tlenki azotu są produkowane w pewnym stopniu podczas procesów spalania i w znacznych ilościach podczas trawienia z zastosowaniem kwasu azotowego. Przy wysokich zawartościach tlenków azotu w gazie, gaz jest oczyszczany z nich w płuczkach, tak, że może być odzyskiwany kwas azotowy; różne utleniacze są stosowane do pobudzania przemiany i odzysku w postaci kwasu azotowego.

Reszkowe tlenki azotu z gazów odlotowych pieca mogą być usuwane za pomocą środków katalitycznych takich jak kataliza selektywna lub kataliza nieselektywna, jeśli stale występują bardzo wysokie koncentracje NO<sub>x</sub>. [tm 164, Bobeth 1999].

Wybór technik ograniczania zależy głównie od zmienności koncentracji (stężenia) NO<sub>x</sub>.

#### 6.2.2.5 Lotne składniki organiczne (VOC) i dioksyny

Lotne składniki organiczne mogą być emitowane z procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Mała skala procesów umożliwia zazwyczaj uszczelnienie lub obudowanie reaktorów, dobre zbieranie emisji i odzysk przy użyciu skraplaczy. Zebrane rozpuszczalniki są ponownie wykorzystywane.

Związki węgla organicznego, jakie mogą być emitowane na etapach wytapiania, mogą zawierać dioksyny powstałe ze złego spalania oleju i plastyku we wsadzie i z syntezy de-novo, jeśli gazy nie są schładzane wystarczająco szybko. Może być stosowana obróbka (oczyszczanie) złomu w celu usunięcia zanieczyszczenia organicznego, ale zwykle do obróbki produkowanych gazów stosowane są dopalacze; po dopalaniu następuje szybkie chłodzenie. W przypadkach, gdzie nie jest możliwa

obróbka gazów odlotowych pieca w dopalaczu, gazy mogą być utleniane przez dodawanie tlenu nad strefę topienia. Możliwe jest również rozpoznanie zanieczyszczenia organicznego surowców wtórnych tak ażeby można było zastosować najlepszą kombinację pieca i ograniczania by zapobiec emisjom dymu i oparów i towarzyszących im dioksyn. Związki organiczne, łącznie z dioksynami, mogą być rozkładane przez utlenianie katalityczne, często w reaktorach wspólnych.

	Procesy spielania	Procesy pirometalurgiczne	Procesy hydrometalurgiczne
Zakres produkcji	200 – 1000 kg/d	150 – 1200 t/r	20 – 600 t/r
Pył mg/Nm <sup>3</sup>	2 – 10	4 – 10	
Tlenki azotu mg/Nm <sup>3</sup>	50 – 150	~200	1 – 370
Dwutlenek siarki mg/Nm <sup>3</sup>	1 – 25	10 – 100	0,1 – 35
CO mg/Nm <sup>3</sup>	10 - 50	80 - 100	
Chlorek mg/Nm <sup>3</sup>	2 - 5	< 30	0,4 - 5
Cl <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup>		< 5	2 - 5
Fluorek mg/Nm <sup>3</sup>	0,03 – 1,5	2 - 4	
TOC mg/Nm <sup>3</sup>	2 – 5	2 - 20	
Dioksyny ng ITE/Nm <sup>3</sup>	< 0,1	< 0,1	
HCN mg/Nm <sup>3</sup>			0,01 - 2
NH <sub>3</sub> mg/Nm <sup>3</sup>			0,2 - 4

**Tabela 6.4: Emisje do powietrza z zakresu małych procesów [tm 164, Bobeth 1999]**

### 6.2.3 Emisje do wody

Procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne stosują znaczące ilości wody chłodzącej. Kąpiele z obiegów ługowania są zwykle recyrkulowane w układach zamkniętych. Inne źródła wody technologicznej są przedstawione w poniższej tabeli. Zawiesina stała, związki metali i oleje mogą być emitowane z tych źródeł do wody.

Wszystkie ścieki są oczyszczane w celu usunięcia rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej. Stosowane jest strącanie jonów metali w postaci wodorotlenków lub siarczków, może być również stosowane strącanie dwustopniowe. Wymiana jonowa jest odpowiednia dla niskich koncentracji i ilości jonów metali. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczone ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zawracane do obiegu w obrębie procesów.

Opracowane specjalne techniki dla procesów metali szlachetnych do odtruwania azotynu (redukcja) i cyjanku (hydroliza) w ściekach [tm 164, Bobeth 1999]

Źródło emisji	Zawiesina stała	Związki metalu	Olej
Odwadnianie powierzchni	•••	••	•••
Woda chłodząca do bezpośredniego chłodzenia.	•••	•••	•
Woda chłodząca do pośredniego chłodzenia.	•	•	
Woda do gaszenia	•••	••	
Ługowanie (jeśli obieg nie jest zamknięty)	•••	•••	•
Elektrolityczne otrzymywanie metali (jeśli obieg nie jest zamknięty)		•••	
Systemy płuczkowe	•••	•••	
<b>Uwaga.</b> ••• bardziej istotna.....• mniej istotna			

**Tabela 6.5: Znaczenie możliwych emisji do wody z produkcji metali szlachetnych**

Produkcja t/r	Ścieki [m <sup>3</sup> /h]	Główne składniki [mg/l]					
		Ag	Pb	Hg	Cu	Ni	COD
2155	10	0,1	0,5	0,05	0,3	0,5	400
1200	2		< 1	< 0,05	< 2	< 5	
2500	100	0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,3	< 0,02	250
1110			3,9 kg/r	0,05 kg/r	194 kg/r	24 kg/r	
102			1260 kg/r		2750 kg/r	1640 kg/r	

( COD = chemiczne zapotrzebowanie tlenu )

**Tabela 6.6: Emisje do wody z 5 dużych procesów**

Inne potencjalne emisje mogą obejmować jony amonu, chlorku i cyjanku zależnie od indywidualnych etapów procesu. Nie przedłożono żadnych danych ilościowych dla tych składników.

### 6.2.4 Pozostałości i odpady technologiczne

Produkcja metali jest związana z generowaniem kilku produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które są również podane w Europejskim Katalogu Odpadów (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejsze specyficzne pozostałości z procesu są wyszczególnione niżej. Większość pozostałości produkcyjnych jest zwracana w obrębie procesu lub wysyłana do innych wyspecjalizowanych zakładów dla odzyskania metali szlachetnych. Pozostałości zawierające inne metale np. Cu, są sprzedawane innym producentom dla odzysku. Końcowe pozostałości najczęściej stanowią placki filtracyjne zawierające wodorotlenki.

Roczny odpad do usunięcia [tony]	Charakterystyka odpadu
1000	Wodorotlenek żelaza, 60 % wody, (Kat. 1 odpadu przemysłowego)
1000	Placek pofiltracyjny ze ścieków
350	Placek pofiltracyjny ze ścieków

**Tabela 6.7: Przykład ilości odpadów**

### 6.2.5 Wykorzystanie energii

Energia resztkowa z procesów spielania może być wykorzystana w różny sposób zależnie od konkretnych okoliczności lokalnych. Elektryczność może być produkowana, jeśli wytwarzana moc wynosi 0,5 MW/h.

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

Niniejszy rozdział przedstawia szereg technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji i pozostałości jak również techniki zmniejszające całkowite zużycie energii. Są one ogólnie dostępne. W celu zademonstrowania tych technik podane są przykłady, które ilustrują dobre wyniki ochrony środowiska. Techniki podane w charakterze przykładów zależą od informacji dostarczonej przez przemysł, Europejskie Państwa Członkowskie i od oceny przez Europejskie Biuro IPPC w Sewilli. Techniki ogólne opisane w rozdziale 2 „procesy wspólne” stosuje się, w dużym stopniu, do procesów w tym sektorze i wpływają na sposób, w jaki procesy główne i pomocnicze są kontrolowane i prowadzone. Techniki stosowane przez inne sektory mają również zastosowanie, zwłaszcza techniki związane ze zbieraniem, ponownym wykorzystaniem i płukaniem rozpuszczalników organicznych, tlenków azotu i chloru w postaci gazowej.



Stosowanie kołpaków do spuszczenia i odlewania jest również techniką, którą należy wziąć pod uwagę. Opary przy spuszczeniu i odlewaniu będą się składać głównie z tlenków metali, które występują w procesie wytapiania. Konstrukcja systemu kołpakowego musi uwzględniać dostęp do ładowania i innych operacji pieca oraz sposób zmiany źródła gazów procesowych podczas cyklu technologicznego.

