

## 8 Metale wysokotopliwe

Metale wysokotopliwe są to metale charakteryzujące się wysoką temperaturą topnienia oraz innymi szczególnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, takimi jak wysoka gęstość, obojętność chemiczna, odporność na korozję i oddziaływanie kwasów, itp. Cyrkon posiada nawet zdolności do wychwytu powolnych neutronów, co powoduje, że odgrywa on ważną rolę w budowie energetycznych reaktorów jądrowych. Metale wysokotopliwe wytwarza się zarówno w postaci wlewków metalowych (bloków) za pomocą pieców elektronowych, jak również w postaci proszku metalu służącego jako surowiec dla przeróbki metalurgicznej proszku, takiej jak prasowanie i spiekanie.

### 8.1 Stosowane technologie i techniki

W poniższych punktach przedstawiono procesy i technologie stosowane w produkcji najpowszechniejszych i najważniejszych metali wysokotopliwych. Produkcja żelazostopów zawierających zwykle te same metale przedstawiona zostanie szczegółowo w następnym rozdziale niniejszego dokumentu.

#### 8.1.1 Chrom

Oprócz stosowania chromu jako składnika stopowego w przemyśle stali, chrom metaliczny jest również szeroko stosowany w innych sektorach przemysłowych. Na przykład, w przemyśle chemicznym chrom potrzebny jest w dużych ilościach do produkcji pigmentów służących do wytwarzania farb i atramentów. Znaczne ilości chromu wykorzystywane są na powłoki galwaniczne, ponieważ w temperaturze pokojowej chrom jest odporny na oddziaływanie wielu materiałów korozyjnych.

Metaliczny chrom można wytwarzać zarówno z rudy chromitu, jak i z koncentratów za pomocą redukcji węglowych i metalotermicznych lub za pomocą elektrolizy z kwasu chromowego. W celu uzyskania kwasu chromowego, ruda chromitowa prażona jest razem z węglanem sodu, po czym następuje proces ługowania za pomocą kwasu siarkowego w celu wytworzenia chromianu sodu, który można następnie przetwarzać na kwas chromowy.

##### 8.1.1.1 Produkcja metalicznego chromu za pomocą redukcji metalotermicznej

W procesie termicznym jako środek redukcyjny stosowany jest węgiel, krzem lub aluminium. Wsad jest automatycznie odważany i wprowadzany do zasobnika w sterowanej komputerowo stacji odważania. Do zapobiegania emisji do atmosfery na stacji stosowane są różne techniki ograniczania emisji. Po załadowaniu wsadu zasobnik transportowany jest do zamkniętego pomieszczenia w celu wymieszania zawartości. W celu zminimalizowania ilości pyłu w miejscu pracy, w pomieszczeniu z mieszarką utrzymywane jest podciśnienie za pomocą wentylatora. Zanieczyszczenia odprowadzane są przez zespół filtrujący do atmosfery. Zasobnik jest w końcu ustawiany na automatycznym pomoście wsadowym przy stacji wytapienia.

Tygiel wytapiający (reakcyjny) przygotowany jest przez ubicie masy ogniotrwałej wokół środkowej matrycy. Masa doprowadzana jest z leja samowładowczego za pomocą „narzucarki” i mieszana z wodą. Tygiel wprowadzany jest następnie w drgania w celu zagęszczenia masy. Lej załadowczy wyposażony jest w integralny układ wyciągowy pyłów i układ filtrowania.

Po ubiciu masy w tyglu wytapiającym wewnętrzna powierzchnia pokrywana jest słabym roztworem środka wiążącego

wiążącym i suszona pod kołpakiem opalonym gazem przed przekazaniem do stacji wytapiania. Spaliny z kołpaka osuszającego odprowadzane są do atmosfery przez komin za pomocą naturalnej konwekcji.

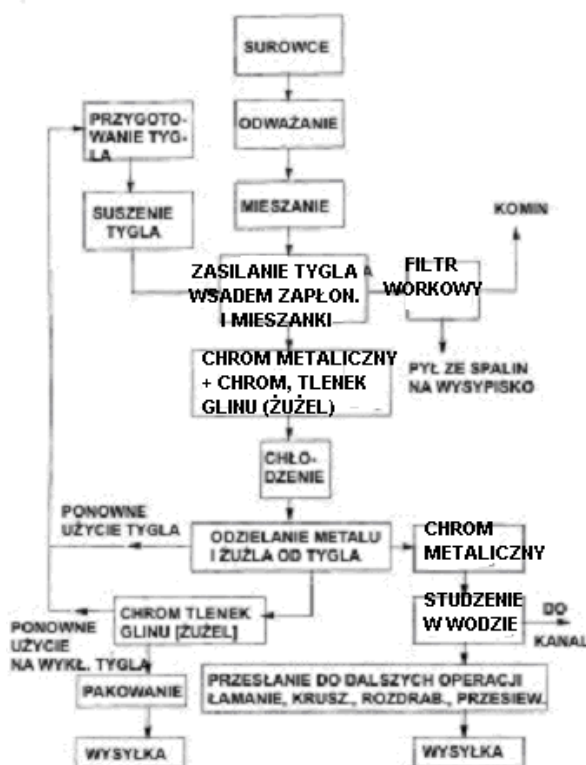
Tygiel wytapiający jest umieszczony wewnątrz komory wytapiania wyposażonej w ruchomy kołpak odciągowy spalin oraz integralną rynnę zasypową umieszczoną nad nim. Mieszanka surowców doprowadzana jest automatycznie z regulowaną szybkością do tygla wytapiającego, gdzie zachodzi reakcja egzotermiczna. Spaliny wytwarzane wskutek reakcji doprowadzane są kanałem do głównej instalacji z filtrem workowym. Po obniżeniu się ilości wydzielanych spalin, z komory wytapiania wyciągana jest mniejsza ilość spalin (wentylatory wyciągowe pracują z mniejszą wydajnością).

Po zakrzepnięciu metalu wskutek tej reakcji tygiel wytapiający jest usuwany i transportowany za pomocą suwnicy na przenośnik chłodzący. Jest on częściowo osłonięty kołpakiem i wentylowany za pomocą szeregu wentylatorów odciągowych odprowadzających opary do atmosfery na zewnątrz budynku. Otwory wlotowe wentylatorów zabezpieczone są za pomocą płyt filtracyjnych z włókna szklanego jednorazowego użytku.

Po usunięciu z przenośnika chłodzącego (za pomocą suwnicy) tygiel wytapiający jest umieszczany na wózku w celu przetransportowania go do komory do wyjmowania bloków. Wewnątrz zamkniętej komory obudowa tygla jest ściągana z zakrzepniętego metalu/żużlu. Odpady wykładziny tygla opadają do leja samowyladowczego i transportowane są na sito wibracyjne. Podczas tych operacji emisje ograniczane są za pomocą urządzeń wyciągowych wyposażonych w filtry z wkładem.

Wyciągnięty blok metal/żużel i obudowa tygla wytapiającego transportowane są za pomocą wózka do przewożenia tygli. Obudowa tygla jest usuwana i zawracana do stacji przygotowania tygla w celu ponownego użycia. Żużel oddzielany jest od „bloku” metalicznego chromu i transportowany do miejsca składowania bloków do wysyłki. Blok jest zdejmowany z wózka i przekazywany do zbiornika chłodzącego, w którym stosowana jest woda do obniżania temperatury bloków do poniżej 100 °C. Para wytwarzana w zbiorniku chłodzącym jest wyciągana przez wentylator i kanałem odprowadzana jest do atmosfery na zewnątrz budynku.

Po ochłodzeniu blok metalu transportowany jest do innych wydziałów w celu oczyszczenia, łamania, rozkruszenia i rozdrobnienia dla uzyskania produktu odpowiedniej wielkości. Materiał pakowany jest zgodnie z wymaganiami klienta. Do pakowania mogą być wykorzystane beczki FIBC oraz worki z tworzywa sztucznego. Schemat technologiczny termicznego procesu chromu przedstawiony jest na poniższym rysunku.

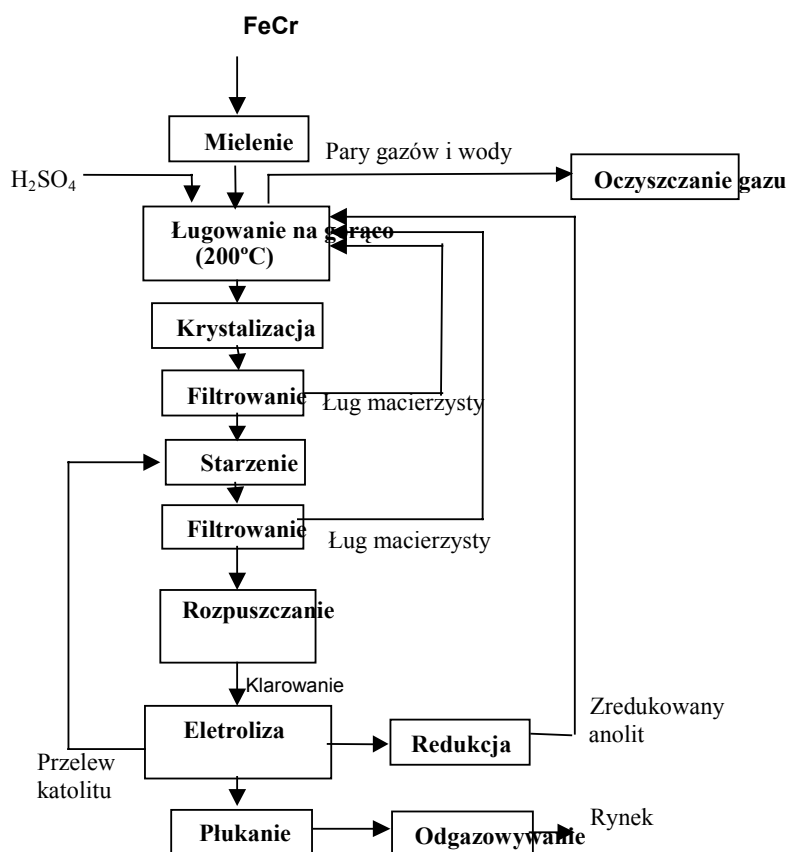


**Rysunek 8.1: Produkcja metalicznego chromu w procesie metalo-termicznym.**

Redukcja krzemotermiczna nie jest wystarczająco egzotermiczna dla samo-podtrzymania, wskutek czego musi być wykonywana w elektrycznym piecu łukowym. W przypadku stosowania procesu węglotermicznego (karbotermicznego) tlenek chromu jest redukowany za pomocą węgla w elektrycznym piecu łukowym. Metaliczny chrom wytwarzany za pomocą tego procesu zawiera bardzo duże ilości węgla.

### 8.1.1.2 Produkcja metalicznego chromu w procesie elektrolizy

W procesie elektrolitycznym jako materiał wsadowy stosuje się zwykle żelazochrom, który jest następnie przemieniany na ałun chromu przez rozpuszczenie za pomocą kwasu siarkowego w temperaturach ok. 200 °C. Po kilku etapach technologicznych przy zastosowaniu starzenia przez filtrację krystalizacyjną oraz po drugiej filtracji i operacji klarowania ałun staje się elektrolitem dla elektrolizera membranowego. Proces ten jest bardzo czuły dla wielu parametrów, z których najważniejsze są: pH, temperatury katolitu, recyrkulacja i gęstość katolitu, gęstość prądu i przygotowanie katody [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Na poniższym rysunku przedstawiono schemat procesu elektrolitycznego przy zastosowaniu żelazochromu jako surowca.



**Rysunek 8.2: Produkcja metalicznego chromu za pomocą elektrolizy**

Ponieważ zawartość węgla w chromie elektrolitycznym jest czasami zbyt wysoka dla dalszych zastosowań przemysłowych, konieczne jest wprowadzenie dodatkowego etapu odgazowywania. Przed kruszeniem i bębnowaniem ochłodzony metaliczny chrom jest rozłupywany za pomocą łamacza. Wytwarzany żużel można ponownie używać jako wykładzinę ogniotrwałą lub sprzedawać jako materiał ścierny lub ogniotrwały.

### 8.1.2 Mangan

Mangan metaliczny stosowany jest głównie w przemyśle żelaza, stali i aluminium. Na przykład, w produkcji aluminium, mangan stosowany jest jako składnik stopowy zwiększający twardość metalu. Czysty mangan metaliczny wytwarza się za pomocą kilku procesów [tm 107 Ullmanns 1996], np.:

- w procesie elektrolizy wodnych soli manganu,
- w procesie elektrotermicznego rozkładu rud manganu,
- krzemotermicznej redukcji rud manganu lub żużłu,
- redukcji aluminiotermicznej rud manganu lub żużłu
- destylacji żelazomanganu,
- elektrolizy stopionych soli.

Spśród wyżej wymienionych procesów, najważniejsze są dwa pierwsze. Procesy pozostałe nie są istotne z ekonomicznego punktu widzenia.

### 8.1.2.1 Elektroliza wodnych soli manganu

Pierwszym etapem w produkcji metalicznego manganu za pomocą elektrolizy wodnych soli manganu jest mielenie rudy manganu. Zmielenie zwiększa czynną powierzchnię i zapewnia odpowiednią reakcyjność w redukcji oraz na następnych etapach ługowania. Po zmieleniu ruda manganu ładowana jest do pieca obrotowego, w którym odbywa się redukcja i kalcynacja. Procesy te wykonywane są w temperaturach ok. 850 – 1000 °C w atmosferze redukującej. Jako środek redukujący może być stosowane kilka rodzajów węgla, np. antracyt, węgiel, węgiel drzewny oraz olej węglowodorowy lub gaz ziemny. W celu uniknięcia ponownego utlenienia, kalcynowane rudy należy ochłodzić poniżej 100°C.

Następny proces ługowania wykonywany jest za pomocą elektrolitu recyklingowego, głównie kwasu siarkowego. Po wykonaniu ługowania i filtracji z roztworu usuwane jest żelazo przez wytrącanie utleniające. Nikiel i kobalt usuwane są przez wytrącanie siarczku. Oczyszczony elektrolit przetwarzany jest następnie za pomocą SO<sub>2</sub> w celu zapewnienia pokrywania  $\gamma$ -Mn podczas elektrolizy. Elektrolizę wykonuje się w elektrolizerach membranowych [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Katodę wykonuje się zwykle ze stali nierdzewnej lub z tytanu. Do wykonania anody można zastosować stop ołowiowo-wapniowy lub ołowiowo-srebrowy. Po upływie odpowiedniego czasu reakcji katody są usuwane z kąpieli elektrolitycznej. Mangan osadzony na płycie rozruchowej katody usuwany jest mechanicznie, a następnie płukany i suszony. W zależności od końcowego zastosowania, metal jest kruszony w celu uzyskania płatków lub proszku metalu albo granulowany.

### 8.1.2.2 Elektrotermiczny rozkład rud manganu

Proces elektrotermiczny jest drugim pod względem znaczenia procesem wytwarzania metalicznego manganu na skalę przemysłową. Proces elektrotermiczny jest procesem wieloetapowym. W pierwszym etapie ruda manganu topiona jest tylko z małą ilością reduktora, głównie w celu zmniejszenia zawartości tlenku żelaza. W ten sposób uzyskuje się niskogatunkowy żelazomangan oraz żużel bogaty w tlenek Mn. Żużel jest wstępnie topiony w drugim etapie przy zastosowaniu krzemu w celu wytworzenia krzemo-manganu. Stopiony krzemo-mangan można przetwarzać za pomocą płynnego żużlu z pierwszego etapu w celu uzyskania stosunkowo czystego manganu metalicznego. Na ostatnim etapie można stosować kadm lub kadm potrząsaną. Metaliczny mangan wytwarzany w procesie elektrotermicznym zawiera do 98% Mn.

### 8.1.3 Wolfram

Wolfram jest metalem wysokotopliwym o najwyższej temperaturze topnienia wskutek bardzo wysokiej energii wiązania. Stan taki prowadzi do innych wynikających z tego właściwości, takich jak bardzo niskie ciśnienie par, ściśliwość i rozszerzalność cieplna.

Wolfram wykorzystywany jest w różnych zastosowaniach przemysłowych. W zależności od wymaganej ilości metalu wolfram stosowany jest głównie do wytwarzania stopów twardych oraz proszku węgla metalu, który można przetwarzać za pomocą metod metalurgii proszkowej do produkcji narzędzi ze stopów twardych. Wolfram jest również używany w znacznych ilościach jako składnik stopowy w przemyśle stali, a oprócz tego jest w dużym stopniu wykorzystywany jako składnik stopowy z innymi metalami nieżelaznymi oraz w postaci związków wolframu w przemyśle chemicznym.

Wysoka temperatura topnienia wolframu wyklucza stosowanie technik wytapiania. Z tego względu wzbogacone rudy i koncentraty przetwarzane są hydro-metalurgicznie przy zastosowaniu trawienia

kwasowego lub zasadowego w celu wytworzenia produktu pośredniego w postaci chemicznie oczyszczonej soli. Sól taka poddawana jest następnie kalcynacji na tlenek i zredukowana do proszku metalu. Następnie stosowane są techniki metalurgii proszków, w szczególności zagęszczanie i spiekanie, po którym następuje szereg procesów przetwórczych, łącznie z wyciskaniem, kuciem i walcowaniem. Następnie, w celu wytworzenia spieku węglkowego, z kobaltem można połączyć nawęglanie proszku metalu w celu wytworzenia węgliku wolframu [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]. Dzięki dostępnym surowcom wolfram można wytwarzać z materiałów pierwotnych i wtórnych. Na następnym rysunku przedstawiono typowy schemat technologiczny wytwarzania wolframu.



