

„Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych”



Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej pochodzące z opłat rejestracyjnych na zamówienie Ministra Środowiska

**Ministerstwo Środowiska
Warszawa, maj 2007**

„Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych”

Autorzy:

dr inż. Andrzej Chmielarz
dr inż. Władysław Wężyk
mgr inż. Krzysztof Kamiński
mgr inż. Łukasz Bratek
mgr inż. Witold Malec

1. Wstęp.....	7
1. Produkcja metali szlachetnych.....	8
1.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji metali szlachetnych.....	8
1.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z produkcją metali szlachetnych.....	11
1.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki (NDT) w produkcji metali szlachetnych.....	12
1.3.1 Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”.....	12
1.3.1.1. Magazynowanie i transport.....	12
1.3.1.2. NDT dla procesu produkcji metali szlachetnych.....	13
1.3.1.3. Przygotowanie materiałów w produkcji metali szlachetnych.....	14
1.3.1.4. Operacje ogniowe w produkcji metali szlachetnych.....	14
1.3.1.5. Operacje hydrometalurgiczne w produkcji metali szlachetnych.....	15
1.3.1.6. Odbiór gazów i ich oczyszczanie w technologiach produkcji metali szlachetnych.....	15
1.3.1.7. Emisje do powietrza związane ze stosowaniem NDT w produkcji metali szlachetnych.....	16
1.3.1.8. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w produkcji metali szlachetnych.....	18
1.3.1.9. Gospodarka odpadami dla technologii określanych jako NDT w produkcji metali szlachetnych.....	18
1.3.2. Technologie produkcji metali szlachetnych w Polsce.....	19
1.3.2.1. KGHM „Polska Miedź” S.A.....	19
1.3.2.2. Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.....	20
1.3.2.3. Mennica – Metale Szlachetne Sp. z o.o.....	20
2. Produkcja cynku z surowców wtórnych.....	22
2.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji cynku z surowców wtórnych.....	22
2.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją cynku z surowców wtórnych..	23
2.2.1. Zużycie energii.....	24
2.2.2. Emisja do powietrza.....	24
2.2.3. Ścieki przemysłowe.....	24
2.2.4. Odpady stałe.....	24
2.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji cynku z surowców wtórnych.....	24
2.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”.....	24
2.3.1.1. Magazynowanie i transport.....	24
2.3.1.2. NDT dla procesu produkcji cynku z surowców wtórnych.....	25
2.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla produkcji cynku z surowców wtórnych.....	25
2.3.1.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w produkcji cynku z surowców wtórnych.....	26
2.3.1.5. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT dla produkcji cynku z surowców wtórnych.....	26
2.3.2. Sposób prowadzenia procesu przewałowego w Polsce.....	26
2.3.3. Inne wtórne surowce cynkonośne.....	30
2.3.4. Charakterystyka emisji.....	30
2.3.4.1. Emisja zanieczyszczeń do powietrza.....	30
2.3.4.2. Rodzaje i ilości odpadów.....	31
2.3.4.3. Rodzaje i ilości ścieków.....	31

2.3.4.4. Hałas.....	31
3. Produkcja ołowiu z surowców wtórnych.....	31
3.1. Przegląd najnowszych technologii produkcji ołowiu z surowców wtórnych.....	31
3.1.1. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorowego.....	32
3.1.2. Produkcja ołowiu z innych złomów i odpadów ołowionośnych.....	32
3.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją ołowiu z surowców wtórnych.....	33
3.2.1. Zużycie energii.....	33
3.2.2. Emisja do powietrza.....	33
3.2.3. Ścieki przemysłowe.....	33
3.2.4. Odpady stałe.....	34
3.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji ołowiu z surowców wtórnych.....	34
3.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”.....	34
3.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów.....	34
3.3.1.2. NDT dla procesu produkcji ołowiu z surowców wtórnych.....	34
3.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych.....	34
3.3.1.4. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych.....	35
3.3.1.5. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych.....	35
3.3.2. Technologie produkcji ołowiu z surowców wtórnych w Polsce	36
3.3.2.1. Produkcja ołowiu z surowców powstających podczas produkcji miedzi w HM „Głogów”.....	36
3.3.2.2. Produkcja ołowiu w Instytucie Metali Nieżelaznych, Oddział w Legnicy z surowców powstających podczas produkcji miedzi.....	37
3.3.2.3. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo - ołowiowych w firmie „Orzeł Biały” S.A.....	38
3.3.2.4. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych w firmie „Baterpol” Sp. z o.o.....	39
3.3.2.5. Charakterystyka emisji.....	40
4. Produkcja miedzi z surowców wtórnych.....	42
4.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji miedzi z surowców wtórnych.....	42
4.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją miedzi z surowców wtórnych....	43
4.2.1. Emisja do powietrza.....	43
4.2.2. Ścieki przemysłowe.....	43
4.2.3. Odpady stałe.....	44
4.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji miedzi z surowców wtórnych.....	44
4.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”.....	44
4.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów.....	44
4.3.1.2. NDT dla procesu produkcji miedzi z surowców wtórnych.....	44
4.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu miedzi z surowców wtórnych.....	45
4.3.1.4. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT w metalurgii miedzi, w tym produkcji miedzi z surowców wtórnych.....	46
4.3.1.5. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla produkcji miedzi z surowców wtórnych.....	47

4.3.2. Sposób produkcji miedzi z surowców wtórnych w Polsce.....	47
4.3.3. Charakterystyka emisji.....	48
5. Produkcja aluminium z surowców wtórnych.....	48
5.1. Przegląd najnowszych technologii produkcji aluminium z surowców wtórnych	48
5.1.1. Mechaniczne przygotowanie aluminiowych złomów i odpadów	49
5.1.2. Termiczne usuwanie powłok lakierowych i zanieczyszczeń organicznych.....	49
5.1.3. Proces topienia i korekty składu chemicznego topu.....	50
5.1.4. Rafinowanie i odlewanie ciekłych stopów Al.....	52
5.1.5. Proces odlewania stopów.....	52
5.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z produkcją aluminium z surowców wtórnych.....	53
5.2.1. Emisja do powietrza.....	53
5.2.2. Ścieki przemysłowe.....	54
5.2.3. Odpady stałe.....	54
5.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji aluminium z surowców wtórnych.....	54
5.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”.....	55
5.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów.....	55
5.3.1.2. NDT dla procesu produkcji aluminium z surowców wtórnych.....	55
5.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu aluminium surowców wtórnych.....	56
5.3.1.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla produkcji aluminium z surowców wtórnych.....	57
5.3.1.5. Gospodarka odpadami w technologiach określanych jako NDT w produkcji aluminium z surowców wtórnych.	58
5.3.2. Sposób produkcji stopów aluminium z surowców wtórnych w Polsce.....	58
6. Przetwórstwo miedzi.....	61
6.1. Przegląd najnowszych technologii przetwórstwa miedzi	61
6.1.1. Wytwarzanie walcówki do produkcji drutów.....	61
6.1.1. Topienie miedzi i jej stopów.....	62
6.1.2. Odlewanie.....	62
6.1.3. Produkcja rur i prętów	62
6.1.4. Produkcja blach i taśm.....	62
6.1.5. Wlewki z miedzi i jej stopów.....	63
6.1.6. Produkcja zapraw.....	63
6.1.7. Trawienie wyrobów z miedzi i jej stopów.....	63
6.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z przetwórstwem miedzi.....	64
6.2.1. Emisja do powietrza.....	64
6.2.2. Ścieki przemysłowe.....	64
6.2.3. Odpady przemysłowe.....	64
6.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w przetwórstwie miedzi	64
6.3.1. Magazynowanie i transport.....	64
6.3.2. NDT w przetwórstwie miedzi.....	64
6.3.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza z procesów przetwórstwa miedzi.....	64
6.3.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w przetwórstwie miedzi.....	64
6.3.5. Gospodarka odpadami w technologiach określanych jako NDT w przetwórstwie miedzi.....	65
6.4. Przetwórstwo miedzi w Polsce	65

7. Przetwórstwo aluminium.....	65
8. Przetwórstwo cynku i ołowiu.....	67
9. Minimalne wymagania w zakresie monitoringu.....	68
Poniżej przedstawiono propozycje dotyczące organizacji prac monitorujących wykorzystanie zasobów, energii oraz emisje z instalacji będących przedmiotem niniejszego opracowania.	
9.1. Monitoring emisji do powietrza.....	68
9.2. Monitoring poboru wód podziemnych i powierzchniowych.....	68
9.3. Monitoring zrzutu ścieków.....	68
9.4. Monitoring hałasu.....	68
9.5. Monitoring wytwarzania odpadów.....	68
9.6. Monitoring wykorzystania zasobów.....	69
9.7. Monitoring zużycia energii.....	69

1. Wstęp

Celem dyrektywy IPPC (Council Directive 96/61/EC of 26 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control) jest zintegrowane zapobieganie i kontrola emisji, powstających w związku z działalnością gospodarczą w obszarach ujętych w Aneksie I do dyrektywy, prowadzące do osiągnięcia wysokiego stopnia ochrony środowiska jako całości. Głównym działaniem umożliwiającym osiągnięcie takiego właśnie zintegrowanego podejścia jest doskonalenie zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, między innymi przez podejmowanie przedsięwzięć zapobiegających emisji zanieczyszczeń, a w szczególności przez wdrażanie najlepszych dostępnych technik.

Informacje przedstawione w niniejszym poradniku są ogólnymi wskazówkami dotyczącymi technik i technologii, związanych z ich stosowaniem poziomów emisji oraz zużycia materiałów i energii w procesie produkcji metali szlachetnych (srebra, złota i platynowców), cynku, ołowiu, miedzi i aluminium z surowców wtórnych¹ oraz w przetwórstwie metali nieżelaznych. Informacje te należy brać pod uwagę podczas przygotowywania wniosków o pozwolenia, w tym zintegrowane. Treść pozwolenia, a w szczególności wielkość dopuszczalnych emisji, winna być ustalana z uwzględnieniem lokalnych uwarunkowań: technicznej charakterystyki rozpatrywanej instalacji, jej geograficznego położenia i miejscowych warunków środowiskowych. W przypadku instalacji istniejących należy brać ponadto pod uwagę możliwości techniczne i ekonomiczne ich modernizacji.

Poradnik podaje, w odniesieniu do każdego z omawianych metali, informacje dotyczące:

- najnowszych technologii metalurgicznych i przetwórczych,
- technik i technologii stosowanych w Polsce,
- aspektów środowiskowych omawianych sposobów wytwarzania,
- charakterystyki emisji do poszczególnych komponentów środowiska,
- sposobów zapobiegania i ograniczania oddziaływania na środowisko,
- minimalnych wymagań najlepszej dostępnej techniki,
- minimalnych wymagań monitoringu.

Poradnik opracowano głównie na podstawie BREF'u „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries” wydanego przez Europejskie Biuro IPPC w Sewilli i zaaprobowanego przez Komisję Europejską, literatury tematu oraz niepublikowanej dokumentacji technik i technologii stosowanych przez krajowych producentów miedzi, metali szlachetnych, cynku, ołowiu, aluminium i wyrobów z tych metali. W pracach nad jego tekstem uczestniczyli członkowie Technicznej Grupy Roboczej ds. produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych.

¹ W celu zachowania zgodności z treścią „Dokumentu referencyjnego BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji metali nieżelaznych” („Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”) w opracowaniu używany jest termin „surowiec wtórny”. Według definicji GUS surowce wtórne to „użyteczne materiały odpadowe powstające w procesach produkcyjnych (odpady poprodukcyjne) oraz wyroby zużyte (odpady użytkowe), które nie mogą być racjonalnie wykorzystane przez ich posiadacza, a nadają się do celowego wykorzystania przez innego użytkownika np. w procesie produkcyjnym zastępują surowiec pierwotny” (www.gus.gov.pl - pojęcia stosowane w statystyce publicznej)

1. Produkcja metali szlachetnych

1.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji metali szlachetnych

Metale szlachetne zwykle dzieli się na trzy grupy: srebro, złoto i platynowce (platinum group metals - PGM). Najważniejszymi ich źródłami są półprodukty powstające w technologiach otrzymywania innych metali nieżelaznych, w szczególności szlomy anodowe z elektorafinacji miedzi, ołowiu, niklu, szlomy po ługowaniu, zanieczyszczone frakcje metaliczne powstające przy produkcji cynku i ołowiu, a także materiały wtórne, np. złomy elektroniczne. Wyróżnia się ponad 200 różnego typu takich materiałów, które zwykle grupuje się w pięć homogenicznych kategorii (tab.1.1.) Procesy produkcji metali szlachetnych są wspólne dla surowców pierwotnych i wtórnych, a ich ogólny schemat pokazano na rys.1.1.

Tablica 1.1. Kategorie materiałów – surowców do produkcji metali szlachetnych

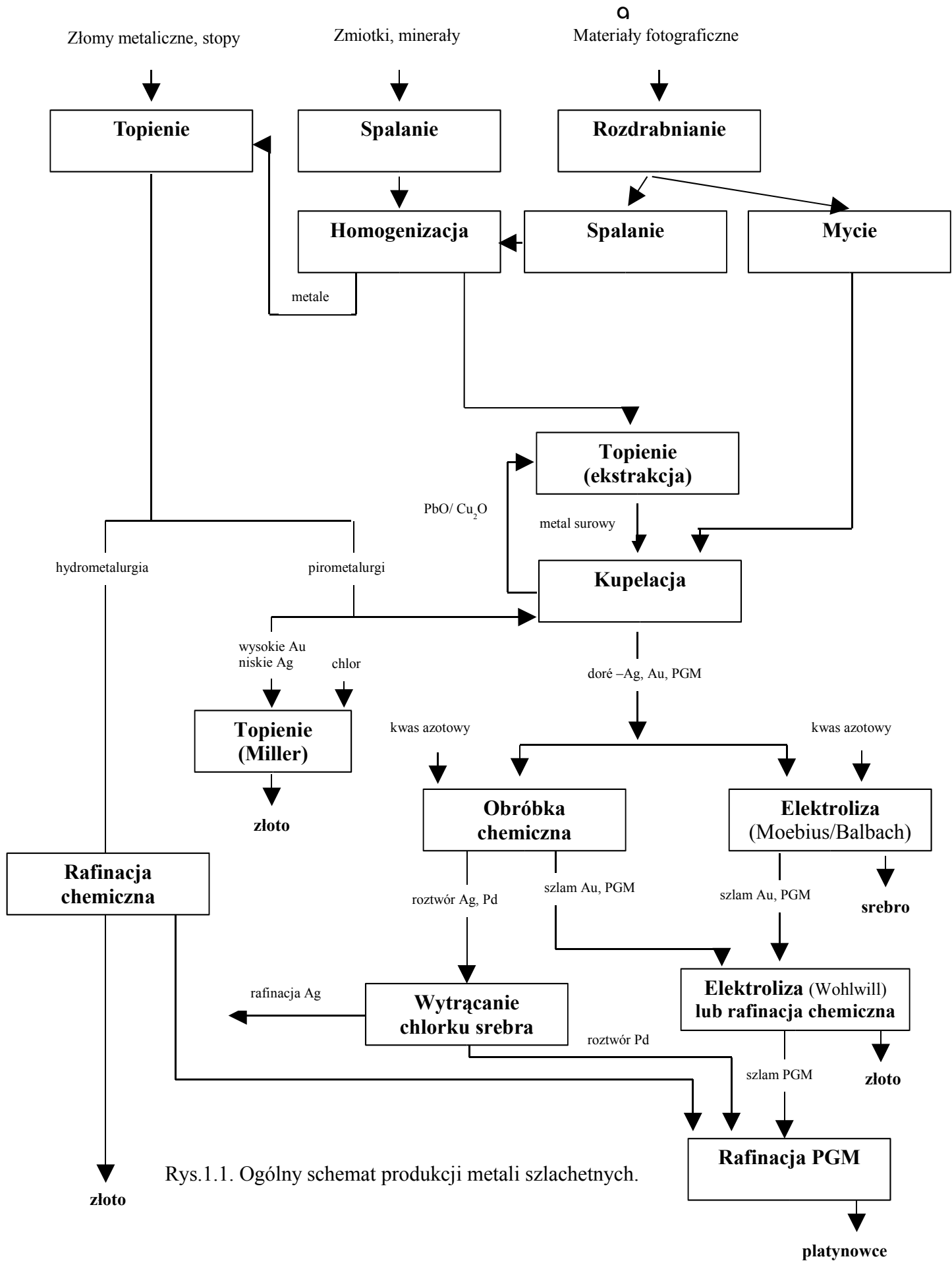
Kategoria	Materiał	Uwagi
Pierwotne	Szlomy, katalizatory, przygotowane zmiotki, roztwory	Przerabiane bezpośrednio
Zmiotki	Części mineralne i metaliczne, nietopliwe katalizatory węglowe	Spalanie, prażenie i wzbogacanie wstępne
Złom	Materiał topliwy	
Materiał do rozdrabniania	Materiały fotograficzne, złom elektroniczny	
Materiał do roztwarzania	Surowce, które są roztwarzane w kwasach, cyjankach, NaOH itp.	

Jak już powiedziano, szlomy anodowe z elektorafinacji miedzi są istotnym surowcem do odzysku metali szlachetnych, często wspólnie z selenem i tellurem. Szczegóły technologiczne procesu zależą od składu szlamu. Stosowane są techniki ogniowe i hydrometalurgiczne, także - w niektórych procesach - ekstrakcja rozpuszczalnikowa.

W przypadku srebra, oprócz szlamu anodowego (z elektorafinacji miedzi i ołowiu), surowcami są także złomy jubilerskie, materiały fotograficzne, popioły, zmiotki, szlomy i inne odpady, w tym metalurgiczne.

Materiały fotograficzne (papier, błony) są zwykle spalane w piecach obrotowych w celu wytworzenia, bogatego w srebro, popiołu. Gazy piecowe są dopalane, filtrowane i oczyszczane w systemie płuczek alkalicznych. Produkt – popiół – kieruje się do odzysku srebra. Stosowane są także metody mokre – ługowanie srebra (np. roztwory tiosiarczanowe zawierające enzymy). Srebro odzyskuje się z roztworu po ługowaniu metodą elektrolityczną. Z roztworów fotograficznych i innych srebro jest zwykle wytrącane chemicznie w formie siarczku lub chlorku.