Opisane wyżej procesy stosowane są do przetwarzania szerokiego zakresu surowców o zmieniającej się ilości i składzie i są również reprezentatywne dla procesów stosowanych na całym świecie. Firmy działające w tym sektorze opracowały techniki uwzględniające tę zmienność. Wybór techniki pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej jest zależny od stosowanych surowców, ich ilości, istniejących zanieczyszczeń, wytwarzanego produktu oraz kosztów recyklingu i operacji oczyszczania. Dlatego czynniki te są charakterystyczne dla konkretnego miejsca. W związku z tym naszkicowane wyżej podstawowe procesy odzysku stanowią techniki, które należy wziąć pod uwagę w procesach odzyskiwania.

### 6.3.1 Składowanie surowców

Składowanie surowców zależy od opisanego wyżej charakteru materiału. Miałkie pyły składa się w zamkniętych budynkach lub w szczelnych opakowaniach. Surowce wtórne zawierające składniki rozpuszczalne w wodzie są składowane pod przykryciem. Materiały niepyłące, nierozpuszczalne (z wyjątkiem baterii) składowane są w stosach pod gołym niebem a duże pozycje indywidualne również pod gołym niebem. Materiały reaktywne i łatwopalne są składowane oddzielnie z rozdzieleniem materiałów zdolnych do wzajemnego reagowania z sobą.

Material	Składowanie	Transport	Obróbka wstępna	Uwagi
Węgiel lub koks.	Otwarte na szczelnej podłodze i ze zbieraniem wody, przykryte nawy, silosy.	Przykryte przenośniki jeśli materiał jest niepyłący. Pneumatyczny		
Paliwo i inne oleje.	Zbiorniki lub beczki w rejonach obwatowanych.	Zabezpieczony rurociąg lub system ręczny.		
Topniki.	Zamknięty silos jeśli topnik pyłotwórczy	Przenośniki w osłonie zamkniętej ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny.	Mieszanie z koncentratami lub innym materiałem.	
Koncentraty.	Zamknięte. Beczki, worki jeśli koncentraty pyłotwórcze.	Zamknięty ze zbieraniem pyłu. Zamknięty przenośnik lub pneumatyczny	Mieszanie z zastosowaniem przenośników. Suszenie lub spiekanie.	
Karty elektroniczne	Przykryte nawy, skrzynie	Zależnie od materiału	Mielenie + separacja na zasadzie różnicy gęstości, spoielanie	Plastyki mogą być źródłem ciepła
Pył miałki	Zamknięte, jeśli pył jest lotny	Zamknięte ze zbieraniem pyłu. Pneumatyczny	Mieszanie, Grudkowanie	
Pył gruby (surowiec lub żużel granulowany)	Przykryte nawy	Ładowarka mechaniczna	Prażenie w celu usunięcia lotnych składników organicznych (VOC)	Zbieranie oleju w razie konieczności
Film, zmiotki katalizatorów	Beczki, duże worki, beły	Zależnie od materiału	Spoielanie, prażenie	
Materiał platerowany	Beczki, skrzynie	Zależnie od materiału	Usuwanie powłoki platerowej za pomocą	

			CN lub kwasu azotowego	
Materiał kawałkowy (surowiec lub żużel)	Otwarte (pod gołym niebem)	Zależnie od materiału		Zbieranie oleju w razie konieczności
Całe pozycje	Otwarte lub przykryte nawy	Zależnie od materiału	Rozdrabnianie (mielenie)	Zbieranie oleju w razie konieczności
Materiały reaktywne	Oddzielne składowanie (odizolowane)	Zależnie od materiału	Kruszenie lub ładowanie w całości	Zbieranie kwasu
Kwasy: - Kwas odpadowy	Zbiorniki kwasoodporne.		Sprzedaż lub neutralizacja.	
Kwas odzyskany	Zbiorniki kwasoodporne.		Sprzedaż.	
Produkty – Katody, kęsy i wlewki. Pręty i druty.	Otwarty obszar z betonowym podłożem lub składowisko przykryte.			
Pozostałości procesowe do odzysku.	Przykryte lub zamknięte zależnie od tworzenia się pyłów.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odwadniania
Odpady do usuwania.	Przykryte lub zamknięte nawy, duże worki lub szczelne beczki, zależnie od materiału.	Zależnie od warunków.		Odpowiedni system odwadniania

Tabela 6.8: Transport i obróbka wstępna materiału

### 6.3.2 Procesy produkcyjne metali

Jak napisano wyżej istnieje wiele możliwych procesów i kombinacji procesów stosowanych do odzyskiwania metali szlachetnych. Dokładna kombinacja zależy od surowców i osnowy, która zawiera metale. Poniższa tabela przedstawia ogólne etapy procesów, możliwe problemy i techniki do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT dla tych procesów.

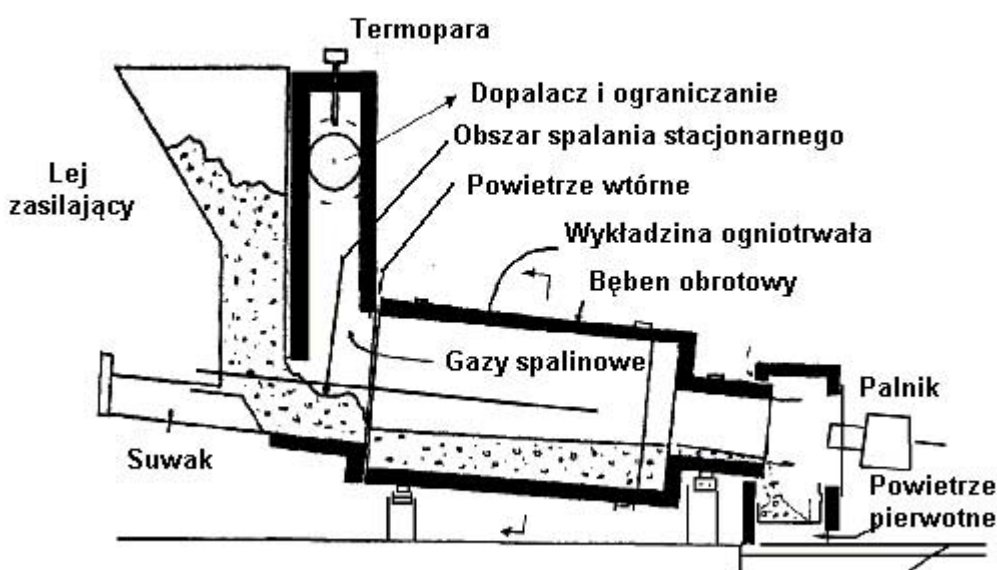
Proces	Możliwy problem	Techniki do wzięcia pod uwagę	Uwagi
Spopielanie	Pył, lotne składniki organiczne (VOC), dioksyny, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	Sterowanie procesu, dopalacz i filtr tkaninowy.	Piec obrotowy jeśli nie bardzo mała skala.
Kruszenie, mieszanie lub suszenie	Pył	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Grudkowanie	Pył	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Wytapianie i usuwanie selenu/przeprowadzanie w stan lotny	Pył, metale, lotne składniki organiczne, NO <sub>x</sub> i SO <sub>2</sub>	Ograniczanie, zbieranie gazu i usuwanie pyłu. Płuczka (skruber)	Płuczka lub elektrofiltr mokry dla odzysku selenu.
Kupelacja	Tlenek ołowiu	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	Stosować kroki technologiczne jak dla miedzi
Trawienie kwasem	Kwaśne gazy. Rozlania kwasu.	Ograniczanie, zbieranie gazu i system odzysku/płukania	Patrz również tabela 6.11
Oczyszczanie (rafinacja)	Kwaśne gazy, NH <sub>3</sub> Rozlania kwasu	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	Patrz również tabela 6.11
Utlenianie lub redukcja	Składniki chemiczne Rozlania chemikalii	Ograniczanie, zbieranie gazu i płukanie/oczyszczanie	Patrz również tabela 6.11
Topienie, wytwarzanie stopów i odlewanie	Pył i metale	Ograniczanie, zbieranie gazu i filtr tkaninowy	
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne składniki organiczne	Ograniczanie, zbieranie gazu i odzysku/pochłanianie	Patrz również tabela 6.11
Rozpuszczanie	HCl, Cl <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	Ograniczanie, zbieranie gazu	Patrz również tabela

		i system odzysku/płukania	6.11
Destylacja		Ograniczanie, zbieranie gazu i system odzysku/płukania	Patrz również tabela 6.11

Tabela 6.9: Techniki do wzięcia pod uwagę dla etapów produkcyjnych metali.

### PRZYKŁAD 6.0 SPOPIELANIE MATERIAŁU FOTOGRAFICZNEGO

**Charakterystyka:** - stosowanie pieca obrotowego z dobrym systemem sterowania, zbierania gazu i oczyszczania gazu. Obracanie i sterowanie procesu umożliwia dobre mieszanie materiału i powietrza.



Rysunek 6.4: Piec do spopielenia dla filmu fotograficznego

**Główne korzyści dla środowiska:** - łatwiejsze zbieranie gazów spalania, dopalanie i oczyszczanie gazów w porównaniu ze statycznymi lub skrzynkowymi piecami do spopielenia.

