

7 Technologie produkcji rtęci

7.1 Stosowane technologie i techniki

W ostatnich latach na rynku rtęci występuje tendencja spadkowa, co ma znaczący wpływ na ten sektor. Produkcja pierwotna z rud odbywa się obecnie na zasadzie kampanii w okresie kilku miesięcy w roku. Produkcji rtęci z towarzyszącej produkcji innych metali nieżelaznych nie można zmniejszyć w taki sposób i producenci miedzi, ołowiu i cynku, którzy wytwarzają rtęć z systemów płuczek wieżowych zainstalowanych przed instalacjami kwasu siarkowego mogą wytwarzać kalomel w procesie Boliden-Norzinka, który można przechowywać lub likwidować. Produkcja rtęci wtórnej z przetwarzania amalgamatu dentystycznego i lamp wykonywana jest obecnie zasadniczo jako usługa usuwania rtęci w celu wytworzenia wsadu nie zawierającego rtęci, dla odzyskania metali szlachetnych lub do likwidacji.

7.1.1 Produkcja pierwotna

7.1.1.1 Produkcja z siarczku rtęciowego (cynober)

W Europie istnieje tylko jeden producent rtęci z siarczku rtęciowego (HgS), ale technologia produkcji podobna jest do technologii innych producentów światowych. Główną różnicą jest wyższa zawartość rtęci w rudzie europejskiej, co oznacza, że ruda nie musi być wzbogacana [tm 70, Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998; tm 71, Kongres ds. Miedzi 1974].

Skały zawierające siarczek rtęciowy (HgS) kruszone są w 2 etapach do -25 mm; pył pochodzący z kruszarek i przenośników oczyszczany jest za pomocą systemu wyciągowego i filtrów workowych. Rozkruszona skała ogrzewana jest do temperatury 750°C w piecach Herreschoffa, które posiadają 8 trzonów i w których stosowane jest paliwo propanowe [tm 206, TGI 1999]. Siarczek rtęciowy jest utleniany, a rtęć i dwutlenek siarki odprowadzane są w strumieniu gazu. Rtęć jest skraplana w układzie zawierającym 32 skraplacze stalowe chłodzone wodą i zbierana. Gazy są zrzucane przez komin po przejściu przez płuczkę wodną, która pochłania pewną ilość dwutlenku siarki. Prażona skała odprowadzana jest z dna pieca i chłodzona na powietrzu; skała ta nie zawiera rtęci i sprzedawana jest jako materiał do budowy dróg.

Skroplona rtęć jest płukana za pomocą sody kaustycznej i siarczku sodu i powstały materiał prasowany jest w filtrze. Rtęć jest destylowana w celu uzyskania 99,9% czystości. Pozostałości z destylacji zawierają 5% rtęci i są grudkowane z cementem i zawracane do pieca dla odzysku [tm 206, TGI 1999].

Woda chłodząca i woda z płuczki wieżowej zawracane są do obiegu. Z systemu dokonuje się upustu, który jest neutralizowany za pomocą sody kaustycznej i traktowany siarczkiem sodu w celu wytrącenia siarczku rtęci. Przed odprowadzeniem do rzeki, ścieki przepuszczane są przez filtr węglowy [tm 70, Grupa ekspertów ds. Rtęci 1998].

7.1.1.2 Produkcja z rud i koncentratów innych metali

Innym istotnym źródłem rtęci pierwotnej jest rtęć odzyskiwana podczas produkcji innych metali nieżelaznych. Podawano, że zawartość rtęci mieści się w przedziale od 0,02 do 0,8 kg na tonę metalu (Cu, Zn lub Pb) [tm120, TU Aachen 1999]. Procesy te służą do usuwania rtęci ze strumieni gazów pochodzących z pieca prądniczego lub pieca do wytapiania przed produkcją kwasu siarkowego i przedstawione są w punkcie 2.8 i w punktach dotyczących produkcji tych metali [tm 26, PARCOM 1996]. Należy zauważyć, że każda rtęć niewychwycona na etapie usuwania będzie

występować w produkowanym kwasie siarkowym. W większości technologii uzyskuje się zawartość rtęci w kwasie siarkowym na poziomie $< 0,1$ ppm. Rtęć odzyskuje się zwykle z pozostałości wytwarzanych w różnych procesach płukania [tm 120, TU Aachen 1999].