Popioły, zmiotki, obwody drukowane, szlomy, materiały zaglomerowane są mieszane ze sobą i przetapiane w piecach elektrycznych, płomiennych, obrotowych, szybowych lub konwertorach. Kolektorem jest zwykle miedź lub ołów. Jak paliwo stosuje się koks, gaz, olej (służące także do wytwarzania atmosfery redukcyjnej w strefie przetopu) lub energię elektryczną. W procesie produkcyjnym dodaje się topniki, w celu usunięcia zanieczyszczeń niemetalicznych do fazy żuźlowej. Okresowo prowadzi się przetopy tego żuźla w celu optymalizacji odzysku metali. Żużel końcowy jest najczęściej granulowany i gospodarczo zagospodarowywany lub składowany. Srebro i inne metale szlachetne są skolektorowane w stopionym ołowiu lub miedzi. W kolejnym etapie top podlega kupelacji,



Rys.1.1. Ogólny schemat produkcji metali szlachetnych.

czyli utlenianiu, w celu przeprowadzenia metalu podstawowego (Pb, Cu) w formę tlenku. Produktem jest stop srebra i metali szlachetnych zwany zwykle metalem doré.

Miedź lub ołów, wraz z zawartymi w nich metalami szlachetnymi, mogą być oczywiście wprowadzane do obiegu materiałowego procesu produkcji obu tych metali. Metale szlachetne są wtedy odzyskiwane, albo w postaci szlamu anodowego, albo pian srebronośnych.

Odzysk srebra ze szlamów anodowych elektrorafinacji miedzi składa się zwykle z następujących, głównych operacji:

- ✓ usuwania miedzi przez utleniające ługowanie kwasem siarkowym,
- ✓ usuwania selenu przez prażenie; często etap ten jest fazą technologiczną procesu topienia,
- ✓ topienia szlamów z dodatkiem piasku i sody w celu wytworzenie metalu doré: operację tę można prowadzić w piecach płomiennych, elektrycznych, konwertorach lub piecach kupelacyjnych,
- ✓ odlewania metalu doré w anody,
- ✓ elektrorafinacji w elektrolizerach Moebiusa lub Balbach-Thuma, z użyciem stalowych lub tytanowych podkładek katodowych,
- ✓ przetopu srebra katodowego.

Półproduktem takiego procesu jest szlam anodowy z elektrorafinacji srebra, zawierający złoto i platynowce.

W produkcji cynku, srebro i metale szlachetne (jeśli występują) koncentrują się w ołowionośnym szlamie z ługowania. Szlam ten jest najczęściej kierowany do przerobu w hutach ołowiu. W procesie produkcji Pb metale szlachetne wchodzi w skład stopu Pb-Zn-Ag. Materiał ten najczęściej podlega likwacji² lub próżniowej destylacji cynku, a w końcu kupelacji w piecach obrotowych, konwertorach lub kupelach. Ołów utleniany jest do tlenku w wyniku przedmuchu powietrzem lub tlenem. W procesie rafinacji niklu metale szlachetne koncentrują się w półproduktach miedziowych.

Końcowym etapem produkcji srebra jest jego elektrorafinacja. Anody odlane z zanieczyszczonego srebra (metal doré) umieszcza się w elektrolizerach Moebiusa (elektrody umieszczone pionowo) lub Balbach-Thuma (elektrody poziome). Elektrolitem jest lekko kwaśny (stężenie HNO₃ kilka gramów na dm³) roztwór azotan(V) srebra; podkładowe katodowe wykonane są z tytanu lub stali nierdzewnej. W wyniku przepływu prądu stałego na katodzie wydzielane jest czyste srebro w postaci kryształów (dendrytów). Są one w sposób ciągły zdrapywane z podkładek katodowych i usuwane z elektrolizera. Po odmyciu elektrolitu kryształy przetwarzane są na wlewki lub granulaty srebrowy. Szlam anodowy jest surowcem do produkcji złota i platynowców.

Złoto może być z niego odzyskane w procesie:

- ✓ Millera, który polega na stopieniu materiału wsadowego i rafinacji topu gazowym chlorem w temperaturze ok. 1000°C; produktem jest złoto o czystości ok. 98 % wymagające oczyszczenia poprzez elektrorafinację (w elektrolizerze Wohwilla z katodami ze złota lub tytanu i elektrolitem, którego głównym składnikiem jest kwas chlorozłotowy) lub drogą hydrometalurgiczną,
- ✓ roztwarzania w wodzie królewskiej lub kwasie solnym z użyciem gazowego chloru.

Z tak otrzymanych roztworów złoto jest redukowane chemicznie. Finalnie, czyste złoto jest topione i odlewane, najczęściej w standardowe wlewki lub jako granulaty.

W skład grupy platynowców wchodzi platyna, pallad, rod, ruten, iryd i osm. Głównym surowcem dla ich produkcji są materiały z wytwarzania metali podstawowych (Cu, Ni, Pb, Zn, a także Ag) i surowce wtórne, m.in. złom elektroniczny oraz zużyte katalizatory.

² likwacja – rozdzielanie, wskutek obniżenia temperatury, stopu pierwotnego na niemieszające się ze sobą, różniące się gęstością stopy pochodne

Odzysk platynowców odbywa się głównie hydrometalurgicznie, poprzez rozтворzenie wstępnie przygotowanego surowca (mielenie, prażenie, mieszanie, ługowanie w roztworach NaOH lub H₂SO₄, itp) w wodzie królewskiej lub roztworze HCl/Cl₂, rozdział składników różnymi technikami (ekstrakcja jonowymienna, wytrącanie (precypitacja), destylacja, elektroliza) i końcową rafinację, najczęściej chemiczną, zakończoną redukcją lub pirolizą do ostatecznej postaci gąbki metalicznej. Rafinacja platynowców jest procesem skomplikowanym i czasochłonnym, w pewnych przypadkach wymagającym wielu powtórzeń, aby uzyskać właściwą czystość produktów końcowych.

1.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z produkcją metali szlachetnych

Procesy produkcji metali szlachetnych są zwykle złożone. Należy zwrócić uwagę, że w ich trakcie:

- ✓ zwykle masa surowców jest ponad 10-krotnie większa od masy odzyskiwanych metali,
- ✓ używane są techniki konsumujące znaczące ilości energii, jak przetop w piecu elektrycznym,
- ✓ pozostałości po rafinacji, zawierające metale podstawowe, są kierowane do procesów produkcji tych metali,
- ✓ technologie produkcji metali szlachetnych wymagają używania wielu chemikaliów, jak cyjanki, chlor, kwasy solny, azotowy(V), siarkowy(VI); chemikalia te mogą być w pewnych wypadkach odzyskiwane i używane powtórnie, ale wymagają także neutralizacji ,
- ✓ w operacjach ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykorzystuje się różnorodne rozpuszczalniki organiczne,
- ✓ stosuje się utleniacze i reduktory,
- ✓ gazy kwaśne – chlor, tlenki azotu – są usuwane z gazów odlotowych,
- ✓ ilość powstających gazów jest zmienna; oprócz neutralizacji gazów odlotowych, kolektoruje się także gazy wentylacyjne.

W trakcie produkcji metali szlachetnych emituje się do atmosfery:

- ✓ ditlenek siarki (SO₂) i inne gazy kwaśne (np. HCl),
- ✓ tlenki azotu (NO_x) i inne związki azotu,
- ✓ metale i ich związki,
- ✓ pył,
- ✓ chlor,
- ✓ amoniak i związki amoniaku,
- ✓ lotne związki organiczne (LZO) i dioksyny.

Źródłami tej emisji są:

- ✓ procesy spalania,
- ✓ inne metody przygotowania surowca,
- ✓ stapianie i topienie,
- ✓ ługowanie i oczyszczanie roztworów,
- ✓ ekstrakcja rozpuszczalnikowa,
- ✓ elektroliza,
- ✓ procesy końcowego odzysku.

W obszarze emisji do wód powierzchniowych istotną rolę pełnią wody, używane w procesach piro i hydrometalurgicznych w obiegach chłodzących. Innymi źródłami

zanieczyszczenia wód mogą być operacje ługowania, elektrowydziałanie i elektorafinacja, wody porządkowe, obiegi absorpcyjne, wody opadowe. Ścieki zanieczyszczone być mogą metalami, substancjami rozpuszczonymi, w tym amoniakiem i związkami amonowymi, chlorkami, cyjankami, zawiesiną i substancjami organicznymi.

W zakresie gospodarki odpadami cechą charakterystyczną procesów produkcji metali szlachetnych jest praktycznie całkowite zwracanie ich do obiegów produkcyjnych, głównie metali podstawowych, takich jak miedź, cynk, ołów, nikiel. W pewnych przypadkach nieodzowne i nieuniknione jest składowanie niewielkich ilości odpadów (np. wodorotlenkowych osadów poneutralizacyjnych).

1.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki (NDT) w produkcji metali szlachetnych

1.3.1 Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”

1.3.1.1. Magazynowanie i transport

W procesach otrzymywania metali szlachetnych stosowane są różnorodne surowce oraz materiały pomocnicze w postaci topników, reduktorów oraz paliw. Najistotniejszym zadaniem, które należy realizować podczas magazynowania i transportu jest zapobieganie pyleniu oraz stratom materiału, poprzez odpowiednie ujęcie strumieni i odzysk, a także sterowanie parametrami procesów obsługi i przygotowania wsadu.

Poniżej przedstawiono najlepsze techniki w tym obszarze, zgodnie z zapisami BREF'u, ogólnie sformułowane dla wszystkich technologii objętych tym dokumentem. Są to:

- wyposażenie magazynów substancji ciekłych w obwałowania, tworzące zbiornik o pojemności odpowiadającej co najmniej pojemności największego zbiornika magazynowego. Należy stosować się do regulacji krajowych w tym zakresie, jeśli jest to właściwe. Stopień wypełnienia zbiorników winien być monitorowany; zaleca się używać odpowiednie systemy alarmowania. Należy stosować systemy planowania dostaw i zabezpieczenia przed przelaniem zbiorników,
- kwas siarkowy i inne materiały reaktywne winny być magazynowane w zbiornikach o podwójnych ściankach lub zbiornikach usytuowanych w chemicznie odpornych misach o takiej samej pojemności, co zbiorniki. Należy stosować systemy detekcji przecieków i alarmowania. Jeśli występuje zagrożenie skażenia wód gruntowych, powierzchnia magazynowania winna być nieprzepuszczalna i odporna na magazynowany materiał,
- punkty dostawy materiałów winny być zaopatrzone w obwałowania umożliwiające zebranie rozproszonych materiałów. Gazy używane do rozładunku powinny być tłoczone do jednostek transportujących w celu redukcji emisji LZO. Należy również rozważyć stosowanie automatycznych połączeń między urządzeniem magazynującym a środkiem transportu, w celu ograniczenia strat materiału,
- materiały, które nie powinny się ze sobą kontaktować, powinny być składowane oddzielnie, a jeśli to potrzebne należy używać gazów inertnych dla wypełnienia zbiorników,
- drenaż otwartych składowisk powinien być wyposażony w urządzenia wychwytyjące substancje ropopochodne i ciała stałe; należy stosować oczyszczanie wód drenażowych,

- przenośniki i rurociągi winny być usytuowane ponad powierzchnią, co umożliwia szybką detekcję przecieków; ich konstrukcja powinna wykluczać możliwość uszkodzenia przez pojazdy,
- należy stosować dobrze zaprojektowane, pewne naczynia ciśnieniowe do przechowywania gazów, w tym skroplonych paliw, zaopatrzone w systemy pomiarowe ciśnienia; dotyczy to również rurociągów transportujących gazy do zbiorników; w obszarze magazynowania należy usytuować detektory przechowywanego gazu,
- jeśli jest to wymagane należy stosować szczelne urządzenia do dostarczania, magazynowania i odbioru substancji pylistych; można również stosować w pełni zamknięte budynki jako pomieszczenia magazynowe; nie wymaga się wtedy specjalnych urządzeń filtracyjnych,
- można używać substancje ograniczające pylenie, jeśli jest to stosowne,
- gdzie jest to wymagane, używane być winny dobrze zaprojektowane, zamknięte systemy przenośnikowe wyposażone w niezawodne urządzenia do rozładunku; należy stosować urządzenia filtracyjne w punktach dostawczych, silosach, przenośnikach pneumatycznych i przenośnikach mechanicznych, w celu zapobiegania emisji pyłu,
- niepyłące, nierozpuszczalne materiały mogą być składowane na szczelnych powierzchniach, wyposażonych w drenaż i możliwość kolektorowania wód opadowych,
- materiały zaolejone powinny być magazynowane pod zadaszeniem w celu uniemożliwienia ich wymywania przez wody deszczowe,
- należy stosować racjonalne systemy transportu, by zminimalizować powstawanie i przenoszenie pyłu; wody opadowe unoszące pyły winny być kolektorowane i oczyszczane,
- należy stosować mycie kół i korpusów środków transportu używanych do transportowania materiałów pylistych; planowo winny być zmywane drogi wewnętrzne,
- należy prowadzić kontrolne inwentaryzacje i stosować system identyfikacji przecieków,
- należy w sposób właściwy opróbowywać transportowane i magazynowane materiały, w celu identyfikacji jakości surowców i planowania metod produkcyjnych,
- magazyny reduktorów jak węgiel, koks, drewno winny być nadzorowane w celu zapobiegania pożarom wynikającym z samozapłonu
- należy stosować dobre praktyki w konstruowaniu i utrzymywaniu miejsc oraz urządzeń służących do transportu i magazynowania.

W tablicy 1.2 przedstawiono techniki, w odniesieniu do specyficznych materiałów, jakie należy brać pod uwagę podczas ich magazynowania i transportu w produkcji metali szlachetnych.

1.3.1.2. NDT dla procesu produkcji metali szlachetnych

BREF stwierdza, że nie jest możliwe wskazanie jednego procesu, który można zastosować do produkcji metali szlachetnych. Praktykowane technologie są zwykle kombinacją procesów ogniowych i hydrometalurgicznych, uzupełnioną o techniki ograniczające emisję zanieczyszczeń. Zwraca się uwagę, że technika kolektorowania metali szlachetnych w miedzi (wtapianie metali szlachetnych pochodzących np. ze złomu elektronicznego) charakteryzuje się potencjalnie mniejszym oddziaływaniem

środowiskowym, niż wtapianie w ołów; zatem winna być stosowana preferencyjnie, jeśli jest to możliwe.

Tablica 1.2. Techniki magazynowania i transportu w procesach produkcji metali szlachetnych.

Material	Magazynowanie	Transport
Węgiel, koks	Zamknięte nawy, silosy	Zamknięte przenośniki, pneumatyczny
Paliwa, oleje	Zbiorniki, beczki na obwałowanym składowisku	Bezpieczne rurociągi, manualnie
Topniki	Otwarte betonowe, Silos, jeśli wymagany	Zamknięte przenośniki z odbiorem pyłu, pneumatyczny
Koncentraty	Zamknięte	Zamknięte przenośniki z odbiorem pyłu, pneumatyczny
Pyły	Zamknięte	Zamknięte przenośniki z odbiorem pyłu, pneumatyczny
Materiały ziarniste	Zadaszone nawy	Mechaniczny
Materiały kawałkowe	Otwarte lub zamknięte nawy	Mechaniczny
Wióry	Zamknięty magazyn	Mechaniczny
Kable	Otwarte składowisko	Mechaniczny
Obwody drukowane	Zamknięte nawy	W zależności od warunków.
Osady do zagospodarowania	Otwarte, zadaszone lub zamknięte w zależności od pylenia	Zależy od warunków
Odpady do składowania	Otwarte zadaszone, zamknięte nawy lub kontenery, w zależności od materiału	Zależy od warunków

1.3.1.3. Przygotowanie materiałów w produkcji metali szlachetnych.

Celem wstępnego przygotowania materiałów jest ich uśrednienie i pobranie właściwej próby analitycznej, a w niektórych przypadkach także przygotowanie do dalszych operacji technologicznych, na przykład przez usunięcie substancji stanowiących materiał inertny, niezawierający metali szlachetnych. Sposób prowadzenia tej operacji nie jest określony. Wymaga się zapewnienia, że operowanie i transport materiału oraz jego przetwarzanie odbywa się z zapewnieniem efektywnych technik ochronnych.

1.3.1.4. Operacje ogniowe w produkcji metali szlachetnych

BREF przedstawia zestawienie agregatów metalurgicznych używanych w różnych wariantach technologii produkcji metali szlachetnych (tablica 1.3)

Tablica 1.3. Zestawienie agregatów metalurgicznych stosowanych w produkcji metali szlachetnych

Rodzaj pieca	Materiał wsadowy	Uwagi
Piec Millera	Stopy złota	Ogrzewane indukcyjnie lub palnikiem gazowym/olejowym. Pomiar ilości chloru lub kontrola temperatury. Wyposażony w urządzenia ochronne.
Piec kupelacyjny, BBOC*	Stopy srebra (z Cu i Pb)	Piec płomienny z lancą tlenową lub BBOC charakteryzują się mniejszym zużyciem energii i wyższym odzyskiem
TBRC* i TROF*	Mieszane koncentraty, szlamy i materiały wtórne	Z materiałami zawierających Cu i Pb. Agregat zamknięty.
Piec szybowy	Popioły, koncentraty	Wymaga nowoczesnych urządzeń kontrolnych, dopalania i wydajnych instalacji oczyszczających. Może być niezbędne usuwanie składników kwaśnych
Piec prażalniczy z recyrkulacją gazów	Szlamy anodowe	Usuwanie i odzysk selenu
Piec obrotowy	Popioły i koncentraty	Używa się palników tlenowych. Konieczne wydajne urządzenia zbierające opary
Piec elektryczny	Popioły i koncentraty	Piec szczelny. Podawanie wsadu poprzez elektrodę. Objętość gazów może być niższa.
Piec ISA Smelt	Mieszane koncentraty i materiały wtórne	Z materiałami zawierającymi Cu/Pb.