**Dane eksploatacyjne:** - brak danych.

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - skutek pozytywny – dobra skuteczność zbierania przy zmniejszonym zużyciu energii, wykorzystując ciepło spalania filmu, w porównaniu z podobnymi systemami.

**Aspekty ekonomiczne:** - szacunkowy nakład inwestycyjny 450 000 funtów sterlingów dla instalacji o wydajności 500 kg/h (dane 1998).

**Możliwość zastosowania:** - spopielenie wszystkich materiałów fotograficznych.

**Przykładowe zakłady:** - Zjednoczone Królestwo Wielkiej Brytanii i Irlandii Północnej

**Bibliografia:** - [tm 005, HIMP 1993], [tm 106, Farrell, 1998]

Piec	Stosowane procesy	Zalety	Wady
Piec szybowy	Wytapianie	Ustalony (znany).	System sterowania wymaga rozwoju. Możliwe jest wdmuchiwanie miękkiego materiału przez dysze.
Piec obrotowy	Wytapianie	Duża szybkość wytapiania przy stosowaniu tlenu. Obracanie powoduje dobre mieszanie.	Proces nieprzelotowy. (nieciągły)
Piec elektryczny (oporowy, indukcyjny, łukowy)	Wytapianie	Małe ilości gazu. Warunki redukujące. Wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę.	Koszt energii
ISA Smelt	Wytapianie	Zakres materiałów. Odzysk z innymi metalami np. Cu	Minimalna wielkość.
Piec płomienny	Wytapianie i kupelacja	Ustalony. Procesy są łączone.	Proces nieprzelotowy
Piec obrotowy z dmuchaniem od góry lub przechył-obrotowy piec z paliwem tlenowym (TROF)	Wytapianie lub kupelacja	Kompaktowy, łatwy do obudowania zamkniętego. Łączy procesy.	Może być drogi. Proces nieprzelotowy.
Prażak z gazem obiegowym	Prażenie selenu, wytapianie	Lepsza wymiana ciepła	
Kupela z tlenem dmuchanym przez dennicę.	Kupelacja	Niskie zużycie paliwa. Wysoki odzysk i duża szybkość procesu. Wznoszące się gazy są płukane przez ciekłą warstwę glejty ołowiowej	Proces nieprzelotowy
Kupela	Kupelacja		Bardzo mocno polega na zbieraniu spalin

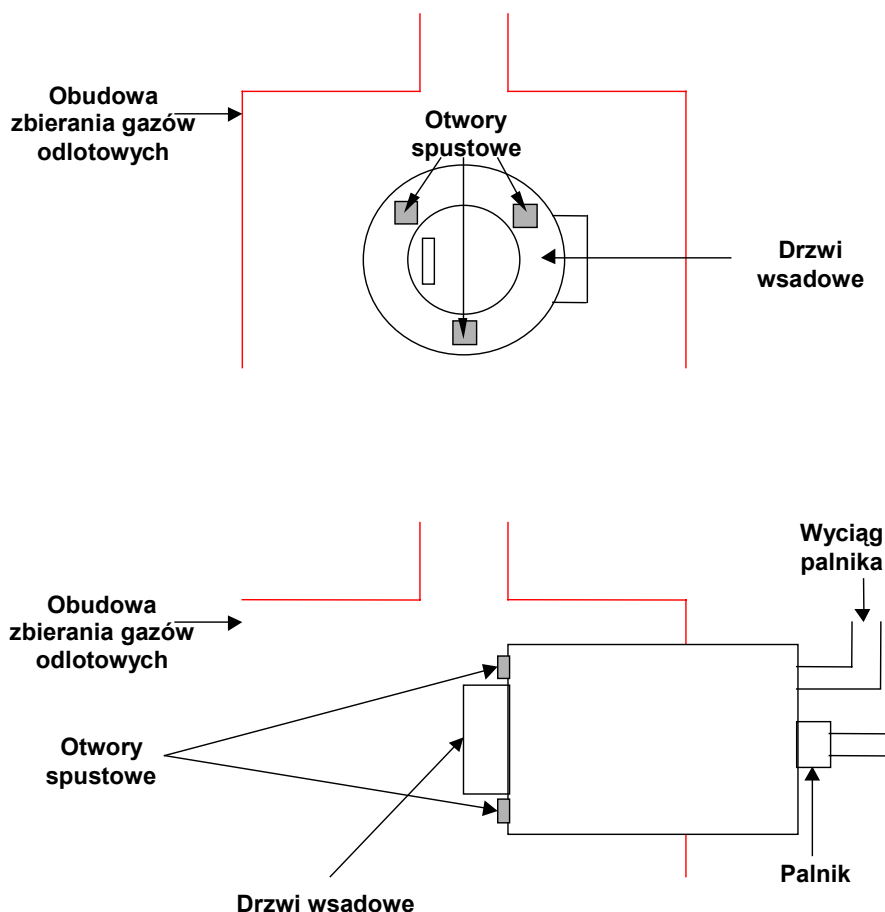
Tabela 6.10: Piece do wytapiania i kupelacji

### 6.3.3 Zbieranie spalin/gazów i ograniczanie

Techniki omawiane w punkcie 2.7 niniejszego dokumentu są technikami do wzięcia pod uwagę dla różnych stopni procesu stosowanych w produkcji metali szlachetnych itd. Stosowanie kołpaków (okapów) wtórnych dla rynien, wlewnic i drzwi wsadowych jest również techniką do wzięcia pod uwagę. Procesy zazwyczaj wiążą się z działaniem na małą skalę a zatem techniki takie jak uszczelnienie reaktora i ograniczanie mogą być stosunkowo łatwe i tanie do wdrożenia

#### **PRZYKŁAD 6.02 ZBIERANIE GAZÓW ODLOTOWYCH**

**Charakterystyka:** - Jedna strefa ładowania i spuszczenia dla pieca obrotowego.



**Rysunek 6.5: Jeden system zbierania gazów odlotowych**

Zużycie wykładziny pieca może oznaczać, że otwory spustowe przy końcu drzwi wsadowych mogą nie pozwalać na spuszczenie całego metalu.

**Główne korzyści dla środowiska:** - łatwiejsze zbieranie gazów odlotowych z pojedynczego punktu.

**Dane eksploatacyjne:** - brak danych

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - skutek pozytywny – dobra skuteczność zbierania przy zmniejszonym zużyciu energii w porównaniu z podobnymi systemami.

**Aspekty ekonomiczne:** - niski koszt modyfikacji, zdolność przeżycia ekonomicznego w kilku instalacjach. Rozwiązanie rentowne w kilku instalacjach).

**Możliwość zastosowania:** - wszystkie piece obrotowe

**Przykładowe instalacje** - Francja, Zjednoczone królestwo WB i IP

**Bibliografia:** - [tm 106, Farrell, 1998]

Istnieje kilka zagadnień specyficznych dla miejsca, które będą mieć zastosowanie, a niektóre z nich są omawiane wcześniej w tym rozdziale. Zasadniczo technologie procesów omawiane w niniejszym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem, będą spełniać surowe wymagania ochrony

środowiska. Niżej prezentowane są techniki do usuwania składników z niektórych gazów odlotowych.

Stosowany odczynnik	Składnik w gazie odlotowym	Metoda oczyszczania
Rozpuszczalniki, lotne składniki organiczne	Lotne składniki organiczne (VOC), zapach	Ograniczanie, skraplanie. Węgiel aktywny, biofiltr.
Kwas siarkowy (+siarka w paliwie lub surowcu)	Dwutlenek siarki	System płuczki mokrej lub półsuchej.
Woda królewska	NOCl, NO <sub>x</sub>	System płuczki kaustycznej
Chlor, HCl	Cl <sub>2</sub>	System płuczki kaustycznej
Kwas azotowy	NO <sub>x</sub>	Utleniać i absorbować, zawracać do obiegu, system płuczki
Na lub KCN	HCN	Utleniać nadtlakiem wodoru lub podchlorynem
Amoniak	NH <sub>3</sub>	Odzysk, system płuczki
Chlorek amonu	Aerozol	Odzysk przez sublimację, system płuczki
Hydrazyna	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (być może rakotwórcza)	Płuczka lub węgiel aktywny
Borowodorek sodu	Wodór (niebezpieczeństwo wybuchu)	Unikać, jeśli to możliwe, przy przetwarzaniu platynowców (zwłaszcza Os, Ru)
Kwas mrówkowy	Formaldehyd	System płuczki kaustycznej
Chloran sodu/HCl	Tlenki Cl <sub>2</sub> (niebezpieczeństwo wybuchu)	Kontrola końcowego punktu procesu
Podchloryn jest niedozwolony w pewnych Regionach.		