### 8.1.3.1 Produkcja proszku metalicznego wolframu z surowców pierwotnych

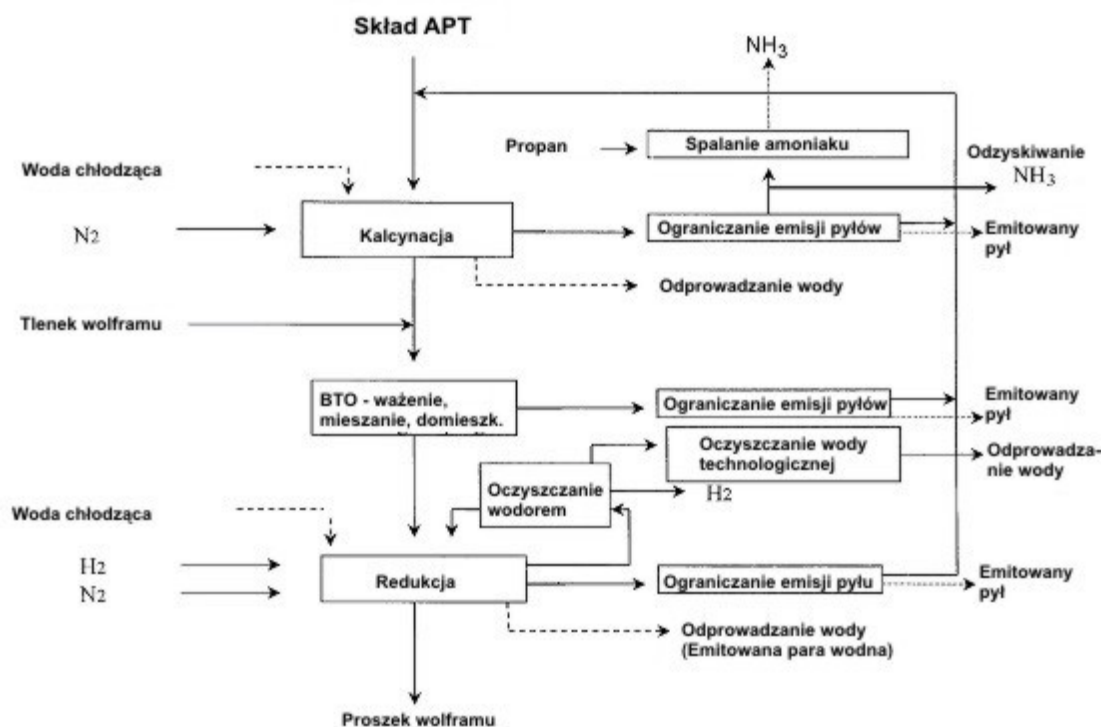
Pierwszym etapem produkcji wolframu wykonywanym zwykle bezpośrednio na terenie kopalni jest kruszenie i rozdrabnianie surowca w celu uwolnienia minerału wolframu z materiału typu skały płonnej. Kolejnym etapem jest produkcja para-wolframianu amonu (APT) za pomocą metod hydro-metalurgicznych.

Używane w większości koncentraty szelitu i wolframitu są rozpuszczane za pomocą ługowania ciśnieniowego w celu wytworzenia roztworu wolframu sodu. W procesie ługowania rozpuszczane są również inne składniki, takie jak krzemiany, tiomolibdenian oraz pierwiastki, takie jak As, Sb, Bi, Pb i Co, które należy usunąć z roztworu przez oczyszczanie. Tiomolibdenianu można następnie używać do produkcji molibdenu. Oczyszczony roztwór wolframu sodu przemieniany jest następnie w roztwór wolframu amonu. Proces przemiany roztworu wolframu amonu można przeprowadzić za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub w procesie wymiany jonowej. Na następnym etapie krystalizacji woda i amoniak poddawane są destylacji. W tym samym czasie, w jakim przebiega destylacja zmniejsza się wartość pH i z roztworu krystalizuje się para-wolframian amonu. Stały para-wolframian amonu jest następnie poddawany kalcynacji w piecu obrotowym w celu otrzymania tlenków wolframu.

Dwie postaci tlenkowe stosowane dla produkcji proszku wolframu to tlenki żółte i tlenki niebieskie ( $WO_3$  i  $W_4O_{11}$ ). Tlenek żółty wytwarzany jest przez podgrzanie para-wolframianu amonu w powietrzu w temperaturach powyżej 250 °C. Tlenek niebieski wytwarzany jest gdy etapu kalcynacji jest przeprowadzany z wyłączeniem powietrza w temperaturach od 400 do 800°C. Zwykle preferowane jest wytwarzanie tlenku niebieskiego ponieważ dzięki niemu na następnym etapie redukcji wymagana jest mniejsza ilość reduktora.

Redukcja tlenków wolframu (niebieskiego lub żółtego tlenku wolframu) na proszek metalicznego wolframu obecnie wykonywana jest zwykle w procesie redukcji wodorem. Do redukcji takiej stosuje się piec obrotowy lub piec przepychowy. W przypadku tego drugiego pieca proszek przeprowadzany jest przez piec w łódkach. Obecnie do produkcji proszku wolframu stosuje się również nowoczesne, automatyczne piece taśmowe. Wodór przepuszczany jest przeciwnie do kierunku przepływu tlenków. W piecu, w procesie redukcji wytwarzana jest para wodna. Wodór ulega częściowo recyklingowi. Pył, który może wystąpić odzyskiwany jest za pomocą np. filtrów workowych, mokrej płuczki wieżowej lub podobnych urządzeń. Istotnymi parametrami takiego procesu są: temperatura pieca, ilość tlenków wprowadzanych do pieca w jednostce czasu, szybkość obiegu wodoru oraz głębokość i porowatość złoża lub łódki. Proces produkcji proszku wolframu przedstawiono na następnym rysunku.



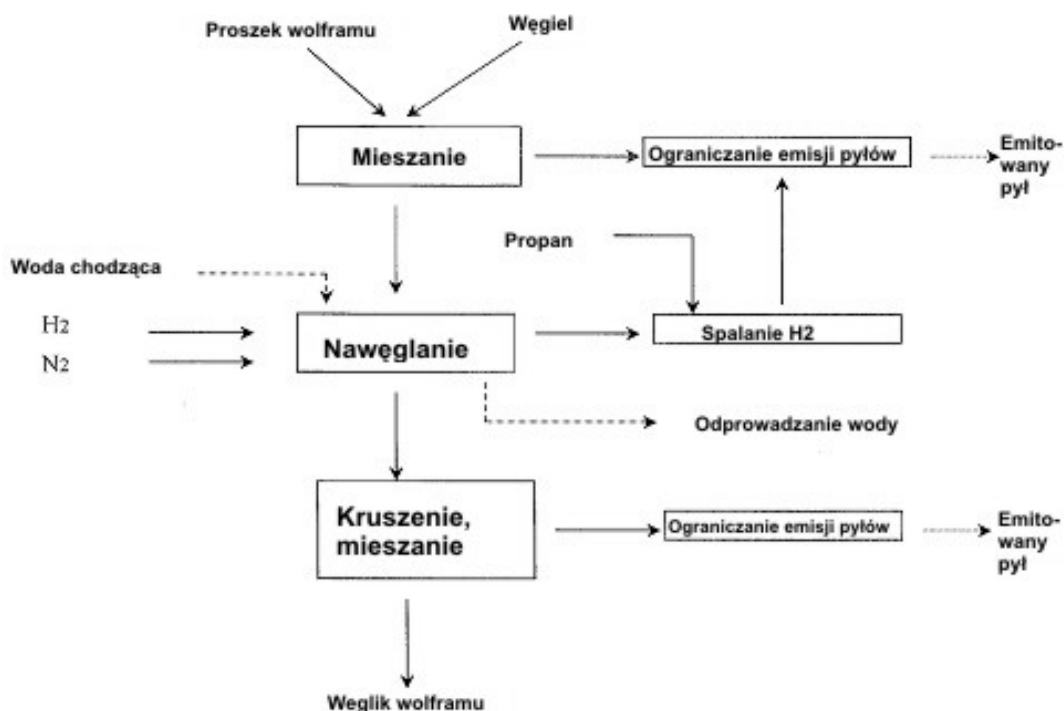


Rysunek 8.4: Produkcja proszku metalicznego wolframu

Większość proszku wolframu przemieniana jest na węgiel wolframu. Proszek wolframu mieszany jest z czarnym węglem w stosunku, przy którym po reakcji otrzymuje się monowęglik. Do nawęglania można stosować piece przepychowe i nieprzelotowe.

- **Piece przepychowe:** W przypadku tych pieców mieszanka W i C wprowadzana jest do łódek grafitowych lub tygli i przeprowadzana w sposób ciągły przez piec. Jako atmosferę ochronną stosuje się wodór, który przepuszczany jest przez piec przeciwnieprądowo. Wodór ten jest spalany po wyprowadzeniu za pomocą pochodni propanowej jako regulatora spalania. Piece te są ogrzewane elektrycznie i pracują w zakresie temperatur 1100 – 2000 °C.
- **Piece nieprzelotowe:** W przypadku tych pieców W i C wprowadzane są do cylindrów papierowych lub innych odpowiednich pojemników i zagęszczane przez spuszczenie. Materiał podgrzewany jest indukcyjnie w węzownicy chłodzonej wodą, z wodorem jako atmosferą ochronną. Po wyprowadzeniu z pieca wodór jest spalany. Proces ten może się odbywać w zakresie temperatur 1800 – 2000°C.

Proces nawęglania proszku metalicznego wolframu został przedstawiony na poniższym schemacie technologicznym.



Rysunek 8.5: Produkcja węgliku wolframu

[tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999 - Międzynarodowe Stowarzyszenie Przemysłu Wolframu] [Zjednoczone Królestwo WB i IP) 1999]

### 8.1.3.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wolframu

Zwiększająca się dostępność złomu wolframu z różnych źródeł doprowadziła do rozwoju różnych technologii przetwarzania surowców wtórnych wolframu (złom twardego stopu wolframu). Stosowane są trzy podstawowe procesy recyklingu złomu wolframu (węgliku wolframu zawierającego pewną ilość kobaltu jako spoiwa), tj.: proces Goldsteama, proces cynkowy i proces ługowania-mielenia [tm 8 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993].

W **procesie Goldsteama** rozdrobniony węglik unoszony jest z dużą prędkością w strumieniu powietrza i zderza się ze stacjonarną tarczą. Uderzenie takie poniżej temperatury otoczenia wytwarza chłodzenie adiabatyczne i powoduje rozbicie węglików o zwiększonej kruchości. Produkty te są segregowane pneumatycznie - drobne cząsteczki są wychwytywane, a zbyt duże cząstki ulegają recykulacji. Zakres zastosowania tego procesu jest ograniczony w przypadku stopów twardych, ponieważ bardzo wysokie poziomy kobaltu powodują plastyczność materiału, choć można ją zmniejszyć przez wstępne podgrzanie i szybkie schłodzenie stopu twardego.

W **procesie cynkowym** złom styka się z roztopionym cynkiem, który tworzy amalgamat z kobaltem i skutecznie rozbija spiekane węglik. Po pełnej penetracji złomu cynk jest usuwany za pomocą destylacji próżniowej, po której spiek węglkowy zamienia się w metal gąbczasty, który można łatwo rozkruszyć. Po rozkruszeniu, rozdrobnieniu i przesianiu proszku można używać jako surowca do produkcji sortowanego, gotowego do prasowania proszku. Ograniczenia w zakresie zastosowania procesu dotyczą wielkości części do ponownego przetwarzania oraz konieczności podwójnej destylacji cynku. Proces cynkowy prowadzony jest partiami, a złom i cynk wprowadzane są do reaktora lub do grafitowych tygli. Po upływie ok. 12 godzin w temperaturze 900 °C obniżane jest ciśnienie i cynk jest destylowany, co trwa zwykle 15 godzin.

W **procesie ługowania-mielenia** części złomu są ługowane za pomocą porcji kwasu mineralnego w młynie z wykładziną. Reakcja rozpuszczania kobaltu przebiega wolno, a odzyskiwany węglík posiada niepożądaną, wysoką zawartość tlenu. W procesie tym konieczne jest dalsze przetwarzanie w celu odzyskania kobaltu, dlatego jest on rzadko stosowany w nowoczesnych zakładach.

Zanieczyszczony złom węglików spiekanych, wióry, opiłki i złom proszkowy są utleniane i przetwarzane chemicznie na para-wolframian amonu (APT) w sposób podobny do tego, jaki jest stosowany przy przetwarzaniu rud wolframu. W przypadku występowania kobaltu, tantalu i niobu metale te odzyskiwane są w oddzielnych liniach technologicznych.

#### 8.1.4 Wanad

Wanad stosowany jest zasadniczo jako składnik stopowy do wytwarzania stopów żelazo-wanadowych zwanych żelazo-wanadem. Rozwój technologii wanadu rozpoczął się na początku lat pięćdziesiątych i związany był przede wszystkim z żelazo-wanadem oraz z niektórymi związkami wanadu. W latach pięćdziesiątych opracowano także inne ważne zastosowania metalurgiczne tego pierwiastka wykorzystywane na dużą skalę. Wanad stał się istotnym składnikiem wieloskładnikowych stopów tytanowych przeznaczonych do zastosowań lotniczych i kosmicznych. Największe potencjalne i rzeczywiste możliwości dla wykorzystania stopów stanowią reaktory nuklearne (jądrowe) i nadprzewodniki. Zastosowanie wanadu w przemyśle chemicznym opiera się na właściwościach wanadu, a w szczególności na zmianach jego stanów utlenienia w solach wanadu. Ta najistotniejsza cecha związków wanadu może być wykorzystywana w przemyśle chemicznym w katalizatorach kluczowych procesów, takich jak produkcja kwasu siarkowego, EPDM, kwasów adypinowych – (Nylon), maleinowych oraz ftalowych. Ponadto tlenki wanadu jako aktywne składniki katalizatorów DeNO<sub>x</sub> stosowane są do redukcji tlenków azotu przy kontroli emisji z zakładów energetycznych (urządzeń do spopielenia). Nowe opracowania w zakresie soli wanadu koncentrują się na produkcji alternatywnych żółtych i pomarańczowych pigmentów w celu zastąpienia szkodliwych dla środowiska pigmentów chromowych.

##### 8.1.4.1 Produkcja metalicznego wanadu z surowców pierwotnych

Większość używanego dziś metalicznego wanadu wytwarzana jest z żużłu zawierającego wanad, otrzymywanego z procesów wstępnej redukcji rudy tytano-magnetytowej w elektrycznych piecach łukowych. W elektrycznych piecach łukowych wytwarza się surówkę, która jest następnie utleniana w konwektorze z przedmuchem tlenem w celu wprowadzenia wanadu do żużłu. Żużel zawierający wanad stosowany jest następnie jako główny surowiec na świecie do wytwarzania tlenku wanadu, który można następnie przemieniać poprzez redukcję na metaliczny wanad, a w szczególności na stopy zawierające wanad.

Na pierwszym etapie technologicznym żużel zawierający wanad jest rozdrabniany i wydzielany z granulek żelaza. Po rozdrobnieniu sole metali alkalicznych są mieszane i doprowadzane do pieca wielotrzonowego lub pieca obrotowego, w których w temperaturze ok. 700 – 850°C odbywa się prażenie, czyli rozkład żużłu w warunkach utleniania. W procesie tym można więc uzyskać zarówno utlenianie wanadu do V(V), jak i tworzenie soli rozpuszczalnych w wodzie. Następnie prażony żużel zawierający wanad poddawany jest ługowaniu w celu wytworzenia wanadu o wysokim stężeniu z fazą ciekłą. Oddzielanie i oczyszczanie wanadu z fazy ciekłej można zwykle wykonać przez wytrącenie wanadanu zawierającego amon przez regulację wartości pH i temperatury. Uzyskany osad jest filtrowany, osuszany i może być następnie przekształcany na kilku etapach technologicznych na wysokiej czystości tlenki wanadu, takie jak pięciotlenek wanadu,

czterotlenek wanadu lub trójtlenek wanadu w odpowiednio dobranej temperaturze i warunkach redukcji/utleniania.

W celu uzyskania metalicznego wanadu, tlenek wanadu można przetworzyć za pomocą redukcji karbotermicznej lub metalotermicznej. W przypadku redukcji karbotermicznej wytwarzany jest metaliczny wanad z dużą zawartością tlenu i węgla, co powoduje, że proces ten jest rzadko stosowany. Powszechniej stosowaną metodą jest proces metalo-termiczny, w którym jako reduktora używa się wapnia lub aluminium. W przypadku zastosowania wapnia jako reduktora, reakcja zachodzi w zamkniętym piecu ciśnieniowym wyłożonym czystym tlenkiem magnezu. Proces aluminiowo-termiczny, w którym wykorzystywany jest wyłącznie pięciotlenek wanadu jest procesem samopodtrzymującym, nie wymagającym dodatkowych nakładów energii. Proces ten odbywa się w urządzeniach odpornych na temperatury, w których mieszanina pięciotlenku wanadu wysokiej czystości zredukowana jest za pomocą proszku aluminium.

Topienie w piecu elektronowym umożliwia bezpośrednie oczyszczanie metalicznego wanadu oraz wykorzystanie zredukowanych tlenków wanadu w procesie aluminotermicznym.