7.1.2 Produkcja wtórna

Ponadto, kilka firm eksploatuje systemy odzysku rtęci wykorzystując jako surowiec amalgamat dentystyczny i baterie z tlenkiem srebra [tm 16, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) Rtęć 1993]. Surowce są zwykle dostarczane w beczkach do szafy odbiorczej wyposażonej w układ odciągowy oparów. Baterie i pasty wprowadzane są do odpowiednich zbiorników w celu dostosowania do retorty pieca. Temperatura retorty jest podwyższana do 700 °C przez podgrzewanie pośrednie i stosuje się podciśnienie ~ 100 -mm słupka rtęci w celu odprowadzenia rtęci ze złożonego substratu. Cykle podgrzewania trwają do 18 godzin. Gazy przeprowadzane są przez skraplacz stalowy z uszczelnionym systemem chłodzenia. Rtęć jest skraplana w uszczelnionych tyglach i przekazywana okresowo do magazynu.

Podciśnienie można wytwarzać za pomocą różnych środków, np. można zastosować wtryskiwacz wody i pompę z pierścieniem wodnym, co umożliwia stosowanie mokrego materiału wsadowego. Pompy podciśnieniowe tłoczą materiał do układu płuczki wieżowej w celu usunięcia rtęci.

7.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Dane dotyczące emisji i zużycia w technologiach innych metali nieżelaznych, w których wytwarzana jest również rtęć, przedstawione są w odpowiednich rozdziałach dotyczących miedzi i cynku/ołowiu. W procesach tych, w zależności od zawartości rtęci w koncentracie, zasadniczo wytwarza się rtęć lub kalomel w przedziale od $0,02$ do $0,8$ kg rtęci na tonę wytwarzanego metalu [tm 120, TU Aachen 1999].

7.2.1 Rtęć pierwotna

Istnieją potencjalne emisje rtęci i jej związków, dwutlenku siarki i pyłów do atmosfery oraz do wody. Prażona skała i szlam z oczyszczania ścieków zawierają odpady stałe.

Pora roku	Emisja Hg do atmosfery mg/Nm^3	kg Hg na tonę wytwarzanej Hg	Dwutlenek siarki mg/Nm^3
Zima	10 - 15	5 - 10	
Lato	15 - 20	10 - 20	
Uwaga: Różnica sezonowa spowodowana jest zmianami temperatury w skraplaczach. Brak danych dotyczących SO_2 .			

Tabela 7.1: Emisje do atmosfery z produkcji pierwotnej

Rok	Emisja Hg do wody ppb.	Objętość m ³
1993	4	31000
1994	28	11000
1995	66	32500
1996	83	29000
1997	67	45500

Tabela 7.2: Emisje do wody pochodzące z produkcji pierwotnej

7.2.2 Rtęć wtórna

Rok	Hg do atmosfery mg/Nm ³	kg Hg na tonę wytwarzanej Hg	Dwutlenek siarki mg/Nm ³
1997	7	0.002	

Tabela 7.3: Emisje do atmosfery z produkcji wtórnej

Rok	Hg do wody ppb.	Objętość m ³
1997	0.3 g/tonę	

Tabela 7.4: Emisje do wody z produkcji wtórnej

7.2.3 Pozostałości technologiczne

Produkcja metali związana jest z wytwarzaniem wielu produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które wymienione są również w Europejskim Katalogu Odpadów (dyrektywa Rady 94/3/EWG). Najważniejsze pozostałości właściwe dla danej technologii przedstawione są poniżej.

Prażona skała płonna pozbawiona rtęci jest wykorzystywana do celów budowlanych. Stanowi ona ponad 90% ilości surowca.

Szlamy pochodzące z procesu oczyszczania wód odpadowych z produkcji pierwotnej i wtórnej zawierają siarczek rtęci lub kalomel. Do produkcji pierwotnej materiał ten jest grudkowany i zawracany do pieca w celu odzyskania rtęci. Do celów wtórnych nie jest to zawsze możliwe; małe ilości są likwidowane.

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

W części niniejszej przedstawiono wiele technik służących do zapobiegania lub redukcji emisji oraz pozostałości; przedstawiono tu również techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie z nich są dostępne w handlu. Celem zaprezentowania technik podano przykłady, ilustrujące wysoki poziom ochrony środowiska. Techniki przedstawione jako przykłady zależą od informacji dostarczanych przez przemysł i Państwa Członkowskie UE oraz od oceny Europejskiego

Biura IPPC w Sewilli. Techniki przedstawione w Rozdziale 2 „Powszechnie stosowane technologie” dotyczą w dużym zakresie technologii wykorzystywanych w niniejszym sektorze i wpływają na sposób sterowania i obsługi technologii głównych i związanych.