*BBOC (botom blown oxygen cupel) – kupela z dolnym dmuchem tlenu

TBRC (top blown rotary converter) – konwertor obrotowy z górnym dmuchem

TROF (tilting rotary oxy fuel furnace) – piec obrotowo – uchylny z dmuchem tlenowym

1.3.1.5. Operacje hydrometalurgiczne w produkcji metali szlachetnych

Wszystkie operacje hydrometalurgiczne stosowane w produkcji metali szlachetnych winny być prowadzone z użyciem odpowiednich urządzeń i technologii ochrony środowiska. Na przykład wymaga się usuwania chloru z gazów wydzielających się podczas ługowania, elektrowydzielania, czy rafinacji. W technologiach wykorzystujących ekstrakcję rozpuszczalnikową konieczne jest wychwytywanie par stosowanych substancji organicznych i ich ponowne użycie w procesie.

1.3.1.6. Odbiór gazów i ich oczyszczanie w technologiach produkcji metali szlachetnych

Piece stosowane w procesie produkcji metali szlachetnych winny być wyposażone w szczelne systemy odbioru gazów technologicznych i wentylacyjnych. Systemy odciągowe umożliwiają odzysk ciepła, jeśli jest to uzasadnione i odpowiednie chłodzenie gazów przed filtrem włókninowym. W przypadku występowania nadmiernych ilości SO₂ lub dioksyn instalacja oczyszczania gazów zawierać powinna urządzenia odsiarczające i dopalające. W tablicy 1.4. zebrano podstawowe informacje odnośnie możliwych sposobów ograniczania

emisji do powietrza z operacji technologicznych, związanych z produkcją metali szlachetnych.

Tablica 1.4. Sposoby ograniczania emisji do powietrza z operacji technologicznych związanych z produkcją metali szlachetnych.

Operacja technologiczna	Składniki gazów	Sposób ograniczenia emisji
Przemieszczanie i składowanie surowców	Pył i metale	Właściwy magazyn. Odbiór gazów i filtr workowy, jeśli niezbędne.
Przygotowanie surowców	Pył i metale	Właściwe przygotowanie. Odbiór gazów i filtr workowy.
Spalanie zmiotek i materiałów fotograficznych	Pył i metale. CO i substancje organiczne, SO ₂	Odbiór gazu, schłodzenie, filtr workowy. Dopalenie, wtrysk węgla aktywnego. Odsiarczanie, jeśli niezbędne.
Prażenie selenu	Pył i metale. SO ₂ .	Odbiór gazu, schłodzenie, filtr workowy. Odsiarczanie, jeśli niezbędne
Roztworzenie i rafinacja chemiczna	Mgła, metale, gazy kwaśne. Inne gazy.	Odbiór gazów, mokre oczyszczanie.
Destylacja	Cl ₂ , Br ₂ , czterotlenki	Zamknięte urządzenia. Absorber, kondensator, oczyszczanie mokre.
Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	LZO i odory	Zabezpieczenie wypływu fazy organicznej, kondensator. Filtr węglowy lub biologiczny, jeśli konieczny.
Elektrowydziałanie	Mgła kwasu	Odbiór gazu, demister lub mokre oczyszczanie.
Gorąca rafinacja (proces Millera)	Pył i metale Chlor	Odbiór gazów, mokre oczyszczanie, mokry elektrofiltr.
Topienie, stopowanie i odlewanie	Pył i metale Substancje organiczne	Odbiór gazu, chłodzenie i filtr workowy. Dopalenie i właściwe chłodzenie spalin.
Przerób żużli i kupelacja	Pył i metale	Odbiór gazu, chłodzenie i filtr workowy.
Substancje organiczne mogą zawierać LZO podawane jako węgiel całkowity (bez CO) i dioksyny		

1.3.1.7. Emisje do powietrza związane ze stosowaniem NDT w produkcji metali szlachetnych

W poniższych tablicach (1.5 – 1.7) zebrano dane dotyczące emisji zanieczyszczeń do powietrza, związanej ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik w produkcji metali szlachetnych.

Emisja metali jest silnie zależna od składu emitowanego pyłu. Skład ten zmienia się w szerokim zakresie i zależy od procesu i przerabianego materiału. Uważa się, że niskie koncentracje metalu uzyskuje się przy użyciu filtrów workowych włókninowych.

Tablica 1.5. Emisja do powietrza związana ze stosowaniem NDT w kompleksowym metalurgicznym procesie wytwarzania metali szlachetnych w połączeniu z produkcją Cu i Pb.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Gaz odlotowy o niskiej zawartości SO ₂ (1-4%)	> 99,1 %	Fabryka kwasu siarkowego z pojedynczym kontaktem lub wytwarzanie słabego kwasu siarkowego (stężenie SO ₂ w gazach resztkowych zależne od stężenia początkowego).	Dla gazów o niskim stężeniu SO ₂ .
Gaz odlotowy bogaty w SO ₂ (>5%)	Konwersja >99,7 %	Fabryka kwasu siarkowego z podwójnym kontaktem (stężenie SO ₂ w gazach resztkowych zależne od stężenia początkowego). Zalecane używanie demisterów do końcowego usunięcia SO ₃ .	Bardzo niski poziom innych zanieczyszczeń może być osiągnięty poprzez intensywne oczyszczanie gazów przed kontaktem.
Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek. Przy projektowaniu układu oczyszczania należy brać pod uwagę charakterystykę pyłowo-gazową i dobrać odpowiednie temperatury.			

Tablica 1.6. Emisja do powietrza przy produkcji metali szlachetnych, związana ze stosowaniem NDT w ekstrakcji chemicznej i rafinacji, elektrowydzielaniu i ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Mgła kwasu Kwaśne gazy SO ₂ Amoniak	< 50 mg/Nm ³ < 5 mg/Nm ³ < 50 mg/m ³ < 5 mg/Nm ³	Demister Skruber alkaliczny/utleniający Skruber alkaliczny Skruber kwaśny	Kwas z demistera może być ponownie użyty
Chlor Brom Czterotlenki	<2 mg/Nm ³	Skruber utleniający	
NO _x	< 100 mg/Nm ³	Skruber utleniający	Odzysk kwasu azotowego (V). Poziomu nie można uzyskać, w przypadku stosowania wody królewskiej
LZO lub rozpuszczalniki jako C	< 5-15 mg/Nm ³	Urządzenia zabezpieczające, kondensator, filtr węglowy lub biologiczny	
Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek. Przy projektowaniu układu oczyszczania należy brać pod uwagę charakterystykę pyłowo-gazową i dobrać odpowiednie temperatury.			

Tablica 1.7. Emisja do powietrza w produkcji metali szlachetnych, związana ze stosowanie NDT dla wstępnego przygotowania surowców (w tym spalania), prażenia, kupelowania, wytapiania, rafinacji ogniowej i topienia.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	1-5 mg/Nm ³	Filtry workowe i ceramiczne	Wydajne filtry workowe zapewniają osiągnięcie niskich stężeń metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich jest związane ze stężeniem pyłu i jego składem.
Chlorki Fluorki Gazy kwaśne	< 5 mg/Nm ³ < 1 mg/Nm ³ SO ₂ < 100 mg/Nm ³	Skruber mokry lub półsuchy	
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100–300 mg/Nm ³	Palnik niskoemisyjny, SCR lub SNCR Palnik tlenowy	Wyższe wartości związane są ze wzbogaceniem dmuchu w tlen w celu obniżenia zużycia energii. W tym przypadku objętość i emitowany ładunek są zredukowane.
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5 – 15 mg/Nm ³	Dopalanie. Optymalizacja spalania.	Wstępna obróbka materiałów wtórnych w celu usunięcia substancji organicznych, jeśli konieczna
Dioksyny	< 0,1-0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysoko wydajny system odpylania, dopalanie i szybkie schładzanie. Inne techniki: adsorpcja na węglu aktywnym, utlenianie katalityczne etc.	Warunkiem uzyskania niskich stężeń jest oczyszczanie dobrze odpylonego gazu
<p>Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające BAT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek. Przy projektowaniu układu oczyszczania należy brać pod uwagę charakterystykę pyłowo-gazową i dobrać odpowiednie temperatury. Na usuwanie SO₂ i całkowitego węgla organicznego może mieć wpływ zmienność ich stężenia w gazie.</p>			

1.3.1.8. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w produkcji metali szlachetnych.

Wszystkie wody i ścieki powstające w procesie produkcji metali szlachetnych winny być oczyszczane z zawiesiny, metali, oleju/smarów, zaabsorbowanych związków i neutralizowane, jeśli jest to konieczne. Jeśli w procesie oczyszczania stosowane jest usuwanie metali przez siarczkowanie, można osiągnąć następujące stężenia metali w ściekach oczyszczonych (mg/dm³): Ag – 0,02, Pb – 0,05, Hg - 0,05, Cu – 0,3, Ni – 0,03.

1.3.1.9. Gospodarka odpadami dla technologii określanych jako NDT w produkcji metali szlachetnych.

Przetwarzanie i recykling żużli i odpadów jest uważane jako część procesu. Technologie zostały tak rozwinięte, aby większość odpadów poprodukcyjnych zawracać do procesu lub wykorzystywać je w innych procesach przemysłowych produkcji metali

nieżelaznych. Emisja odpadów stałych jest specyficzna lokalnie i materiałowo. Dlatego nie można sporządzić uniwersalnego zestawienia odpadów charakterystycznych dla produkcji metali szlachetnych i sposobów ich odzysku lub unieszkodliwiania. Należy jednak pamiętać, że podstawową zasadą wynikającą z idei NDT jest zapobieganie powstawaniu odpadów, ich minimalizacja i ponowne użycie, jeśli jest to możliwe.

1.3.2. Technologie produkcji metali szlachetnych w Polsce

1.3.2.1. KGHM „Polska Miedź” S.A.

Metale szlachetne: srebro, złoto i koncentrat Pt-Pd wytwarzane są przez KGHM Polska Miedź S.A. w oddziale HM”Głogów”, z odmiedziowanych uprzednio szlamów anodowych, pochodzących z operacji elektrorafinacji miedzi prowadzonej we wszystkich trzech hutach KGHM. Produktem towarzyszącym jest selen techniczny, wytwarzany z roztworów obiegowych mokrej instalacji oczyszczania gazów technologicznych pieca do przetopu materiałów srebronośnych. W zakres technologii produkcji metali szlachetnych wchodzi następujące etapy:

- ✓ przygotowanie wsadu i jego przetop w piecu KALDO (konwertyor typu TBRC – top blown rotary converter – konwertyor obrotowy z dmuchem górnym) i produkcja srebra anodowego (metal doré)
- ✓ produkcja selenu technicznego
- ✓ elektrorafinacja srebra
- ✓ przetop srebra katodowego i odlewanie granulatu lub gąsek
- ✓ produkcja złota i koncentratu Pt-Pd ze szlamu anodowego z elektrorafinacji srebra.

Przygotowanie wsadu polega głównie na jego namiarowaniu i suszeniu w suszarce łopatkowej, przeponowej. Gazy suszarnicze są odpylane w filtrze workowym, a wytrącony pył zawracany. Podstawowym agregatem topielnym jest - w produkcji metali szlachetnych - piec KALDO. Proces topienia ma charakter okresowy. W pierwszej fazie następuje stopienie mieszanki wsadowej (materiał srebronośny plus dodatki technologiczne: piasek, koksik, soda kaustyczna, węgiel drzewny). Po stopieniu następuje redukcja i konwertorowanie powstałego stopu oraz rafinacja końcowa. Po etapie redukcji następuje zlewanie żużła ołowiowego, który kierowany jest następnie na Wydział Ołowiu do odzysku Pb i srebra. Kolejny odbiór żużła odbywa się po zakończeniu operacji konwertorowania; żużel ten zawracany jest do kolejnej szarży procesu. Po zakończeniu procesu ciekły metal transportowany jest do pieca topielnego, który służy do produkcji srebra anodowego. Gazy technologiczne pieca KALDO odpylane są w mokrym układzie zwężki Venturi, gazy wentylacyjne w filtrze workowym suszarni. Roztwór obiegowy zwężki kolektoruje selen w postaci kwasu selenowego(IV). Po jego wstępnym oczyszczeniu (regulacja pH, filtracja), działaniem ditlenku siarki, wytrąca się selen elementarny o czystości technicznej. Oczyszczone gazy z pieca kierowane są do fabryki kwasu siarkowego w celu końcowej utylizacji związków siarki, a odfiltrowany wcześniej szlam kieruje do mieszanki wsadowej. Roztwór po wytrąceniu selenu oczyszcza się wstępnie w oczyszczalni chemicznej, po czym kieruje do zakładowej sieci ścieków kwaśnych. Szlam powstały w neutralizacji ścieków zawracany jest do głównej technologii produkcji miedzi. Srebro anodowe podlega procesowi elektrorafinacji w elektrolizerach z katodami pionowymi (Moebiusa), wykonanymi z blachy kwasoodpornej lub tytanu i elektrolitem azotanowym. Produktem elektrorafinacji jest kryształ srebra elektrorafinowanego oraz szlam anodowy, w którym zawarte jest złoto i platynowce. Kryształ srebra jest finalnie topiony w piecu indukcyjnym i odlewany w formie granulatu lub klasycznie - w gąski.

Technologia produkcji złota i koncentratu platynowców polega na wstępnym ługowaniu szlamu anodowego z elektrorafinacji srebra roztworem kwasu solnego i ługowaniu zasadniczym w kwasie solnym, w warunkach utleniania gazowym chlorem. W ten sposób do roztworu przeprowadzane są wszystkie metale szlachetne, za wyjątkiem srebra, które

w postaci chlorku jest oddzielane od roztworu innych metali szlachetnych i zawracane (po cementacji) do pieca KALDO. Z roztworu po ługowaniu zasadniczym wytrąca się przeważającą część złota działaniem roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu. Otrzymany piasek złota, po odmyciu i wysuszeniu, przetapiany jest w gąsiki. Po całkowitym wytrąceniu złota (w drugim etapie), z tak uzyskanego roztworu wydziela się koncentrat platynowców przez ich redukcję mrówczanem sodu. Roztwory powstające w trakcie tej produkcji, finalnie kierowane są do wydziałowej oczyszczalni ścieków.

1.3.2.2. Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.

W wyniku procesu rafinacji ołowiu uzyskuje się szereg półproduktów, które kierowane są do dalszego przerobu. Najważniejszym półproduktem procesu rafinacji Pb jest piana Ag, stanowiąca surowiec wyjściowy do produkcji metalu doré. Piana Ag najpierw jest wzbogacana w tzw. muflę likwacyjnej. Mufla likwacyjna ustawiona jest w komorze ogniowej ogrzewanej strefowo przy pomocy palników typu gaz ziemny – powietrze, usytuowanych w trzech sekcjach grzewczych. W dolnej części muflę utrzymuje się niską temperaturę rzędu 350°C, natomiast w górnej znacznie wyższą, wynoszącą ok. 650-700°C. W tych warunkach piana Ag ulega rozdziałowi. W dolnej części muflę gromadzi się ołów, a w górnej bogaty w srebro stop Zn-Ag-Pb. Ołów odbiera się z dolnej części muflę przez syfon i zawraca do procesu odsrebrzania, natomiast stop Zn-Ag-Pb kieruje do destylacji w piecu Fabera.

Piec Fabera stanowi retorta grafitowa ustawiona w komorze ogniowej, opalanej palnikiem gaz ziemny – powietrze. Do retorty podłącza się kondensator usytuowany na zewnątrz pieca. Przebieg procesu przerobu stopu Zn-Ag-Pb jest następujący. Retortę napełnia się stopem, ustawia w komorze ogniowej, podłącza kondensator i nagrzewa do temperatury 900-1000°C. W tych warunkach cynk silnie paruje, a jego pary przechodzą do kondensatora, gdzie ulegają skropleniu. Ciekły cynk z kondensatora spuszcza się okresowo i kieruje do procesu odsrebrzania. Po zakończeniu procesu destylacji stop zawierający ok. 45% Ag, 50% Pb, 3% Cu i 2% Zn kieruje się do przerobu w piecu kupelacyjnym.

Piec kupelacyjny jest to piec płomienny, opalany palnikiem typu gaz ziemny – powietrze, wyposażony w lancę przeznaczoną do wprowadzania strumienia powietrza. Istotą procesu kupelacji jest utlenienie Zn, Pb i Cu zawartych w stopie, charakteryzujących się większym, od srebra, powinowactwem chemicznym do tlenu. Proces polega na stopieniu stopu w piecu, a następnie doprowadzeniu przez lancę strumienia powietrza atmosferycznego. W pierwszym okresie utleniania cynku, lancę zanurza się w ciekłym stopie, a proces utleniania prowadzi w warunkach barbotażu. W kolejnym etapie utleniania Pb i Cu strumień powietrza doprowadza się na powierzchnię ciekłego stopu. W końcowej fazie procesu kupelacji, w celu uzyskania odpowiednio niskiej zawartości Cu, stosowana jest saletra sodowa NaNO_3 , którą wprowadza się na powierzchnię topu. Proces kupelacji prowadzi się w temperaturze ok. 1000°C.

Zasadniczym produktem procesu kupelacji jest tzw. metal doré, czyli srebro surowe zawierające ok. 1-2% domieszek innych metali, głównie Cu. Metal doré kierowany jest do procesu elektrorafinacji poza Hutę Cynku „Miasteczko Śląskie”. Produktem ubocznym procesu kupelacji jest tzw. glejta, która kierowana jest do przerobu w piecu szybowym.

1.3.2.3. Mennica – Metale Szlachetne Sp. z o.o.

Mennica-Metale Szlachetne Sp. z o.o. prowadzi odzysk i rafinację metali szlachetnych ze złomów, stopów oraz materiałów odpadowych. Do największej grupy rafinowanych materiałów należą złomy siatek absorpcyjnych (wychytujących) o składzie PdAuPtRh i siatek katalitycznych PtRh. Wszystkie złomy analizowane są wstępnie w laboratorium. W wyniku rafinacji uzyskuje się wyselekcjonowane metale szlachetne o czystości minimum 99,9%. Można też wykonywać rafinację łączną stopów metali szlachetnych np. PtRh, w wyniku której wytwarza się stopy metali szlachetnych o czystości minimum 99,9%.