**Tabela 6.11: Chemiczne metody oczyszczania dla niektórych składników gazowych**

W przemyśle stosowane są również piece do topienia. Stosowane są piece elektryczne (oporowe, indukcyjne, łukowe) i piece opalane gazem/olejem. Przy piecach indukcyjnych nie są produkowane gazy spalania i dzięki temu unika się zwiększenia wielkości instalacji ograniczającej.

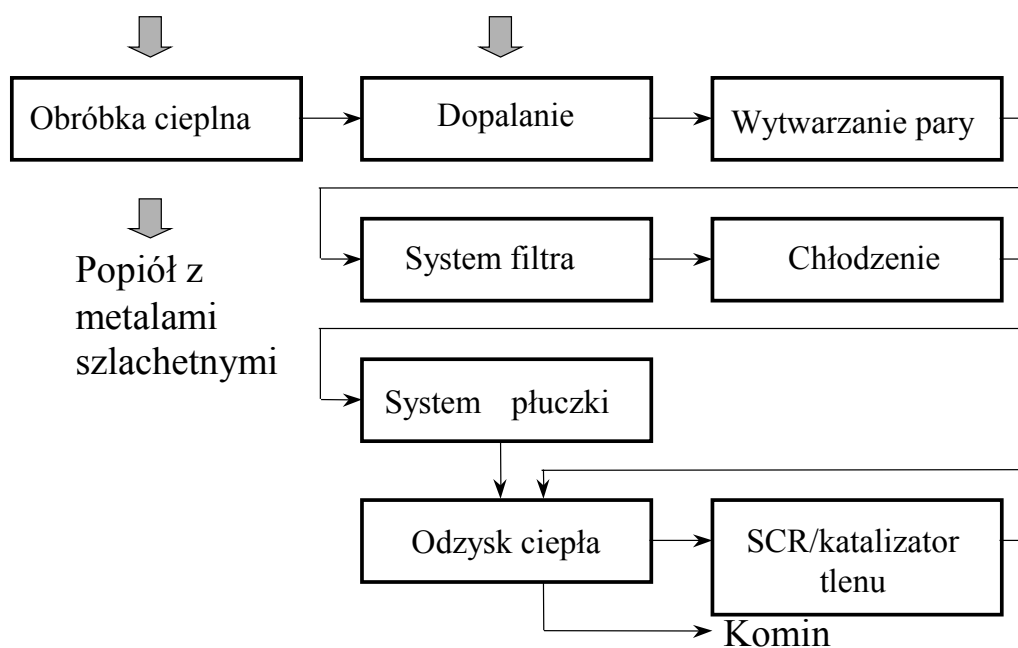
Procesy hydrometalurgiczne są bardzo ważne w pewnych procesach produkcyjnych. Ponieważ procesy hydrometalurgiczne angażują stopień ługowania i elektrolizy, to generowane gazy, takie jak HCl, muszą być odzyskiwane lub obrabiane. Musi być również stosowane odpowiednie usuwanie materiału po ługowaniu i zużytego elektrolitu. Techniki omawiane w punkcie 2.9 dotyczące zapobieganiu emisjom do wody, na przykład przez ograniczanie systemów ściekowych są odpowiednie tak jak techniki do odzyskiwania lotnych składników organicznych i techniki stosowania łagodnych rozpuszczalników.

### **PRZYKŁAD 6.03 STOSOWANIE SCR i SNCR**

**Charakterystyka:** - stosowanie SCR lub SNCR w procesach metali szlachetnych.

ZMIOTKI

PALIWO



**Główne korzyści dla środowiska:** - usuwanie  $\text{NO}_x$

**Dane eksploatacyjne:** - brak danych.

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - stosowanie odczynników i energii.

**Aspekty ekonomiczne:** - zdolne do ekonomicznego przeżycia w jednej instalacji.

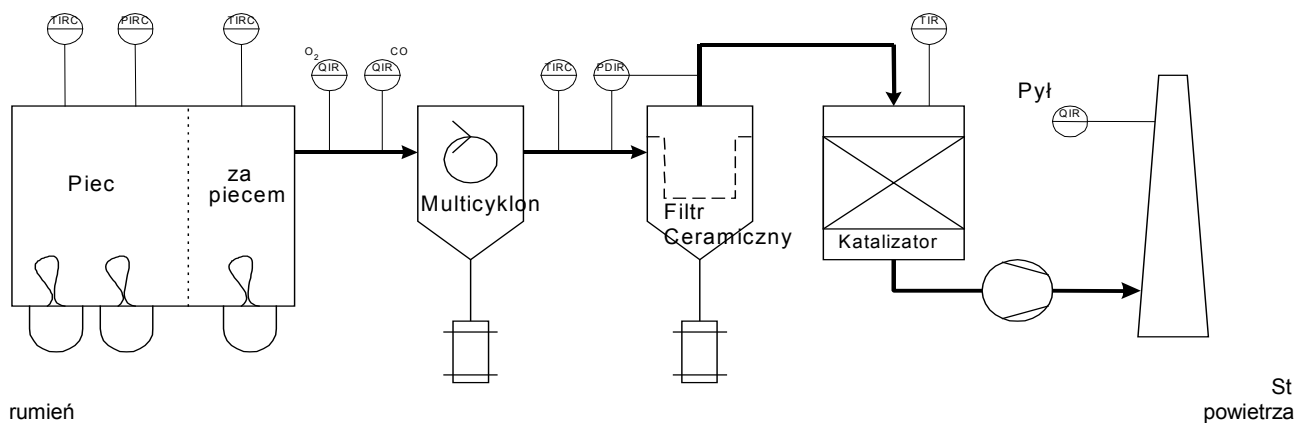
**Możliwość zastosowania:** brak danych

**Przykładowe instalacje:** - Niemcy

**Bibliografia:** - [odpowiedź niemiecka na drugą wersję wstępną Dokumentu]

#### **PRZYKŁAD 6.04 KATALITYCZNE NISZCZENIE DIOKSYN**

**Charakterystyka:** - stosowanie reaktora katalitycznego do usuwania dioksyn.



rumień  
odpadowego: 800 m<sup>3</sup>/h

#### **Filtr ceramiczny**

Czysty gaz: <10 mg (pyłu)/m<sup>3</sup>

#### **Katalizator**

dioksyna/furan: < 0,1 ng/m<sup>3</sup>

Powierzchnia filtracyjna:	24 m <sup>2</sup>	objętość:	170 l
Spadek ciśnienia:	15 hPa	max. Przepływ:	1500 m <sup>3</sup> /h
Temperatura:	max. 400 °C	czas pobytu:	> 0,25 s

**Główne korzyści dla środowiska:** - usuwanie dioksyn.

**Dane eksploatacyjne:** - osiągnięto < 0,01 ng/Nm<sup>3</sup>.

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - zwiększone zużycie energii.

**Aspekty ekonomiczne:** - zdolność do ekonomicznego przeżycia w jednej instalacji.

**Możliwość zastosowania:** brak danych

**Przykładowe instalacje:** Niemcy

**Bibliografia:** - [odpowiedź niemiecka na drugą wersję wstępną Dokumentu]

### 6.3.4 Sterowanie procesu

Zasady sterowania procesem omówione w punkcie 2.7 mają zastosowanie do procesów produkcyjnych stosowanych w tej Grupie. Niektóre z pieców i procesów mogą być ulepszone przez zastosowanie wielu z tych technik.

#### **PRZYKŁAD 6.05 STEROWANIE PROCESU DLA PIECA MILLERA**

**Charakterystyka:** - W procesie Millera złoto jest topione przy około 1000°C a chlor gazowy jest przedmuchiwany przez kąpiel. Zanieczyszczenia metaliczne tworzą chlorki i żużel lub są wyprowadzane w gazach odlotowych. Początkowe pobieranie chloru jest wysokie i nadmiar chloru może być łatwo emitowany. Ręczne regulowanie dodatku chloru jest trudne. Tworzenie większości chlorków metali jest egzotermiczne i prowadzenie ciągłego pomiaru temperatury może być stosowane do regulowania szybkości dodawania chloru.

**Główne korzyści dla środowiska:** - zapobieganie emisji chloru

**Dane eksploatacyjne:** - informowano, że uwalnianie wolnego chloru do powietrza było < 1 ppm za płuczką venturi i mokrym elektrofiltrem.

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - pozytywne – zapobieganie nadmiernemu zużyciu chloru.

**Aspekty ekonomiczne:** - nie są oszacowane, ale koszty są niskie, znana jest eksploatacja ze zdolnością do przeżycia ekonomicznego.