Przedstawione wyżej procesy są ograniczone pod względem zakresu i stanowią technologie stosowane na całym świecie. Z tego względu są to techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Istnieje kilka technik wykorzystywanych w innych technologiach metali nieżelaznych służących do zmniejszania emisji rtęci i te techniki mają również zastosowanie do stosowane są również do produkcji rtęci z surowców pierwotnych i wtórnych. Techniki przedstawione w Rozdziale 2 „Powszechnie stosowane technologie”, które należy wziąć pod uwagę, mają również zastosowanie do systemów transportu/obsługi surowców, sterowania procesem i ograniczania zanieczyszczeń. Hierarchia strategii zapobiegania, osłaniania i wychwytu/ograniczania powinna być zachowywana w możliwie największym stopniu.

Do produkcji rtęci z surowców wtórnych, np. z baterii, mała skala procesu umożliwia ograniczenie sprzętu oraz skraplanie i płukanie gazów.

7.3.1 Emisje do atmosfery

Rtęć jest lotna w temperaturach spotykanych w większości procesów ograniczania emisji i dlatego do jej usuwania stosowane są inne techniki [tm 26, PARCOM 1996]. Poniższe techniki przedstawione są w punkcie 2.8 i służą dla śladowych stężeń rtęci w gazach pochodzących z pieca do wytapiania miedzi, cynku i ołowiu jako części ciągu oczyszczania gazów instalacji kwasu siarkowego. Informowano, że rtęć w gazach ze skraplacza pochodzących z produkcji rtęci z siarczku rtęciowego ma postać drobnego pyłu, wskutek czego może nie być usuwana skutecznie za pomocą niektórych technologii. Dane te należy potwierdzić i dla tego procesu należy wyznaczyć najlepszą metodę usuwania. Podczas utleniania siarczku rtęciowego uwalniany jest również dwutlenek siarki i mogą tu mieć zastosowanie procesy usuwania niskich stężeń przedstawione w punkcie 2.8.

Proces Boliden/Norzinka. Proces ten oparty jest na płuczce mokrej wykorzystując reakcję między chlorkiem rtęci i parami rtęci w celu tworzenia chlorku rtęciowego (kalomelu) wytrącanego z roztworu. Chlorek rtęci można odzyskiwać z kalomelu na etapie chlorowania, a rtęć można odzyskiwać za pomocą elektrolizy. Podaje się, że proces ten ma najniższe koszty kapitałowe i koszty eksploatacji (tm 139, Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999). Chlorek rtęci jest bardzo toksycznym związkiem rtęci i podczas obsługi tego procesu należy zachować szczególną ostrożność.

Proces tiocyjanianu sodu. Jest to proces płukania mokrego dla wytrącania siarczku rtęci. Tiocyjanian sodu jest regenerowany (odzyskiwany).

Proces Outokumpu. Gazy przemywane są za pomocą 90% kwasu siarkowego w wieży z wypełnieniem, w celu tworzenia siarczanu miedzi, który jest wytrącany i usuwany dla odzysku. W procesie tym usuwany jest również selen.

Spotyka się systemy oparte na reakcji między rtęcią i selenem, ale selen jest również toksyczny i przy likwidacji tych materiałów należy zachować ogromną ostrożność. W procesie Outokumpu za pomocą płuczki wieżowej z kwasem siarkowym usuwana jest rtęć i selen [tm 46, Outokumpu 1984]. Oba te metale można odzyskać z tworzącego się osadu. Bardzo efektywna jest również płuczka z tiosiarczanem sodu. Stosuje się reaktor/płuczkę mokrą podobną do procesu Boliden-Norzink.

Proces Boliden-Norzink jest najszerszej stosowaną techniką usuwania rtęci z emisji do atmosfery. Produkcja kalomelu z chlorku rtęci jest prosta, ale w niektórych technologiach następuje zatrzymanie na tym etapie i akumulowanie kalomelu. Stan taki spowodowany jest obniżającymi się cenami rtęci, co hamuje odzyskiwanie rtęci. W procesie tym emisje rtęci do atmosfery mogą być zredukowane do poziomu 0,05 – 0,1 mg/Nm³.

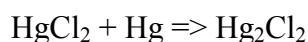
Filtr z węglem aktywnym. Filtr adsorpcyjny z węglem aktywnym używany jest do usuwania par rtęci ze strumienia gazu.

Filtr z węglem aktywnym używany jest w wielu przemysłach do zmniejszania emisji rtęci. Nie jest łatwo przewidzieć przebieg się rtęci z filtra, dlatego stosowany jest filtr podwójny, w którym drugi filtr służy do obsługi przebiecia. W przypadku wyczerpania się pierwszego filtra, ładowany jest on świeżym węglem, a filtr drugi staje się filtrem prowadzącym. Węgiel można regenerować za pomocą pieca Herreschoffa i odzyskać rtęć. Pod warunkiem stosowania układu z podwójnym filtrem, za pomocą filtrów z węglem aktywnym można zredukować stężenia rtęci do poziomu 0,002 – 0,007 mg/m³.