#### 8.1.4.2 Przetwarzanie surowców wtórnych wanadu

Wanad występuje w różnych materiałach naturalnych, takich jak ropa naftowa zawierająca wanad lub boksyty wykorzystywane do wytwarzania tlenku glinu. Jeśli źródła te są wykorzystywane do wytwarzania energii lub jako surowiec w procesach technicznych, wanad jest czasami przenoszony do pozostałości, np. popiołów kotłowych lub produktów ubocznych takich, jak sole z produkcji tlenku glinu. W ciągu ostatnich dwudziestu lat opracowano kilka różnych technologii przetwarzania w celu uzyskania oczyszczonych tlenków wanadu ze źródeł surowców wtórnych. Odzyskiwanie wanadu ze złomu związane jest czasami z odzyskiwaniem innych metali wysokotopliwych. Na przykład, przy wykorzystywaniu zużytych katalizatorów można odzyskiwać wanad oraz molibden.

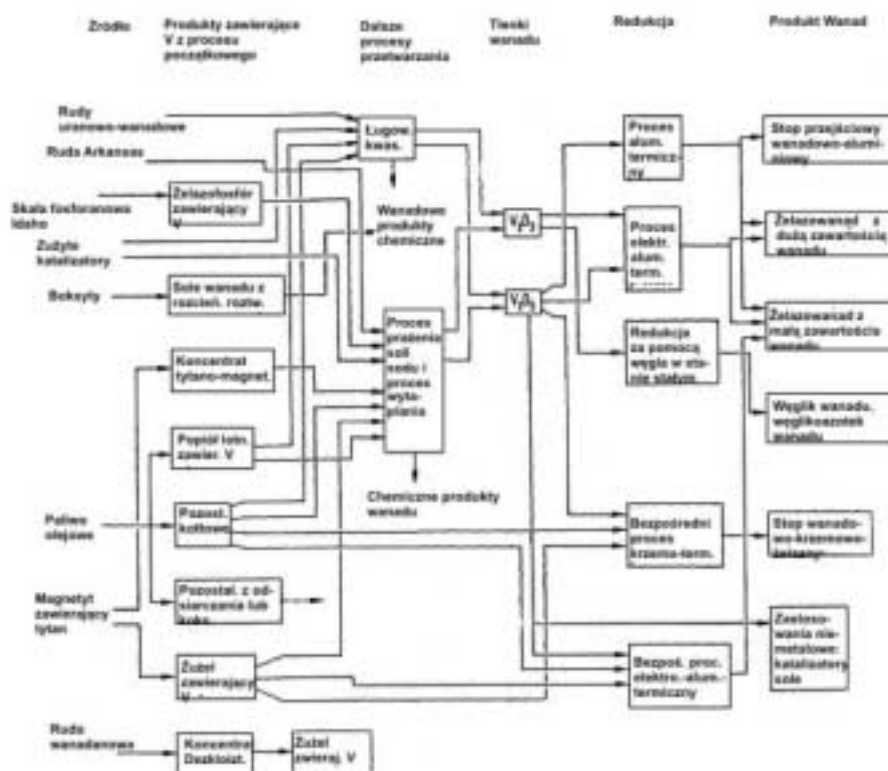
Pozostałości takie, jak oleje zawierające wanad lub zużyte katalizatory można roztwarzać za pomocą kwasu siarkowego i przemieniać dalej na etapie ekstrakcji na roztwór kwasu siarczku wanadylu. W następnym etapie technologicznym roztwór ten przetwarzany jest przez utlenianie i wytrącanie w celu uzyskania osadu zwanego czerwonym plackiem, tj. poliwanadanu wanadu. Czerwony placek można następnie kalcynować w celu wytworzenia alkaliów zawierających pięciotlenek wanadu.

Inną metodą przetwarzania pozostałości zawierających wanad jest połączenie metody pirometalurgicznej i hydrometalurgicznej. Zawartość wanadu w pozostałościach jest utleniana w podwyższonych temperaturach w celu wytworzenia dającego się ługować w wodzie wanadanu metalu alkalicznego. Po etapie ługowania wanad jest wytrącany i kalcynowany w celu wytworzenia pięciotlenku wanadu.

W produkcji tlenku glinu, która została szczegółowo opisana w rozdziale 4 niniejszego dokumentu wytwarzana jest sól w postaci pozostałości lub produktu ubocznego. Jeśli produkcja tlenku glinu opiera się na boksytach zawierających duże ilości wanadu, sól taką można następnie wykorzystywać do uzyskiwania pięciotlenku wanadu. W porównaniu do innej metody produkcji pięciotlenku wanadu z wykorzystaniem żużlu zawierającego wanad jako surowca, w procesie tym powstaje problem z wodą odpadową, ponieważ sól zawiera również arsenik doprowadzany do roztworu ługującego, a następnie do wody odpadowej.

Pięciotlenek wanadu wytwarzany z surowców pierwotnych lub wtórnych można zredukować za pomocą wielu różnych procesów metalurgicznych w celu wytworzenia metalicznego wanadu. Na

poniższym schemacie technologicznym przedstawiono różne przebiegi produkcji pięciotlenku wanadu oraz kolejne etapy przetwarzania w celu wytworzenia metalicznego wanadu.



**Rysunek 8.6: Produkcja pięciotlenku wanadu i wanadu metalicznego [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]**

### 8.1.5 Molibden

Molibden w stanie czystym jest metalem o szarym, połyskliwym kolorze, który może być wykorzystywany w przemyśle na wiele różnych sposobów począwszy od użycia go jako składnika stopowego w produkcji stali, poprzez zastosowanie związków molibdenu w przemyśle chemicznym, a skończywszy na jego wykorzystaniu przez producentów środków smarnych.

Molibden można otrzymywać z rud pierwotnych lub wtórnych, co oznacza, że molibden wytwarzany jest również w postaci produktu ubocznego w kopalnictwie miedzi. Mineral zawierający molibden jest najpierw rozdrabniany i poddawany flotacji w celu oddzielenia molibdenitu od skały macierzystej. Ruda molibdenitu jest następnie prażona w celu usunięcia siarki i w celu przemiany siarczku na tlenek. Trójtlenek molibdenu gatunku technicznego ( $\text{MoO}_3$ ) jest wykorzystywany w produkcji żelazostopów, a także stanowi związek wyjściowy dla wszystkich innych produktów zawierających molibden, takich jak dimolibdian amonu, molibdian sodu oraz metaliczny molibden [tm 107, Ullmanns 1996]. Przemianę wzbogaconej rudy molibdenu (siarczku molibdenu) na trójtlenek molibdenu gatunku technicznego dla przemysłu metalurgicznego lub chemicznego wykonuje się za pomocą kalcynacji i prażenia. Technologia prażenia molibdenitu została szczegółowo opisana w punkcie dotyczącym produkcji żelazostopów w 9 rozdziale niniejszego dokumentu.



### 8.1.5.1 Produkcja proszku metalicznego molibdenu

Proszek metalicznego molibdenu można wytwarzać w procesie dwustopniowym przez redukcję trójtlenku molibdenu ( $\text{MoO}_3$ ). Oprócz trójtlenku molibdenu, do produkcji proszku można stosować również takie związki, jak heksamolibdenian amonu oraz dimolibdenian amonu. W pierwszym etapie technologicznym  $\text{MoO}_3$  redukowany jest w temperaturze ok.  $600^\circ\text{C}$  w procesie egzotermicznym na dwutlenek molibdenu ( $\text{MoO}_2$ ). Drugi etap redukcji, w którym wytwarzany jest proszek metalu, odbywa się w temperaturze ok.  $1050^\circ\text{C}$ . Proces ten można wykonywać w piecu przepychowym, w piecu z trzonem krocącym lub w piecu obrotowym, w którym wodór przepuszczany jest przeciwnie. Do przetwarzania proszku można następnie stosować prasowanie i spiekanie w celu uzyskania litego metalicznego molibdenu. Innym sposobem wytwarzania metalu litego jest wytapianie molibdenu w próżniowym piecu łukowym lub w piecu elektronowym.

### 8.1.5.2 Przetwarzanie surowca wtórnego molibdenu

Molibden stosowany jest na dużą skalę jako katalizator w przemyśle petrochemicznym. Z tego względu zużyte katalizatory są cennym źródłem surowców wtórnych, które można wykorzystywać do odzyskania molibdenu. Odzyskiwanie molibdenu oraz odzyskiwanie zawartości wanadu może przebiegać zgodnie z poniższymi etapami technologicznymi [tm 107 Ullmanns 1996].

- Wstępne podgrzanie w powietrzu w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  w celu usunięcia resztek siarki, węgla i węglowodorów oraz w celu utlenienia metali na rozpuszczalny molibdenian i wanadan.
- Etap ługowania, w wyniku którego molibdenian i wanadan są roztwarzane, a nikiel-kobalt-tlenek glinu pozostają w postaci stałej.
- Oddzielenie molibdenu i wanadu.
- Przetworzenie pozostałości Ni-Co-tlenku glinu w celu odzyskania zawartości niklu i kobaltu.

### 8.1.6 Tytan

Tytan wykorzystywany jest w przemyśle głównie w postaci dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) stosowanego jako pigmenty w przemyśle farbiarskim, papierniczym i tworzyw sztucznych oraz jako metaliczny tytan. Metaliczny tytan, nawet jako czysty metal lub w postaci stopów, używany jest w tych zastosowaniach, gdzie stosunkowo wysokie koszty metalu uzasadnione są jego znakomitymi właściwościami. Dzięki wysokiej wartości stosunku wytrzymałości do ciężaru stopów tytanu i ich odporności na korozję, tytan jest istotnym tworzywem szeroko stosowanym w produkcji silników lotniczych o wysokich osiągnięciach oraz w produkcji kadłubów pocisków rakietowych.

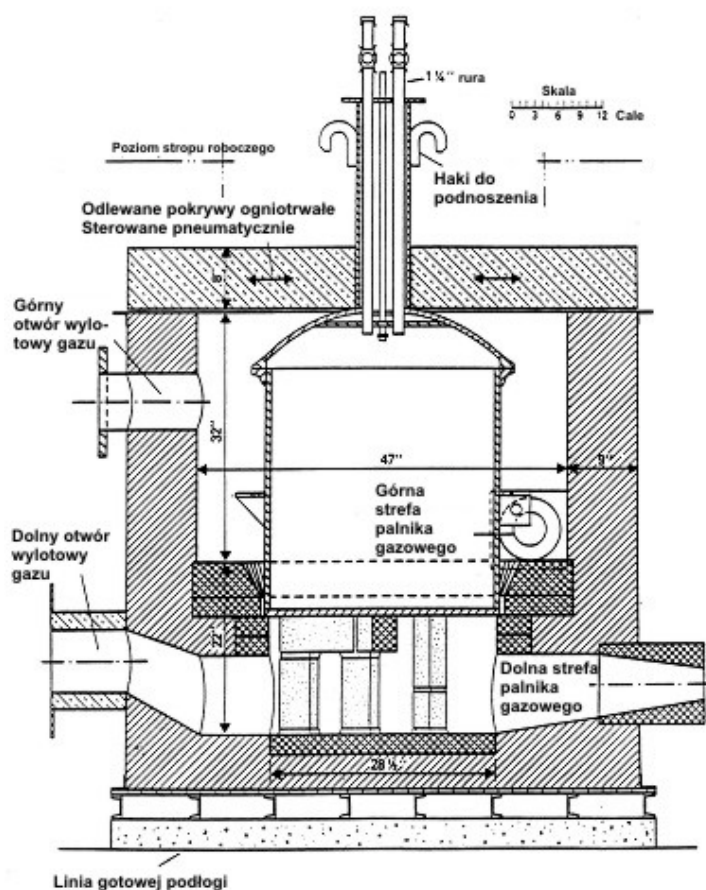
Do produkcji metalicznego tytanu stosuje się powszechnie dwie technologie. W procesie Krolla tetrachlorek tytanu (TTC) redukowany jest za pomocą roztopionego magnezu w celu wytworzenia czystego metalicznego tytanu oraz gąbki tytanu metalicznego. W procesie Huntera do redukcji TTC stosuje się roztopiony sól. Ze względu na reakcyjność roztopionego metalu, wlewki tytanu produkuje się w specjalnych piecach próżniowych.

Tetrachlorek tytanu można wytwarzać z rud zawierających tlenek tytanu oraz z żużlu bogatego w tytan wytwarzanego w metalurgicznym przetwarzaniu rudy ilmenitu [żelaziaku tytanu]. Chlorowanie wykonuje się obecnie wyłącznie w procesie ze złożem fluidalnym. Reaktor ze złożem fluidalnym stosowany jest ze względu na większą szybkość reakcji i lepsze przenoszenia ciepła pozwalające na osiągnięcie wyższych temperatur reakcji. Po procesie chlorowania konieczne jest

zwykle wykonanie procesu oddzielania i oczyszczania w celu uzyskania tetrachlorku tytanu o czystości ok. 99,9%.

### 8.1.6.1 Produkcja gąbki tytanu metalicznego

Jak już wspomniano wyżej, gąbka tytanu metalicznego może być wytwarzana w procesie Krolla lub w procesie Huntera. W procesie Krolla czysty czterochlorek tytanu (TTC, bezbarwna, dymiąca ciecz) redukowany jest za pomocą reakcji z roztopionym magnezem w atmosferze gazu obojętnego. Reakcja ta odbywa się w zbiorniku reakcyjnym wykonanym ze stali nierdzewnej lub ze stali węglowej, którego wewnątrz jest czasami powleczone tytanem. Typowy reaktor służący do produkcji gąbki tytanu metalicznego przedstawiono na poniższym rysunku.



**Rysunek 8.7: Zbiornik reakcyjny służący do produkcji tytanu w procesie Krolla [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]**

Do reaktora najpierw dostarczany jest magnez niezawierający tlenków i gazowy argon. Po stopieniu magnezu przez zewnętrzne podgrzewanie do reaktora wprowadza się ostrożnie czterochlorek tytanu (TTC). Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji, proces ten można obsługiwać i sterować według szybkości dodawania TTC do reaktora. Zakres temperatur wynosi od 850 do 950 °C. Przy niższych temperaturach czasy reakcji są dłuższe, lecz uzyskuje się czystsza gąbkę tytanową. W procesie tym otrzymuje się gąbkę tytanu metalicznego dokładnie zmieszana z chlorkiem magnezu

oraz z innymi zanieczyszczeniami, takimi jak magnez, który nie wszedł w reakcję, TTC oraz niektóre podchlorki tytanu. Zanieczyszczenia takie można usuwać za pomocą następujących technik [tm 008 HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM) 1993]:

- ługowanie kwasem za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego lub kwasu chlorowodorowego,
- oczyszczanie zbiornika reakcji i jego zawartości za pomocą argonu w temperaturze 1000 °C w celu ulotnienia i usunięcia zanieczyszczeń,
- destylacja próżniowa pod ciśnieniem 0,2 mm słupka rtęci i w temperaturze ok. 900 – 1020 °C przez 30 – 60 godzin.

Proces Huntera, w którym TTC redukowany jest za pomocą sodu metalicznego stracił na znaczeniu i obecnie jest zastępowany procesem Krolla.

Gąbkę tytanową można wytapiać w celu uzyskania wlewków tytanu w procesie próżniowego wytapiania łukowego ze zużywaną elektrodą.

### 8.1.6.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tytanu i gąbki tytanowej

Dzięki rosnącej produkcji tytanu surowce wtórne tego pierwiastka stają się również coraz bardziej dostępne. Operacja topienia w celu wytworzenia wlewków tytanu przez ponowne wykorzystanie surowców wtórnych tytanu oraz wytapianie gąbki tytanowej wykonywane są w podciśnieniu w specjalnie skonstruowanych piecach. Wsady złomu tytanu i gąbki tytanowej są mieszane i prasowane w celu wytworzenia bloków. Bloki takie spawane są razem w celu wytworzenia zużywającej się elektrody. Elektrode taką instaluje się w komorze pieca tak, aby chłodzony tygiel miedziany zbierający roztopiony tytan osłaniał dolny koniec elektrody. Łuk wytwarzany jest między dolnym końcem elektrody i dolną częścią tygla. Elektroda w miarę jej zużywania przesuwana jest w dół.

Nieprzetworzony złom tytanu można również stosować bezpośrednio jako dodatek do stali, niklu, miedzi, aluminium oraz innych metali, a także do produkcji żelazo-tytanu.