**Możliwość zastosowania:** - wszystkie procesy Millera.

**Przykładowe zakłady:** - Zjednoczone Królestwo WB i IP.

**Bibliografia:** - [tm 005, HMP 1993].

### 6.3.5 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla miejsca, informuje się, że istniejące systemy oczyszczania posiadają wysoki standard. Wszystkie ścieki powinny być oczyszczane w celu usuwania



rozpuszczonych metali i zawiesiny stałej, odpady zawierające cyjanek i roztwory muszą być również oczyszczane. Linie wody zasilającej i linie ścieków mogą być rozdzielone. Techniki podane w punktach 2.9 i 6.2.3 są technikami do wzięcia pod uwagę. W szeregu instalacji woda chłodząca i oczyszczane ścieki, łącznie z wodą deszczową, są ponownie wykorzystywane lub zwracane w obrębie procesów.

### 6.3.6 Ogólne techniki

- Scharakteryzowanie surowców przed ich odbiorem tak ażeby można było rozpoznać nieprzewidziane domieszki i zanieczyszczenia i żeby można było wziąć pod uwagę trudności z transportowaniem, składowaniem i przetwarzaniem i aby w razie potrzeby przekazać materiał innemu zakładowi przetwarzającemu.
- Pobieranie próbek i analiza surowców tak szybko jak to możliwe tak ażeby aspekty handlowe mogły być potwierdzone i opcje procesu określone dla konkretnego surowca.
- Systemy obsługi surowców minimalizujące wycieki cieczy i emisje pyłów. Do składowania i podczas transportu powinny być stosowane solidne opakowania.
- Składowanie surowców w zamkniętych budynkach, jeśli jest taka konieczność, z oddzielnym składowaniem materiałów reaktywnych.
- Etapy obróbki wstępnej dla filmu fotograficznego i papieru przy zastosowaniu pieca obrotowego i dopalacza razem z systemem gaszenia popiołu, którego konstrukcja ma wysoki standard HCl. Może być konieczne wypłukiwanie HCl z gazu odlotowego i usuwanie z niego pyłu. W przypadku surowca, który zawiera mniejsze ilości papieru należy stosować procesy ługowania oparte na trisioarczanie sodu i enzymach.
- Stopnie obróbki wstępnej dla katalizatorów i mniejszych ilości materiału, zawierającego platynowce, w skrzynkowych piecach do spopielenia z użyciem dopalacza, gdzie to jest konieczne, i filtrów tkaninowych, płuczki itd., które są profesjonalnie zaprojektowane i skonstruowane oraz mają wysoki standard, tak ażeby nie mogły występować przecieki. Odzysk ciepła w formie produkcji energii lub rekuperacji powinien być praktykowany jeśli to możliwe.
- Obróbka wstępna małych ilości materiału w piecach do spopielenia ze szczelnymi skrzynkami przy użyciu profesjonalnie zaprojektowanego wyposażenia do zbierania i ograniczania łącznie z dopalaczami gdzie to konieczne.
- Stosowanie technik takich jak kalcynowanie lub ługowanie/rozpuszczanie, gdzie to możliwe, do odzysku materiału nośnego katalizatora. Materiał mógłby być odzyskiwany i stosowany jako materiał szlifierski, sole glinowe, żużel obojętny lub materiał nośny katalizatora.
- Stosowanie sprawdzonych procesów odzysku i rafinacji metali szlachetnych w połączeniu ze sprawdzonymi, skutecznymi systemami ograniczania, które są dostępne dla przedsiębiorcy i które osiągają standardy środowiskowe podane w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu. Stosowanie raczej miedzi niż ołowiu w obiegu wytapiania.
- Systemy ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosujące rozpuszczalniki nietoksyczne tak dalece jak jest to możliwe. Stosowanie systemów ograniczania i odzysku lotnych składników organicznych.
- Kontrola działania pieca w celu optymalizacji warunków roboczych. Kluczowymi parametrami są temperatura w różnych punktach pieca i systemu obsługi gazu, stężenia tlenu i tlenku węgla oraz ciśnienie w systemie. Parametry te powinny być stosowane do sterowania tempa podawania materiału wsadowego w maksymalnie możliwym stopniu.
- Sterowanie procesów stopni chemicznych i hydrometalurgicznych i instalacji ograniczania stosując właściwe metody tak, ażeby było możliwe utrzymywanie warunków roboczych na optymalnym poziomie i alarmowanie stanów, które wykraczają poza dozwolony zakres roboczy.
- Zbieranie i ponowne wykorzystywanie gazów kwaśnych takich jak HCl, HNO<sub>3</sub> i Cl<sub>2</sub>. Obróbka CN w strumieniach gazu.

- Profesjonalna konstrukcja systemów zbierania i ograniczania pyłu, kwaśnego gazu, CN, lotnych składników organicznych i par metali. Eksploatowanie tych systemów w celu zapobiegania i redukcji emisji do środowiska. Osiągalne poziomy emisji są podane dalej.
- Stosowanie ograniczonych systemów ściekowych instalacji gdzie to możliwe. Ścieki mają być oczyszczane stosownie do ich zawartości i analizowane przed zrzucaniem. Ciecze płuczkowe powinny być również oczyszczane i analizowane przez zrzucaniem.
- Analiza odpadów przed ich przekazaniem w inne miejsca tak ażeby można było stosować prawidłowe usuwanie lub prawidłowy przebieg odzysku.
- Operatorzy instalacji powinny być szkoleni i instruowani w zakresie prawidłowych procedur roboczych i parametrów kontrolnych.
- Stosowanie dobrej praktyki konserwacji/utrzymania ruchu dla instalacji technologicznych, systemów ograniczania i innych procesów pomocniczych. Dla tych systemów powinien być przyjęty system kontroli.

### 6.3.7 Wykorzystanie energii

Ponowne wykorzystanie energii lub wytwarzanie elektryczności są technikami do wzięcia pod uwagę pod warunkiem, że lokalne specyficzne warunki pozwalają na realizację tego w sposób ekonomiczny.

## 6.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

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

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w obrębie danego sektora; którymi dla produkcji metali szlachetnych są lotne składniki organiczne, pyły opary, dioksyny, zapachy,  $\text{No}_x$ , inne gazy kwaśne takie jak chlor i  $\text{SO}_2$ , ścieki, pozostałości takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

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

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na

uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

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

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

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

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

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

Na najlepsze dostępne techniki ma wpływ szereg czynników i potrzebna jest metodologia badania technik. Zastosowane tu podejście jest opisane niżej.

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

Po drugie proces powinien się nadawać do stosowania z najlepszymi systemami zbierania gazu i ograniczania. Stosowane procesy zbierania oparów i ograniczania będą zależeć od charakterystyk procesów głównych, na przykład pewne procesy unikają przewożenia kadzi i dlatego są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne procesy mogą być zdolne do łatwiejszej obróbki materiałów zawracanych i dlatego ograniczają większy wpływ na środowisko przez zapobieganie usuwaniu odpadów.

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

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

Następujące punkty podsumowują zalecaną metodologię zastosowaną w tej pracy: -

- Czy proces jest sprawdzony przemysłowo i niezawodny?
- Czy są ograniczenia we wsadzie, który może być przetwarzany?
- Rodzaj wsadu i inne metale zawarte w nim (np. Cu, Pb, Zn) wpływają na wybór procesu.
- Czy są ograniczenia poziomu produkcji? - np. czy ekonomiczna jest maksymalna czy minimalna wydajność.
- Czy do procesu mogą być zastosowane najnowsze i najskuteczniejsze techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń?
- Czy proces i kombinacje środków ograniczających mogą osiągać najniższe poziomy emisji? Możliwe do osiągnięcia emisje są przytaczane później.
- Czy istnieją inne aspekty, na przykład aspekty związane z bezpieczeństwem procesów?

W czasie pisania tego dokumentu kilka procesów i kombinacji środków ograniczających jest w stanie pracować według najwyższych standardów środowiskowych i spełniać wymagania BAT. Procesy różnią się pod względem wydajności i materiałów, jakie mogą być stosowane i dlatego włączonych jest kilka kombinacji. Wszystkie procesy maksymalizują ponowne wykorzystywanie pozostałości i minimalizują emisje do wody. Procesy różnią się pod względem ekonomiczności. Niektóre procesy muszą pracować z wysoką wydajnością aby były ekonomiczne w eksploatacji, podczas gdy inne nie są zdolne do osiągnięcia wysokich wydajności.

Techniki zbierania i ograniczania zanieczyszczeń stosowane z tymi procesami były omawiane w ramach technik do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT i jeśli są zastosowane w połączeniu z procesem metalurgicznym, będą dawać w wyniku wysoki poziom ochrony środowiska.