Rafinację łączną można prowadzić metodą chemiczną lub metodą metalurgiczną z wykorzystaniem gazowego chloru. Przebieg procesu rafinacji, np. złomów siatek wychwytyjących, składa się z:

- ✓ roztwarzania złomu siatek,
- ✓ wydzielenia gąbki złota z roztworu chlorokwasów PdAuPtRh,
- ✓ wydzielenie chloroplatynianu(IV) amonu,
- ✓ rozkład soli amonowej kwasu chloroplatynowego, hydroliza,
- ✓ wydzielenie gąbki platyny,
- ✓ rafinacja i wydzielenie gąbki palladu,
- ✓ oczyszczanie roztworu rodu metodą wymiany jonowej,
- ✓ wydzielenie gąbki rodowej i obróbka termiczna.

Poza odzyskiem i rafinacją metali szlachetnych Mennica-Metale Szlachetne Sp. z o.o. jest również producentem wielu wyrobów (związków) chemicznych.

Z uwagi na skalę produkcji stosuje się głównie szklane oraz stalowe, emaliowane reaktory o pojemności do 100 dm³. Wszystkie reaktory są hermetyczne, a odgazy produkcyjne kierowane do oczyszczania w centralnym skruberze.

1.3.2.4. Charakterystyka emisji

Instalacja Wydziału Metali Szlachetnych w HM "Głogów" wyposażona jest w szereg nowoczesnych instalacji ochrony środowiska, ograniczających do minimum emisje. W zakresie emisji do powietrza:

- ✓ gazy technologiczne z instalacji piecowych, głównie pieca Kaldo, po odpyleniu na mokro, kierowane są do rurociągu gazów technologicznych pieca zawieszinowego do produkcji miedzi blister. Gazy te zawierają SO₂ i są surowcem do produkcji kwasu siarkowego(VI). Przed aparatem kontaktowym fabryki kwasu są starannie oczyszczane. Zatem i zanieczyszczenia pochodzące z pieca Kaldo są z tego strumienia usunięte w operacjach mokrego oczyszczania i mokrej elektrofiltracji,
- ✓ źródłem emisji pyłowej jest jedyny emitor wydziału odprowadzający gazy z suszarni i gazy wentylacyjne pieca Kaldo. Wielkość tej emisji wynosi ok. 0,1 kg na 1 tonę wyprodukowanego srebra, przy stężeniu zapylenia gazów opuszczających filtr workowy poniżej 1 mg/Nm³,
- ✓ wszystkie odpady stałe są zawracane do procesów technologicznych: żużle ołowionośne do procesu produkcji ołowiu w piecach wahadłowo – obrotowych, żużle z konwertowania do kolejnej szarży, placki filtracyjne z mokrego odpylenia do materiałów wsadowych pieca Kaldo, z neutralizacji ścieków do przygotowania wsadu do pieców miedziowych,
- ✓ ścieki technologiczne z mokrego odpylenia gazów z pieca Kaldo są oczyszczane w wydziałowej chemicznej instalacji oczyszczania ścieków, ścieki oczyszczone kierowane są do kolejnej oczyszczalni zakładowych ścieków przemysłowych; w instalacji powstaje 3 – 4 m³ ścieków na 1 tonę wytworzonego srebra.

W HC „Miasteczko Śląskie” proces produkcji ogniowej metalu doré powoduje emisje do powietrza gazów technologicznych i wentylacyjnych odbieranych z jednostek piecowych. Gazy te są kolektorowane i odpylane w filtrze workowym, wspólnie z gazami wentylacyjnymi rafinerii ołowiu. Pyły z tego filtra kierowane są na początek procesu produkcji cynku i ołowiu – do wsadu na maszynę spiekalniczą. Produkty uboczne poszczególnych operacji technologicznych są w całości zagospodarowywane:

- ✓ żużel ołowiowy i żużel miedziowy z operacji kupelacji, razem ze zgarami z procesu odsrebrzania ołowiu są kampanijnie przetwarzane w krótkim piecu obrotowym (KPO); żużel z KPO jest odpadem ostatecznym, składowanym na własnym składowisku odpadów niebezpiecznych,

- ✓ zgary z pieca Fabera zawracane są do mufl i likwacyjnej,
- ✓ zgary i ołów z mufl i likwacyjnej kieruje się do procesu rafinacji ołowiu.

2. Produkcja cynku z surowców wtórnych

2.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji cynku z surowców wtórnych

BREF omawia procesy technologiczne, które ogólnie określa się terminem procesów cynku wtórnego ('secondary zinc'). Stwierdza się, że ok. 30 % zużywanego w Europie cynku pochodzi ze źródeł wtórnych. Materiały odpadowe istotne dla procesów recyklingu cynku to przede wszystkim:

- ✓ pyły z produkcji miedzi i stopów miedzi,
- ✓ pozostałości z procesu odlewania ciśnieniowego,
- ✓ popioły, drosy z galwanotechniki,
- ✓ złom blach stosowanych na pokrycia dachów,
- ✓ frakcje uzyskane z przeroby złomu samochodowego i innego złomu stalowego, zawierające metale kolorowe,
- ✓ pył z produkcji stali w piecu elektrycznym ('EAF dust') i produkcji żeliwa,
- ✓ pozostałości po procesach chemicznych.

Do ostatniej grupy materiałów należą szlamy końcowe z hydrometalurgii cynku. Sposób odzysku cynku zależy od formy materiału, zawartości cynku i poziomu stężeń innych zanieczyszczeń.

Poniżej krótko omówiono kilka sposobów zagospodarowania wtórnych materiałów cynkonośnych:

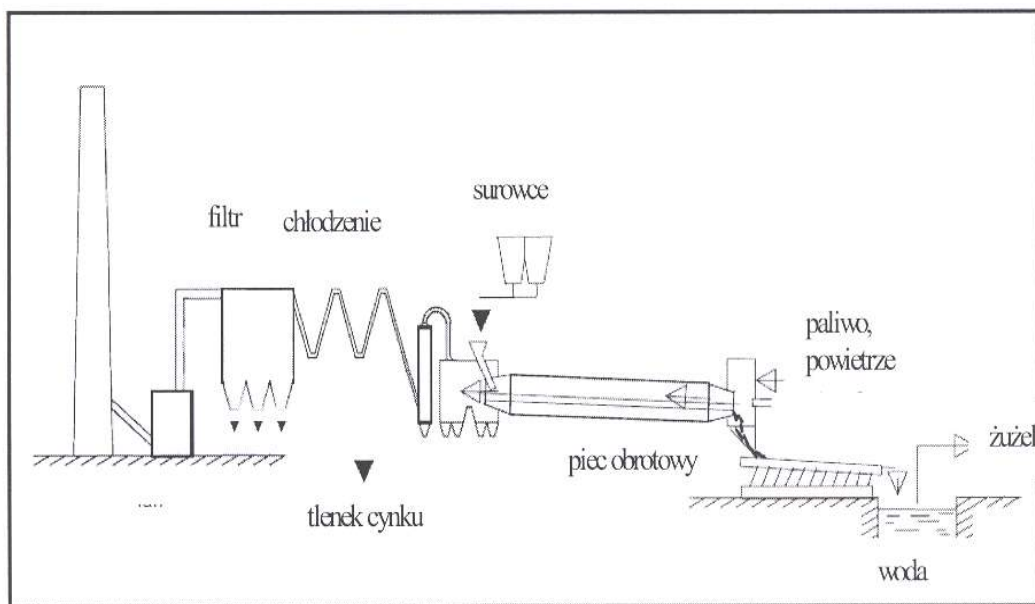
- ✓ popioły powstające w trakcie cynkowania (mieszanina cynku metalicznego i tlenku cynku, zanieczyszczona chlorkami cynku i amonu) są zwykle mielone i poddawane segregacji powietrznej lub sitowej; tak wydzielona frakcja metaliczna jest potem przetwarzana we wlewki,
- ✓ podobną technologię stosuje się do cynku twardego (stop głównie ZnFe, materiał zbierający się na dnie wanien do okresowego ocynkowania), drosów, zgarów i innych materiałów powstających w procesach ocynkowania ciągłego i odlewania ciśnieniowego,
- ✓ do frakcji metalicznych powstających podczas przerobu (shredderowanie, separacja magnetyczna) złomu samochodowego stosować można przetop w piecu płomiennym lub obrotowym, także w wariacie dwustopniowym (340°C do wytopu ołowiu i 440°C do wytopu cynku)

Niektóre z materiałów cynkonośnych (bogate w Zn i w niewielkim stopniu zanieczyszczone) mogą być stosowane do produkcji bieli cynkowej (tlenku cynku).

Jednakże procesem stosowanym najbardziej powszechnie i na największą skalę jest proces przewałowy, nazywany także procesem Waelz'a, specjalnie zaprojektowany do odzysku cynku i ołowiu z materiałów wtórnych, poprzez ich redukcję, odparowanie i powtórne utlenienie. Surowce dla procesu (pyły, materiały wtórne, koksik) przechowywane są w silosach. Przed wsadowaniem miesza się je, a czasami peletyzuje, waży i kieruje bezpośrednio, lub przez zbiornik wsadu, do pieca. Temperatura pracy pieca przewałowego

wynosi zwykle 1200 °C. Wewnątrz pieca wsad jest wprawdzie suszony, po czym ogrzewany do wymaganej temperatury strumieniem przeciwprądowo kierowanych spalin oraz wskutek kontaktu z gorącą wymurówką. W zależności od kąta nachylenia pieca, jego długości i prędkości obrotowej, czas przebywania wsadu w piecu wynosi od 4 do 6 godzin. W silnie redukcyjnej atmosferze cynk jest przeprowadzany do postaci elementarnej i odparowywany do fazy gazowej, po czym utleniany nadmiarem powietrza. Tlenek cynku wynoszony jest z pieca wraz ze strumieniem spalin i wydzielany w urządzeniach filtracyjnych. Układ oczyszczania spalin zwykle składa się z komory osadczącej, sekcji chłodzącej i elektrofiltru (lub po dalszym schłodzeniu) filtra workowego. Produkowany w piecu żużel jest w sposób ciągły wyprowadzany z końca pieca i kierowany do chłodzenia. Po schłodzeniu, przesianiu i kruszeniu, żużel ten może być użyty w budownictwie, na przykład do budowy dróg. Ponadto żużel ten może być przydatny do produkcji cementu lub, ze względu na wysoką zawartość Fe, w hutnictwie żelaza.

Zasadniczym surowcem dla procesu przewałowego wg BREF'u są pyły stalownicze, ale pisze się, że w piecach Waelz'a (przewałowych) mogą być przerabiane również szlamy końcowe z hydrometalurgicznej metody otrzymywania cynku.



Rys. 2.1 Schemat procesu przewałowego (Waelz'a) wg BREF'u

Tlenek cynku z procesu przewałowego może być przerabiany na różne sposoby. Jednym z nich jest brykietowanie lub granulowanie i kierowanie do dalszego przerobu w piecach szybowych (ISF – imperial smelting furnace). Inna metoda polega na usuwaniu chloru i fluoru poprzez zwykle dwustopniowe mycie alkaliczne (Na_2CO_3) i stosowanie tak otrzymanego materiału jako surowca do ługowania w klasycznej hydrometalurgicznej technologii produkcji cynku elektrolitycznego. Istnieje również wariant pirometalurgiczny oczyszczania (termiczne usuwanie głównie chloru, fluoru, ołowiu i kadmu) nazywane procesem spiekania tlenku cynku, realizowane w piecach o zbliżonej do pieca przewałowego konstrukcji.

Omawiając produkcję cynku z surowców wtórnych wspomnieć jeszcze należy o technologii fumingowania, stosowanej głównie do odzysku cynku z żużli powstających przy produkcji ołowiu. Fumingowanie prowadzi się najczęściej w piecach typu cyklonowego lub konwertorach. W temperaturze ponad 1200 °C metale odparowują, tworząc materiał będący mieszaniną tlenków. Wydzielany jest on w filtrach workowych, ze schłodzonych

uprzednio gazów piecowych. Żużel z procesu fiumingowania może być stosowany w budownictwie.

2.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją cynku z surowców wtórnych

2.2.1. Zużycie energii

Zużycie energii w procesie przewalowym zależy w dużej mierze od rodzaju przerabianego surowca. Nie można zatem podać ścisłych danych referencyjnych. Dla zobrazowania możliwych wielkości zużycia energii BREF podaje, że w procesie przewalowym, połączonym z myciem tlenku, konsumpcja energii elektrycznej wynosi 200 kWh/t, koksu 859 kg/t, a gazu ziemnego 30 Nm³/t produktu.

2.2.2. Emisja do powietrza

W procesie przewalowym mamy do czynienia zarówno z emisją zorganizowaną, jak i niezorganizowaną. Podstawowymi zanieczyszczeniami wprowadzanymi do atmosfery są:

- ✓ ditlenek siarki,
- ✓ tlenki azotu,
- ✓ tlenki węgla,
- ✓ metale i ich związki,
- ✓ pył,
- ✓ LZO i dioksyny.

Źródłami emisji niezorganizowanej są:

- ✓ urządzenia służące do przechowywania i transportu surowców i materiałów,
- ✓ wydmuchy z pieca.

2.2.3. Ścieki przemysłowe

Ścieki zawierające metale ciężkie, a także siarczany i chlorki, mogą - w przypadku technologii przewalowej produkcji tlenku cynku - pochodzić z instalacji chłodzenia żużla oraz z instalacji mokrej oczyszczania gazów odlotowych. Ze względu na ich zanieczyszczenia metalami i ich związkami łatwo poddają się oczyszczaniu klasycznymi metodami chemicznymi. Oczyszczać należy także wody opadowe i porządkowe, zebrane z terenu instalacji.

2.2.4. Odpady stałe

Żużle z procesu przewalowego zwykle zawierają niewielkie ilości rozpuszczalnych związków metali. Można zatem ogólnie stwierdzić, że są one przydatne do wykorzystania jako materiał budowlany.

2.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji cynku z surowców wtórnych

2.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”

2.3.1.1. Magazynowanie i transport

W zakresie magazynowania i transportu minimalne wymagania BREF’u dla produkcji cynku z surowców wtórnych są zgodne z ogólnymi wytycznymi, przytoczonymi tu w pkt.1.3.1.1.

2.3.1.2. NDT dla procesu produkcji cynku z surowców wtórnych

BREF podaje, że najlepszą dostępną techniką dla produkcji cynku (koncentratów cynku) z surowców wtórnych jest stosowanie pieca przewalowego, pieca cyklonowego lub konwertora, w procesie polegającym na odparowaniu metalu, z następującym po nim utlenieniem i odzyskiem w formie pyłów tlenkowych w filtrze workowym.

2.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla produkcji cynku z surowców wtórnych

Poziomy emisji zanieczyszczeń, których według BREF’u należy oczekiwać stosując NDT do produkcji cynku z odpadowych materiałów cynkonośnych zebrano w tablicy 2.1.

Tablica 2.1. Emisja do powietrza ze wstępnej obróbki surowców, topienia surowców wtórnych, rafinacji termicznej, topienia, fumingowania i procesu przewalowego.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	1 ÷ 5 mg/Nm ³	Filtr pulsacyjny włókninowy, mokry elektrofiltr. Mokry EF może być stosowany do gazów z granulacji żużla lub po chłodzeniu gazów mokrych.	Wysokoskuteczne filtry włókninowe pozwalają uzyskać niskie stężenia metali ciężkich
SO ₂	< 200 mg/Nm ³	Mokre lub półsucho odsiarczanie	
NO _x	< 100 mg/Nm ³	Palnik niskoemisyjny	Wyższe wartości dla palników tlenowych związane są z redukcją zużycia energii. W tym przypadku zmniejsza się objętość gazów i emisja.
	< 300 mg/Nm ³	Palnik tlenowy	
CO i pary metali	Brak emisji	Mokre oczyszczanie	Chłodzenie i oczyszczanie gazów z pieca ISF przed ich użyciem jako paliwa

c.d. tabeli nr 2.1.

Całkowity węgiel organiczny jako C	< 15 mg/Nm ³	Po dopalaniu	Konieczne jest oczyszczanie surowców wtórnych w celu usunięcia powłok organicznych
	< 50 mg/Nm ³	Optymalne spalanie	
Dioksyny	< 0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysokoskuteczne odpylanie, dopalanie i chłodzenie	Możliwe jest zastosowanie innych technik. Osiągnięcie niskich stężeń wymaga wstępnego odpylenia gazów
<p>Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek. W przypadku SO₂ i całkowitego węgla organicznego zmiany w stężeniu gazów, występujące w procesach okresowych, mogą wpływać na skuteczność systemów ochrony środowiska.</p>			

Ze względu na różnice w materiałach wsadowych i różne sposoby prowadzenia procesów nie można wyznaczyć limitów stężeniowych dla emisji metali.

2.3.1.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w produkcji cynku z surowców wtórnych

BREF nie przedstawia szczegółowych wytycznych dotyczących gospodarki wodno-ściekowej. Ogranicza się jedynie do ogólnych wskazówek, w których zaleca stosowanie obiegów zamkniętych i powtórne wykorzystanie oczyszczonych wód i ścieków. BREF stwierdza, że wybór systemu oczyszczania wód i ścieków zależy w wysokim stopniu od warunków lokalnych, jednak wymaga się, aby system oczyszczania ścieków był wysokiej jakości. Wszystkie ścieki winny być oczyszczane w celu usunięcia metali, zawiesiny, olejów/smół, zaabsorbowanych gazów kwaśnych (SO₂, HCl) i powtórnie użyte, jeśli jest to możliwe lub neutralizowane, jeśli jest to konieczne. W wielu instalacjach ścieki oczyszczone, w tym wody opadowe i wody chłodnicze, są zwracane do obiegu.

W przypadku procesu przewalowego ścieki powstawać mogą w procesie granulacji żuźla, urządzeniach oczyszczania gazów technologicznych lub pochodzić z systemu drenażu powierzchniowego.

2.3.1.5. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT dla produkcji cynku z surowców wtórnych

BREF nie przedstawia szczegółowych wytycznych dotyczących gospodarki odpadami. Ogranicza się jedynie do ogólnych wskazówek, w których zaleca stosowanie recyklingu i powtórne wykorzystanie odpadów w różnych procesach technologicznych, tam gdzie jest to możliwe. Jak już wspomniano powyżej, żużel z pieca przewalowego może być wykorzystany w budownictwie lub do produkcji cementu.