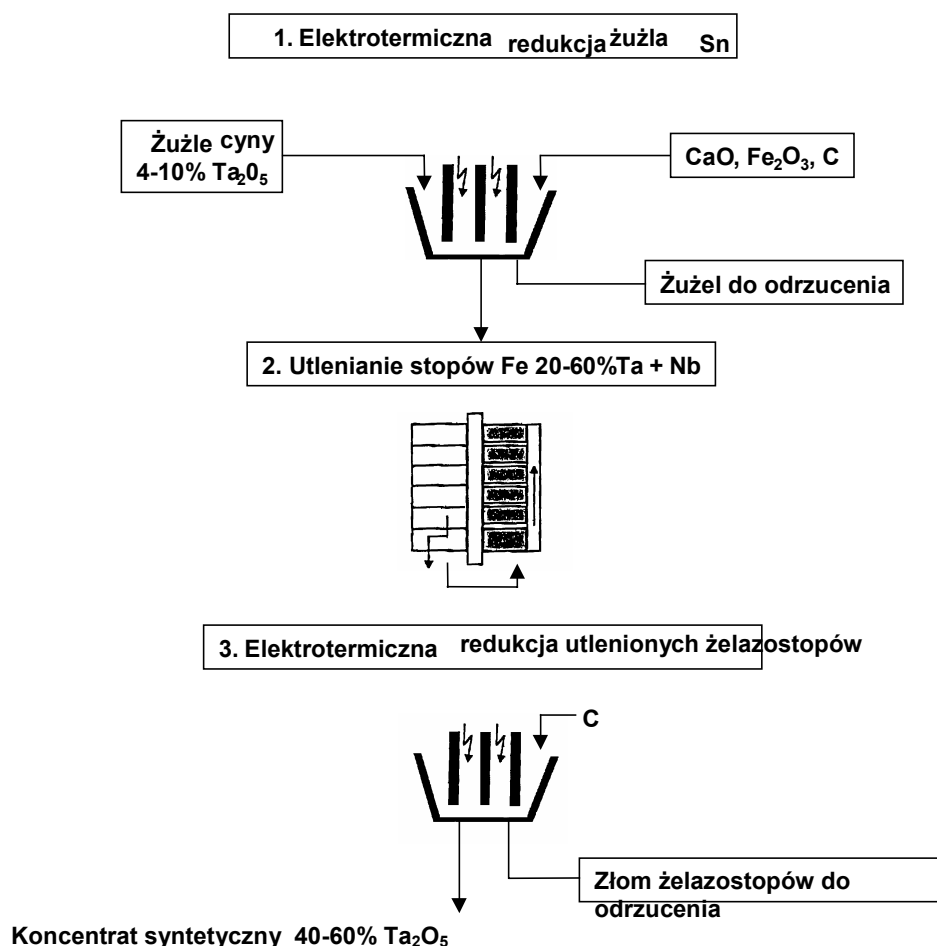
## 8.1.7 Tantal

Metaliczny tantal odgrywa istotną rolę w produkcji elementów elektronicznych, urządzeń chemicznych oraz w technologii kosmicznej, np. w produkcji kondensatorów elektronicznych oraz osłon cieplnych dla raketowych silników wspomagających. Tantal stosowany jest również w produkcji urządzeń technologicznych odpornych na korozję, takich jak wymienniki ciepła dla ciekłych kwasów, kolumn, membran, itp.

### 8.1.7.1 Produkcja metalicznego tantalu z surowców pierwotnych

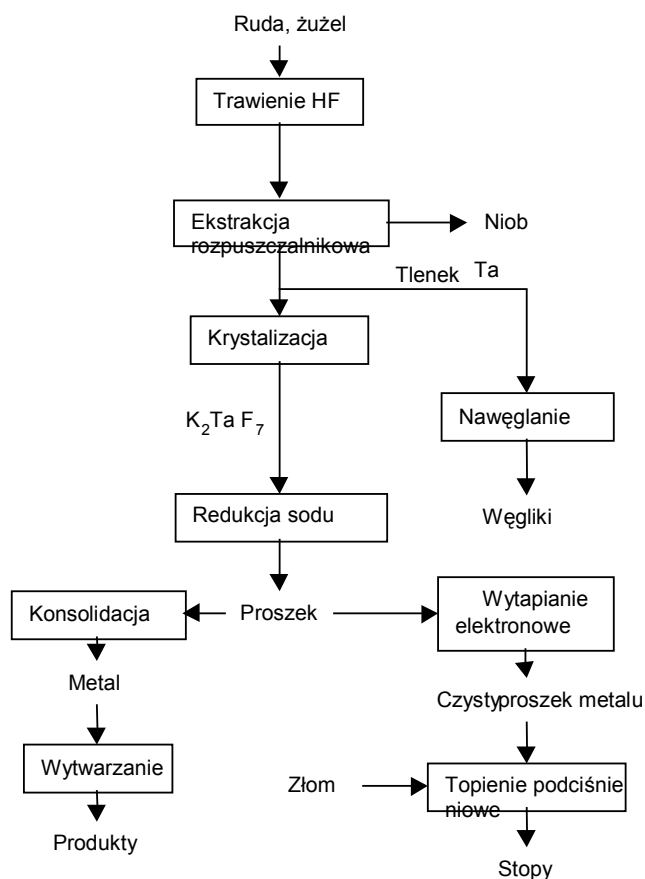
Produkcja metalicznego tantalu może opierać się zarówno na minerałach zawierających tantal, jak i na żużlu bogatym w tantal powstającym wskutek wytapiania koncentratów cyny. W ostatnich latach nastąpił wzrost odzysku tantalu z żużlu cyny i aktualnie stanowi on ok. 30% całkowitej produkcji tantalu (na świecie). Produkcję tlenków tantalu i niobu z żużlu cyny przedstawiono na poniższym rysunku.





**Rysunek 8.8: Produkcja tlenków tantalu i niobu z żużlu cyny**

Minerały zawierające tantal są najpierw kruszone i przetwarzane w procesie flotacji i ługowania oraz wzbogacane za pomocą flotacji lub innych procesów wzbogacania rud. Koncentrat trawiony jest w kwasie fluorowodorowym. Ta i Nb są następnie usuwane za pomocą rozpuszczalników organicznych w celu otrzymania siedmiofluorotantalanu potasu jako produktu pośredniego. Siedmiofluorotantalany potasu redukowane są następnie za pomocą sodu na proszek tantalu. W celu wytworzenia czystego proszku metalu można zwykle stosować dwa procesy. Pierwszy proces wykonuje się przez odtlenienie proszku tantalu za pomocą magnezu lub za pomocą podciśnieniowego przetwarzania termicznego w osłonie gazu ochronnego. Proces drugi odbywa się przez topienie proszku w piecu elektronowym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia tantalu, większość zanieczyszczeń występujących w proszku ulega ulotnieniu i wychwytywana jest w gazach odlotowych pochodzących z pieca. Czysty proszek można używać następnie do produkcji półwyrobów lub do produkcji kondensatorów tantalowych. Proces produkcji tantalu przedstawiono na poniższym rysunku.



**Rysunek 8.9: Produkcja czystego proszku metalicznego tantalu**

### 8.1.7.2 Przetwarzanie surowców wtórnych tantalu

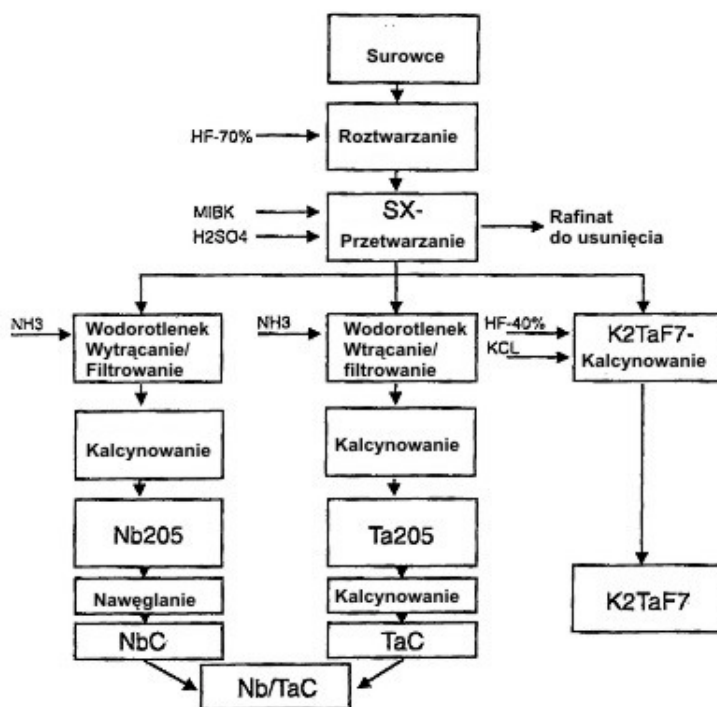
Surowcem wtórnym używanym do produkcji tantalu jest złom składający się z nieutlenionego tantalu i tantalu utlenionego związanego z innymi metalami utlenionymi. Nieutleniony złom tantalu, jak np. spiekane części można ponownie wytopić w piecu elektronowym lub przetworzyć przez odwodornienie w piecu próżniowym w celu ponownego wytworzenia proszku tantalu. Drugi typ złomu to złom zawierający utleniony tantal, jak np. utlenione anody tantalu pokryte dwutlenkiem manganu lub przewodzącym srebrem [tm 107 Ullmanns 1996]. Złom taki można przetwarzać kwasem azotowym lub kwasem chlorowodorowym, w wyniku czego uzyskuje się pozostałość zawierającą utleniony tantal. Inną możliwością jest wytapianie złomu zawierającego dwutlenek manganu bezpośrednio przez redukcję tlenków w plazmie argonu-wodoru do metalicznego tantalu.

### 8.1.8 Niob

Niob jest metalem wysokotopliwym ściśle związanym z tantalem. Z tego względu posiada on prawie taką samą odporność na korozję jak tantal, lecz jego temperatura topnienia zbliżona jest do temperatury topnienia molibdenu. Ze względu na jego odporność na bombardowanie neutronami, niob używany jest na przewody rurowe w reaktorach jądrowych. Dzięki wyższej wytrzymałości i odporności na utlenianie przy małym ciężarze, niob stosowany jest również na dysze rakiet oraz w silnikach odrzutowych.

### 8.1.8.1 Produkcja niobu z surowców pierwotnych

W przypadku surowców pierwotnych takich, jak kolumbit i tantalit niob występuje zawsze z tantalem i z innymi pierwiastkami. W celu oddzielenia obu metali, w produkcji niobu stosuje się ten sam proces oddzielania, jak w produkcji tantalu. Po serii różnych operacji jednostkowych w procesie wstępnego przetwarzania otrzymuje się pięciotlenek niobu jako produkt pośredni. Pięciotlenek niobu można wykorzystywać w przemyśle chemicznym lub dalej zredukować na proszek metalu niobu i węgiel niobu. Procesy przetwarzania związków niobu i tantalu przedstawiono na poniższym rysunku.



**Rysunek 8.10: Przetwarzanie związków niobu i tantalu**

Metaliczny niob można wytwarzać przez redukcję węgło-termiczną lub metalo-termiczną pięciotlenku niobu, a najważniejszą technologią jest redukcja pięciotlenku niobu za pomocą aluminium. W procesie tlenkowo-termicznym wytwarza się obecnie prawie 90% metalicznego niobu. Proces ten przebiega w próżni, w elektrycznym piecu łukowym, a w jego wyniku otrzymuje się metaliczny niob o niskiej zawartości tlenu i bez węgla.

W przypadku redukcji węgło-termicznej pięciotlenek niobu mieszany jest z węglem oraz grudkowany i redukowany w piecu próżniowym. Proces ten wykonywany jest w temperaturze ok. 1950°C, a w jego wyniku otrzymuje się metaliczny niob o dużej zawartości węgla i tlenu, które następnie muszą być usunięte poprzez rafinację.

Etap rafinacji konieczny jest dla usunięcia zanieczyszczeń wprowadzanych do procesu wraz z surowcem lub w czasie trwania procesu. Rafinacja odbywa się w wysokich temperaturach w piecu z łukiem elektrycznym lub w piecu elektronowym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia niobu, większość zanieczyszczeń usuwana jest z wytopu przez parowanie. W celu uzyskania odpowiedniego wyniku rafinacji, surowy niob należy przeprowadzić przez drugi cykl rafinacji. W wyniku procesu rafinacji i wytapiania za pomocą wiązki elektronów otrzymuje się metaliczny niob

o wysokiej czystości, który można wykorzystywać do wytwarzania nadprzewodników o wysokiej częstotliwości.

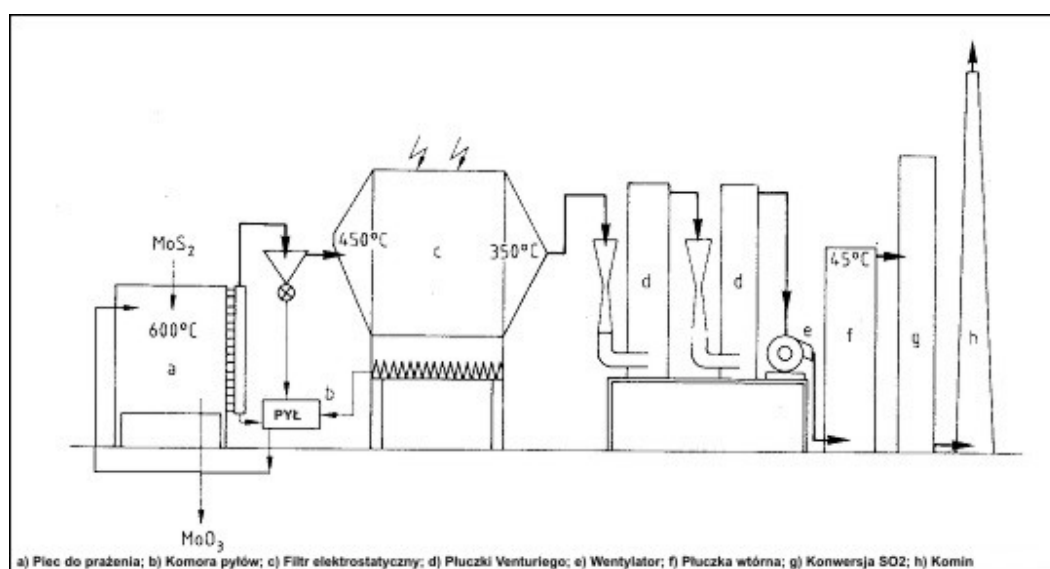
### 8.1.9 Ren

Ren, metal wysokotopliwy o trzeciej najwyższej temperaturze topnienia, dopiero od niedawna eksploatowany jest do celów technicznych. Zużycie renu w formie stopów z niewielkim, lecz istotnym udziałem renu, stanowi mniej niż jedną czwartą jego całego zużycia. Najważniejsze zastosowanie renu znajduje w katalizatorach platynowo-renowych do wytwarzania benzyny bezołowiowej. Oprócz tego ren stosowany jest w termoelementach, katalizatorach reformujących i w różnych urządzeniach elektrycznych.

Metaliczny ren wytwarzany jest wyłącznie w postaci produktu ubocznego w procesie prażenia molibdenitu, w którym ren ulatnia się i jest odprowadzany wraz z gazami odlotowymi pochodzącymi z pieca do prażenia. Ren można odzyskiwać ze strumienia gazów odlotowych za pomocą płuczek wieżowych o wysokiej energii.

#### 8.1.9.1 Odzyskiwanie renu przez prażenie molibdenitu

W procesie prażenia rud molibdenitu wytwarzane są duże ilości pyłów i dwutlenku siarki oraz pary renu w postaci siedmiotlenku renu ( $Re_2O_7$ ). Wskutek wysokiego ciśnienia par, ren ulatnia się wraz z gazami odlotowymi pochodzącymi z pieca do prażenia. Siedmiotlenek renu i tlenek selenu występujące w gazach odlotowych można usuwać ze strumienia gazów odpadowych za pomocą płukania na mokro. Odzyskiwanie renu z gazów spalania w prażeniu molibdenitu przedstawiono schematycznie na poniższym rysunku [tm 107 Ullmanns 1996].



**Rysunek 8.11: Odzyskiwanie renu z gazów spalania pochodzących z prażenia molibdenitu**

Dzięki zdolności siedmiotlenku renu do rozpuszczania w wodzie jest on łatwo wprowadzany do roztworu płuczającego. Woda płuczająca zawracana jest do płuczki wieżowej w celu uzyskania większego stężenia renu. Stężony roztwór płuczający zawierający od ok. 0,2 do 1,5 g/l renu można następnie przetwarzać przez wytrącanie chemiczne lub przez zastosowanie wymienników jonów w celu uzyskania metalicznego renu, co stanowi lepsze rozwiązanie.

### 8.1.9.2 Produkcja metalicznego renu

Po usunięciu renu z gazów odlotowych pochodzących z pieca do prażenia ren można odzyskać z roztworu płuczącego przez wytrącanie w postaci trudno rozpuszczalnego siarczku lub przez zastosowanie wymienników jonów. Dalsze przetwarzanie za pomocą silnych kwasów mineralnych prowadzi do uzyskania produktu pośredniego w postaci nadrenianu amonu. Nadrenian amonu można następnie zredukować za pomocą wodoru w celu uzyskania proszku metalicznego renu. Proces redukcji odbywa się w dwóch etapach. Na etapie pierwszym zachodzącym w temperaturze 300 – 350 °C wytwarzany jest dwutlenek renu. Na etapie drugim następuje redukcja dwutlenku renu w temperaturze 800 °C na metaliczny ren, który można uzyskać z procesu w postaci proszku czystego metalu. Proszek metalu można następnie poddać operacji prasowania i spiekania w celu uzyskania grudek lub dużych elementów.

### 8.1.10 Cyrkon i hafn

Metale siostrzane (grupa tytanowce/podgrupa węglowce) cyrkon i hafn mają istotne znaczenie w przemyśle nuklearnym, ponieważ mają znakomite właściwości metalurgiczne i odporność na korozję w ekstremalnym środowisku rdzenia nuklearnego, a jednocześnie wywierają dokładnie przeciwny wpływ na neutrony termiczne. Oprócz tego cyrkon stosowany jest również w przemyśle chemicznym, a cegły cyrkonowe używane są jako wykładziny piecowe.

Produkcja metalicznego cyrkonu i hafnu rozpoczyna się od zmieszania razem koncentratów cyrkonu i węgla. Mieszaninę taką można następnie chlorować w reaktorze ze złożem fluidalnym. Chlorek cynku można usuwać z gazów odlotowych reaktora przez skraplanie regulowane temperaturą. Po rozpuszczeniu w niskotopliwej mieszaninie eutektycznej stopionej soli następuje odparowanie chlorku cyrkonu-hafnu. Oddzielanie cyrkonu i hafnu wykonywane jest za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, dzięki której cyrkon i hafn można usuwać selektywnie w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika do ekstrakcji. Do produkcji metalu stosowany jest proces Krolla, w którym tetrachlorek cyrkonu/hafnu poddawany jest sublimacji i redukcji za pomocą magnezu i chlorku magnezu. Produkt uzyskiwany na tym etapie procesu można następnie przetwarzać w procesie łukowej rafinacji próżniowej w celu uzyskania końcowego metalu

## 8.2 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Produkcja metali wysokotopliwych odbywa się zwykle w wysokich temperaturach. Wpływ na środowisko (atmosferę, wodę i grunt) można przedstawić w poniższy sposób.