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

Poziom będzie się również zmieniał z czasem zależnie od stanu wyposażenia, jego konserwacji i sterowania procesu instalacji ograniczania zanieczyszczeń. Działanie procesu źródłowego będzie również wpływać na wyniki, ponieważ prawdopodobnie będą miały miejsce zmiany temperatury, objętości gazu a nawet charakterystyk materiału przez cały proces lub przez jego część. Dlatego osiągalne emisje są tylko bazą pozwalającą na ocenę rzeczywistych wyników instalacji. Na lokalnym poziomie musi być uwzględniana dynamika procesu i inne zagadnienia specyficzne dla konkretnego miejsca. Przykłady podane w rozdziale dotyczącym technik do wzięcia pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT podają koncentracje związane z istniejącymi procesami. [tm 137 Copper Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Miedzi 1998]

#### 6.4.1 Składowanie i transport materiałów

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

#### 6.4.2 Wybór procesu

Nie jest możliwe postawienie wniosku, że pojedynczy proces może być zastosowany do tej grupy metali. Procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne, które są stosowane obecnie tworzą podstawę najlepszych dostępnych technik BAT ale dodatkowo w połączeniu z nimi powinny być stosowane czynniki ogólne i techniki zbierania oparów i ograniczania, opisane wyżej i w rozdziale 2.

Stosowanie cyklu miedziowego do wytapiania metali szlachetnych posiada niższy potencjał dla emisji ołowiu do wszystkich mediów środowiskowych i powinno być wykorzystywane jeśli pozwala na to kombinacja surowców, wyposażenia i produktów.

##### 6.4.2.1 Procesy obróbki wstępnej

Procesy obróbki wstępnej są opisane wcześniej w tym rozdziale i są przeznaczone do obróbki i pobierania próbek przychodzących materiałów. Wdrożono szeroki zakres procesów dla wielu stosowanych materiałów i nie jest możliwe wybranie pojedynczego procesu obróbki wstępnej. Dlatego zasadami najlepszych dostępnych technik BAT dla obróbki wstępnej są sposób w jaki materiały są transportowane i przekazywane, sposób w jaki proces jest ograniczany i kontrolowany oraz stosowanie stabilnego skutecznego ograniczania dla stosowanych materiałów i odczynników.

Zagadnienia te są omówione w punktach 2.3 do 2.10. Metody obróbki chemicznej dla niektórych produktów reakcji są przedstawione w tabeli 6.11.

##### 6.4.2.2 Piece do procesów pirometalurgicznych

Stosowana technika	Surowce	Uwagi
Piec Millera	Stop złota.	Indukcyjny lub opalany olejem napędowym. Kontrola temperatury lub dozowanie chloru. Skuteczne systemy zbierania.
Piec kupelacyjny. BBOC	Stopy srebra (z Cu, Pb).	Stosując lancę tlenową w piecu płomiennym lub BBOC zużywa się mniej energii i uzyskuje wyższy stopień odzysku.
TBRC i TROF	Mieszane koncentraty, szlamy i materiały wtórne.	Z materiałami miedź/ołów. Piec w osłonie zamkniętej.
Piec szybowy	Zmiotki, popioły i koncentrat.	Wymaga nowoczesnego sterowania, dopalacza i skutecznego ograniczania. Może być konieczne usuwanie

		kwaśnego gazu.
Prażak z gazem obiegowym.	Szlamy anodowe	Usuwanie selenu i odzysk.
Piec obrotowy	Popioły i koncentrat.	Stosowane jest paliwo tlenowe. Przez cały proces konieczne jest zbieranie oparów (gazów spalania)
Piec elektryczny	Popioły i koncentrat.	Piec uszczelniony. Wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę. Mogą być mniejsze ilości gazu.
Piec ISA Smelt	Mieszane koncentraty i materiały wtórne	Z materiałami miedź/ołów.

**Tabela 6.12: Opcje pieców dla metali szlachetnych**

### 6.4.2.3 Procesy hydrometalurgiczne

Zasadniczo technologie procesów omawiane w tym rozdziale, w połączeniu z odpowiednim ograniczaniem, będą spełniać surowe wymagania ochrony środowiska. Podany jest przykład zbierania chloru gazowego, który powstaje na anodzie podczas elektrolitycznego otrzymywania metali, ługowania i rafinacji. Inne techniki posiadają ograniczanie par rozpuszczalnika stosując zamknięte reaktory ekstrakcji rozpuszczalnikowej i zbieranie i ponowne wykorzystywanie rozpuszczalników i innych materiałów. Szczególnie odpowiednie jest stosowanie zamkniętych obiegów zbierania opisanych w 6.2 podobnie jak metod obróbki chemicznej dla produktów reakcji przedstawionych w tabeli 6.11. Znaczenie składników lotnych związków organicznych zależy od stosowanego rozpuszczalnika, składniki te mogą być wyznaczone tylko lokalnie.

### 6.4.3 Zbieranie gazu i ograniczanie

Stosowane systemy zbierania oparów/gazów odlotowych powinny wykorzystywać systemy uszczelniające pieców lub reaktorów i powinny być zaprojektowane na utrzymanie odpowiedniego podciśnienia, które zapobiega przeciekom (ucieczkom) i emisjom niezorganizowanym. Powinny być stosowane systemy, które utrzymują szczelność pieca lub sprawność ruchową kołpaka. Przykładami są wprowadzanie materiałów przez wydrążoną elektrodę, przez dysze piecowe lub lance oraz stosowanie stabilnych zaworów obrotowych w systemach zasilania wsadem. Wtórne zbieranie gazów odlotowych jest drogie i zużywa dużo energii, ale jest konieczne w przypadku niektórych pieców. Stosowany system powinien być systemem inteligentnym zdolnym do nakierowywania się na wyciąganie oparów u źródła i wyciąganie ich przez czas trwania emisji.

Najlepsze dostępne techniki dla systemów oczyszczania gazów i oparów są technikami, które stosują chłodzenie i odzysk ciepła przed filtrem tkaninowym, jeśli jest to wykonalne. Zastosowanie mają filtry tkaninowe, które stosują nowoczesne wysokowydajne materiały w dobrze zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Charakteryzują się one systemami wykrywania rozerwania worka i metodami bezpośredniego czyszczenia.

Oczyszczanie gazu dla procesu wytopienia lub spopielenia powinno obejmować etap usuwania dwutlenku siarki i/lub dopalanie, jeśli uważa się to za konieczne ażeby uniknąć lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych problemów jakości powietrza lub, jeśli mogą występować dioksyny.

Etap procesu	Składnik w gazie odlotowym	Operacja ograniczania
Transport/składowanie surowców	Pył i metale	Prawidłowe składowanie. Zbieranie pyłu i filtr tkaninowy w razie potrzeby
Obróbka wstępna surowców	Pył i metale	Prawidłowa obróbka wstępna. Zbieranie gazu i filtr tkaninowy.
Spopielenie zmiotek i filmów	Materiał organiczny*	Prowadzenie procesu, dopalanie, prawidłowe chłodzenie gazu i filtr tkaninowy.
Prażenie i wytopianie	Pył i metale	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu,

	Tlenek węgla i materiał organiczny*. Dwutlenek siarki	chłodzenie i filtr tkaninowy. Dopalacz, wdmuchiwanie węgla.  Płukanie, w razie potrzeby.
Prażenie selenu	Pył i metale  Dwutlenek siarki	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i usuwanie pyłu. Płukanie i elektrofiltr mokry.
Rozpuszczanie i oczyszczanie chemiczne	Mgła, metale i kwaśne gazy. Inne gazy.	Prowadzenie procesu i zbieranie gazu z płuczką utleniającą. Patrz tabela 6.11
Destylacja	Chlor, brom i czterotlenki	Zamknięty obszar. Pochłaniacz/skrapłacz i płuczka.
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	Lotne składniki organiczne i zapach	Ograniczanie, skrapłacz. Filtr węglowy lub biofiltr, w razie potrzeby.
Elektrolityczne otrzymywanie metali	Kwaśne mgły	Zbieranie gazu i płukanie/usuwanie mgły.
Oczyszczanie cieplne (proces Millera)	Pył i metale.  Chlor.	Prowadzenie procesu. Zbieranie gazu, płukanie i elektrofiltr mokry.
Topienie, wytwarzanie stopów i odlewanie.	Pył i metale.  Materiał organiczny*	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy. Prowadzenie procesu, dopalanie i prawidłowe chłodzenie gazu.
Obróbka żużlu i kupelacja	Pył i metale.	Prowadzenie procesu, zbieranie gazu, chłodzenie i filtr tkaninowy.
<b>Uwaga.</b> * Materiał organiczny może zawierać lotne związki organiczne (VOC) podawane jako węgiel całkowity (bez CO) i dioksyne.		

**Tabela 6.13: Opcje ograniczania uważane za najlepsze dostępne techniki**

Systemy odzysku kwaśnego gazu i rozpuszczalnika i towarzyszące im stopnie odzysku pyłu i metalu są systemami opisanymi w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu. Systemy zbierania oparów/gazów odlotowych powinny odpowiadać najlepszej praktyce przedstawionej w technikach opisanych w punkcie 2.7. Wykorzystywanie lub recykling kwasów, żużli, szlamów i pyłów pofiltracyjnych jest uważane za część procesów.