Raportuje się, że zastosowanie skraplacza chłodzonego powietrzem poprawia osiągi przez obniżenie temperatury pracy. Brak jest jeszcze danych dotyczących poprawy osiągow.

PRZYKŁAD 7.01: PROCES BOLIDEN-NORZINKA

Opis: - Gaz jest płukany za pomocą wieży z wypełnieniem z roztworem zawierającym HgCl₂. Roztwór ten reaguje z rtęcią metaliczną w gazie i wytrąca ją w postaci kalomelu Hg₂Cl₂.



Kalomel usuwany jest z obiegowego roztworu płuczącego i częściowo regenerowany za pomocą chloru gazowego do HgCl₂, który jest następnie zawracany na etap wymywania. Upust produktu rtęci wykorzystywany jest do produkcji rtęci lub magazynowany. W procesie Norzinka część wytrąconego osadu, tj. kalomel, poddawana jest elektrolizie w celu uzyskania rtęci metalicznej i chloru gazowego, który reaguje z pozostałym kalomelem tworząc odczynnik, HgCl₂, stosowany do płukania.

W procesie alternatywnym stosowany jest tiocyjanian sodu jako czynnik płuczący, a rtęć wytrącana jest w postaci siarczku. Można ją odzyskać w piecu prądalniczym miedzi pierwotnej.

Główne korzyści dla środowiska: - Usuwanie rtęci z gazów i odzyskiwanie rtęci.

Dane eksploatacyjne: - W przypadku instalacji produkcyjnej ze wsadem rtęci rzędu 400 ppm, wytwarzany jest kwas siarkowy z zawartością rtęci w kwasie na poziomie ~0,1 mg/l (ppm). Poziom ten odpowiada ok. 0,02 mg/Nm³ w gazie wejściowym do instalacji kwasu siarkowego.

Oddziaływanie na środowisko: - Koszty energii obsługi płuczki wieżowej.

Aspekty ekonomiczne: - Niektóre opublikowane dane dotyczące kosztów wskazują, że koszty inwestycyjne technologii Boliden-Norzinka (i prawdopodobnie również technologii Bolchem) były na poziomie 200000 \$ dla ok. 200000 t/r kwasu w roku 1972. Opublikowane koszty eksploatacji były na poziomie 0,5 DM/tonę dla procesu Boliden-Norzinka (1985).

Możliwość zastosowania: - W zależności od zastosowanego odczynnika, w większości systemów do usuwania rtęci.

Przykładowe zakłady: - w Niemczech, Finlandii, Szwecji

Bibliografia: - [tm 139 Finland Zn 1999 – Finlandia Zn 1999].

7.3.2 Wody odpadowe (ścieki)

Ścieki pochodzą z układów płukania i podciśnieniowych oraz z rozlań i spływów powierzchniowych. Rtęć usuwana jest generalnie ze ścieków wodnych przez wytrącanie w postaci siarczku rtęci. Jako odczynnik stosowany jest siarczek sodu a pH ścieków jest kontrolowane. Siarczek rtęci jest nierozpuszczalny i jest wytrącany. Do usuwania końcowych wartości śladowych rtęci ze ścieków stosowany jest również węgiel aktywny. Pod warunkiem efektywnego usuwania ciał stałych łatwo jest zredukować emisje do wody do poziomu 0,05 mg/l. W niektórych przypadkach do tego celu stosuje się filtry piaskowe. Szlam i zużyty węgiel pochodzący z produkcji rtęci pierwotnej zwracany jest do pieca [tm 70, Grupa Ekspertów ds. Rteci 1998].

Inny główny strumień ścieków powstaje podczas usuwania rtęci z gazów odlotowych pochodzących z niektórych pieców prażalniczych. Etap usuwania rtęci obejmuje zbiornik kontaktugazu-cieczy z roztworem chlorku rtęci (HgCl_2). Chlorek rtęci reaguje z rtęcią metaliczną zawartą w gazie tworząc stały osad Hg_2Cl_2 („kalomel”). Wytrącony szlam jest usuwany i utleniany za pomocą Cl_2 w celu utworzenia nowego roztworu płuczącego HgCl_2 . Pewna część szlamu jest odwadniana za pomocą prasy filtracyjnej i sprzedawana w postaci Hg_2Cl_2 w celu odzyskania miedzi lub usuwana jako odpad specjalny.