2.3.2. Sposób prowadzenia procesu przewalowego w Polsce

Produkcję cynku z surowców wtórnych prowadzi się w Polsce w instalacji do produkcji koncentratów tlenkowych cynku z cynkonośnych materiałów odpadowych w Bolesław Recycling Sp.z o.o w Bukownie.

Działalność spółki polega na odzysku odpadów cynkonośnych, którego końcowym produktem jest koncentrat cynkowy w postaci pylistej lub granulatu. Podstawowymi

materiałami wsadowymi w procesie są odpady zawierające cynk, wśród których obecnie największą ilość stanowią szlamy z hydrometalurgicznego procesu produkcji cynku, szlamy z oczyszczalni wód przemysłowych oraz pyły z elektrostalowni. Mieszanke wsadową przyrządza się w namiarowniach wsadu, skąd transportuje się ją podajnikami taśmowymi do zbiorników wsadowych poszczególnych linii technologicznych, a dalej poprzez rynny wsadowe do pieców obrotowych. W wyniku procesu przewałowego powstaje tlenek cynku, który w postaci pyłu jest wyłapywany w filtrach workowych, a następnie, z lejów zbiorczych filtrów, kierowany jest przenośnikami i transportem pneumatycznym do zbiorników magazynowych. W zależności od wymagań odbiorców produkt końcowy może być w postaci pylistej, bądź granulatu. Materiałami odpadowymi z instalacji są żużel powstający w procesie przewałowym oraz gips syntetyczny z procesu odsiarczania gazów.

Instalacja eksploatowana obecnie w Bolesław Recycling Sp. z o.o. jest instalacją nowo zmodernizowaną. Proces modernizacji polegał na przebudowie istniejących obiektów oraz budowie nowych - hal magazynowych, urządzeń chłodząco-odpylających, ciągów transportowych, magazynów produktów, węzła odsiarczania gazów oraz automatyzacji poszczególnych procesów technologicznych. Modernizacja miała na celu ograniczenie emisji zanieczyszczeń do środowiska (budowa węzła odsiarczania spalin), poprawę warunków pracy zatrudnionych przy instalacji (automatyzacja procesów) oraz zwiększenie wydajności i czystości otrzymywanych produktów.

W skład zmodernizowanej instalacji wchodzi:

1. Magazyn i namiarownia materiałów wsadowych (Namiarownia A) dla pieców nr 1,2,3.
2. Magazyn i namiarownia materiałów wsadowych (Namiarownia B) dla pieca nr 6.
3. Hala Nadawy Wsadu z osobnym węzłem dla pieców 1, 2, 3, 4 oraz pieca nr 6.
4. Piece obrotowe nr 1, 2, 3, 6 wraz z układami urządzeń chłodząco-odpylających.
5. Piec nr 4 („zimna” rezerwa).
6. Magazyn produktu dla węzła pieca nr 6.
7. Magazyn produktu dla węzła pieców 1,2,3.
8. Węzeł odsiarczania gazów.
9. Węzeł granuladora.

Wariantowość pracy instalacji, wynika z rodzaju surowców wejściowych do procesów przewałowych. Materiał wejściowy zawierający siarkę (szlamy cynkonośne) przerabiany jest na liniach pieców nr 1, 2, 3. Materiał wejściowy nie zawierający siarki (pyły cynkonośne) przerabiany jest na linii pieca nr 6.

- ✓ **Magazyn i namiarownia materiałów wsadowych (Namiarownia A) dla pieców nr 1, 2, 3** zlokalizowane są w nowo wybudowanej hali, na przedłużeniu składowiska żużla, pochodzącego z pieców obrotowych. W hali namiarowni zlokalizowane są odkryte żelbetowe bunkry przeznaczone do magazynowania surowców wsadowych. Materiały wsadowe dostarczane są do namiarowni w dwojaki sposób: szlamy obce, koksik i piasek ciągnikami z naczepami samowładowczymi lub w sposób ciągły - transportowane układem przenośników taśmowych do boksów magazynowych (szlamy z ZGH „Bolesław” S.A.). Na przedłużeniu hali namiarowni zabudowana jest estakada dla suwnicy, służącej do przygotowania mieszanki wsadowej, załadunku materiału wsadowego lub mieszanki wsadowej oraz załadunku na samochody żużla z pieców. Poprzecznie do hali namiarowni zabudowana została estakada stalowa przeznaczona dla taśmociągu podającego wsad (koksik i mieszanke wsadową) do hali nadawy i do zbiorników przypieczowych.
- ✓ **Namiarownia i magazyn materiałów wsadowych (Namiarownia B) dla pieca nr 6** zlokalizowane są w nowo wybudowanej hali. Urządzenia do namiarowania wsadu dla pieca nr 6 zabudowane są na zewnątrz hali (dwa zbiorniki pyłów cynkonośnych suchych,

zbiornik dla reduktora – koksiku, dwa zbiorniki dla pyłów cynkonośnych zwilżonych oraz zbiornik na kamień wapienny), jak i wewnątrz hali magazynu wsadu (transportery, boksy, suwnica, mieszalnik wsadu). Do segregacji materiałów wsadowych przeznaczone są 4 pola składowe oddzielone żelbetowymi ścianami. Nad nimi znajduje się suwnica służąca do równomiernego rozłożenia składowanych materiałów oraz do zasypu przenośnika odbierającego materiał do namiarowni. W centralnym punkcie składowiska materiałów wsadowych znajduje się zbiornik zasypowy dla materiałów do namiarowni. Zbiornik napełniany jest za pomocą suwnicy chwytakowej. Materiały wsadowe ze zbiornika transportowane są do zbiorników namiarowni za pomocą przenośników taśmowych, przenośnika kubelkowego oraz przenośnika rewersyjnego. Max. wydajność transportu do namiarowni wynosi 50 Mg/h. Namiarownia z halą nadawy wsadu połączona jest za pomocą galerii z przenośnikiem taśmowym. Przerób pyłów cynkonośnych wynosi około 50 000 Mg/rok (masy wilgotnej). Materiały wsadowe dostarczane są ciągnikami z naczepami samowyładowczymi oraz cysternami samochodowymi. Mieszanka wsadowa sporządzana jest poprzez dozowanie poszczególnych składników, w zadanych proporcjach, ze zbiorników namiarowych na taśmę przenośnika zbiorczego. Dozowanie poszczególnych składników mieszanki wsadowej odbywa się za pomocą przenośników ślimakowych, podających materiał na przenośniki taśmowe ważące, które z kolei przesypują materiał na taśmę zbiorczą. Przenośnik ten transportuje mieszankę wsadową do węzła nadawy pieca.

- ✓ **Hala Nadawy Wsadu (wspólny budynek dla wszystkich pieców) z węzłem dla pieców nr 1, 2, 3.** Przygotowane w namiarowni (A) materiały wsadowe są okresowo podawane do węzła nadawy za pomocą przenośnika taśmowego. Wewnątrz hali nadawy, na całej jej długości, zabudowany jest przenośnik taśmowy, który odbiera podawany z namiarowni (A) materiał wsadowy i podaje go do poszczególnych zbiorników wsadowych pieców. Wybór aktualnie napełnianego zbiornika umożliwia zabudowane na przenośniku zrzutnie pługowe, jednostronne, z napędami pneumatycznymi. Dla każdego pieca zaprojektowane zostały dwa zbiorniki wsadowe - jeden przeznaczony na mieszankę wsadową a drugi na koksik. Zabudowane pod zbiornikami wsadowymi przenośniki taśmowe ważaco-dozujące z regulowaną wydajnością wybierają wsad ze zbiorników i podają go na przenośniki zbiorcze. Przenośniki zbiorcze transportują wsad przez rynny zsypane do rynien wsadowych pieców obrotowych nr 1, 2 lub 3.
- ✓ **Hala Nadawy Wsadu (wspólny budynek dla wszystkich pieców) z węzłem dla pieca nr 6** zlokalizowana jest pomiędzy piecami przewalowymi, a układem chłodzenia i oczyszczania gazów. Mieszanka wsadowa przygotowana w namiarowni oraz koksik podawane są okresowo przenośnikiem taśmowym o wydajności 50 Mg/h do zbiorników buforowych, zlokalizowanych w węźle nadawy wsadu. Wybór zbiornika umożliwia zabudowany na przenośniku zgarniak jednostronny z napędem pneumatycznym. Ważaco-dozujące przenośniki taśmowe zabudowane pod zbiornikami buforowymi wybierają wsad ze zbiorników i podają go na przenośnik zbiorczy. Przenośnik ten transportuje wsad przez rynnę zsypaną do rynny wsadowej pieca obrotowego nr 6.
- ✓ **Piece obrotowe nr 1, 2, 3, 6** są to walczaki wyłożone cegłą szamotową, o średnicy zewnętrznej 3,0 m i długości 40 m, w których wsad przesuwa się dzięki ruchowi obrotowemu i pochyleniu w kierunku wylotu z pieca. Ruch obrotowy walczaka odbywa się z prędkością regulowaną od 0,5 do 0,7 obr/min. Piece opalane są gazem ziemnym. Ruch wsadu i gazów procesowych odbywa się przeciwprądowo. Układ taki powoduje, że wsad styka się z gorącymi gazami i podlega przemianom fizykochemicznym, z których najistotniejsze to przebiegające w temperaturze 1100÷1250°C reakcje redukcji i utleniania

par cynku. Produkt tych reakcji - tlenek cynku - unoszony jest w strumieniu gorących gazów procesowych do układu chłodząco-odpylającego.

- ✓ **Układ chłodząco-odpylający** jest identyczny dla wszystkich pieców (1, 2, 3, 6). Odprowadzenie strumienia gazów z pieca nr 6 opcjonalnie może być realizowane do kolektora zbiorczego i przechodzić przez węzeł odsiarczania spalin (podobnie jak z pozostałych pieców) lub też gazy mogą być bezpośrednio kierowane do emitora. Powyższe dwie opcje uwzględniają możliwość przerobu na tej instalacji materiałów zasiarczonych lub niezawierających siarki. Zadaniem linii chłodząco-odpylającej jest odebranie gazów odlotowych z pieca przewalowego, oddzielenie koncentratu cynkowego oraz skierowanie odpylonych gazów do komina lub do Węzła Odsiarczania Gazów. Gazy wychodzące z pieca przepływają przez komorę pyłową, gdzie następuje wytrącenie gruboziarnistej frakcji pyłowej, stanowiącej głównie nieprzereagowany materiał wsadowy, wynoszony z wnętrza pieca. Pyły wytrącane w komorze pyłowej są zawracane do rynny zasypowej pieca za pomocą systemu przenośników mechanicznych. Po opuszczeniu komory pyłowej gazy przepływają przez komorę mieszania, gdzie podlegają zmieszaniu z powietrzem, w celu szybkiego schłodzenia poniżej temperatury mięknięcia związków cynku. Powietrze do komory mieszania jest pobierane z rejonu podwyższonego zapylenia w hali nadawy wsadu. Pyły wytrącające się w komorze mieszania są odbierane przez system transportu pyłów zwrotnych. Gazy opuszczające komorę mieszania przepływają przez rurową chłodnicę powietrzną z wymuszonym obiegiem. Zadaniem chłodnicy jest obniżenie temperatury gazów do poziomu umożliwiającego efektywne odpylanie w filtrze tkaninowym. Pyły zatrzymywane w sekcji wlotowej chłodnicy są odbierane przenośnikiem mechanicznym rewersyjnym, umożliwiającym skierowanie ich, albo do układu transportu pyłów zwrotnych, albo na przenośnik odbierający pyły z sekcji wylotowej chłodnicy. Pyły zatrzymywane w sekcji wylotowej chłodnicy są odbierane przenośnikiem mechanicznym i podawane do układu transportu pyłu spod filtra workowego. Gazy opuszczające chłodnicę przepływają przez filtr workowy, w którym następuje oddzielenie koncentratu cynku, stanowiącego produkt procesu technologicznego. Jako urządzenie odpylające zastosowano filtr workowy pulsacyjny, pracujący w trybie "off line". Koncentrat cynku z filtra jest odbierany systemem przenośników mechanicznych i przesyłany do zbiorników magazynowych za pomocą transportu pneumatycznego.
- ✓ **Magazyn produktu (dla węzła pieca nr 6).** Koncentrat cynkowy dostarczany jest do zbiorników magazynowych transportem pneumatycznym z układu chłodzenia i odpylania nr 6. Magazyn koncentratu cynku wyposażony jest w dwa stalowe zbiorniki cylindryczne pionowe o pojemności całkowitej 250 m³ każdy. Pod lejami zbiorników magazynowych znajdują się przenośniki ślimakowe o maksymalnej wydajności 30 Mg/h każdy. Pod wysypami przenośników zabudowano wagi pomostowe z oprzyrządowaniem do mocowania kontenerów elastycznych typu big-bag.
- ✓ **Magazyn produktu (dla węzła pieców nr 1, 2, 3).** Koncentrat cynkowy dostarczany jest z układu chłodzenia i odpylania pieca nr 1 do zbiorników magazynowych przenośnikiem talerzykowym i transportem pneumatycznym, z układu pieców nr 2 i 3. Magazyn wyposażony jest w dwa stalowe zbiorniki cylindryczne pionowe o pojemności całkowitej 320 m³ każdy. Pod lejami zbiorników magazynowych znajdują się przenośniki ślimakowe o maksymalnej wydajności 30 Mg/h każdy. Pod wysypami przenośników zabudowano wagi pomostowe, z oprzyrządowaniem do mocowania kontenerów typu BIG-BAG. Istnieje możliwość kierowania koncentratu, za pomocą przenośnika talerzykowego, do instalacji granulowania.

- ✓ **Węzeł Odsiarczania Gazów.** Zakład przerobu odpadów cynkonośnych posiada jeden węzeł odsiarczania gazów dla wszystkich trzech pieców nr 1, 2, 3. Istnieje także możliwość przesłania do węzła odsiarczania gazów odlotowych z pieca nr 6. Przepustowość nominalna wynosi 100 000 m³/h. Gazy po schłodzeniu i odpyleniu w filtrach workowych przetłaczane są wentylatorami do węzła odsiarczania, a następnie po oczyszczeniu z kwaśnych zanieczyszczeń gazowych przez dwustopniowy odkraplacz kierowane są do komina. Jako sorbent SO₂ stosowany jest mielony węglan wapnia. Węzeł absorpcji składa się ze skrubera, absorbera oraz układu zraszania spalin zawieszoną obiegową. Skruber o przepływie współprądowym faz służy do schłodzenia, nawilżenia i częściowego odsiarczenia gazów. Przeciwna kolumna absorpcyjna ma za zadanie utrzymywać końcowe stężenie SO₂ poniżej wymaganego poziomu. Oddzielne zbiorniki zawiesziny obiegowej, wyposażone są w mieszadła mechaniczne oraz system napowietrzania (zbiornik skrubera). Wielkość zbiorników umożliwia praktycznie całkowite przereagowanie zaabsorbowanego SO₂ z zawieszoną CaCO₃, utlenienie związków siarki do siarczanów i wytworzenie grubokrystalicznego osadu gipsu syntetycznego – CaSO₄·2H₂O. Do zbiornika skrubera doprowadzone jest sprężone powietrze przez aerator pneumomechaniczny, w celu poprawy warunków utleniania siarczanów(IV) do siarczanów(VI). Szlamy poreakcyjne z pierwszego stopnia absorpcji, zawierające głównie siarczan wapniowy (gips), kierowane są do węzła odwadniania. Gips, po odwodnieniu w prasie filtracyjnej, rozładowywany jest bezpośrednio do boks magazynowego pod prasą, z którego wywożony jest ładowarką do magazynu, skąd okresowo ekspediowany jest do odbiorców.
- ✓ **Granulator** jest urządzeniem przetwarzającym pylistą frakcję koncentratu cynku pochodzącego z procesów przewałowych na granulację, który może być kierowany do produkcji cynku metalicznego. Materiał wsadowy o granulacji 0,5÷60 µm jest mieszany z elektrolitem (H₂SO₄) oraz wodą. W wyniku granulacji powstaje granulacja o rozmiarach 0,5 do 6,0 mm. Granulacja z leja wysypowego granulatora transportowana jest taśmociągiem do zbiornika magazynowego, skąd ekspediowany jest do odbiorców.

Wydajność produkcyjna pieców przewałowych:

w przeliczeniu na masę suchą wsadu cynkonośnego wynosi:

- | | | | |
|---|---|---|---------------|
| - | piec do przerobu materiałów zasiarczonych | - | 80 Mg/dobę, |
| - | piec do przerobu materiałów nie zasiarczonych | - | 140 Mg /dobę, |

co w przeliczeniu na masę wilgotną, wynosi:

- | | | | |
|---|---|---|-----------------|
| - | piec do przerobu materiałów zasiarczonych | - | 121,2 Mg /dobę, |
| - | piec do przerobu materiałów nie zasiarczonych | - | 155,5 Mg /dobę. |

2.3.3. Inne wtórne surowce cynkonośne

Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” prowadzi proces recyklingu cynku ze złomów tego metalu. Przerabiane są trzy podstawowe rodzaje złomów cynkowych:

- ✓ złom w postaci bloków cynku, jako odpad z odlewni cynku,
- ✓ blachy cynkowe,
- ✓ złomy cynkowo-aluminiowe, głównie zużyte gaźniki samochodowe.

Wszystkie te złomy przerabiane są bezpośrednio w piecu szybowym, wprowadzane do szybu pieca wraz ze standardowym spiekami.

2.3.4. Charakterystyka emisji

2.3.4.1. Emisja zanieczyszczeń do powietrza

W poniższej tabelicy 2.2 przedstawiono rodzaje i wielkości emisji zanieczyszczeń do

powietrza z procesów produkcji cynku z surowców wtórnych.

Tablica 2.2. Charakterystyka emisji z procesów produkcji cynku z surowców wtórnych w „Bolesław Recycling” Sp. z o.o. w Bukownie (2006 r.).