- Zużycie surowców i energii
  - zużycie surowców i energii
- Emisje do atmosfery
  - emisje pyłów i spalin pochodzące z wytapiania, produkcji stopów twardych i węglików
  - pozostałe emisje do atmosfery to amoniak (NH<sub>3</sub>), dymy kwaśne (HCl), fluorek wodoru (HF), lotne związki organiczne i metale ciężkie
  - emisje hałasu i drgań
- Pozostałości, odpady i produkty uboczne
  - pyły, opary i szlam
  - żużel
- Emisje wód odpadowych

- wody przelewowe pochodzące systemów płukania na mokro
- wody odpadowe z granulacji żużlu i metalu
- zrzut z cykli wody chłodzącej

### 8.2.1 Zużycie surowców i energii

W poniższych tabelach przedstawiono dostępne dane dotyczące zużycia surowców i energii do produkcji metali wysokotopliwych w kategoriach jednostkowych czynników wsadowych na tonę wytworzonego produktu.

	Cr	W
rudy i koncentraty kg/t	tlenek chromu	dane niedostępne
zużycie energii kWh/t	139	1000 - 1500 (produkcja APT) 3500 - 12000 (produkcja węglików) 1500 - 2500 (proces cynkowy)
gaz m <sup>3</sup> /t	6	dane niedostępne
woda m <sup>3</sup> /t	2 (1)	dane niedostępne
proszek aluminium kg/t	dane niedostępne	nie związane z tym procesem produkcji
proszek wapnia kg/t	nie związane z tym procesem produkcji	nie związane z tym procesem produkcji
inne kg/t	dane niedostępne	dane niedostępne
<b>Uwagi:</b>		
(1) dane dotyczące zużycia wody przedstawiono tylko jako dane orientacyjne.		

**Tabela 8.1: Dane dotyczące jednostkowego zużycia materiałów wsadowych w produkcji metali wysokotopliwych**

W poniższej tabeli przedstawiono niektóre dane technologiczne dotyczące wytapiania metali wysokotopliwych w piecu elektronowym. W piecach elektronowych za pomocą dział elektronowych wytwarzane są elektrony o dużej energii, które przekazują swoją energię wsadowi piecowemu w celu jego stopienia.

Piece elektronowe wykorzystywane są do wytapiania i/lub rafinacji metali wysokotopliwych takich, jak wanad, niob i tantal oraz metali takich, jak molibden i wolfram, a także metali reaktywnych takich, jak cyrkon i hafn [tm 107, Ullmanns 1996].

Metal	Pojemność tygła [t]	Moc pieca [MW]	Przerób [t/h]	Zużycie energii [kWh/t]
Niob	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6000 - 15000
Tantal	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6000 - 15000
Molibden			0,02 - 0,1	< 5000
Wolfram			0,02 - 0,1	< 5000
Tytan			0,2 - 1	1000

**Tabela 8.2: Dane technologiczne dotyczące wytapiania metali wysokotopliwych w piecu elektronowym [tm 107, Ullmanns 1996]**

## 8.2.2 Emisje

### 8.2.2.1 Emisje do atmosfery

W zależności od wymaganego surowca i od zastosowanych operacji jednostkowych takich, jak kruszenie, suszenie, wytapianie, opalanie, oddzielanie metalu i żużłu, kalcynacja, redukcja za pomocą wodoru, nawęglanie oraz transport produktu, jednym z najważniejszych źródeł zanieczyszczenia środowiska są emisje pyłów i spalin. Emisje pyłów w postaci emisji kominowych lub niezorganizowanych są istotne, ponieważ zawierają szkodliwe związki metali takich, jak mangan i kobalt występujących w pyłach.

Pył może być wytwarzany podczas rozładunku i składowania surowców, gdy materiał przeładowywany jest do zasobników z pojemników dostawczych takich, jak beczki, worki z tworzyw sztucznych oraz pośrednie pojemniki na materiały luzem.

Pył i spaliny powstające przy topieniu i wytapianiu, np. metalicznego chromu lub tytanu albo przy produkcji proszku stopów twardych są wychwytywane za pomocą okapów (kołpaków), doprowadzane do systemu ograniczania emisji, a następnie odpylane (np. za pomocą filtrów tkaninowych lub mokrej płuczki wieżowej). Emisje kominowe są zwykle monitorowane w sposób ciągły lub okresowy, a wyniki tych kontroli przedstawiane są odpowiednim organom przez konsultantów lokalnych lub zewnętrznych. Straty niezorganizowane można również mierzyć w sposób przedstawiony w rozdziale 2, w którym przedstawiono przegląd powszechnie używanych technik w produkcji metali nieżelaznych.

Metale ciężkie doprowadzane są do procesu jako pierwiastki śladowe w surowcach pierwotnych i wtórnych. Metale o temperaturach wrzenia poniżej temperatury technologicznej odprowadzane będą w gazach w postaci par metali ulegających częściowemu skropleniu i utlenieniu i tworzących w ten sposób część pyłów i spalin z komory opalania. Opary metali i gazów odlotowych wytwarzane w operacjach wytapiania i rafinacji metali wysokotopliwych w piecu elektronowym wychwytywane są za pomocą systemów podciśnieniowych, a następnie skraplane przez intensywne chłodzenie.

Innym skutkiem oddziaływania na środowisko procesów produkcji metali wysokotopliwych takich, jak tantal, cyrkon i hafn są radioaktywne poziomy niektórych surowców. Pod uwagę należy wziąć również toksyczność niektórych metali wysokotopliwych, jak np. chromu, manganu i wanadu. Dotyczy to również kobaltu, jeżeli stanowi on składnik proszku stopów twardych, ponieważ w takich przypadkach możliwe jest wystąpienie „choroby stopów twardych” [tm 008, HMIP (Inspektorat ds. Zanieczyszczeń Środowiska JKM), 1993].

### 8.2.2.2 Emisje do wody

W przypadku produkcji metali wysokotopliwych emisje do wody zależą w dużym stopniu od zastosowanej technologii i systemu ograniczania emisji oraz od zastosowanego sposobu oczyszczania wód odpadowych. Istnieje wiele różnych systemów wychwytu i oczyszczania wód odpadowych. W niektórych zakładach wykorzystywana jest centralna oczyszczalnia wód odpadowych, w której wody pochodzące z różnych procesów produkcji oraz odpływowe wody powierzchniowe oczyszczane są razem. W innych zakładach stosowane są oddzielne systemy oczyszczania wód deszczowych i specjalne technologie oczyszczania różnych strumieni technologicznych wód odpadowych. Głównymi substancjami zanieczyszczającymi wodę są zawieszone części stałe i związki metali. Wody odpadowe oczyszczane są w celu usunięcia



rozpuszczonych metali i ciał stałych i podlegają recyklingowi lub są używane ponownie w procesie w możliwie najszerszym zakresie. Strumienie wód odpadowych mogą pochodzić z:

- odpływowych wód powierzchniowych
- wód odpadowych z mokrych płuczek wieżowych
- wód odpadowych z granulacji żużlu i metalu
- wód chłodzących

Zanieczyszczone wody są zwykle odprowadzane do zagęszczacza lub do basenu osadowego w celu osadzenia zawiesiny stałej. Do usuwania związków metali z wody stosuje się często kilka etapów wytrącania. Pyły składają się w większości z bardzo drobnych cząsteczek, wskutek czego, w celu wsparcia osadzania w zagęszczaczach konieczne może być zastosowanie czynnika kłaczkującego. Po przetworzeniu w zagęszczaczu lub w basenie osadowym ilość zawieszonych części stałych wynosi zwykle poniżej 20 mg/litr, co umożliwia ponowne wykorzystanie wody w płuczkach wieżowych, jako wody chłodzącej lub jako wody technologicznej do innych celów.

### 8.2.2.3 Produkty uboczne, pozostałości technologiczne i odpady

Produkcja metali wysokotopliwych wiąże się z wytwarzaniem wielu produktów ubocznych, pozostałości i odpadów, które zostały wymienione również w „Europejskim katalogu odpadów” (decyzja Rady 94/3/EWG). Najważniejszymi pozostałościami technologicznymi są pyły pofiltracyjne, szlam z mokrych płuczek wieżowych, żużel z procesu wytapiania, zużyte wykładziny piecowe oraz materiał opakowaniowy taki, jak beczki i duże worki. Pozostałości te są w części sprzedawane jako produkty uboczne, zwracane do procesu oraz w przypadku odpadów, których nie można wykorzystać w ekonomiczny sposób, wywożone są na składowiska lub hałdy.

### 8.2.2.4 Podsumowanie emisji pochodzących z produkcji metali wysokotopliwych

W poniższej tabeli przedstawiono przegląd skutków oddziaływania na środowisko w kategoriach emisji do atmosfery, wody i gruntu z uwzględnieniem różnych procesów stosowanych w produkcji metali wysokotopliwych. W tabeli tej dokonano również rozróżnienia między zastosowaniem surowców pierwotnych i wtórnych.



Metal trudno-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne pozostałości technologicznych	Uwagi
<b>Chrom</b>			mg/Nm <sup>3</sup>			
<b>Surowce wtórne</b>	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców usuwany jest za pomocą filtra workowego.	5 - 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ścieki ze zbiornika wody chłodzącej (zbiornik chłodzący).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył wychwycony w systemie ograniczania emisji.</li> <li>• Żużel chromu-tlenku glinu sprzedawany jest jako surowiec do zastosowania głównie w przemyśle materiałów ogniotrwałych dla stalowni lub, jak stwierdzono wyżej, stosowany ponownie na wykładziny tygli opalania.</li> <li>• Żużel odzyskiwany ze zbiorników chłodzących, odpady z komory wyciągania bloków i ze zużytych tygli reakcyjnych usuwany jest na dozwolone składowisko.</li> </ul>	
	Pył	Z komory wytapiania usuwany jest za pomocą filtra workowego.	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane z wytapiania oraz oddzielania, metalu i żużlu.	brak danych			
	Cr	Stwierdza się, że ilość chromu i jego związków jako część całkowitych emisji pyłów jest na poziomie poniżej:	< 2.			

<b>Surowce wtórne</b>						<ul style="list-style-type: none"> <li>• Złom metalicznego chromu wykorzystywany jest powszechnie bezpośrednio w stalowniach lub do produkcji żelazo-chromu.</li> </ul>
<b>Mangan</b>			mg/Nm <sup>3</sup>			
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców usuwany jest za pomocą filtra workowego.	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji o wytwarzaniu wód odpadowych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odpady z oczyszczania elektrolitu.</li> <li>• Zużyty elektrolit.</li> <li>• Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.</li> </ul>	
	Mn	Opary manganu. Czterotlenek manganu i związki organiczne manganu.	brak danych			
<b>Surowce wtórne</b>						<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dot. produkcji manganu wtórnego.</li> </ul>

Tabela 8.3: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego chromu i manganu

Metal wysoko- topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne pozostałości technologicznych użycie	Uwagi
<b>Wolfram</b>				mg/Nm <sup>3</sup>		
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Składowanie i transport surowców (ładowanie łódek)	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Układy wody chłodzącej projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetwarzanym materiałem.</li> <li>• Wody odpadowe pochodzące z płukania sprawdzane są pod względem zawartości W i NH<sub>4</sub> i, w razie potrzeby, oczyszczane w celu ich zredukowania.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji zawracany jest do procesu produkcji.</li> <li>• Pozostałości z krystalizacji i suszenia APT</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ponieważ proszek W jest cennym metalem, emisje pyłów są zwykle na poziomie znacznie niższym od stwierdzonego ELV (20 mg/Nm<sup>3</sup>).</li> <li>• Jedyne dostępne, zmierzone stężenia emisji pyłów znajdują się wyłącznie w zakresie 1 - 3 mg/Nm<sup>3</sup>.</li> <li>• Dane te dotyczą produkcji proszku metalicznych wolframu i węgla wolframu.</li> <li>• Amoniak jest substancją o bardzo silnym zapachu, który może łatwo spowodować problemy zapachowe.</li> </ul>
	Pył	Kalcynacja	1 - 6			
	Pył	Redukcja wodoru	< 5			
	Pył	Proszkowanie	< 10			
	Pył	Transport produktu	< 10			
	Pył	Emisje niezorganizowane pochodzące z operacji ładowania i wyładowywania pieca. Przenoszenie pyłów.	brak danych			
	NH <sub>3</sub>	Nieorganizowane opary rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.			
H <sub>2</sub>	Ryzyko pożaru z oparów wodoru.					
<b>Surowce wtórne</b>	Pył	Tak samo jak w produkcji pierwotnej.	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Układy wody chłodzącej projektowane są w postaci zamkniętych pętli (obiegów) i nie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji zawracany jest do obiegu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kobalt jest zwykle dodawany do proszku metalu twardego. Dodanie takie może</li> </ul>
	Zn	Opary cynku z procesu destylacji.	brak danych			

	Co	Opary kobaltu z procesu destylacji (Co jest częścią złomu stopu twardego)	< 1	<p>pętli (obiegów) i nie stykają się z przetwarzanym materiałem.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wody odpadowe pochodzące w wymywania oczyszczane są w specjalnych oczyszczalniach wód odpadowych.</li> </ul>	do obiegu.	Dodanie takie może spowodować „chorobę twardego stopu”. Z tego względu stężenia emisji Co są na poziomie poniżej 1 mg/Nm <sup>3</sup> .
--	----	---	-----	--	------------	---

**Tabela 8.4: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wolframu i proszku wolframu**

Metale wysoko- topliwe	Emisje do atmosfery		Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
<b>Wanad</b>		mg/Nm <sub>3</sub>			
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Z przygotowania surowców, np. rozdrabniania.	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wychwyty pyłów w systemie ograniczania emisji</li> <li>• Odpady z ługowania</li> <li>• Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości</li> </ul>
	Pył	Z mieszania z solami metali alkalicznych dla procesu prażenia	< 3		
	Ca	W przypadku stosowania proszku wapnia jako środka redukcyjnego, może być emitowany miąż wapnia.	brak danych		
	Al	W przypadku stosowania proszku aluminium jako środka redukcyjnego, może być emitowany miąż aluminium.	brak danych		
<b>Surowce wtórne</b>	W zależności od użytego surowca i zastosowanej technologii, mogą wystąpić różne emisje technologicznych środków chemicznych. Brak dostępnych danych.		Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych	Szlam z rozkładu wanadu. Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.	
<b>Molibden</b>		mg/Nm <sub>3</sub>			•

<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Ze składowania, transportu i przygotowania surowców, oczyszczane za pomocą filtra workowego.	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zgodnie z międzynarodową klasyfikacją, trójtlenek molibdenu (<math>\text{MoO}_3</math>) klasyfikowany jest jako szkodliwy (XN).</li> </ul>
	Pył	Emisje niezorganizowane z operacji ładowania i rozładowywania, przenoszenie drobnych cząsteczek.	brak danych			
	Mo	Spaliny	brak danych			
	H <sub>2</sub>	Ryzyko pożaru z oparów wodoru				
<b>Surowce wtórne</b>	W zależności od użytego surowca i technologii mogą wystąpić różne emisje chemicznych środków technologicznych.			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania odpadów</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości</li> </ul>	

Tabela 8.5: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego wanadu i molibdenu

Metal wysoko-topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne używanie pozostałości technologicznych	Uwagi
Tytan						
Surowce pierwotne	Pył		mg/Nm <sup>3</sup> < 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ścieki pochodzą z systemów płukania na mokro. Ścieki te mogą zawierać kwas chlorowodorowy, TTC i wodorotlenek sodu.</li> <li>• Ścieki pochodzą ze stosowania wody chłodzącej na zasadzie przepływowej lub jako zrzuty z systemów wody chłodzącej w obiegu zamkniętym, obsługujących naczynia reaktora i tygle w piecach do wytapiania.</li> <li>• Woda po płukaniu złomu detergentem.</li> <li>• Kwaśne substancje wyługowane i woda zraszająca.</li> <li>• Woda płuczkowa ze zraszania.</li> <li>• Ścieki pochodzące z oczyszczania chlorku tytanu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji.</li> <li>• Pył zawiera tytan, dwutlenek tytanu i tlenek sodu.</li> <li>• Niektóre tygle pieców do wytapiania chłodzone są płynnymi stopami sodowo-potasowymi (NaK) a niewielkie ilości utlenionego materiału z tego źródła wytwarzane są w postaci szlamu. Szlam ten reaguje z wodą i powstała ciecz odprowadzana jest do oczyszczalni ścieków.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył tytanu jest stosunkowo gruboziarnisty, co powoduje jego szybkie osadzanie się i stwarzanie w ten sposób ryzyka pożaru.</li> <li>• Częste czyszczenie zapewnia, że nie występuje akumulacja; pył można zwykle sprzedawać jako produkt uboczny.</li> <li>• TTC (tetrachlorek tytanu)</li> </ul>
	Pył	Pył zawierający miazgi tytan, sole i małe ilości sodu wytwarzany jest podczas kruszenia wytopu usuniętego z naczynia reakcyjnego.				
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	Opary kwasów	Opary chlorowodorowe, fluorowodorowe i azotowe.	brak danych			
	TiOCl	Opary pochodzące z hydrolizy TTC w kontakcie z wilgotnym powietrzem powodują wytwarzanie mgły zawierającej dwutlenek tytanu, tlenochlorek tytanu (TiOCl) i kwas chlorowodorowy.				
	TTC	Gaz argon stosowany do wytwarzania atmosfery obojętnej w zbiorniku reaktora wychwytuje ślady TTC i sodu.				
	TiO <sub>2</sub> NaO	Opary pochodzące z oczyszczania pokryw reaktora zawierają dwutlenek tytanu i tlenek sodu.				
	Cl		< 5.			