Ścieki technologiczne są wstępnie oczyszczane lokalnie w celu usunięcia rtęci przez reakcję z pyłem cynku lub za pomocą wytrącenia w postaci HgS przed obróbką w końcowej oczyszczalni ścieków. Siarczek miedzi może być odzyskiwany w procesie pierwotnym.

7.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

W celu zrozumienia treści niniejszej części czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z piątą częścią wstępu: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki i związane poziomy emisji i/lub zużycia oraz zakresy poziomów przedstawione w niniejszym rozdziale zostały ocenione w procesie wielokrotnym, składającym się z następujących etapów:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska w zakresie niniejszego sektora; którymi dla wytwarzania rtęci są pary rtęci, pyły, spaliny, zapachy, SO_2 , inne gazy kwaśne, woda odpadowa, pozostałości, takie jak szlam, pył pofiltracyjny i żużel;
- badanie technik najbardziej odpowiednich do rozwiązania kluczowych zagadnień;
- określenie najlepszych poziomów efektywności w zakresie ochrony środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- badanie warunków, w których osiągnięto takie poziomy efektywności; takich jak koszty, skutki dla różnych środowisk, główne cele wdrożenia tych technik;
- dobór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w sensie ogólnym, w pełni zgodnie z art. 2 ust. 11 i załącznikiem IV do dyrektywy.

Na każdym z tych etapów, jak również w sposobie przedstawienia informacji w niniejszym dokumencie, kluczową rolę odegrała ocena ekspertów z Europejskiego Biura IPPC w Sewilli oraz odpowiedniej Technicznej Grupy Roboczej (TWG).

Na podstawie takiej oceny, w części niniejszej przedstawiono techniki oraz w takim zakresie jak to było możliwe, poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które uznano za odpowiednie dla tego sektora jako całości, które w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną efektywność niektórych instalacji w tym sektorze. Przedstawione poziomy emisji i zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT”, należy rozumieć jako reprezentujące efektywność środowiskową, jakiej można się spodziewać po zastosowaniu w tym sektorze, przedstawionych technik, pamiętając o właściwym dla nich bilansie kosztów i korzyści. Jednak nie są to wartości graniczne ani emisji ani zużycia i nie należy ich jako takie traktować. W niektórych przypadkach technicznie może być możliwe osiągnięcie korzystniejszych poziomów emisji oraz zużycia, lecz ze względu na wysokość kosztów i oddziaływanie na środowisko, nie są one uważane za właściwe najlepsze dostępne techniki BAT dla tego sektora w całości. Jednak poziomy takie można uważać za uzasadnione w przypadkach bardziej szczególnych, w których występują specjalne cele wdrożenia.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT należy postrzegać łącznie ze wszystkimi wyszczególnionymi warunkami odniesienia (np. z okresami uśredniania).

Przedstawioną wyżej koncepcję „poziomów związanych z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” należy odróżniać od pojęcia „osiągalny poziom”, używanego w innych częściach niniejszego dokumentu. Poziom przedstawiany jako „osiągalny” przy zastosowaniu określonej techniki lub układu technik, należy rozumieć w ten sposób, że osiągnięcia takiego poziomu można oczekiwać w dłuższym okresie czasu w dobrze konserwowanej i obsługiwanej instalacji lub procesie przy zastosowaniu tych technik.

Tam, gdzie dane takie były dostępne, podano dane dotyczące kosztów razem z opisem technik przedstawionych w poprzedniej części. Daje to ogólne oszacowanie wysokości wymaganych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania określonej techniki będzie silnie uzależniony od konkretnej sytuacji dotyczącej, np. podatków, opłat oraz charakterystyk technicznych określonej instalacji. W dokumencie niniejszym nie jest możliwe dokonanie pełnej oceny takich czynników właściwych dla określonego terenu. Przy braku danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące ekonomicznej opłacalności technik pochodzą z obserwacji istniejących instalacji.

Podstawowe najlepsze dostępne techniki BAT są w niniejszej części traktowane jako punkt odniesienia przy ocenie rzeczywistej efektywności istniejącej instalacji oraz do oceny propozycji dotyczącej nowej instalacji. W ten sposób będą one wspomagać wyznaczenie odpowiednich warunków „opartych na najlepszych dostępnych technikach BAT” dla takiej instalacji oraz w ustanowieniu ogólnych obowiązujących zasad w ramach art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być zaprojektowane w taki sposób, żeby ich skuteczność była równa lub nawet większa od przedstawionych tu podstawowych poziomów najlepszych dostępnych technik BAT. Ponadto uważa się, że, w zależności od technicznej i ekonomicznej możliwości zastosowania takich technik w określonym przypadku, istniejące instalacje mogą zbliżyć się do podstawowych lub wyższych poziomów najlepszych dostępnych technik BAT.