Inne systemy ograniczania są brane pod uwagę jako mające zastosowanie dla innych części procesu, a ich przegląd jest przedstawiony w powyższej tabeli.

#### 6.4.3.1 Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT

Emisje do powietrza obejmują emisje zbierane/ograniczone z różnych źródeł, oraz emisje niezorganizowane lub nie wyłapywane z tych źródeł. Nowoczesne, dobrze prowadzone systemy skutecznie usuwają zanieczyszczenia i informacja posiadana w czasie pisania tego dokumentu wskazuje, że emisje niezorganizowane mogą wносить największy udział do emisji całkowitych.

Dla wszystkich procesów emisje do powietrza są oparte na emisjach z:

- procesów transportu i składowania, suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania materiałów.
- procesów żużlowych lub wydzielania oparów z kąpieli metalu.
- procesów oczyszczania chemicznego, cieplnego i z procesów elektrolitycznego otrzymywania metali.
- procesów topienia, wytwarzania stopów, odlewania itd.

Emisje niezorganizowane mogą być bardzo znaczące i można je prognozować na podstawie skuteczności zbierania oparów oraz oszacować przez monitoring (patrz punkt 2.7). Można je wyrażać w gramach na rok lub w gramach na tonę produkowanego metalu. Emisje zbierane (zorganizowane) można również wyrażać w tych jednostkach lub, co ważniejsze, w jednostkach stężenia.

Dla większości parametrów opisujących emisje do powietrza będą mieć zastosowanie dane przytoczone w punkcie 2.8 dla różnych rodzajów ograniczania (np. osiągalny zakres emisji pyłów dla filtra tkaninowego), inne czynniki takie jak koncentracja metalu są ich pochodnymi. Następujące tabele zawierają przegląd emisji zorganizowanych (zbieranych) i niezorganizowanych do powietrza.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Strumienie gazu odlotowego z niską zawartością SO <sub>2</sub> (~ 1 – 4%)	> 99,1	Jednokontaktowa instalacja kwasu siarkowego lub WSA, (zawartość SO <sub>2</sub> w gazie zrzucanym zależy od mocy gazu wejściowego)	Dla gazów SO <sub>2</sub> o niskiej koncentracji. Łączone z płuczką suchą lub półsuchą dla redukcji emisji SO <sub>2</sub> i produkcji gipsu jeśli istnieje rynek na niego.
Strumienie gazu odlotowego z wysoką zawartością SO <sub>2</sub> (> 5%)	współczynnik przemiany > 99,7%	Dwukontaktowa instalacja kwasu siarkowego (zawartość SO <sub>2</sub> w gazie zrzucanym zależy od mocy gazu wejściowego). Do końcowego usuwania SO <sub>3</sub> może nadawać się eliminator mgły.	bardzo niskie poziomy innych polutantów powietrza będą osiągnane dzięki intensywnemu oczyszczaniu gazu przed instalacją kontaktową (płuczka mokra, elektrofiltr mokry i, w razie potrzeby, usuwanie rtęci dla zapewnienia dobrej jakości produktu tj. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
<p><b>Uwaga.</b> Tylko emisje zbierane (zorganizowane). Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania. Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza.</p>			

**Tabela 6.14: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z kompleksowych procesów metalurgicznych stosowanych do odzysku metali szlachetnych w połączeniu z produkcją miedzi i ołowiu**

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Kwaśne mgły Kwaśne gazy	< 50 mg/Nm <sup>3</sup> < 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Eliminator mgły Płuczka mokra alkaliczna/utleniająca.	Eliminator mgły umożliwi ponowne wykorzystanie zbieranego kwasu
SO <sub>2</sub> Amoniak	< 50 mg/Nm <sup>3</sup> < 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Płuczka mokra alkaliczna Płuczka kwaśna	
Chlor, brom, czterotlenki	< 2.0 mg/Nm <sup>3</sup>	Płuczka utleniająca	
NO <sub>x</sub>	< 100 mg/Nm <sup>3</sup>	Płuczka utleniająca	Odzysk kwasu azotowego po którym następuje usuwanie



			śladów. Zakres nie jest osiągalny w przypadkach gdzie stosowana jest woda królewska.
Lotne składniki organiczne lub rozpuszczalniki jako C	< 5 - 15 mg/Nm <sup>3</sup>	Ograniczanie, skraplacz, filtr węglowy lub biofiltr	
<p><b>Uwaga.</b> Tylko emisje zbierane (zorganizowane).          Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania.          Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza.</p>			

**Tabela 6.15: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z ekstrakcji chemicznej i oczyszczania, z elektrolitycznego otrzymywania metali i ekstrakcji rozpuszczalnikowej dla odzysku metali szlachetnych**

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, które mogą być stosowane dla osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Filtr tkaninowy Filtr ceramiczny	Wysokowydajne filtry tkaninowe mogą obniżać zawartości ciężkich metali do bardzo niskich poziomów. Koncentracja ciężkich metali jest związana z koncentracją pyłu i zawartością metali w pyłe.
Chlorki, fluorki i kwaśne gazy	SO <sub>2</sub> < 100 mg/Nm <sup>3</sup> Chlorki < 5 mg/Nm <sup>3</sup> Fluorki < 1 mg/Nm <sup>3</sup>	Mokra lub półsucha płuczka alkaliczna.	
NO <sub>x</sub>	< 100 mg/Nm <sup>3</sup>  < 100 - 300 mg/Nm <sup>3</sup>	Palnik z niskimi NO <sub>x</sub> , SCR lub SNCR Palnik tlenowo-paliwowy	Wyższe wartości są związane ze wzbogacaniem tlenem mającym na celu redukcję zużycia energii. W tych przypadkach zmniejszona jest objętość i masa emisji
Całkowity węgiel organiczny (TOC) jako C	< 5 - 15 mg/Nm <sup>3</sup>	Dopalacz. Optymalne spalanie.	W razie potrzeby obróbka wstępna materiału wtórnego w celu usunięcia powłok organicznych.
Dioksyny	< 0,1 – 0,5 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	Wysokowydajny system usuwania pyłu (tj. filtr tkaninowy), dopalacz po którym następuje chłodzenie. Do dyspozycji są inne techniki (np. adsorpcja przez węgiel aktywny, katalizator utleniania).	Do osiągnięcia niskich poziomów konieczna jest obróbka czystego, odpylonego gazu.
<p><b>Uwaga.</b> Tylko emisje zbierane (zorganizowane).          Emisje odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT są podane jako średnie dzienne oparte na ciągłym monitoringu podczas okresu roboczego. W przypadkach gdzie ciągły monitoring nie jest wykonalny wartość będzie średnią z okresu próbkowania.          Dla stosowanego systemu ograniczania charakterystyki gazu i pyłu będą brane pod uwagę przy projektowaniu systemu i stosowana będzie prawidłowa temperatura robocza. Dla usuwania SO<sub>2</sub> lub węgla całkowitego zmienność koncentracji w gazie surowym podczas procesów okresowych (nieciągłych) może wpływać na skuteczność systemu ograniczania.</p>			

**Tabela 6.16: Emisje do powietrza odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT z obróbki wstępnej materiałów (łącznie ze spopielaniem) takich jak prażenie, kupelacja, wytapianie, oczyszczanie cieplne i topienie, dla odzysku metali szlachetnych**

Emisje metali w dużym stopniu zależą od składu pyłu produkowanego przez procesy. Skład zmienia się w szerokim zakresie i podlega wpływom a) procesu, który jest źródłem pyłu i b) surowców, które są przetwarzane. Na przykład pył produkowany przez piec do wytapiania jest całkowicie inny niż pył produkowany podczas spopielania. W związku z tym zawartość metalu w pyłe może się bardzo różnić między procesami. Ponadto dla podobnych pieców istnieją znaczące różnice z powodu zmieniających się surowców. Dlatego w tym dokumencie nie wyszczególnia się dokładnie konkretnie osiągalnych koncentracji dla wszystkich metali emitowanych do powietrza. Zagadnienie jest specyficzne dla konkretnego miejsca.

Niektóre metale posiadają związki toksyczne, które mogą być emitowane z procesów i dlatego muszą być zredukowane w celu spełnienia właściwych lokalnych, regionalnych lub dalekosiężnych norm jakości powietrza. Uważa się, że niskie koncentracje ciężkich metali są związane ze stosowaniem wysokowydajnych, nowoczesnych systemów ograniczania takich jak membranowy filtr tkaninowy, pod warunkiem że temperatura robocza jest prawidłowa i że w projekcie są uwzględnione charakterystyki gazu i pyłu.

#### 6.4.4 Ścieki

Jest to zagadnienie specyficzne dla danego miejsca. Wszystkie ścieki będą oczyszczane w celu usunięcia zawiesiny stałej, metali, olejów/smół, pochłoniętych składników, i neutralizowane w razie potrzeby.