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Emisja	
		kg/rok	kg/Mg _{produktu}
1	Pył	4841	0,2280
2	Arsen	12	0,00057
3	Cynk	2115	0,0996
4	Kadm	38	0,0018
5	Ołów	577	0,0272
6	SO ₂	820000	38,62
7	NO _x	18000	0,8477
8	CO	144000	6,781

2.3.4.2. Rodzaje i ilości odpadów

Wśród odpadów powstających w toku procesu produkcji cynku z surowców wtórnych w „Bolesław Recycling” Sp. z o.o. w Bukownie można wymienić następujące materiały:

- ✓ żużle granulowane z pieców szybowych oraz żużle z pieców obrotowych – 10 05 80,
- ✓ inne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne – 16 11 03*.

W poniższej tablicy nr 2.3 przedstawiono rodzaje i ilości odpadów powstających w „Bolesław Recycling” Sp. z o.o. w Bukownie (wg danych za 2006 rok).

Tablica 2.3. Rodzaje i ilości odpadów powstających w „Bolesław Recycling” Sp. z o.o. w Bukownie (wg danych za 2006 rok).

Lp.	Rodzaj odpadu	Ilość	
		Mg/rok	Mg/Mg _{produktu}
1	Żużle granulowane z pieców szybowych oraz żużle z pieców obrotowych	57100	2,689
2	Inne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne	300	0,014

2.3.4.3. Rodzaje i ilości ścieków

Wszystkie ścieki powstające w toku procesu produkcji cynku z surowców wtórnych w „Bolesław Recycling” Sp. z o.o. w Bukownie (socjalno-bytowe, przemysłowe, wody opadowe) kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków ZGH „Bolesław” S.A. i tam oczyszczane.

2.3.4.4. Hałas

Zastosowane urządzenia i instalacje ochronne zapewniają, że poziom hałasu na granicy terenu firmy nie przekracza 45 dB.

3. Produkcja ołowiu z surowców wtórnych

3.1. Przegląd najnowszych technologii produkcji ołowiu z surowców wtórnych

Głównymi surowcami do produkcji ołowiu wtórnego są: złom akumulatorów kwasowo – ołowiowych, inny złom ołowiu metalicznego (otulina przewodów elektrycznych, blachy itp.) oraz pyły i szlamy ołowionośne powstające przy produkcji metali podstawowych, głównie miedzi i cynku.

3.1.1. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorowego

Istnieją dwa główne sposoby przerobu złomu akumulatorowego:

- ✓ akumulatory opróżniane są z kwasu i w całości kierowane do pieca szybowego (proces VARTA) lub całe akumulatory przetapia się wraz z topnikami w piecu szybowym w atmosferze wzbogaconej w tlen; produktami są ołów antymonowy, żużel krzemianowy oraz kamień ołowiowo – żelazowy, który może być dalej przerabiany w hutach ołowiu pierwotnego,
- ✓ akumulatory pozbawione kwasu poddawane są kruszeniu i separacji na różnorodne frakcje z użyciem stosownych linii urządzeń przeróbki mechanicznej (procesy MA i CX); obie te technologie polegają na kruszeniu akumulatorów w kruszarkach młotkowych, skąd tak przygotowany materiał przechodzi przez układ sit, mokrych klasyfikatorów i filtrów, i rozdzielany jest na frakcje metaliczną, tlenkowo – siarczanową (tzw. pastę akumulatorową), polipropylen, tworzywa sztuczne niezdatne do recyklingu. Kwas akumulatorowy, albo neutralizuje się i produkty neutralizacji składowuje, albo neutralizuje związkami sodu i - z tak otrzymanych roztworów - wytwarza krystaliczny siarczan sodu.

Siarka zawarta w paście może być z niej usunięta przed stapianiem przez ługowanie roztworami węgla lub wodorotlenku sodu z końcową produkcją bezwodnego siarczanu(VI) sodu. Siarczan ołowiu może być kierowany do instalacji ołowiu pierwotnego lub być przetwarzany z kompozycją topników w celu związania siarki w żużlu lub kamieniu Fe/Pb. Odsiarczanie pasty przed przetopem wpływa korzystnie na ograniczenie emisji ditlenku siarki oraz na ilość generowanego żużla.

Przetop materiałów pochodzących z przeróbki mechanicznej złomu akumulatorowego odbywać się może w różnych typach pieców hutniczych:

- ✓ obrotowym,
- ✓ płomiennym,
- ✓ szybowym,
- ✓ elektrycznym,
- ✓ piecu ISA.

Piece płomienne i obrotowe są zwykle opalane gazem lub olejem. Stosuje się atmosferę wzbogaconą w tlen. Przetop jest zwykle prowadzony okresowo, metal i żużel odlewane są wspólnie lub rozdzielnie; żużel jest dalej kondycjonowany w celu odzysku ołowiu i stabilizacji właściwości żużla. W procesie ISA odsiarczona pasta stapiana jest z reduktorem, a ołów odlewany okresowo. Kiedy w naczyniu pieca osiąga się maksymalne zapelnienie żużlem pierwotnym, prowadzi się okresowo wytop ołowiu wysokoantymonowego, poprzez dodatek odpowiednich topników i reduktora. Przetop prowadzi się w oporowym piecu elektrycznym, utrzymując kąpiel żużlową przykrytą warstwą koksu. Surowce są wprowadzane na tę warstwę, reagują z węglem tworząc metal i żużel, i okresowo spuszczone z komory

pieca. Gaz odlotowy zawiera CO; należy go zatem dopalić, schłodzić i odpylić. Otrzymany w ten sposób surowy ołów wymaga najczęściej rafinacji (oczyszczenia).

3.1.2. Produkcja ołowiu z innych złomów i odpadów ołowionośnych

Złom ołowiu metalicznego może występować w różnych formach i być zanieczyszczony tworzywami sztucznymi, bituminami; może być również stopowany, głównie cyną, antymonem i srebrem. Materiały te są zwykle topione we wcześniej omówionych piecach. Do przetopu złożonych materiałów miedziowo – ołowiowych lub ołowionośnych zawierających metale szlachetne stosowany bywa piec elektryczny, wyposażony w urządzenia dopalające CO i węglowodory. Czysty złom ołowiu metalicznego może być topiony w kotłach ogrzewanych przeponowo.

Innym, szczególnie istotnym w Polsce, wtórnym surowcem ołowionośnym są pyły i szlamy powstające w produkcji miedzi i cynku. Metaliczny ołów wytwarza się z tych materiałów przez stapianie w piecach obrotowych, z dodatkiem reduktora i topników.

3.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją ołowiu z surowców wtórnych

3.2.1. Zużycie energii

Zużycie energii w procesach produkcji ołowiu z surowców wtórnych jest zróżnicowane i zależy głównie od rodzaju przerabianych materiałów. Nie można zatem podać ścisłych danych referencyjnych. Dla zobrazowania możliwych wielkości zużycia energii BREF podaje, że w procesie szybowym konsumpcja energii elektrycznej wynosi 50 kWh/t Pb, koksu 100 - 140 kg/t, a gazu ziemnego 35 Nm³/t produktu. Wytwarzanie ołowiu ze złomu akumulatorowego w piecu obrotowym, z odsiarczaniem pasty i produkcją krystalicznego siarczanu sodu wymaga 160 kWh/t ołowiu, węgla 60 kg/t i 65 Nm³/t gazu ziemnego.

3.2.2. Emisja do powietrza

W procesie produkcji ołowiu z surowców wtórnych mamy do czynienia zarówno z emisją zorganizowaną, jak i niezorganizowaną. Podstawowymi zanieczyszczeniami wprowadzanymi do atmosfery są:

- ✓ ditlenek siarki,
- ✓ tlenki azotu,
- ✓ tlenki węgla,
- ✓ metale i ich związki,
- ✓ pył,
- ✓ LZO i dioksyne.

Emisja zorganizowana ma miejsce podczas prowadzenia procesów przeróbki mechanicznej złomu akumulatorowego, transportu i podawania materiałów, topienia i rafinowania metalu oraz odlewania. Źródłami emisji niezorganizowanej są urządzenia służące do przechowywania i transportu surowców i materiałów oraz wydmuchy z pieca.

Najbardziej istotnym zanieczyszczeniem emitowanym podczas przetopu wtórnych surowców ołowionośnych jest ditlenek siarki. Problem ten jest szczególnie charakterystyczny dla wytopu ołowiu z pasty akumulatorowej. Może być przyczyną konieczności prowadzenia operacji odsiarczania pasty lub przeprowadzania siarki do żuźla sodowo-żelazowego lub kamienia Pb/Fe. Jeśli siarka nie jest odpowiednio usuwana w piecu, koniecznym być może stosowanie odpowiedniej technologii odsiarczania gazów odlotowych. Gazy odlotowe mogą być ponadto zanieczyszczone metalami łatwopalnymi, jak antymon, kadm itp. oraz

substancjami organicznymi. W takiej sytuacji niezbędne jest ich dopalenie, z następującym po tym schłodzeniem i filtracją w filtrach workowych.

3.2.3. Ścieki przemysłowe

W produkcji ołowiu z surowców wtórnych ścieki generowane są głównie:

- ✓ podczas kruszenia i separacji frakcji złomu akumulatorowego; ściek ten stanowi rozcieńczony kwas akumulatorowy, zanieczyszczony metalami ciężkimi. Najczęściej kierowany jest do oczyszczania metodami chemicznymi lub służy do produkcji siarczanu sodu,
- ✓ podczas czynności porządkowych: zraszania ciągów komunikacyjnych, mycia środków transportu, pojemników itp.; ścieki te są najczęściej oczyszczane, a po oczyszczeniu zwracane do procesów technologicznych,
- ✓ mokrego oczyszczania gazów odlotowych.

3.2.4. Odpady stałe

Najważniejszym odpadem z produkcji ołowiu z surowców wtórnych jest żużel metalurgiczny. W zależności od kompozycji surowców stosowanej w procesie topienia, żużle te są składowane lub kierowane do odzysku zawartych w nich metali w innych procesach pirometalurgicznych. Pyły i szlamy z instalacji odpylających są zwracane do procesu produkcji ołowiu. Stałe odpady z oczyszczania ścieków przemysłowych najczęściej składuje się.

3.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji ołowiu z surowców wtórnych

3.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”

3.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów

W zakresie magazynowania i transportu minimalne wymagania BREF’u dla produkcji ołowiu z surowców wtórnych są zgodne z ogólnymi wytycznymi przytoczonymi tu w pkt.1.3.

3.3.1.2. NDT dla procesu produkcji ołowiu z surowców wtórnych

Na wybór technologii produkcji ołowiu z surowców wtórnych największy wpływ ma rodzaj materiału wsadowego. Jak to już wykazano, możliwa jest duża różnorodność surowców. Dlatego też nie można wskazać jednego, najbardziej właściwego procesu technologicznego i uważa się, że NDT są technologie realizowane w piecu szybowym, piecu ISA Smelt/Ausmelt, elektrycznym lub obrotowym.

Piec łukowy jest używany, jeśli surowcem są materiały polimetaliczne miedziowo – ołowiowe. Wyposażony jest zwykle w odpowiednie instalacje odbioru i oczyszczania gazów, które zawierając ditlenek siarki, kierowane są do fabryki kwasu siarkowego. Objętość gazów technologicznych wytwarzanych w piecu elektrycznym jest zwykle mniejsza od powstających w innych typach pieców, zatem i wielkość instalacji oczyszczającej te gazy może być mniejsza.

3.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych

Poziomy emisji zanieczyszczeń, których należy oczekiwać stosując NDT do wytopu ołowiu z surowców wtórnych zebrano w tablicy 3.1.

Tablica 3.1. Emisja do powietrza ze wstępnej obróbki surowców ołowionośnych, topienia surowców wtórnych, rafinacji termicznej, topienia, fumigowania i procesu przewalowego.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	1 ÷ 5 mg/Nm ³	Filtr pulsacyjny włókninowy, mokry elektrofiltr. Mokry EF może być stosowany do gazów z granulacji żużla lub po chłodzeniu gazów mokrych.	Wysokoskuteczne filtry włókninowe pozwalają uzyskać niskie stężenia metali ciężkich
SO ₂	< 200 mg/Nm ³	Mokre lub półsuche odsiarczanie	
NO _x	< 100 mg/Nm ³	Palnik niskoemisyjny	Wyższe wartości dla palników tlenowych związane są z redukcją zużycia energii. W tym przypadku zmniejsza się objętość gazów i emisja.
	< 300 mg/Nm ³	Palnik tlenowy	
CO i pary metali	Brak emisji	Mokre oczyszczanie	Chłodzenie i oczyszczanie gazów z pieca ISF przed ich użyciem jako paliwa
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 15 mg/Nm ³	Po dopalaniu	Konieczne jest oczyszczanie surowców wtórnych w celu usunięcia powłok organicznych
	< 50 mg/Nm ³	Optymalne spalanie	
Dioksyne	< 0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysokoskuteczne odpylanie, dopalanie i chłodzenie	Możliwe jest zastosowanie innych technik. Osiągnięcie niskich stężeń wymaga wstępnego odpylenia gazów
<p>Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek. W przypadku SO₂ i całkowitego węgla organicznego zmiany w stężeniu gazów występujące w procesach okresowych mogą wpływać na skuteczność systemów ochrony środowiska.</p>			

Ze względu na różnice w materiałach wsadowych i różne sposoby prowadzenia procesów nie można wyznaczyć limitów stężeniowych dla emisji metali.

3.3.1.4. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych

BREF nie przedstawia szczegółowych wytycznych dotyczących gospodarki odpadami. Ogranicza się jedynie do ogólnych wskazówek, w których zaleca stosowanie recyklingu i powtórne wykorzystanie odpadów w różnych procesach technologicznych.

Dla odpadów generowanych przy wtórnym przetopie w piecu obrotowym stwierdza się, że – w aktualnym stanie techniki - żużel jest składowany, natomiast pyły wydzielone w instalacjach odpylających zwracane są do procesu.

3.3.1.5. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla wytopu ołowiu z surowców wtórnych.

BREF nie przedstawia szczegółowych wytycznych dotyczących gospodarki wodno-ściekowej. Ogranicza się jedynie do ogólnych wskazówek, w których zaleca stosowanie obiegów zamkniętych i powtórne wykorzystanie oczyszczonych wód i ścieków. BREF stwierdza, że wybór systemu oczyszczania wód i ścieków zależy w wysokim stopniu od warunków lokalnych, jednak wymaga się, aby system oczyszczania ścieków był wysokiej jakości. Wszystkie ścieki winny być oczyszczane w celu usunięcia metali, zawiesiny, olejów/smół, zaabsorbowanych gazów kwaśnych (SO₂, HCl) i powtórnie użyte, jeśli jest to możliwe lub neutralizowane, jeśli jest to konieczne. W wielu instalacjach ścieki oczyszczone, w tym wody opadowe i wody chłodnicze są zwracane do obiegu.

Nie jest zatem możliwe określenie poziomu zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych dla wszystkich rozpatrywanych w BREF'ie procesów. Z zastrzeżeniem, że poniższe dane nie mogą być transponowane dla wszystkich instalacji, podaje się następujące stężenia metali w ściekach oczyszczonych charakterystyczne dla procesów stosujących NDT, [mg/dm³]: Pb - <0,1, As - <0,05, Hg <0,01, Cd <0,05, Zn <0,2.

3.3.2. Technologie produkcji ołowiu z surowców wtórnych w Polsce

3.3.2.1. Produkcja ołowiu z surowców powstających podczas produkcji miedzi w HM „Głogów”

Ołów jest metalem towarzyszącym miedzi w polskich koncentratkach. Jest względnie lotny, zatem koncentruje się głównie w materiałach otrzymywanych w instalacjach odpylania gazów technologicznych agregatów piecowych, głównie w szlamie z odpylania pieca szybowego, pyłach konwertorowych, pyłach z pieca elektrycznego, szlamach z mokrego odpylania konwertorów stopu Cu-Fe-Pb. Z materiałów tych, własnych pyłów zwrotnych i niewielkich ilości materiałów zewnętrznych (np. żużel z pieca KALDO do produkcji srebra) przygotowywana jest mieszanka wsadowa, wzbogacona o dodatki technologiczne: koksik, złom żelaza i sodę kalcynowaną. Produkcja ołowiu w HM „Głogów” odbywa się w instalacji, której głównymi elementami są:

- ✓ węzeł przygotowania wsadu,
- ✓ układ załadunku materiałów do pieca obrotowo-wahadłowego,
- ✓ 3 piece obrotowo-wahadłowe,
- ✓ układ kondycjonowania i odpylania gazów procesowych.

Do głównych elementów węzła przygotowania wsadu należą:

- ✓ prasa filtracyjna do szlamów szybowych,
- ✓ zbiorniki magazynowe pyłów konwertorowych, sody i pyłów zwrotnych,
- ✓ przenośniki,
- ✓ dwuwałowy mieszalnik wsadu.

W węźle przygotowania wsadu materiały ołowionośne (szlamy i pyły) są mieszane w określonych proporcjach, a następnie dostarczane, usytuowanym nad piecem układem przenośników talerzykowo-rurowych, do ważonego zbiornika. Pojemność zbiornika wynosi

około 17 Mg mieszanki, co odpowiada pojemności pieca. Wsad ze zbiornika do pieca wprowadza się przenośnikiem zgrzeblowym. Złom żelaza, w ilości niezbędnej dla poprawnego przebiegu procesu, umieszcza się w kontenerze i specjalnym urządzeniem załadowniczym wprowadza do pieca. Proces stapiania materiałów ołowionośnych przebiega w piecu obrotowo-wahadłowym o następujących wymiarach:

- ✓ średnica wewnętrzna - 2,8 m
- ✓ długość wewnętrzna - 5,85 m
- ✓ objętość - 36 m³
- ✓ pojemność użyteczna - 10,7 m³

Piec wyposażony jest w palnik na gaz ziemny zaazotowany o regulowanej mocy w zakresie 0,5 – 5,0 MW. Powietrze dostarczane do palnika jest wzbogacone w tlen do 45% O₂. Palnik posiada sterowanie automatyczne umożliwiające regulowanie współczynnika nadmiaru tlenu i dostosowanie jego pracy do fazy procesu. Produktami procesu przetopu są ołów surowy, żuzłokamień zawracany do pieców szybowych, szpejza (stop Fe-As, wydzielany w separatorze magnetycznym i składowany).