O ile dokumenty referencyjne BAT nie ustanawiają legalnie obowiązujących norm, mają one dostarczyć wytycznych dla przemysłu, Państw Członkowskich oraz społeczeństw na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy zastosowaniu określonych technik. Odpowiednie

wartości graniczne (limity, wartości maksymalne) dla każdego określonego przypadku należy wyznaczyć biorąc pod uwagę cele dyrektywy IPPC oraz uwarunkowania lokalne.

W niniejszym pod-sektorze na najlepsze dostępne techniki BAT wpływa wiele czynników, dlatego konieczne jest wybranie metody badania technik. Przyjęty sposób podejścia przedstawiony jest poniżej.

Przede wszystkim dobór technologii w znacznym stopniu zależy od surowców dostępnych dla danego zakładu na określonym terenie. Najistotniejszymi czynnikami są tu: skład, występowanie innych metali, rozkład ich wielkości (włączając w to zdolność do tworzenia pyłów) oraz stopień zanieczyszczenia materiałem organicznym.

Po drugie, technologia taka powinna być odpowiednia do zastosowania z najlepszymi dostępnymi systemami wychwytywania i ograniczeń emisji gazów. Zastosowana technologia wychwytu spalin i ograniczania emisji zależeć będzie od właściwości głównych technologii, np. niektóre technologie są łatwiejsze do uszczelnienia. Inne technologie mogą mieć zdolność do łatwiejszej przeróbki materiałów niższego gatunku i dzięki temu zmniejszać wpływ na środowisko przez zapobieganie likwidacji.

Ostatecznie, pod uwagę wzięto również zagadnienia dotyczące wody i odpadów, w szczególności zminimalizowanie odpadów i zdolność do ponownego użycia pozostałości i wody w zakresie danej technologii lub w innych technologiach. Przy doborze technologii pod uwagę bierze się również energię zużywaną w danych technologiach.

Z tych względów dobór najlepszych dostępnych technik BAT w sensie ogólnym jest złożony i uzależniony od powyższych czynników. Zmieniające się wymagania oznaczają, że na najlepsze dostępne techniki BAT wpływają przede wszystkim surowce dostępne na danym terenie i wymagana przepustowość instalacji, tj. problemy charakterystyczne dla określonego terenu.

Zalecana metodologia, która zastosowana została w niniejszym opracowaniu, streszczona jest w poniższych punktach:-

- Sprawdzenie w przemyśle określonej technologii i jej niezawodności;
- Ograniczenia dotyczące materiału zasilającego, który może być przetwarzany;
- Na dobór technologii wpływa rodzaj materiału zasilającego i inne metale w nim zawarte;
- Ograniczenia w zakresie poziomu produkcji – np. sprawdzona górna wartość graniczna lub minimalna przepustowość 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. Związane emisje przedstawione są w dalszej części.
- Inne aspekty, takie jak bezpieczeństwo związane z technologiami.

Techniki wychwytu i ograniczania emisji używane wraz w takimi technologiami przedstawione zostały w ramach technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT, a ich zastosowanie w układzie z procesem hutniczym spowoduje uzyskanie wysokiego poziomu ochrony środowiska.

Zgodnie z tym, co przedstawiono w ogólnym wstępie do niniejszego dokumentu, w części niniejszej zaproponowano techniki i emisje uważane za ogólnie zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami BAT. Celem jest tu przedstawienie podstawowych wskazań poziomów emisji i zużycia, które można uznawać za odpowiedni wzorzec dla wydajności opartej na najlepszych dostępnych technikach BAT. Dokonuje się tego przez podanie osiągalnych poziomów w przedziałach

stosowanych ogólnie dla instalacji nowych i zmodernizowanych. Istniejące instalacje mogą mieć współczynniki, takie jak ograniczenia w zakresie przestrzeni i wysokości, które uniemożliwiają pełne przyjęcie takich technik.

Poziom ten zmieniał się będzie również wraz z upływem czasu, w zależności od stanu urządzeń, ich konserwacji i sterowania technologicznego instalacji ograniczającej emisję. Praca technologii źródłowej wpływać będzie również na wydajność, gdyż istnieje prawdopodobieństwo zmian temperatur, objętości gazu a nawet właściwości materiałów w całym procesie technologicznym lub we wsadzie. Z tych względów osiągalne emisje stanowią tylko podstawę do oceny rzeczywistej efektywności instalacji. Na poziomie lokalnym należy wziąć pod uwagę dynamikę technologii oraz inne problemy właściwe dla danego terenu. W przykładach przedstawionych w części dotyczącej technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik BAT, podane są stężenia dotyczące niektórych istniejących technologii [tm 137 Grupa Ekspertów ds. Cu 1998].