<b>Surowce wtórne</b>	Emisje porównywalne do wyżej wymienionych emisji do atmosfery.	Ścieki podobne do produkcji pierwotnej.	Takie same pozostałości jak w produkcji pierwotnej.	
-----------------------	--	---	---	--

**Tabela 8.6: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tytanu**



Metal wysoko- topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recycling i ponowne użycie pozostałości technologicznych	Uwagi
<b>Tantal</b>			mg/Nm <sub>3</sub>			
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Składowanie i transport surowców (łódki załadownicze)	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Systemy wody chłodzącej dla pieców elektronowych projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetwarzanym materiałem.</li> <li>Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania innych wód odpadowych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji wprowadzany jest ponownie do procesu produkcji.</li> <li>Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dane niniejsze dotyczą produkcji proszku metalu tantalu i węgla tantalu.</li> <li>Tantal jest nietoksyczny i bio-obojętny. Nie są znane reakcje alergiczne [tm 108, Ullmanns, 1996]</li> <li>Amoniak ma bardzo intensywny zapach, mogący łatwo spowodować problemy zapachowe.</li> <li>Niektóre surowce tantalu mogą posiadać wysokie poziomy radioaktywności.</li> <li>HF (fluorowodór) jest bardzo toksyczny i może być łatwo wchłaniany przez skórę w przypadku zetknięcia się z nią.</li> </ul>
Pył	Kalcynowanie	< 5				
Pył	Redukcja wodorem	< 5				
Pył	Nawęglanie	< 5				
Pył	Proszkowanie	< 10				
Pył	Transport produktu (miałki proszek)	< 10				
Pył	Emisje niezorganizowane pochodzące z ładowania i rozładowywania pieców. Przenoszenie drobnych części.	brak danych				
NH <sub>3</sub>	Opary kominowe i/lub niezorganizowane rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.				
HF	Fluorowodór	< 1				
H <sub>2</sub>	Ryzyko pożaru z oparów wodoru					
<b>Surowce wtórne</b>	Pył	Tak samo jak w produkcji pierwotnej.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Systemy wody chłodzącej dla pieców elektronowych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył wychwytywany</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>HF (Fluorowodór) jest bardzo toksyczny i może</li> </ul>	

	H <sub>2</sub>	Ryzyko pożaru z oparów wodoru		<p>dla pieców elektronowych projektowane są w postaci zamkniętych pętli i nie stykają się z przetworzonym materiałem.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ługowanie i zraszanie stopu tantalu.</li> <li>• Ługowanie i zraszanie szlamu tantalu.</li> <li>• Płukanie i zraszanie kwasem proszku tantalu.</li> <li>• Ługowanie i zraszanie kondensatorów.</li> </ul>	<p>wychwytywany w systemie ograniczania emisji wprowadzany jest ponownie do procesu produkcji.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania innych pozostałości.</li> </ul>	<p>bardzo toksyczny i może być łatwo wchłaniany przez skórę w przypadku zetknięcia się z nią.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Powyższe należy wziąć pod uwagę przy przechowywaniu i transporcie HF.</li> <li>• Kobalt jest zwykle dodawany do proszku topów twardych. Może on spowodować „chorobę stopu twardego”, z tego względu stężenia emisji Co są poniżej 1 mg/Nm<sup>3</sup>.</li> </ul>
	NH <sub>3</sub>	Opary kominowe i/lub niezorganizowane rozkładu amoniaku pochodzące z kalcynacji.	< 60.			
	HF	Fluorowodór.	< 1			
	W złomie tantalu mogą występować śladowe ilości metali typu Co, MnO, Ni i Ag, które mogą być emitowane.		Ni < 1 Co < 1			

Tabela 8.7: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego tantalu

Metal wysoko- topliwy	Emisje do atmosfery			Emisje do wody	Wytwarzanie, recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
<b>Niob</b>				mg/Nm <sup>3</sup>		
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego.	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak informacji dotyczących wytwarzania wód odpadowych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył wychwytywany w systemie ograniczania emisji</li> <li>• Żużel z redukcji w piecu próżniowym.</li> <li>• Wiadomo, że pirochlor, będący istotnym surowcem może zawierać wysokie poziomy radioaktywne, wskutek czego proces wytapiania termicznego stwarza ryzyko zanieczyszczenia środowiska w odniesieniu do likwidacji żużlu.</li> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania innych pozostałości.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Niob i jego związki mają bardzo niską toksyczność.</li> <li>• HF (fluorowódor) jest bardzo toksyczny i łatwo jest absorbowany przez skórę ludzką w przypadku kontaktu.</li> <li>• Niebezpieczeństwo powyższe należy wziąć pod uwagę podczas przechowywania i transportu HF.</li> </ul>
	Pył	Z posługiwania się miałkami proszkami.	< 5			
	Pył	Z produkcji węglików niobu.	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane.	brak danych			
	VO C	Z ekstrakcji rozpuszczalnikowej.	brak danych			
	HF	Emisje flourków wodoru.	< 1			
	HCl		< 5			
	Al	Miał aluminiowy może być emitowany przy posługiwaniu się proszkiem aluminium, stosowanym jako środek redukujący.				
Inne emisje zależne są od użytych surowców stosowanych technologii. Brak dostępnych danych.						

<b>Surowce wtórne</b>	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego.	< 10	Brak informacji dotyczących wytwarzania odpadowych wód	Brak informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HF (fluorowodór) jest bardzo toksyczny i łatwo jest absorbowany przez skórę ludzką w przypadku kontaktu.</li> <li>• Niebezpieczeństwo powyższe należy wziąć pod uwagę podczas przechowywania i transportu HF.</li> </ul>
	HF	Emisje fluorków wodoru z trawienia.	< 1			
	Inne emisje zależne są od użytych surowców stosowanych technologii. Brak dostępnych danych.					

Tabela 8.8: Emisje pochodzące z produkcji metalicznego niobu

Metal wysoko- topliwy	Emisje do powietrza			Emisje do wody	Wytwarzanie, recyding i ponowne wykorzystanie pozostałości technologicznych	Uwagi
<b>Ren</b>			mg/Nm <sup>3</sup>			
<b>Surowce pierwotne</b>	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtrów workowych	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wytwarzanie procesowych wód odpadowych.</li> <li>Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pył wychwycony w systemie ograniczania emisji.</li> <li>Szlam jako pozostałość z usuwania renu z roztworu płuczącego</li> <li>Pozostałości z rafinacji</li> <li>Części stałe z oczyszczania szlamu</li> <li>Rafinat renu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ren i jego związki mają bardzo niskie poziomy toksyczności..</li> </ul>
	Pył	Z transportu miałkich proszków	< 5			
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	Inne emisje uzależnione są od stosowanych surowców i procesów. Brak dostępnych danych dodatkowych.					
<b>Surowce wtórne</b>	Emisje uzależnione są od używanych surowców i procesu. Brak dostępnych danych.			Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.	Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania pozostałości.	
<b>Cyrkon i hafn</b>			mg/Nm <sup>3</sup>			•
<b>Surowce wtórne</b>	Pył	Ze wszystkich źródeł oczyszczanych za pomocą filtra workowego	< 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>Brak dostępnych informacji dot. wytwarzania wód odpadowych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach.</li> <li>Kwaśny odciek po ługowaniu z produkcji</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Z przetwarzaniem cyrkonu wiąże się istotne zagrożenie dla środowiska związane z jego radioaktywnością resztkową z metali radioaktywnych (uranu, polonu i toru)</li> </ul>
	Pył	Emisje niezorganizowane	brak danych			
	F	Emisje fluorków	brak danych			
	Radioaktywność cyrkonu.					

	W procesie chlorowania dla oddzielenia koncentratu cyrkonu i odparowania czterochlorku cyrkonu wymagane są ściśle procedury bezpieczeństwa. Inne emisje zależne są od użytych surowców i procesu. Brak dostępnych danych dodatkowych.		<p>metalu i stopów cyrkonu.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Woda zraszająca z ługowania z produkcji metalu i stopów cyrkonu.</li> <li>• Kwas odpadowy.</li> </ul>	występujących w piaskach ciężkich wykorzystywanych jako surowce. Poziomy promieniowania nie są publikowane.
<b>Surowce wtórne</b>	Emisje zależne od stosowanych surowców i procesów. Brak dostępnych danych.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych danych dotyczących wytwarzania wód odpadowych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brak dostępnych informacji dotyczących wytwarzania pozostałości.</li> </ul>	

Tabela 8.9: Emisje pochodzące z wytwarzania metalicznego renu, cyrkonu i hafnu

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

W niniejszej części przedstawiono różne techniki zapobiegania i ograniczania emisji oraz pozostałości oraz techniki służące do zmniejszenia całkowitego zużycia energii. Wszystkie te techniki dostępne są w handlu. Przytoczone przykłady przedstawiają techniki o dużej efektywności w zakresie ochrony środowiska. To, jakie techniki przedstawiane są jako przykładowe zależy od informacji dostarczanych przez przemysł, Państwa Członkowskie UE oraz od oceny europejskiego biura IPPC. Podstawowe techniki przedstawione w rozdziale 2 jako „powszechnie stosowane procesy” wiążą się w dużym stopniu z technologiami stosowanymi w opisywanym sektorze i wpływają na sposób kontroli i obsługi procesu głównego i procesów związanych.

Ponieważ tylko niewiele firm w Europie wytwarza metale wysokotopliwe i wiele z technologii stanowi tajemnicę handlową, z wyjątkiem metalicznego chromu, można tu przedstawić tylko ogólną charakterystykę skupioną na sprawach dotyczących ochrony środowiska.

#### **PRZYKŁAD 8.01 TECHNOLOGIA ALUMINOTERMICZNEJ PRODUKCJI METALICZNEGO CHROMU**

**Krótką charakterystyka:** - W poniższym przykładzie przedstawiono szczegółowe informacje dotyczące nowego zakładu uruchomionego w Zjednoczonym Królestwie WB i IP, wytwarzającego metaliczny chrom w technologii aluminowo-termicznej. Zakład ten został wybudowany w celu zastąpienia istniejącego zakładu produkcyjnego metalicznego chromu, który pracował ponad 40 lat. Nowy zakład przekazany został do eksploatacji w 1997 roku.

**1. Składowanie surowców:** - Surowce takie, jak tlenek chromu i proszek aluminowy oraz różne środki utleniające i kondycjonujące przechowywane są w jednym końcu budynku w osobnych miejscach w celu zapobieżenia wzajemnemu zanieczyszczeniu. Środki utleniające przechowywane są w bezpiecznych miejscach w celu uniknięcia ryzyka pożaru.

**2. Operacje dozowania:** - Do stacji rozładujących usytuowanych powyżej dozowników wagowych zamontowanych na komorach ładowania na poziomie podłogi zamocowane są F.I.B.C tlenku chromu. Surowce są doprowadzane do dozownika wagowego za pomocą przenośników śrubowych. Stacje rozładowywania przyłączone są do filtrów z wkładem filtrującym usytuowanych na zewnątrz budynku. Stacje rozładowywania proszku aluminium nie są przyłączone do zespołów filtrów z wkładami filtrującymi. Ze względu na ryzyko wybuchu związanego z tym materiałem są one wyposażone w antystatyczne wkłady wentylacyjne.

Niewielkie dodatki dodawane są z poziomu półpiętra przez stacje wywrotne workowo/bębnowe. Każda stacja wyposażona jest we własny integralny zespół usuwania pyłów. Podciśnieniowe urządzenia do podnoszenia umożliwiają operatorowi opróżnienie pojemników na wygodnej wysokości roboczej. Cały metal wychwycony przez ekstrakcję pyłów wytrząsany jest ze środków filtrujących okresowo i zbierany w znajdującym się poniżej zbiorniku zasobnikowym.

Zasobnik wagowy dla każdego wsadu spoczywa na napędzanym elektrycznie wózku, przemieszczającym się na szynie znajdującej się we wnęce poniżej każdego punktu rozładowego. Różne surowce są automatycznie dozowane do zasobnika wagowego. Proces ten i ustawianie zasobnika na torze sterowane są komputerowego.

**3. Operacje mieszania:** - Zasobnik wagowy przesyłany jest do osobnego, zamkniętego pomieszczenia, w którym zawartość mieszana jest w mieszalniku obrotowym. Wentylacja takiego pomieszczenia wykonywana jest za pomocą wentylatorów osiowych odprowadzających powietrze

do atmosfery. Otwory wlotowe wentylatora zabezpieczone są za pomocą płyt filtrowych z włókien szklanych jednorazowego użytku.

**4. Przygotowywanie tygla do wytapiania:** - Podstawa tygla wytapiającego jest wykładana masą ogniotrwałą przygotowywaną na stanowisku ustawionym na wygodnej wysokości roboczej. Tygiel jest mocowany do podstawy i transportowany na obrotowy stół wibracyjny umieszczony w sąsiedniej wnęce. Materiały wysokotopliwe doprowadzane są za pomocą przenośnika śrubowego z leja samowyladowczego wokół obracającej się wolno środkowej matrycy ustawionej w tyglu wytapiającym. Wykładzina ubijana jest za pomocą wibratora.

Lej samowyladowczy materiałów ogniotrwałych wyposażony jest w integralny układ odpylania i filtrowania.

Ubijana wykładzina natryskiwana jest roztworem wiążącym i osuszana w jednym z kilku urządzeń opalanych gazem. Emisje odprowadzane są z hali na poziomie dachu za pomocą naturalnej konwencji.

**5. Operacja wytapiania:** - Tygiel wytapiający usytuowany jest w jednej z kilku komór wytapiania zlokalizowanych poniżej poziomu parteru. Ruchome kołpaki usuwania spalin przesuwane są do przodu w celu przykrycia tygla wytapiającego i w celu połączenia z głównym kanałem usuwania spalin.

Zasobniki wagowe usytuowane są na automatycznym pomoście podajnika wibracyjnego. Szybkość doprowadzania materiałów do tygla wytapiających sterowana jest komputerowo. Po zapaleniu mieszanki i wywołaniu reakcji wytwarzane spaliny doprowadzane są do głównej instalacji filtrów workowych. Instalacja filtrów znajduje się na zewnątrz głównego budynku w przedłużeniu obok komór wytapiania.

Po ustaleniu się spalin reakcyjnych do każdej komory zawierającej tygiel chłodzący doprowadzana jest zmniejszona objętość ekstrakcyjna. Gdy komora wytapiania jest pusta, elektrycznie sterowane przepustnice oddzielają ją od kanałów wyciągowych.

**6. Chłodzenie tygla wytapiającego:** - Po zakrzepnięciu metalu tygiel wytapiający jest usuwany i przenoszony za pomocą suwnicy na długi, wolno przemieszczający się przenośnik chłodzący. Przenośnik taki jest częściowo osłonięty kołpakiem i wentylowany za pomocą wielu wentylatorów odciągowych odprowadzających opary do atmosfery na zewnątrz budynku. Otwory wlotowe wentylatorów zabezpieczone są za pomocą płyt filtrowych z włókien szklanych jednorazowego użytku.

**7. Operacje wyjmowania bloku:** - Ochłodzony tygiel wytapiający transportowany jest za pomocą żurawia na wózek transportujący do komory wyjmowania bloków. W osłoniętej komorze wyjmowania bloków obudowa tygla unoszona jest automatycznie z podstawy. Wózek jest obracany i zgarniak usuwa wykładzinę ogniotrwałą. Pyły usuwane są z komory wyjmowania bloków za pomocą instalacji filtrów z wkładami filtrującymi.

Odpady z wykładziny tygla opadają do zasobnika zbierającego i są transportowane na sito wibratora. Przesiany materiał ogniotrwały zbierany jest w odbieralnikach i zawracany do obiegu. Pył z sita i z wyladunku sita usuwany jest za pomocą zespołu filtrów.

**8. Operacje szybkiego chłodzenia:** - Blok chromu i żużel usuwane są z komory wyjmowania bloków na wózku. Od bloku metalu oddzielany jest żużel, który jest chłodzony i przesyłany do miejsca wysyłki. Blok chromu doprowadzany jest do zbiornika szybkiego chłodzenia w celu



końcowego ochłodzenia w wodzie. Para wytwarzana w operacji szybkiego chłodzenia usuwana jest za pomocą wentylatorów i odprowadzana kanałami do atmosfery na zewnątrz budynku.

Ochłodzony blok chromu przesyłany jest do innych wydziałów w celu oczyszczenia, rozbicia, rozkruszenia i rozdrobnienia przed spakowaniem i końcową wysyłką.

#### **Podstawowe korzyści dla środowiska:**

**Instalacja filtra głównego:** - Ze względu na układ blokad na ruchomych kołpakach i przenośniku zasilającym, wytapianie może mieć miejsce każdorazowo tylko w jednej komorze.

Objętość usuwanych spalin osiąga maksymalną wartość podczas wytapiania, gdy w stosunkowo krótkim czasie wytwarzane są duże ilości spalin. W tym czasie w pozostałych komorach uzyskiwane są mniejsze objętości wentylacyjne [w jednej lub więcej z tych komór może znajdować się tygiel, który jest chłodzony, lecz emituje małe ilości spalin].