Dla produkcji pierwotnej i wtórnej ogólne emisje do wody pochodzą z:

- obróbki popiołu lub systemu gaszenia
- procesu elektrolitycznego otrzymywania metali, z sekcji ługowania i rozpuszczania
- systemu oczyszczania ścieków

Następująca tabela zestawia koncentracje, jakie można osiągać stosując odpowiednie metody oczyszczania ścieków, na przykład strącanie jonów metali w postaci siarczku.

Główne składniki [mg/l]				
Ag	Pb	Hg	Cu	Ni
0,02	0,05	0,01	0,3	0,03
Uwaga: - Odpowiadające zakresy są dziennymi lub godzinowymi średnimi zależnie od metody pomiaru.				

**Tabela 6.17: Emisje do wody odpowiadające stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT**

#### 6.4.5 Pozostałości procesu

Wykorzystanie lub recykling zużli i pozostałości uważa się za część procesu. Procesy produkcyjne w tym sektorze zostały opracowane przez przemysł w celu zmaksymalizowania ponownego wykorzystywania większości pozostałości procesu z jednostek produkcyjnych lub w celu wytwarzania pozostałości w postaci, która umożliwia ich zastosowanie w procesie i innych procesach produkcyjnych metali nieżelaznych.

Emisje do gleby są bardzo specyficzne dla miejsca i materiału i zależą od czynników omawianych wcześniej. Dlatego nie jest możliwe opracowanie realistycznej, typowej tabeli ilości odpowiadających stosowaniu najlepszych dostępnych technik BAT bez uszczegółowienia

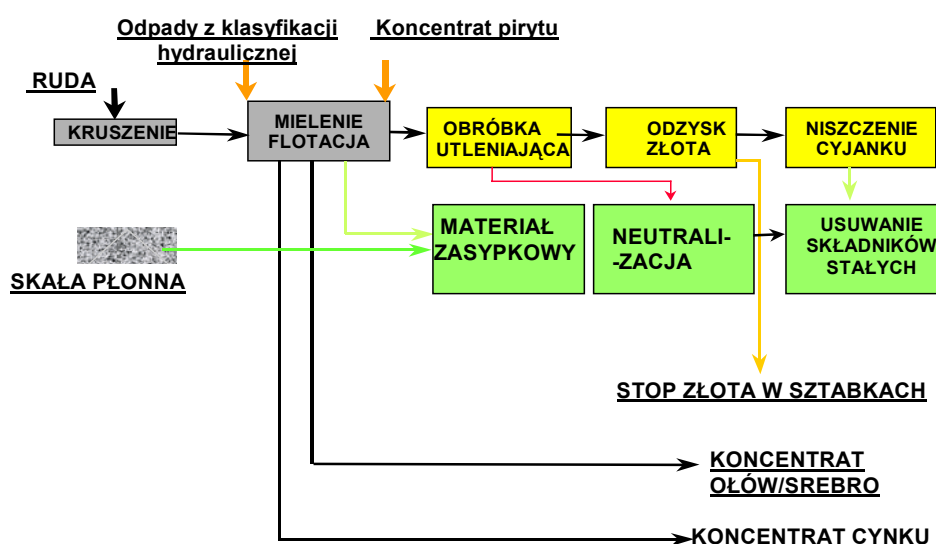
specyfikacji surowców. Zasady BAT obejmują zapobieganie odpadom i ich minimalizację oraz ponowne wykorzystywanie pozostałości, jeśli jest to wykonalne.

#### 6.4.6 Koszty związane z technikami

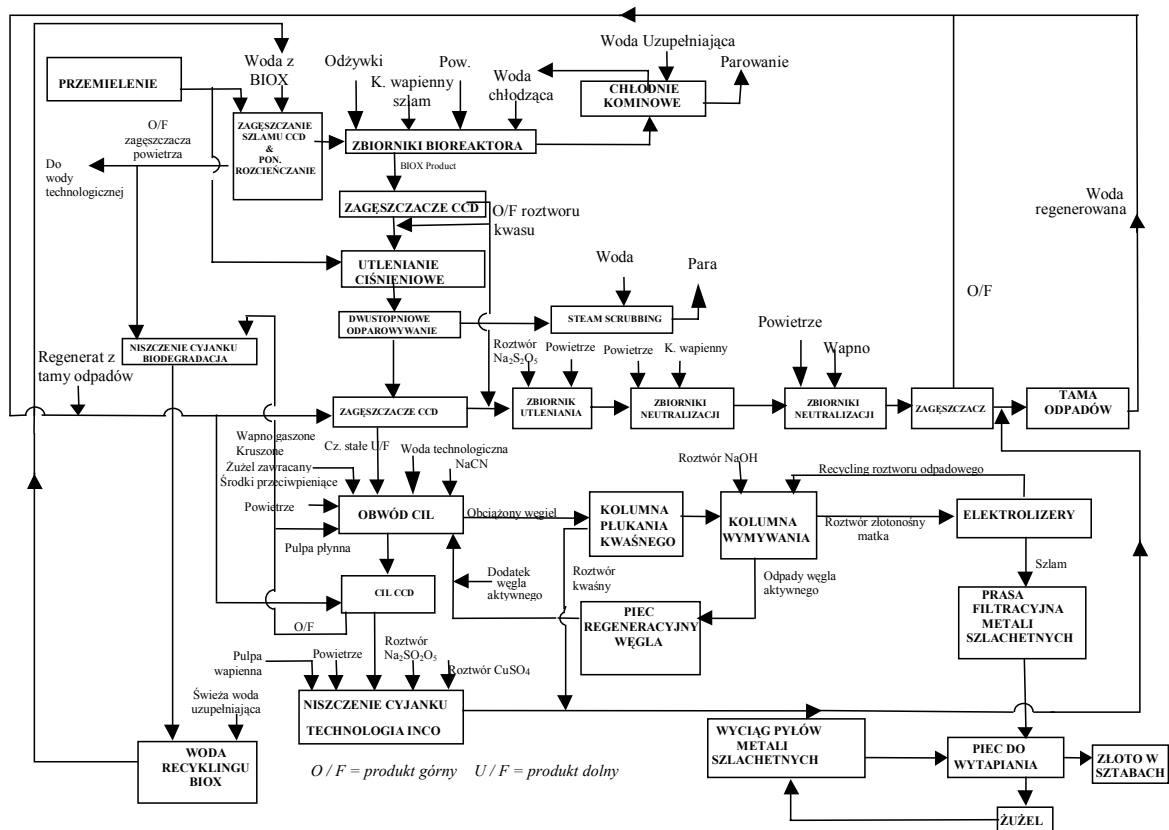
Dane kosztów zostały zebrane dla szeregu odmian procesów i systemów ograniczania. Koszty są bardzo specyficzne dla danego miejsca i zależą od szeregu czynników, ale podane zakresy umożliwiają dokonanie pewnych porównań. Dane są przytoczone w załączniku do tego dokumentu tak ażeby można było porównać koszty w całym przemyśle metali nieżelaznych.

### 6.5 Nowo powstające techniki

- Proces "J" nie jest stosowany w Europie, ale może pracować przy mniejszym zapasie złota w porównaniu z innymi procesami rafinacji złota. Stosuje on regenerowalny roztwór jodyny do rozpuszczania zanieczyszczonego złota (< 99,55 %). Złoto jest redukowane przez wodorotlenek potasu, oddzielane, płukane i suszone na proszek zawierający 99,995 % złota. Kąpiel z procesu redukcji jest umieszczana w elektrolizerze gdzie rozpuszczalne zanieczyszczenia i niezredukowane jodki żelaza osadzają się na katodzie i są usuwane dla odzysku w obiegu metali szlachetnych. Następnie roztwór jest przesyłany do elektrolizera membranowego wyposażonego w elektrody obojętne. Roztwór jodyny produkowany w przedziale anodowym i roztwór KOH produkowany w przedziale katodowym, są zwracane do obiegu [tm 5, HIMP PM 1993].
- Proces miedziowy do wytapiania srebra z surowca wtórnego zapobiega emisji związków ołowiu do powietrza. Zostało to zademonstrowane w jednej instalacji w Wielkiej Brytanii i jest to procedura stosowana nieodłącznie w rafineriach miedzi.
- Został zaprojektowany proces do obróbki koncentratu pirytu, który zawiera mikroskopijne cząsteczki złota (< 1  $\mu\text{m}$ ) dla produkcji sztabek złota, koncentratu ołów/srebro i koncentratu cynku [tm 216, Gryllia 1999]. Schematy technologiczne obróbki rudy i procesu metalurgicznego są pokazane niżej.



Rysunek 6.6: Schemat technologiczny obróbki rudy



Rysunek 6.7: Schemat technologiczny procesu metalurgicznego