Podstawę najlepszych dostępnych technik BAT stanowią stosowane procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne; razem z nimi należy stosować czynniki przedstawione w rozdziale 2.

7.4.1 Transport i przechowywanie materiałów

Wnioski wyciągnięte dla najlepszych dostępnych technik BAT w zakresie transportu materiałów i etapów przechowywania przedstawione są w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą materiałów niniejszego rozdziału. Ponadto z powodu ciśnienia par rtęci, za najlepsze dostępne techniki BAT uznaje się przechowywanie produktu w uszczelnionych i izolowanych pojemnikach.

7.4.2 Dobieranie technologii

W przypadku produkcji rtęci pierwotnej z siarczku rtęciowego, za najlepszą dostępną technikę BAT uznaje się piec Herreschoffa. Dla innej produkcji, albo z systemów oczyszczania gazów dla innych metali nieżelaznych albo z surowców wtórnych, nie jest możliwe wyciągnięcie wniosku, że pojedynczy proces produkcyjny jest BAT.

7.4.3 Wychwyty i ograniczanie emisji gazów

Stosowane systemy wychwyty gazów lub spalin mogą wykorzystywać systemy uszczelniania pieców i mogą być zaprojektowane dla utrzymania odpowiedniego podciśnienia pieca w celu uniknięcia wycieków i emisji niezorganizowanych.

Najlepszymi dostępnymi technikami dla systemów oczyszczania gazów i spalin są systemy, w których do usuwania rtęci stosowane są najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione w punkcie 2.17. W momencie sporządzania niniejszego dokumentu, efektywność technologii opartych na płuczkach wieżowych była niepewna dla drobnych cząsteczek rtęci, dlatego stwierdza się, że przed zatwierdzeniem najlepszej dostępnej techniki BAT i podaniem związanych z nią emisji, konieczne jest dalsze zbadanie technik przeznaczonych do tego zastosowania. Dla etapów technologicznych, na których wytwarzane są pyły, za najlepszą dostępną technikę BAT uznaje się filtr tkaninowy. Stosuje się tu filtry tkaninowe, w których zastosowano nowoczesne, wysokowydajne materiały we właściwie zaprojektowanej i utrzymywanej konstrukcji. Filtry te charakteryzują się wyposażeniem w systemy wykrywania pęknięć worków i bezpośrednimi metodami czyszczenia.

Systemy odzyskiwania siarki i związane z nimi etapy odpylania i odzyskiwania metalu przedstawione są w punkcie 2.8 niniejszego dokumentu.

Systemy wychwytu spalin wynikają z najlepszych praktyk przedstawionych w technikach scharakteryzowanych w punkcie 2.7. W poniższej tabeli przedstawione są systemy ograniczania emisji, które brane są pod uwagę jako najlepsze dostępne techniki BAT dla składników, które mogą występować w gazach odlotowych. W przypadku surowców wpływających na zakres składników lub stan fizyczny niektórych składników, taki jak wielkość czy właściwości fizyczne wytwarzanego pyłu, surowce takie należy ocenić lokalnie.

Etap technologiczny	Opcja ograniczania emisji	Składnik gazów odlotowych
Rozdrabnianie i transportowanie rud za pomocą przenośników	Wychwyt pyłów i filtr tkaninowy.	Pył.
Transport materiału wtórnego	Oślonięty transport, płukanie gazów wentylacyjnych.	Pył. Pary Hg. Transport materiałów nie zawierających Hg i materiałów suchych.
Prażenie pierwotne lub wtórne	System skraplacza rtęci i system płuczki wieżowej rtęci.* Usuwanie dwutlenku siarki.	Pył. SO ₂ . Pary lub mgły Hg. Zależą od wychwytu gazów pochodzących z pieca i skraplaczy.
Transport produktu	Oślonięte stacje napełniania, płukanie gazów wentylacyjnych.	Pary Hg. Zależą od wychwytu gazów z pieców i rynien spustowych –
Uwaga * Informowano, że rtęć zawarta w gazach pochodzących ze skraplaczy z produkcji z siarczku rtęciowego występuje w postaci drobnych cząsteczek i może nie być skutecznie usuwana w niektórych technologiach. W celu uzyskania niezawodnych danych należy wykonać dalsze badania.		