W czasie, gdy nie są przeprowadzane żadne operacje wytapiania instalacja odciągania spalin jest automatycznie przełączana na niższą szybkość odciągania w celu zminimalizowania zużycia energii przez zespół filtrów.

Instalacja filtrów składa się z 4 komór, z których każda zawiera 132 worki filtrowe. Cykl czyszczenia jest w pełni automatyczny – każda komora czyszczona jest kolejno w układzie ‘off-line’ [odłączenia] za pomocą systemu odwrotnego impulsu powietrza.

Do ciągłego monitorowania emisji pyłów w instalacji odciągania spalin zainstalowany jest system monitorowania i rejestracji. System ten składa się z sondy zamontowanej w kominie odciągowym oraz z rejestratora danych opartego na połączonym układzie sterowania/mikroprocesora. Emisje z komina są monitorowane w sposób ciągły i każde odchylenie powyżej ustawionego poziomu wyzwala alarm. Instalacja odciągania spalin pracuje na poziomie całkowitych emisji pyłów poniżej  $5 \text{ mg/Nm}^3$ .

**Emisje do atmosfery:** - Całkowite emisje pyłów do atmosfery są na poziomie poniżej  $5 \text{ mg/Nm}^3$ , a udział chromu i jego związków w tych emisjach wynosi poniżej  $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$ .

**Emisje do wody [kanalizacja]:** - Woda ze zbiorników do szybkiego chłodzenia stanowi jedyną emisję ciekłą.

**Emisje do gruntu:** - Pyły pofiltracyjne z procesu transportowane są na licencjonowane hałdy. Ilość wytwarzanych pyłów spalinowych zależy od ilości wytwarzanego metalu chromu.

**Dane eksploatacyjne:** - W opisywanym zakładzie zużywane są następujące czynniki:

energia elektryczna	-139 kWh/tonę metalicznego Cr
gaz	- $6 \text{ m}^3$ /tonę [wartość opałowa gazu $39.2 \text{ MJ/Nm}^3$ ]
woda	- $2 \text{ m}^3$ /tonę

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - Charakterystyczne dla eksploatacji zakładu jest to, że znacznie więcej emisji odprowadzanych jest do atmosfery niż do innych środowisk.

W produkcji metali w większości zastosowań do ograniczania emisji do atmosfery stosuje się standardowe instalacje z filtrami workowymi. W opisywanym zakładzie wybrano instalację filtrów workowych [tj. suchy system], gdyż może on zapewnić dobre filtrowanie przy najniższym ujemnym wpływie na środowisko.

Mokre systemy płuczące również były brane pod uwagę, lecz zostały odrzucone. Zastosowanie mokrego układu ograniczającego w postaci płuczki Venturiego mogłoby prowadzić do powstawania odpadów w postaci szlamu, który zawierałby znaczne ilości wody i którego likwidacja mogłaby być trudniejsza i kosztowniejsza. Chmura spalin z komina również mogłaby być mokra, a przez to trudniejsza do rozproszenia.

**Efektywność ekonomiczna:** - Koszt całkowity projektu wyniósł około 4,35 miliona euro, obejmując:

stację odważania	0,72 M €
komory wytapiania/podajniki	0,29 M €
przenośnik chłodzący/komorę wyjmowania	0,36 M €
przygotowanie tygla	0,24 M €
główną instalację filtrowania	0,65 M €
budynek i prace budowlane	1,88 M €

**Zastosowanie:** - Przedstawiona powyżej technika może być zastosowana w całości w nowej instalacji lub częściowo w istniejących instalacjach.

**Bibliografia:** - [tm 162, London and Scandinavian Metallurgical CO Limited 1999]

### 8.3.1 Składowanie i transport materiałów

Surowcami stosowanymi do produkcji metali wysokotopliwych są głównie tlenki metali, środki redukujące takie, jak proszek aluminium lub wapnia, wodór i dodatki. Przy przechowywaniu i transporcie tworzyw największy wpływ na środowisko mają niezorganizowane emisje pyłów oraz czasami, w zależności od wytwarzanego metalu i zastosowanego procesu, zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gleby powodowane przez wymywanie przez wody deszczowe. Niektóre technologie produkcji opierają się w dużym stopniu na odzyskiwaniu metali wysokotopliwych ze złomu. W takim przypadku złom należy kontrolować w celu uniknięcia przetwarzania bez żadnych środków ostrożności metali radioaktywnych lub zanieczyszczonych w inny sposób. Wysokie poziomy radioaktywności odgrywają również dużą rolę przy przetwarzaniu kilku surowców takich, jak np. cyrkon.

W celu zapobieżenia zanieczyszczeniu gleby, surowce przechowuje się w zamkniętych miejscach wewnątrz budynków, na twardych podłożach. Aby zachować czystość tych materiałów, miejsce przechowywania można podzielić również na różne nawy magazynowe. W celu zapobieżenia emisjom niezorganizowanym do środowiska oraz w miejscu pracy, suche, miałkie materiały należy przechowywać w zamkniętych silosach, zasobnikach i lejach samowyladowczych.

W przypadku stosowania urządzeń odciągowych i filtrujących w punktach dostaw, w których wydzielane są duże ilości pyłów, do obsługi pylistych, miałkich materiałów takich, jak proszki metali stosowane są osłonięte przenośniki i układy transportowe. Powietrze zawierające pył pochodzący z silosów, osłoniętych przenośników i systemów wyladowczych oczyszczane jest za pomocą filtrów workowych, które mogą być monitorowane przez pomiar spadku ciśnienia w celu kontrolowania mechanizmów czyszczących. Ponieważ surowce do produkcji metali wysokotopliwych (stopów twardych) są cennymi minerałami, wychwycony pył jest zwykle z powrotem doprowadzany do miejsca składowania.

Złom metalu, wióry i opiłki dla produkcji wtórnego metalicznego tytanu muszą być czasami oczyszczane z olejów i płynów pozostałych z obróbki skrawaniem. Operację tę można wykonać przez suszenie w piecu obrotowym. Gazy zawierające olej odprowadzane są z suszarki kanałami i przez cyklon w celu usunięcia pyłów i dalszego uniesienia. Gazy doprowadzane są następnie do dopalacza ogrzewanego palnikiem opalonym gazem. Gazy spalania/spaliny poddawane są recyrkulacji przez suszarkę lub doprowadzane są kanałami do drugiego cyklonu. Po przejściu przez cyklon, w celu zneutralizowania strumienia gazu, wprowadzany jest sorbent (wodorowęglan sodu). W końcu, przed odprowadzeniem do atmosfery przez komin, gaz przepuszczany jest przez filtr ceramiczny. Szczegółowy opis tej technologii przedstawiono w niniejszym dokumencie w części dotyczącej żelazostopów.

W niektórych procesach do wytwarzania metali wysokotopliwych takich, jak Ta i Nb stosowany jest kwas fluorowodorowy. Ponieważ HF uznawany jest za żrący i bardzo toksyczny, posługiwanie się HF wymaga przestrzegania środków ostrożności w zakresie -BHP. Istotnym wymaganiem w zakresie BHP dla pracowników jest np. stały dostęp do roztworu di-glukonianu wapnia, jako pierwszej pomocy w przypadku kontaktu ze skórą.

### 8.3.2 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodoru i nawęglania

Jednym z najważniejszych etapów w produkcji metali wysokotopliwych, proszku stopów twardych i węglików jest redukcja tlenków metali. W zależności od środka redukcyjnego za odpowiednie techniki uważa się różne systemy wytapiania z odpowiednimi środkami redukcyjnymi (jak np. tygle reakcyjne lub piece przepychowe z wykorzystaniem wodoru jako czynnika redukcyjnego). W poniższej tabeli przedstawiono przegląd tego typu pieców.

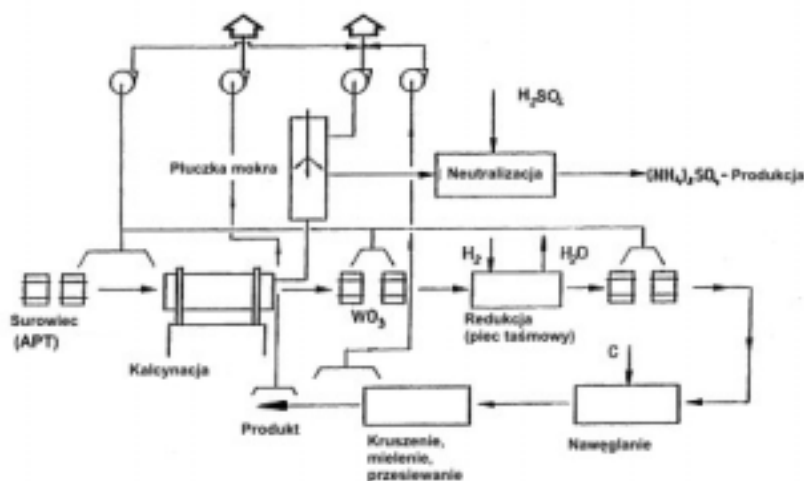
Opalenie, wytapianie i redukcja	Wytwarzany metal	Wychwyt gazów i ograniczanie emisji	Zalety	Wady
elektryczny piec łukowy			<ul style="list-style-type: none"> <li>• ponowne wytapianie metali wtórnych</li> </ul>	
tygiel wytapiający (tygiel)	Cr	ruchome, osłonięte kołpaki połączone z filtrem workowym	<ul style="list-style-type: none"> <li>•</li> </ul>	
piec przepychowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja proszku metali wysokotopliwych</li> <li>• produkcja węglików metali wysokotopliwych przez nawęglanie</li> <li>• produkcja quasi-ciągła</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surowce muszą być ładowane w małych zasobnikach zwanych łódkami.</li> </ul>
piec taśmowy	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak ładowania i rozładowywania łódek</li> <li>• produkcja ciągła</li> <li>• produkcja w pełni automatyczna</li> </ul>	
piec obrotowy	proszek W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja proszku metalicznego wolframu</li> </ul>	
piec nieprzelotowy	węgliki Ta i W	filtr workowy, mokra płuczka wieżowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• produkcja węglików metali wysokotopliwych przez nawęglanie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surowce muszą być ładowane w zasobnikach.</li> </ul>
piec elektronowy	wytapianie Nb, Ta, Mo, W i Ti	odciąganie podciśnieniowe, system skraplacza i płukania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• duża gęstość mocy</li> <li>• bardzo wysoka temperatura</li> <li>• chłodzony wodą tygiel obojętny</li> <li>• kontrolowana atmosfera</li> <li>• małe objętości gazów odlotowych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wysokie jednostkowe zużycie energii</li> <li>• mała szybkość wytapiania</li> </ul>
	rafinacja V, Nb, Ta, Hf i Zr	odciąganie podciśnieniowe, system skraplacza i płukania.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• usuwanie C, O, N, H i innych zanieczyszczeń</li> </ul>	

Tabela 8.10: Zalety i wady stosowanych systemów wytapiania w produkcji metali wysokotopliwych

### PRZYKŁAD 8.02 PRODUKCJA PROSZKU WOLFRAMU METALICZNEGO I WĘGLIKA WOLFRAMU

W niniejszym punkcie przedstawiono właściwe rozwiązania praktyczne w zakresie produkcji proszku metalicznego wolframu i węglików wolframu. Tę samą technikę można stosować również do produkcji metalicznego tantalu lub innego proszku metali wysokotopliwych.

**Krótką charakterystyka:** - Instalacja wytwarza proszki metalicznego wolframu. Jako surowiec stosowany jest tu para-wolframian amonu (APT), który jest kalcynowany na żółty i niebieski tlenek ( $WO_3$  lub  $W_{20}O_{58}$ ). Tlenek żółty i niebieski są następnie redukowane na proszek metalicznego wolframu za pomocą wodoru jako środka redukcyjnego. Redukcja wykonywana jest w nowoczesnym, automatycznym piecu taśmowym wyposażonym w zamknięty system, w którym nadmiar wodoru zwracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek stopu twardego) poddawany jest recyklingowi. Proszek metalicznego wolframu można następnie przetwarzać przez nawęglanie na węgiel wolframu.



Rysunek 8.12: Produkcja proszku wolframu i węglika wolframu

**Główne korzyści dla środowiska:** - Dwa filtry workowe oczyszczają zasysane powietrze wychwytywane przez odpowiednie kołpaki i urządzenia technologiczne. Pył wychwytywany przez filtr składa się prawie w 100% z proszku wolframu i zwracany jest do procesu produkcji.

Etap technologiczny	Pył po ograniczeniu zanieczyszczeń $mg/Nm^3$
Transport surowców	< 4
Kalcynowanie	< 4
Piec redukcyjny (piec taśmowy)	< 2
Proszkowanie	< 4
Transport produktu	< 4

Tabela 8.11 Emisje pyłów po ograniczeniu

**Dane eksploatacyjne:** - Niedostępne

**Skutki oddziaływania na środowisko:** - Konieczne jest zubożenie lub oczyszczanie niewielkiej ilości płynu płuczącego pochodzącego z mokrej płuczki wieżowej. Nie ma żadnych innych istotnych skutków dla środowiska.

**Efektywność ekonomiczna:** - Brak danych.

**Zastosowanie:** - Przedstawione techniki mogą być stosowane we wszystkich nowych i istniejących instalacjach produkcji proszku stopów twardych i węglików.

**Bibliografia:** [tm 181, UBA Wiedeń 1999]

### 8.3.3 Wychwyty gazów i ograniczanie emisji

Techniki wychwyty spalin i ograniczania emisji przedstawione w rozdziale 2 niniejszego dokumentu są technikami, które należy wziąć pod uwagę w produkcji metali wysokotopliwych. Do usuwania pyłów z gazów odlotowych stosowane są zwykle filtry workowe i mokre płuczki wieżowe.

Istnieje wiele różnych konstrukcji filtrów workowych, w których zastosowano różne rodzaje materiałów filtrujących. Za pomocą takich filtrów możliwe jest obniżenie emisji pyłów w produkcji metali wysokotopliwych do poziomu poniżej  $5 \text{ mg/Nm}^3$ . Zastosowanie nowoczesnych technik filtrowania, takich jak filtry membranowe (filtrowanie powierzchniowe) powoduje dodatkowo wydłużenie okresu używania worka, wysokie wartości graniczne temperatury (do  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i stosunkowo niskie koszty konserwacji w połączeniu z bardzo niskimi poziomami emisji pyłów. Ze względu na małe objętości gazów odlotowych w proszku stopów twardych i produkcji węglików metali, możliwe jest zredukowanie stężenia emisji pyłu do poziomu poniżej  $1-4 \text{ mg/Nm}^3$  za pomocą nowoczesnych materiałów filtrujących. Ponieważ proszki stopów twardych i węgliki są wartościowymi produktami, emisje na niskim poziomie mają istotne znaczenie zarówno ze względu na ochronę środowiska, jak i na korzyści ekonomiczne. Tym niemniej, obniżenie emisji pyłów stopów twardych w szczególności przez recykling złomu wolframu zawierającego kobalt są istotne dla zabezpieczenia obszaru roboczego w celu zminimalizowania ryzyka pogorszenia zdrowia pracowników.

Używane w przemyśle metalurgicznym filtry workowe są w wielu przypadkach filtrami ciśnieniowymi z wentylatorami po stronie zanieczyszczonych spalin/gazów. Najnowsze rozwiązania pozwoliły na wyprodukowanie osłoniętego filtra ssącego z wentylatorami po stronie czystego gazu. W ten sposób uzyskuje się zalety w postaci elastycznego czyszczenia worków, co oznacza dłuższą żywotność worków, niskie koszty eksploatacji i utrzymania oraz określoną objętość gazu dzięki zamknięciu filtra [tm 144, Elfem, 1998].

W produkcji proszków stopów twardych i węglików metali do wychwyty technologicznych gazów odlotowych, a w szczególności spalin z wytapiania metali i pyłu, stosowane są systemy kołpakowe. Z tego względu techniki kołpakowe są technikami, które należy wziąć pod uwagę również w celu zminimalizowania emisji niezorganizowanych. W konstrukcji systemu okapturzenia należy uwzględnić dostęp do ładowania oraz innych operacji obsługi pieca, a także zmiany źródła gazów technologicznych w czasie cyklu technologicznego.

### 8.3.4 Sterowanie procesem



Zasady sterowania procesem przedstawione w rozdziale 2 mają zastosowanie do procesów produkcji stosowanych w tej grupie.

### 8.3.5 Wody odpadowe

Stwierdzono, że istniejące systemy oczyszczania są na wysokim poziomie. W celu usunięcia rozpuszczonych metali i części stałych, należy oczyszczać wszystkie wody odpadowe. Techniki wymienione w rozdziale 2 są technikami, które należy wziąć pod uwagę. W wielu instalacjach woda chłodząca i oczyszczone wody odpadowe, łącznie z wodami deszczowymi są wykorzystywane ponownie lub poddawane recyklingowi w procesach technologicznych.

Ze względu na konieczność usunięcia zawiesiny stałej przed ponownym wprowadzeniem wody do obiegu, w procesach, w których stosowane są mokre płuczki wieżowe i operacje granulacji wymagane jest oczyszczanie wody. W celu zredukowania szkodliwych związków do dopuszczalnych poziomów, w niektórych przypadkach może być konieczne czyszczenie upustu, który należy pobrać z obiegu wody płuczającej. Operację tę można wykonać za pomocą filtrów piaskowych, filtrów węglowych lub przez dodanie odpowiednich środków chemicznych w celu wytrącenia szkodliwych związków.