Instalacja do produkcji ołowiu wyposażona jest w rozbudowaną linię oczyszczania gazów odlotowych z trzech pieców wahadłowo-obrotowych. Składa się ona z oddzielnych linii kondycjonowania gazów dla każdego z pieców oraz części wspólnej, w skład której wchodzi: komora mieszania oraz układ filtracji i transportu gazów do IOS (instalacja odsiarczania spalin) w celu ich odsiarczenia i odpylenia. W przypadku każdego z pieców gazy odlotowe kierowane są w pierwszej kolejności do komory rozprężnej, której zadaniem jest amortyzacja gwałtownych zmian ciśnienia w piecu oraz wytrącenie grubych stałych frakcji pyłu. Następnie gazy przechodzą do komory dopalania, która wyposażona jest w układ palników w celu stabilizacji temperatury gazów w zakresie 900 – 1000°C. Z komory dopalania gazy kierowane są do komory chłodzenia wyparnego, gdzie zostają schłodzone poprzez wtrysk wody, przy użyciu wysokowydajnych dysz, do poziomu 200 – 300°C. Ilość rozpylanej wody sterowana jest automatycznie. Końcowy etap chłodzenia następuje poprzez drossanie powietrza atmosferycznego. Gazy po zmieszaniu i ochłodzeniu do temperatury 170 – 220°C kierowane są do komory mieszania z gazami z pozostałych pieców, skąd kolektorem podawane są do filtra pulsacyjnego typu off-line. Z filtra gazy, przy pomocy wentylatora, izolowanym kanałem, transportowane są do instalacji odsiarczania spalin, w której to następuje usunięcie ditlenku siarki i ostateczne odpylenie. Gazy wentylacyjne odpylane są w odrębnym filtrze workowym. Pyły z instalacji odpylających, a także materiały odbierane w komorach dopalania i chłodzenia zawracane są do procesu. Ścieki, generowane na wydziale ołowiu, mają charakter wód opadowych i porządkowych. Są kolektorowane i kierowane do oczyszczania.

3.3.2.2. Produkcja ołowiu w Instytucie Metali Nieżelaznych, Oddział w Legnicy z surowców powstających podczas produkcji miedzi

Produkcja ołowiu przebiega w instalacji pieców obrotowych zlokalizowanych w całości w jednej hali, składającej się z części magazynowej i piecowej. W pierwszym etapie procesu technologicznego przygotowuje się mieszanki wsadowe składające się z materiałów ołowionośnych powstających przy produkcji miedzi w hutach KGHM „Polska Miedź” S.A., reduktorów i topników. Materiały do produkcji stopów ołowiu, samochodowym transportem wewnątrzzakładowym, przewożone są z miejsc magazynowania do boksów magazynowych, skąd za pomocą suwnicy czerpakowej zasypywane są do zbiornika wagowego w celu ustalenia wagi wsadu wprowadzanego do pieca. W kolejnej fazie procesu wsad podgrzewa się do całkowitego przereagowania i upłynnienia topu. Ciekłe produkty spuszcza z pieca, a wydzielony ołów poddaje wstępnej rafinacji. W ostatniej fazie procesu technologicznego ołów odlewa się w bloki stanowiące produkt handlowy.

W wyniku spustu ciekłych produktów, oprócz ołowiu, otrzymuje się także żużel, który stanowi odpad technologiczny. Żużel poddawany jest procesowi uzdatniania, w wyniku którego wyselekcjonowana część żużla jest zawracana do procesu jako dodatek technologiczny; pozostała część jest kierowana do odzysku, bądź unieszkodliwienia do odbiorców zewnętrznych.

Operacje ogniowe realizowane są w trzech krótkich piecach obrotowych o zróżnicowanych objętościach (1 piec KPO 4, obj. robocza – 11 m³, 2 piece KPO 2 i 3, obj. robocza po 2,0 m³). Piec KPO 4 opalany jest palnikiem zasilanym gazem ziemnym i czystym tlenem. Pozostałe piece opalane są palnikami na gaz i powietrze wzbogacone w tlen. Gazy technologiczne i wentylacyjne są odpylane w filtrach workowych pulsacyjnych, a powstające w nich pyły, po uzdatnieniu, zawracane do procesu produkcyjnego.

3.3.2.3. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo - ołowiowych w firmie „Orzeł Biały” S.A.

Recykling akumulatorów prowadzony jest w „Orzeł Biały” S.A od 1981 roku. W procesie przerobu wyróżnia się następujące operacje technologiczne:

- ✓oczyszczenie i odzysk lub neutralizacja przepracowanego (zanieczyszczonego) elektrolitu,
- ✓kruszenie, przesiewanie i klasyfikacja rozdrobnionych akumulatorów na frakcje ołowionośne i frakcje tworzywowe,
- ✓segregacja frakcji ołowionośnych,
- ✓hutniczy przetop frakcji ołowionośnych.

Zużyte akumulatory ołowiowe dostarczane są do „Orzeł Biały” S.A. z terytorium całego kraju, a transportem ich zajmują się głównie wyspecjalizowane firmy transportowe oraz firmy prowadzące zbiórkę i skup surowców wtórnych. Zużyte akumulatory, jako odpad niebezpieczny, wymagają specjalnie przystosowanych do tego celu kontenerów i samochodów. „Orzeł Biały” S.A. oferuje do sprzedaży lub dzierżawy specjalne pojemniki przystosowane do gromadzenia i transportu zużytych akumulatorów. Posiadają one krajowe i unijne atesty. Spółka posiada również własne samochody ciężarowe, spełniające wymogi ADR i przystosowane do przewozu akumulatorów w kontenerach.

Pierwszym etapem recyklingu akumulatorów dostarczonych do „Orzeł Biały” S.A jest uwolnienie z nich elektrolitu w specjalnie do tego celu wybudowanej w 1998 r. instalacji odzysku, oczyszczania i neutralizacji elektrolitu. Proces technologiczny odzysku i neutralizacji elektrolitu obejmuje:

- ✓wydzielenie elektrolitu ze zużytych akumulatorów - węzeł odzysku elektrolitu,
- ✓oczyszczenie wstępne z zanieczyszczeń mechanicznych (stałych) oraz oczyszczanie głębokie z zanieczyszczeń koloidalnych,
- ✓przygotowanie oczyszczonego elektrolitu do wysyłki lub neutralizacji (w przypadku braku zbytu na kwas oczyszczony) - węzeł neutralizacji.

Elektrolit po oczyszczeniu może być wtórnie wykorzystany.

Złom akumulatorowy poddawany jest rozdziałowi mechanicznemu i segregacji na frakcje ołowionośne i frakcje tworzyw sztucznych. W linii technologicznej przerobu złomu akumulatorowego wyróżnia się następujące operacje technologiczne:

- ✓kruszenie złomu akumulatorowego,
- ✓przesiewanie (przesiewacze wibracyjne),
- ✓segregacja w cieczach ciężkich zawieszinowych,
- ✓transport międzyoperacyjny,
- ✓odwadnianie i przemywanie międzyoperacyjne,
- ✓oczyszczanie ścieków technologicznych.

Złom akumulatorów, po uwolnieniu z niego elektrolitu, podawany jest układem przenośników do kruszarki młotkowej, a następnie poddaje się go przemywaniu i przesiewaniu. Przesiewanie klasyfikuje złom na ziarna powyżej i poniżej 3 mm. Frakcja powyżej 3 mm poddawana jest segregacji w cieczy ciężkiej zawieszinowej, gdzie następuje rozdział na frakcję tonącą (metaliczną) i pływającą (tworzywa sztuczne). Frakcja metaliczna, po odmyciu i odwodnieniu, kierowana jest do przetopu. Frakcja tworzywowa poddawana jest ponownej segregacji w środowisku wodnym. W procesie tym odzyskuje się polipropylen, który sprzedawany jest firmie Ekobat „Orzeł Biały” Sp. z o. o., w której poddawany jest dalszemu przerobowi oraz frakcję zawierającą inne tworzywa, głównie ebonit i PCV, które są składowane. Frakcja z przesiewania o granulacji poniżej 3 mm kierowana jest do klasyfikatora, skąd po klasyfikacji i odwodnieniu, jako materiał ołowionośny, kierowana jest do przerobu hutniczego. Ścieki powstałe w procesie technologicznym podlegają kilkustopniowej obróbce, w wyniku której wytrąca się z nich szlam ołowionośny, stanowiący wsad do wytopu ołowiu, same ścieki zaś kierowane są z powrotem do zamkniętego obiegu wód technologicznych.

Proces przetopu odbywa się w piecach obrotowo-wahadłowych i obrotowo - uchylnym. Wsadem są produkty segregacji akumulatorów, reduktorem związków ołowiu jest dodawany do wsadu koksik, natomiast pozostałe dodatki technologiczne stanowią złom żelaza i soda. Produktami przetopu są ołów surowy i żużel. Każdy piec współpracuje z wysokosprawnym układem oczyszczania gazów technologicznych. Ponadto przestrzeń nad piecami została okapturzona i włączona do układu wentylacyjnego, który pozwala na wychwycenie i oczyszczenie gazów ulatniających się w trakcie operacji wylewu topu do kadzi oraz studzenia topu. Pyły wychwycone w procesie oczyszczania gazów stanowią komponent mieszanki wsadowej i są w całości zwracane do procesu.

Uzyskanie odpowiedniej czystości produktu oraz korekta składu chemicznego dla stopów wymaga zastosowania procesu rafinacji. Spółka dysponuje nowoczesną rafinerią ołowiu, zdolną do produkcji najwyższej klasy stopów i rafinatów. Kontrola składu chemicznego oraz temperatury procesu ma charakter w pełni automatyczny, co gwarantuje wysoką jakość i powtarzalność dla otrzymywanych wyrobów.

3.3.2.4. Produkcja ołowiu ze złomu akumulatorów kwasowo – ołowiowych w firmie „Baterpol” Sp. z o.o.

Baterpol Sp. z o.o. stosuje technologię firmy Engitec do mechanicznego rozdziału złomu akumulatorowego oraz odsiarczania pasty akumulatorowej. Otrzymane w ten sposób frakcje metalonośne przetwarzane są na ołów surowy w piecu obrotowo - uchylnym

Proces mechanicznego rozdziału złomu akumulatorowego obejmuje następujące operacje:

- ✓wstępne skruszenie akumulatorów przez zrzut do magazynu, podczas którego następuje ich rozbicie i usunięcie kwasu; kwas jest zbierany w zbiorniku ściekowym i wysyłany do neutralizacji,
- ✓wydzielenie złomu Fe i akumulatorów Ni-Cd w separatorze magnetycznym, podczas transportu złomu przenośnikiem wibracyjnym do kruszarki,
- ✓kruszenie pozbawionych elektrolitu akumulatorów w kruszarce młotkowej, do ziarnistości < 50, mm z odsiewaniem pasty na przepłukiwanym wodą sicie wibracyjnym,
- ✓separacja hydrodynamiczna frakcji grubej z kruszenia (metal, tworzywa), w której następuje oddzielenie polipropylenu w górnej części separatora, osadzanie metalicznego ołowiu w dolnej części separatora oraz wyprowadzenie odpadowych tworzyw (ebonit, PCV) z wodą,
- ✓przemywanie polipropylenu w separatorze hydrodynamicznym,

✓przemycanie odpadowych tworzyw sztucznych w separatorze hydrodynamicznym.

Instalacja odsiarczania pasty w Baterpol Sp. z o.o. obejmuje następujące węzły technologiczne:

- ✓odsiarczanie pasty i neutralizacja elektrolitu odpadowego, prowadzone w dwu reaktorach o pojemności 56 m³ każdy, działaniem roztworów węgla sodu,
- ✓filtracji odsiarczonej pasty w prasie filtracyjnej,
- ✓dwustopniowego oczyszczania roztworu siarczanu sodowego metodą hydrolizy i siarczowania roztworem Na₂S,
- ✓filtracji wytrąconych siarczków metali w celu otrzymania klarownego i pozbawionego zanieczyszczeń siarczanu sodu,
- ✓zateżenia i krystalizacji bezwodnego siarczanu sodu,
- ✓wydzielenie kryształu bezwodnego Na₂SO₄ poprzez wirowanie.

Przetop odsiarczonej pasty prowadzi się w instalacji przemysłowej zawierającej następujące węzły:

- ✓obrotowy piec uchylny o pojemności 5 m³ (14 ton pasty), wyposażony w palnik na gaz ziemny i tlen o mocy 2,25 MW i obudowę zbierającą gazy wentylacyjne,
- ✓węzeł namiarowni wsadu zawierający zbiorniki na pastę, żelazo, sodę, koksik i piasek, wyposażone w układ naważania substratów rejestrowany komputerowo,
- ✓wózek z łyżką obrotową do załadunku pasty, zawrotów i dodatków do pieca,
- ✓układ odbioru i odpylania gazów z pieca, zawierający komorę odbiorczą gazów procesowych, mieszalnik gazów procesowych i wentylacyjnych i pulsacyjny filtr workowy o powierzchni filtracji 1108 m² i wydajności przepływu gazów 55 000 Nm³/h,
- ✓kadzie do odbioru ciekłego ołowiu i żużla z pieca,
- ✓formy do odlewu ołowiu z kadzi w bloki o wadze ok. 3 Mg.

W warunkach produkcji ciągłej stosowana jest metoda sodowa przetopu odsiarczonej pasty w temperaturze ok. 1050°C w czasie 4 h 15 min, z dodatkiem koksiku, żelaza i sody, z otrzymaniem ołowiu surowego i żużla sodowego typu Na₂S-FeS.

3.3.2.5. Charakterystyka emisji

W poniższej tabelicy 3.2 przedstawiono rodzaje i wielkości emisji zanieczyszczeń do powietrza z procesów produkcji ołowiu z surowców wtórnych.

Tablica 3.2. Charakterystyka emisji do powietrza z procesów produkcji ołowiu z surowców wtórnych (dane z 2006 r.).

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Emisja	
		kg/rok	kg/Mg _{produktu}
„Orzeł Biały” S.A.			
1	Pył	2000	0,0733
2	Arsen	8	0,00029
3	Antymon	6	0,00022
4	Kadm	5	0,00018
5	Ołów	466	0,01707
6	Żelazo	51	0,00187
7	Miedź	3	0,00011
8	Kwas siarkowy	18	0,00066
9	Chlor	29	0,00106
10	Fluor	10	0,00037
11	SO ₂	137000	5,019
12	NO _x	3000	0,1099
13	CO	78000	2,857
„Baterpol” Sp. z o.o.			
1	Pył	27	0,00423
2	Cynk	3	0,00047
3	Ołów	21	0,00329
4	Kwas siarkowy	5	0,00078
5	SO ₂	61000	9,5641
6	NO _x	7000	1,0975
7	CO	109000	17,090
IMN Oddział w Legnicy			
1	Pył	329	0,045
2	Pb	112	0,015
3	Cu	2,9	0,0004
4	As	10,5	0,0014
5	Zn	44,3	0,0061
6	Cd	2,9	0,0004
7	SO ₂	130564	18,02
8	NO _x	24151	3,33
9	CO	241050	33,27

Wśród odpadów powstających w toku procesu produkcji ołowiu z surowców wtórnych można wymienić następujące materiały:

- żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej – 10 04 01*,
- tworzywa sztuczne i guma – 19 12 04,
- baterie i akumulatory niklowo-kadmowe – 16 06 02*,
- selektywnie gromadzony elektrolit z baterii i akumulatorów – 16 06 06*,
- gips z neutralizacji elektrolitu – 19 02 06,
- pyły z gazów odlotowych – 10 04 04*,
- zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej – 10 04 02*.

W tablicy 3.3 przedstawiono rodzaje i ilości odpadów powstających podczas produkcji ołowiu z surowców wtórnych (wg danych za 2006 rok).

Tablica 3.3. Rodzaje i ilości odpadów powstających podczas produkcji ołowiu z surowców wtórnych (wg danych za 2006 rok).

Lp.	Rodzaj odpadu	Ilość	
		Mg/rok	Mg/Mg _{produktu}
„Orzeł Biały” S.A.			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej	10900	0,3993
2	Tworzywa sztuczne i guma	3400	0,1246
3	Gips z neutralizacji elektrolitu	800	0,0293
4	Selektywnie gromadzony elektrolit z baterii i akumulatorów	2200	0,0806
5	Zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej	5100	0,1868
6	Baterie i akumulatory niklowo-kadmowe	200	0,0073
„Baterpol” Sp. z o.o.			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej	3000	0,4704
2	Tworzywa sztuczne i guma	1500	0,2352
3	Selektywnie gromadzony elektrolit z baterii i akumulatorów	2800	0,4390
4	Baterie i akumulatory niklowo-kadmowe	100	0,0157
5	Pyły z gazów odlotowych	700	0,1098
IMN Oddział w Legnicy			
1	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej	15756	2,17
2	Pyły z gazów odlotowych	3790	0,52

Sąsiedztwo huty miedzi pozwala Wydziałowi Ołowiu HM „Głogów” na prowadzenie gospodarki emisjami skojarzonej z miedziowymi obiegami produkcyjnymi. I tak dla odsiarczania i finalnego odpylania gazów technologicznych z pieców wahadłowo – obrotowych używana jest półsucha instalacja odsiarczania spalin pobliskiej elektrociepłowni, spalającej także gaz gardzielowy pieców szybowych do wytopu kamienia miedziowego. Pyły własne, z pierwotnego odpylania gazów technologicznych i z odpylania gazów wentylacyjnych zawracane są do procesu wytopu ołowiu. Żużel metalurgiczny z pieców wahadłowo - obrotowych kierowany jest do wsadu pieców szybowych, co umożliwia odzysk zawartych w nim miedzi i ołowiu. Wody opadowe i porządkowe oczyszczane są w chemicznej instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych.

4. Produkcja miedzi z surowców wtórnych

4.1. Przegląd najnowszych technologii w produkcji miedzi z surowców wtórnych

Miedź wytwarza się z surowców wtórnych głównie metodami ogniowymi. Dobór technologii produkcji zależy głównie od zawartości miedzi w surowcu, zawartości

zanieczyszczeń, formy chemicznej (postać utleniona/metaliczna) oraz fizycznej surowca miedzionośnego. Wtórne surowce miedzionośne mogą zawierać substancje organiczne (powłoki), być zaolejone. Fakt ten bierze się pod uwagę wprowadzając specjalne operacje przygotowania wsadu lub stosując odpowiedni piec wyposażony w urządzenia ochrony powietrza, przygotowane do przyjęcia zwiększonych strumieni gazów technologicznych, dopalenia lotnych substancji organicznych i minimalizowania powstawania dioksyn oraz ich niszczenia.