Tabela 7.5: Podsumowanie metod ograniczania emisji składników zawartych w gazach odlotowych.

7.4.3.1 Emisje do atmosfery związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT

Wymienione wyżej techniki w przypadku ich stosowania w odpowiednim układzie mogą zapobiec emisjom do środowiska. We wszystkich procesach całkowite emisje do atmosfery pochodzą z emisji powstających na:

- etapach transportu i składowania, suszenia, grudkowania, spiekania, prażenia i wytapiania,
- etapach rafinacji, destylacji i pakowania.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można stosować dla osiągnięcia takich poziomów	Uwagi
Pył	1 - 5 mg/Nm ³	Filtr tkaninowy.	Do gazów pochodzących z granulacji żużla można

			stosować filtr elektrostatyczny mokry.
SO ₂	50 - 200 mg/Nm ³	Mokra i półsucha płuczka wieżowa oraz filtr tkaninowy.	Stężenie gazu surowego i temperatura mogą zmieniać się w szerokim zakresie podczas procesu, co może wpływać na końcową zawartość SO ₂ .
Rtęć	Do wyznaczenia	Do wyznaczenia	W przypadku występowania cząsteczek rtęci w postaci mgiełki, należy wykonać badania w celu ustalenia najefektywniejszych technik.
<p>Uwaga. Tylko wychwycone emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT przedstawione są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. W przypadkach, w których monitorowanie ciągle nie jest stosowane, wartość oznacza średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowania systemu ograniczania emisji, przy projektowaniu systemu, pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazów i pyłów oraz zastosowanie odpowiedniej temperatury.</p>			

Tabela 7.6: Emisje do atmosfery pochodzące z procesów rozdrabniania, prażenia rud, destylowania i procesów pomocniczych dla pierwotnej produkcji rtęci.

Substancja zanieczyszczająca	Zakres odpowiadający stosowaniu BAT	Techniki, które można stosować dla osiągnięcia takich poziomów	Uwagi
Rtęć	0,02 mg/Nm ³	Płuczka rtęci (Boliden, tiosiarczan, itp..)	
<p>Uwaga. Tylko wychwycone emisje. Emisje odpowiadające stosowaniu BAT przedstawione są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. W przypadkach, w których monitorowanie ciągle nie jest stosowane, wartość oznacza średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowania systemu ograniczania emisji przy projektowaniu systemu pod uwagę należy wziąć charakterystykę gazów i pyłów oraz zastosowanie odpowiedniej temperatury.</p>			

Tabela 7.7: Emisje do atmosfery pochodzące z produkcji wtórnej i produkcji z metali nieszlachetnych odpowiadające zastosowaniu BAT w sektorze rtęci.

Należy zbadać i przedstawić techniki mające zdolność usuwania rtęci drobnocząsteczkowej ze strumienia gazu pochodzącego z układu skraplacza.

Bardzo istotne są emisje nieorganizowane, które można przewidywać na podstawie efektywności wychwyty spalin oraz ocenić za pomocą monitorowania (patrz punkt 2.7).

7.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Emisje do wody stanowią upusty (zrzuty) z systemów płukania i chłodzenia.

Wody odpadowe neutralizowane są za pomocą sody kaustycznej i oczyszczane za pomocą siarczku sodu w celu wytrącenia siarczku rtęci. Przed odprowadzeniem ścieki przechodzą przez filtr węglowy [tm 70, Hg Expert Group 1998 - Grupa Ekspertów ds. Rtęci 1998]. Emisje do wody są zredukowane do poziomu < 50 ppb rtęci.

7.4.5 Pozostałości technologiczne

Prażona skała nie zawierająca rtęci stosowana jest do celów budowlanych. Inne surowce, które były prażone w celu usunięcia rtęci, np. baterie, stosowane są w procesach odzyskiwania metali szlachetnych.

Szlamy pochodzące z procesów oczyszczania wody odpadowej, zarówno w produkcji pierwotnej, jak i wtórnej, zawierają siarczek rtęci lub kalomel. W przypadku produkcji pierwotnej, materiał ten jest grudkowany i zawracany do pieca w celu odzyskania rtęci. Dla celów wtórnych nie zawsze jest to możliwe i małe ilości są likwidowane.

7.5 Nowo powstające techniki

W opracowaniu jest proces do odzyskiwania rtęci, zintegrowany z produkcją rtęci pierwotnej, który wyeliminuje inne dalsze procesy odzyskiwania rtęci. W momencie opracowywania niniejszego dokumentu nie były jeszcze dostępne szczegółowe informacje.