### 8.3.6 Pozostałości technologiczne

Procesy technologiczne i recykling przedstawione w części dotyczącej aktualnych poziomów emisji i zużycia w przypadku różnych metali wysokotopliwych są technikami, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Najistotniejszym czynnikiem w redukcji oddziaływania na środowisko wskutek odprowadzania pozostałości w postaci odpadów są środki zintegrowane w procesie technologicznym, dzięki którym wytwarzana jest mniejsza ilość pozostałości. W przypadku minimalizowania pozostałości technologicznych przez zastosowanie środków podstawowych, należy poddać recyklingowi lub ponownie wykorzystać jak największą ilość pozostałości. Na dobór technologii wpływają szczególne materiały zasilające. Procesy te należy rozważać z uwzględnieniem technik przedstawionych w rozdziale 2.

## 8.4 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; w przypadku produkcji metali wysokotopliwych, proszków stopów twardych i węglików metali są to pyły i spaliny, stałe stopy twarde i związki metali, wody odpadowe, pozostałości takie, jak pył pofiltracyjny, szlam i żużel. Technologiczne związki chemiczne takie, jak fluorek wodoru (HF) stosowany do przetwarzania tantalu i niobu są bardzo toksyczne, co należy wziąć pod uwagę przy transporcie i składowaniu tego typu materiałów;
- 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 całego sektora 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.

#### 8.4.1 Transport i składowanie materiałów

Wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT w zakresie transportu i przechowywania materiałów przedstawione są w punkcie 2.17 niniejszego dokumentu i dotyczą one materiałów zawartych w niniejszym rozdziale. Ponadto w opisywanym sektorze za najlepsze dostępne techniki BAT uważane są także następujące techniki transportu i przechowywania materiałów:

- Charakterystyka surowców przed ich odbiorem w celu wzięcia pod uwagę trudności związanych z ich transportem, przechowywaniem i przetwarzaniem.
- Czysty tetrachlorek tytanu należy wyładowywać z cystern kolejowych lub samochodowych za pomocą argonu i przechowywać pod płaszczem argonu. Zbiorniki zasobnikowe należy odpowietrzać do zbiornika argonu gazowego przez wymrażarkę w celu odzyskania TTC w układzie odpowietrzania.
- Opary kwasów odprowadzane ze zbiorników zasobnikowych należy oczyszczać przed odprowadzeniem do atmosfery.
- Pobieranie próbek i analizy surowców są konieczne w celu określenia opcji procesu dla danego surowca i zidentyfikowania surowców radioaktywnych.
- W niektórych procesach do wytwarzania metali wysokotopliwych takich, jak Ta i Nb stosowany jest kwas fluorowodorowy. Ponieważ HF uznawany jest za kwas żrący i bardzo toksyczny, posługiwanie się HF wymaga przestrzegania środków ostrożności w zakresie BHP. Istotnym wymaganiami w zakresie BHP dla pracowników jest np. stały dostęp do roztworu di-glukonianu wapnia jako środka pierwszej pomocy w przypadku kontaktu ze skórą.

#### 8.4.2 Dobór technologii

##### 8.4.2.1 Procesy wytapiania, opalania, redukcji wodorem i procesy nawęglania.

W zależności od różnych produkowanych metali wysokotopliwych oraz od wpływu stosowanych technologii na środowisko, który zależy w dużym stopniu od zastosowanego systemu wytapiania, redukcji i nawęglania, za najlepsze dostępne techniki BAT w niniejszym sektorze uważane są przedstawione poniżej technologie produkcji. Przedstawiane piece mogą być zasadniczo stosowane zarówno w nowych, jak i istniejących zakładach. Technologia cynkowa stanowi atrakcyjne rozwiązanie dla produkcji proszku stopów twardych z surowców wtórnych i złomu stopów twardych ze względu na związane z nią korzyści ekonomiczne oraz niskie ryzyko zanieczyszczenia środowiska.

Rodzaj pieca	Wytwarzany metal	Wychwyt gazów i ograniczanie emisji	Uwagi
komora reakcyjna (tygiel wytapiający)	Cr wytwarzany w redukcji metalowo-termicznej	ruchome osłonięte okapturzenie połączone z filtrem workowym	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ponieważ redukcja metalotermiczna wykonywana jest w procesie okresowym, który wymaga tylko krótkich czasów reakcji, odzyskiwanie</li> </ul>

			energii cieplnej nie jest praktykowane.
<b>piec przepychowy</b>	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piec redukcyjny tlenków miedzi wyposażony jest w system zamknięty, w którym nadmiar wodoru zawracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek metalu lub węglików) jest używany ponownie.</li> <li>• Każdy piec wymaga płukania azotem.</li> <li>• Ramię rusztu musi być uszczelnione w celu uszczelnienia wejścia rury.</li> <li>• Łódki opróżniane są przez sito do beczek.</li> </ul>
<b>piec taśmowy</b>	proszek Ta, W węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piec redukcyjny tlenków miedzi wyposażony jest w układ zamknięty, w którym nadmiar wodoru zawracany jest bezpośrednio do obiegu. Do usuwania wody i przenoszenia pyłów stosowany jest skraplacz. Pył (proszek stopu twardego) używany jest ponownie.</li> <li>• Każdy piec wymaga płukania azotem.</li> </ul>
<b>piec obrotowy</b>	proszek W	filtr workowy płuczka mokra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piec jest uszczelniony w celu zapobieżenia wlotowi spalin i pyłów.</li> <li>• Przy wytwarzaniu proszku wolframu w piecu obrotowym odprowadzenie wykonywane jest do zamkniętej komory, gdzie proszek usuwany jest za pomocą azotu. Proszek odprowadzany jest do zasobników utrzymywanych pod azotem.</li> </ul>
<b>piec nieprzelotowy</b>	węgliki Ta, W	filtr workowy płuczka mokra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• System odciągowy musi być zdolny do obsługi zmiennych objętości gazów odlotowych.</li> </ul>
<b>piec elektryczny próżniowy</b>	wytapianie wtórnych metali wysokotopliwych ze złomu np. tytanu	filtr workowy płuczka mokra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energię można odzyskiwać tylko z obiegu wody chłodzącej.</li> </ul>
<b>piec elektronowy</b>	wytapianie Nb, Ta, Mo, W i Ti.	odciąg próżniowy, system skraplacza i płukania	<ul style="list-style-type: none"> <li>• wysokie zużycie energii</li> <li>• Energię można odzyskiwać tylko z obiegu wody chłodzącej.</li> <li>• Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach.</li> </ul>
	rafinacja V, Nb, Ta, Zr i Hf	odciąg próżniowy, system skraplacza i płukania	

**Tabela 8.12: Piece uważane za najlepsze dostępne techniki BAT w produkcji metali wysokotopliwych.**

### 8.4.2.2 Kontrola procesu

Techniki przedstawione w różnych częściach rozdziału 2 charakteryzujące możliwości sterowania technologią za pomocą skomputeryzowanych systemów stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora. Najważniejsze z tych technik przedstawiono poniżej.

- Sterowanie pracą pieca w celu zoptymalizowania warunków pracy. Podstawowymi parametrami są tu ciśnienie i temperatura w różnych punktach w piecu oraz system transportu gazów, stężenia wodoru i tlenu, czas przebywania i ciśnienie w systemie.
- Sterowanie procesem za pomocą odpowiednich metod w celu utrzymania warunków roboczych na optymalnym poziomie oraz w celu ostrzeżenia w przypadku wystąpienia warunków będących poza akceptowanym zakresem roboczym.
- Operatorzy urządzeń powinni być przeszkoleni i pouczeni o właściwych procedurach obsługi i parametrach sterowania.
- Zastosowanie odpowiednich praktyk konserwacyjnych dla zakładów przetwórczych, systemów ograniczania emisji i innych związanych procesów. Należy stworzyć system kontroli.

### 8.4.3 Wychwyty i ograniczanie emisji gazów

Techniki wychwyty gazów odlotowych oraz techniki ograniczania emisji przedstawione w rozdziale 2 stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla opisywanego sektora. Przedstawione poniżej technologie odpowiadające technikom, które należy wziąć pod uwagę przy ograniczaniu i wychwytywaniu spalin/gazów stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

- System odciągowy służący do wychwyty spalin i pyłów pochodzących z pieców do kalcynacji, wytapiania, redukcji i nawęglania.
- Filtry workowe uznawane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z komór reakcyjnych oraz z transportu surowców i produktów, ponieważ wytwarzają metaliczny chrom przy resztkowym stężeniu pyłu poniżej  $5 \text{ mg/Nm}^3$ , przy czym udział chromu i jego związków w tych emisjach wynosi poniżej  $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Filtry workowe uznawane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z kalcynatorów, pieców redukcyjnych i nawęglających oraz z transportu surowców i produktu, ponieważ pozwalają na obniżenie zakresu stężeń resztkowych pyłu proszku metalu i węgla do poziomu poniżej  $1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Emisje związków metali takich, jak nikiel, wanad, chrom, mangan, itp. stanowiących część całkowitej ilości spalin i pyłów, ze względu na ich szkodliwość są znacznie niższe niż związane z nimi emisje pyłów. Niektóre surowce wtórne zawierają również metale toksyczne i związki metali, które mogą być emitowane z procesu, co oznacza konieczność redukcji. Na przykład, odpowiedni poziom dla związków niklu i kobaltu wynosi poniżej  $1 \text{ mg/Nm}^3$ .
- W przypadku wytwarzania proszku metali lub węglików metali system gazów odlotowych można zaprojektować w postaci systemu zamkniętego, w którym pył może być odprowadzany jedynie przez okresowe usuwanie z układu kołpaków odciągowych. Małe ilości pyłów można następnie całkowicie zwracać do procesu.
- W przypadku stosowania mokrej płuczki wieżowej do oczyszczania gazów odlotowych pochodzących z produkcji proszku metalu, usuwany proszek jest wydzielany z wody przez dekantację, a następnie osuszany i poddawany recyklingowi. Ze względu na zapotrzebowanie na dodatkową energię oraz powstawanie wód odpadowych, które muszą być oczyszczone, lepiej jest zastosować system suchy.

- Emisje amoniaku z pieca do kalcynowania można zmniejszyć za pomocą płukania na mokro, a następnie przez zastosowanie neutralizacji za pomocą  $H_2SO_4$ . Amoniak można również odzyskiwać do produkcji ATP.
- Opary amoniaku pochodzące z kalcynacji APT w uszczelnionym reaktorze mogą się ulatniać tylko wskutek uszkodzenia uszczelnienia. W takim przypadku zasilanie i podgrzewanie zostają wyłączone i wykonywana jest naprawa uszczelnienia.  
Opary amoniaku odprowadzane będą do odpowietrznika atmosferycznego, jeśli uszkodzenie podgrzewacza nie zostanie wykryte. Uniknięcie takich sytuacji jest jednak możliwe poprzez zastosowanie wielu palników i alarmów palnikowych.
- Emisje amoniaku o bardzo silnym zapachu powstające przy produkcji tantalu można zmniejszyć przez płukanie kwasem przy poziomach emisji odpowiadających stosowaniu BAT poniżej  $60 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Fluorek wodoru (HF) jest bardzo toksyczną substancją chemiczną, która musi być transportowana i używana z zachowaniem wszelkich środków ostrożności. Przy zastosowaniu nowoczesnych technik związaną poziom emisji fluorku wodoru wynosi poniżej  $1 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Do wychwyty i oczyszczania spalin i pyłów pochodzących z transportu i proskowania surowców oraz z transportu produktów stosowane są odpowiednie systemy okapturzenia.

W poniższej tabeli przedstawiono poziomy wychwytywanych emisji związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT i technik, których można używać w celu osiągnięcia tych poziomów emisji.

Substancja zanieczyszczająca	Emisje związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT	Techniki, których można używać w celu osiągnięcia tych poziomów	Uwagi
pył	$< 5 \text{ mg/Nm}^3$	filtr tkaninowy	
metale ciężkie	Cr i jego związki $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$  Ni i Co $< 1 \text{ mg/Nm}^3$	filtr tkaninowy	Za pomocą filtrów tkaninowych wysokiej wydajności (np. membranowych filtrów tkaninowych) emisje metali ciężkich można zredukować do niskich poziomów. Stężenie metali ciężkich związane jest ze stężeniem pyłów i proporcją metali w pyłe.
$NH_3$	$< 60 \text{ mg/Nm}^3$	płukanie mokre, a następnie zobojętnianie za pomocą $H_2SO_4$	dla produkcji tantalu  W produkcji proszku metalicznego wolframu i węgliku metalu z produkcji APT można odzyskiwać również $NH_3$ .
HF	$< 1 \text{ mg/Nm}^3$	system płukania na mokro	Fluorek wodoru (HF) jest bardzo toksyczną substancją chemiczną, która musi być transportowana i używana z zachowaniem wszelkich środków ostrożności.
<p><b>Uwaga:</b> tylko wychwycone emisje Poziomy emisji podawane są w postaci średnich dziennych na podstawie ciągłego monitorowania w okresie pracy. Jeżeli monitorowanie ciągle nie było stosowane, podana wartość jest wartością średnią z okresu pobierania próbek. W przypadku stosowanego systemu ograniczania emisji, przy projektowaniu systemu oraz właściwej temperatury roboczej bierze się pod uwagę charakterystykę gazu i pyłu.</p>			

**Tabela 8.13: Poziomy emisji do atmosfery związane z zastosowaniem BAT.**

#### 8.4.4 Wody odpadowe (ścieki)

Techniki przedstawione w rozdziale 2 dotyczącym oczyszczania ścieków i ponownego wykorzystywania wody stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla niniejszego sektora. Przedstawione poniżej technologie odpowiadające technikom, które należy wziąć pod uwagę przy oczyszczaniu wody stanowią najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

- dla mokrych płuczek wieżowych i systemów chłodzenia odpowiednie są zamknięte systemy obiegu wody;
- upusty z zamkniętych cykli wody muszą być oczyszczane w celu usunięcia z wody zawiesiny stałej i związków metali;
- oczyszczone wody odpadowe należy zwracać do obiegu i wykorzystywać w jak najszerszym zakresie;
- przed odprowadzeniem należy również oczyścić i przeanalizować ciecze płuczące;
- w miarę możliwości należy stosować obudowanie systemów zrzutowych zakładu i oczyszczanie ścieków według ich zawartości z wykonaniem analizy przed zrzucaniem.

#### 8.4.5 Pozostałości technologiczne

Przedstawione w rozdziale 2 techniki dotyczące minimalizowania odpadów stanowią część najlepszych dostępnych technik BAT dla niniejszego sektora. Przedstawione poniżej sposoby recyklingu i ponownego wykorzystania żużlu, pyłu pofiltracyjnego i szlamu odpowiadające stosowanym procesom uważane są za najlepsze dostępne techniki BAT dla niniejszego sektora.

<b>Metal wysokotopliwy</b>	<b>Pozostałości</b>	<b>Recykling, ponowne użycie i odprowadzanie</b>
<b>chrom</b>	pył żużel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył można częściowo wykorzystywać ponownie.</li> <li>• Żużel można wykorzystywać ponownie do różnych celów.</li> <li>• Żużel z chromem-tlenkiem glinu można sprzedawać jako surowiec dla przemysłu stalowego i metali wysokotopliwych.</li> </ul>
<b>mangan</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył jest częściowo zwracany z powrotem do procesu.</li> </ul>
<b>wolfram</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> </ul>
<b>wanad</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> </ul>
<b>molibden</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> </ul>
<b>tytan</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> <li>• Niektóre tygle pieców do wytapiania chłodzone są płynnymi stopami sodowo-potasowymi (NaK); małe ilości utlenionego materiału z tego źródła wytwarzane są w postaci szlamu. Szlam reaguje z wodą, a powstający płyn odprowadzany jest do oczyszczalni ścieków.</li> </ul>
<b>tantal</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> </ul>
<b>niob</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zwracany jest z powrotem do procesu.</li> <li>• Żużel z redukcji w piecu próżniowym</li> <li>• Wiadomo, że pirochlor będący istotnym źródłem surowców może zawierać wysokie poziomy radioaktywności, co oznacza, że proces wytapiania cieplnego jest potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska w przypadku likwidacji żużlu.</li> </ul>

<b>ren</b>	pył	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pył zawracany jest z powrotem do procesu.</li> <li>• Szlam, jako pozostałość z procesu odzyskiwania renu z roztworu płuczącego wytwarzanego w procesie prażenia molibdenu, musi być oczyszczany.</li> </ul>
<b>cyrkon</b> <b>hafn</b>	pył żużel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zr i Hf związane są również z metalami radioaktywnymi (uranem, polonem i torem), które mogą występować w pozostałościach. Stan ten należy wziąć pod uwagę przy używaniu oraz odprowadzaniu takich pozostałości.</li> </ul>

**Tabela 8.14: Recykling i ponowne wykorzystanie pozostałości z produkcji metali wysokotopliwych**

## 8.5 Nowo powstające techniki

Recykling złomu stopów twardych staje się coraz ważniejszy ze względu na jego znaczenie strategiczne i środowiskowe. Dlatego też w ostatnich latach przeprowadzono wiele badań w tej dziedzinie. Na przykład, selektywne rozpuszczanie elektrolityczne zostało zbadane pod względem recyklingu złomu stopów twardych, brak jednak szczegółowych informacji na temat aktualnego stanu prowadzonych prac.

Ze względu na to, że opracowania procesów technologicznych i ich modernizacje wykonywane są często przez firmy wytwarzające stopy twarde i stają się przez to tajemnicą handlową, bardzo trudno jest uzyskać dodatkowe informacje dotyczące nowych technologii i modernizacji pieców.