Operacje stosowane w wytopie miedzi wtórnej są generalnie podobne do tych, które prowadzą do produkcji miedzi pierwotnej. Surowce wtórne są najczęściej utlenione lub o charakterze metalicznym, stąd ich topienie zwykle wymaga atmosfery redukcyjnej. Operacje topienia miedzionośnych surowców wtórnych są prowadzone w wielu typach pieców, jak szybowy, obrotowy, mini-smelter, elektryczne, ISA Smelt, płomienne, konwertory. Jako dodatki technologiczne stosuje się żelazo, koks lub gaz ziemny, topniki. Gazy opuszczające piec topielny zawierają odpędzone metale, a także ditlenek siarki i lotne związki organiczne, zależnie od składu materiału wyjściowego. Pył z nich usunięty ma charakter tlenkowy i zawiera najczęściej cynk, kadm, ołów, cynę.

Konwertorowanie i rafinacja ogniowa miedzi wtórnej prowadzone są w sposób podobny do stosowanego dla miedzi pierwotnej. Operacja konwertorownia zwykle wymaga doprowadzenia ciepła (koks). Jest prowadzona w warunkach utleniających, w celu przeprowadzenia żelaza do żuźla i odpędzenia metali lotnych (cynk, kadm, ołów). Wymaga to doprowadzenia dodatków żuzłotwórczych. W omawianym procesie najczęściej stosowane są konwertory typu Peirce-Smitha (lub podobne), konwertor TBRC lub piec ISA Smelt. System odciągowy konwertorów winien być tak zaprojektowany, by zapewnić dobry odbiór gazów w trakcie operacji z kadzią. System ten musi być zautomatyzowany, aby nie dopuścić do występowania dmuchu w okresie wychylenia konwertora. Gazy technologiczne z procesu konwertorowania winny być schłodzone (z odzyskiem ciepła, jeśli to właściwe), pozbawione frakcji gruboziarnistych, odpylone w filtrze workowym i odsiarczone, jeśli jest to konieczne. Proces ogniowej rafinacji bywa wykorzystywany do topienia czystych złomów. W procesie elektrorafinacji miedzi wtórnej odzyskuje się metale szlachetne i inne wartościowe składniki, jak nikiel.

Stopy miedzi (brązy, mosiądze) są także surowcem do produkcji miedzi wtórnej. Czyste złomy tych stopów są najczęściej kierowane do procesów przetwórstwa stopów miedzi. Tam w piecach indukcyjnych topi się je i odlewa w półfabrykaty przydatne do dalszego przetwórstwa. Tlenki cynku/cyny odzyskuje się w instalacjach odpylających.

4.2. Aspekty środowiskowe - emisje związane z produkcją miedzi z surowców wtórnych

4.2.1. Emisja do powietrza

Instalacje do produkcji miedzi z surowców wtórnych potencjalnie mogą być źródłem emisji do powietrza za następujących operacji:

- ✓przyjmowania surowców, ich przechowywania, przygotowania mieszanki wsadowej i próbobrania,
- ✓topienia, konwertorowania, rafinacji ogniowej, odlewania anod i operacji związanych z transportowaniem i operowaniem ciekłym metalem,
- ✓postępowania z żuzłem,
- ✓elektorafinacji.

Omawianym operacjom towarzyszyć może emisja niezorganizowana.

4.2.2. Ścieki przemysłowe

Produkcja miedzi z surowców wtórnych związana być może z powstawaniem ścieków pochodzących z:

- ✓ obróbki żużla i jego granulowania,
- ✓ procesu rafinacji elektrolitycznej,
- ✓ ługowania szlamów anodowych,
- ✓ wód opadowych i porządkowych.

4.2.3. Odpady stałe

Produkcji miedzi towarzyszyć może powstawanie następujących odpadów:

- ✓ żużle metalurgiczne,
- ✓ pyły i szlamy z oczyszczania gazów odlotowych,
- ✓ zużyte wymurówki.

4.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji miedzi z surowców wtórnych

4.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”

4.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów

W zakresie magazynowania i transportu minimalne wymagania BREF’u dla produkcji miedzi z surowców wtórnych są zgodne z ogólnymi wytycznymi przytoczonymi w pkt.1.3. Ze względu na dużą różnorodność surowców do produkcji miedzi „wtórnej”, zarówno co do składu chemicznego, jak i formy fizycznej, stosowane techniki winny być dopasowane do lokalnych uwarunkowań. W szczególności dotyczy to:

- ✓ magazynowania pyłów w zamkniętych budynkach lub szczelnych opakowaniach,
- ✓ magazynowania surowców zawierających substancje rozpuszczalne pod dachem,
- ✓ możliwości magazynowania niepyłających i nierozpuszczalnych surowców w otwartym magazynie; dotyczy to też złomu wielkowymiarowego.

Niektóre surowce wtórne wymagają wstępnego przygotowania, polegającego najczęściej na usunięciu izolacji kabli, pozostałości obwodów scalonych lub metali – ołowiu, cyny. W tym celu stosuje się instalacje do rozdrabniania, mielenia, zaopatrzone w odpowiednie urządzenia odpylające. Znane jest także używanie technik kriogenicznych, zwłaszcza do usuwania otulin kabli. Usuwanie powłok i odolejanie złomu miedziowego sposobem termicznym można prowadzić pod warunkiem właściwego dopalenia i odpylenia gazów technologicznych.

4.3.1.2. NDT dla procesu produkcji miedzi z surowców wtórnych

W procesie produkcji miedzi z surowców wtórnych, skład i forma surowców ma wielki wpływ na wybór technologii topienia, sposób prowadzenia obróbki wstępnej, wybór pieca topielnego i układu ochrony atmosfery. Z tego powodu nie można określić jednej technologii jako NDT. Za NDT uznawane są technologie wykorzystujące piec szybowy, konwertor TBRC, piec elektryczny, ISA Smelt, mini-smelter, konwertor Peirce-Smitha. Dla złomów czystych, niezawierających zanieczyszczeń organicznych za NDT uważa się ponadto piec płomienny i piec Contimelt wyposażone w odpowiednie instalacje ujmujące i oczyszczające gazy technologiczne.

Za NDT w konwertorowaniu, prowadzonym w procesie produkcji miedzi z surowców wtórnych, uważa się wszystkie sposoby omówione w pkt.4.1. Pracujące periodycznie urządzenia, jak konwertory Peirce-Smitha, muszą być zaopatrzone w właściwe systemy odbioru gazów technologicznych i wentylacyjnych. Materiały mogą być podawane poprzez otwory wsadowe zaopatrzone w odpowiednie przykrycia ograniczające emisję niezorganizowaną lub poprzez dysze. Tak wyposażony konwertor może przetapiać materiały pochodzące zarówno z surowców pierwotnych, jak i wtórnych, co umożliwia wykorzystanie ciepła wy-

dzielanego w procesie utleniania siarki, zawartej w kamieniu miedziowym, do stapiania materiałów wtórnych. Za NDT uważa się także dwustopniowy proces prowadzony okresowo w piecu ISA Smelt. W pierwszym etapie surowce wtórne są przetapiane w atmosferze redukcyjnej, po czym w części drugiej procesu utlenia się żelazo, cynk i cynę, w celu przeprowadzenia do żuźla (Fe) lub odpędzenia do fazy pyłowej (Zn, Sn).

Techniki uważane za NDT w procesie produkcji miedzi z surowców wtórnych zostały zebrane w tablicy 4.1.

Tablica 4.1. Techniki uważane za NDT w produkcji miedzi z surowców wtórnych

Technika	Surowce	Instalacje ochrony środowiska	Uwagi
Piec szybowy	Materiały utlenione	Dopalanie, chłodzenie gazu*, oczyszczanie** i odpylanie w filtrach workowych	Wysoka sprawność energetyczna, wydajność 150 – 250 t/dobę
Mini Smelter, (piec hermetyczny)	Surowce wtórne, zawierające Fe, Pb, Zn	Chłodzenie gazu, odpylanie w filtrach workowych	Zintegrowany z konwertorem TBRC
TBRC (piec hermetyczny)	Surowce wtórne (większość typów)	Chłodzenie gazu, odpylanie w filtrach workowych	Konwertorowanie – TBRC, wydajność do 70 t/szarżę
Szczelny piec elektryczny z łukiem zanurzonym	Surowce wtórne sz Sn i Pb, za wyjątkiem b. niskiej jakościowych	Dopalanie, chłodzenie gazu, oczyszczanie** i odpylanie w filtrach workowych	Konwertor Peirce-Smitha, z instalacjami dla gazów technologicznych i wentylacyjnych, wydajność topienia do 25 t/h
ISA Smelt (niepewny dla surowców o niskiej jakości w warunkach redukcyjnych)	Większość typów	Chłodzenie* i oczyszczanie** gazów technologicznych	Konwertor Peirce-Smitha, z instalacjami dla gazów technologicznych i wentylacyjnych, wydajność dla materiałów siarczkowych do 40 000 t/rok
Piec płomienny	Wtórne wysokiej jakości, miedź blister, surowa	Dopalanie, chłodzenie gazu i odpylanie w filtrach workowych**	Używane do rafinacji ogniowej i topienia wysokiej jakości surowców wtórnych
Piec szybowy trzonowy	Wtórne wysokiej jakości, miedź blister, surowa	Dopalanie, chłodzenie gazu i odpylanie w filtrach workowych**	Używany do topienia i rafinacji ogniowej
Contimelt	Wtórne wysokiej jakości, miedź blister	Dopalanie (piec redukcyjny), odzysk ciepła i odpylanie w filtrach workowych**	Używany do topienia i rafinacji ogniowej
Peirce-Smith i podobnego typu konwertory	Złom miedzi stopowej, miedź surowa	Chłodzenie gazu i oczyszczanie i odpylanie w filtrach workowych**	Umożliwia odpędzenie metali lotnych, wydajność 15 – 35 t/szarżę.
* jeśli poziom temperatury jest odpowiednio wysoki, należy rozważyć odzysk ciepła; przed odpyleniem w filtrach workowych niezbędne jest dalsze schłodzenie gazu			
**gazy odlotowe mogą zawierać ditlenek siarki, który winien być usunięty w fabryce kwasu siarkowego lub skruberze			

4.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu miedzi z surowców wtórnych

Poziomy emisji zanieczyszczeń, których należy oczekiwać stosując NDT do wytopu miedzi z surowców wtórnych zebrano w tablicy 4.2.

Tablica 4.2. Emisja do powietrza z topienia surowców wtórnych i konwertorowania, pierwotnej lub wtórnej rafinacji ogniowej, oczyszczania żużli w piecu elektrycznym oraz topienia, związana ze stosowaniem NDT w produkcji miedzi.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	1 ÷ 5 mg/Nm ³	Filtr włókninowy	Charakterystyka pyłu zależy od surowców i wpływa na osiąganą wartość. Wysokoskuteczne filtry włókninowe pozwalają uzyskać niskie stężenia metali ciężkich. Stężenie to jest powiązane ze stężeniem pyłu i zawartością metali w pyłe.
SO ₂	< 50 – 200 mg/Nm ³	Metoda półsucha, mokra alkaliczna lub dwualkaliczna, wapniowa, magnezowa lub sodowa. Kombinacja metody sodowej lub metody wodorotlenek glinu/siarczan glinu z wapniową w celu regeneracji sorbentu i utworzenia gipsu	Na wybór techniki wpływa potencjalna możliwość konfliktu sektorowego między odsiarczaniem a zużyciem energii, powstawianiem ścieków i odpadów stałych
NO _x	< 100 mg/Nm ³	Palnik niskoemisyjny	Wyższe wartości dla palników tlenowych związane są z redukcją zużycia energii. W tym przypadku zmniejsza się objętość gazów i emisja.
	< 100 - 300 mg/Nm ³	Palnik tlenowy	
Całkowity węgiel organiczny jako C	< 5-15 mg/Nm ³	Po dopalaniu	Konieczne jest oczyszczanie surowców wtórnych w celu usunięcia powłok organicznych
	< 5- 50 mg/Nm ³	Optymalne spalanie	
Dioksyny	< 0,1 -0,5 ng TEQ/Nm ³	Wysokoskuteczne odpylanie, dopalanie i chłodzenie	Możliwe jest zastosowanie innych technik np. absorpcji na węglu aktywnym. Osiągnięcie niskich stężeń wymaga wstępnego odpylenia gazów
Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek.			

4.3.1.4. Gospodarka odpadami z technologii określanych jako NDT w metalurgii miedzi, w tym produkcji miedzi z surowców wtórnych.

BREF nie przedstawia szczegółowych wytycznych dotyczących gospodarki odpadami. Ogranicza się jedynie do ogólnych wskazówek, w których zaleca stosowanie recyklingu i powtórne wykorzystanie odpadów w różnych procesach technologicznych. Przetwarzanie żużli, szlamów oraz pyłów z filtrów jest rozpatrywane jako część procesu. Procesy produkcyjne winny być rozwijane maksymalnie w kierunku zawrócenia większości odpadów

lub ich wykorzystania w innych procesach przemysłowych. W tabelicy 4.3. przedstawiono możliwości wykorzystania odpadów i pozostałości z procesów otrzymywania miedzi.

Ilość pozostałości procesowych w głównej mierze uzależniona jest od rodzaju surowców, w szczególności od zawartości żelaza w rudach, zawartości innych metali nieżelaznych w rudach i surowcach wtórnych oraz obecności innych związków takich, jak krzemionka itd. Niemożliwe jest zestawienie danych ilościowych dotyczących problemu odpadów, w związku ze stosowaniem NDT, bez szczegółowych informacji, dotyczących stosowanych w warunkach lokalnych surowców.

Tablica 4.3. Możliwości wykorzystania odpadów i pozostałości z procesów otrzymywania miedzi.

Rodzaj procesu	Produkt pośredni, uboczny i odpady	Możliwości zastosowania
System ograniczania emisji	Pyły z filtrów	Surowiec dla otrzymywania Cu (do pieca szybowego), Zn, Pb i innych
	Związki rtęci	Surowiec dla otrzymywania Hg
	Pozostałe katalizatory i kwasy	Do FKS-u
	Osady powstałe przy produkcji kwasu siarkowego	Neutralizacja
	Kwasy rozcieńczone	Inne zużycie, np. do ługowania, odzysk SO ₂
Piec topliwny	Żużel	Zawrót do pieca topliwego
	Wymurówka pieca	Odzysk lub składowanie
Konwertor	Żużle	Do pieca topliwego
Przeróbka żużla	Żużle	Ścierniwo, materiały budowlane
Piec anodowy	Żużle	Do pieca topliwego
Hala wanien	Roztwory	Sole niklu, odzysk kwasu lub inne sposoby
	Pozostałości	Zawrót
	Szlam	Odzysk metali szlachetnych
Przetop	Żużel, drosy	Surowiec dla odzyskania metali
Hydrometalurgia	Wycofany elektrolit	Inne użytkowanie np. do ługowania
Produkcja półwyrobów	R-r kwasu z powierzchniowej obróbki metalu, wody płuczące	Składowanie przy niskiej zawartości metali nieżelaznych lub ich odzysk
Produkcja prętów	R-r kwasu z powierzchniowej obróbki metalu (jeśli powstaje)	Odzysk w wannie elektrolitycznej

4.3.1.5. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla produkcji miedzi z surowców wtórnych.

W pkt. 4.2.2 przedstawiono potencjalne źródła ścieków w procesach produkcji miedzi z surowców wtórnych. Według BREF'u ścieki te muszą być oczyszczane z zastosowaniem zaawansowanych technicznie procesów. Cała ich objętość winna być oczyszczona z zawiesin, olejów/smół oraz zaabsorbowanych gazów (SO₂, HCl), a także jonów metali do - podanego jako przykład – poziomu stężeń (mg/dm³): Cu < 0,1; Pb < 0,05; As < 0,01; Ni < 0,1; Cd < 0,05; Zn < 0,15.

4.3.2. Sposób produkcji miedzi z surowców wtórnych w Polsce.

Główny producent miedzi w Polsce – KGHM “Polska Miedź” S.A. przerabia zakupione złomy miedzi głównie w procesie konwertorowania kamienia miedziowego, jako dodatek wprowadzany w drugiej fazie tego procesu – świeżenia kamienia miedziowego. W tym tzw. drugim okresie konwertorowania mamy do czynienia z silnie egzotermicznymi reakcjami chemicznymi. Nadmiar ciepła jest zatem wykorzystywany do topienia złomów. Złom najwyższej jakości, szczególnie czysty, bywa kierowany do operacji rafinacji ogniowej, prowadzonej w piecach nazywanych anodowymi. Miedź wprowadzona do obiegu huty w konwertorowaniu lub rafinacji przechodzi dalej standardową drogę technologii produkcji miedzi z surowców pierwotnych. W operacji konwertorowania, w atmosferze utleniającej spalane są zanieczyszczenia organiczne, a metale lotne (As, Zn, Pb, Cd itp.) odpędzane są do pyłów. Inne zanieczyszczenia, jak żelazo, przeprowadza się do żużla. Finalnie miedź wytworzona ze złomów podlega rafinacji elektrolitycznej. Zwykle nie prowadzi się wytopu miedzi wyłącznie z surowców wtórnych – złom miedziowy stanowi dodatek do standardowych wsadów. W ten sposób przerabia się nieco ponad 30 000 ton złomu miedzianego rocznie. W zasadzie polskie huty miedzi nie przerabiają większych ilości utlenionych miedzianych surowców wtórnych.

Złom miedziowy używa jest ponadto chętnie w zakładach przetwórstwa miedzi. Stanowi pełnowartościowy surowiec stosowany jako zamiennik za surowce blokowe, jak np. katody miedziane. Stosowanie złomów jest warunkiem konkurencyjności cen na produkowane wyroby na rynkach, zarówno krajowym, jak i światowym. Koszty wsadu mają bardzo duży udział w cenie wyrobów i dlatego uzyskanie dostatecznie dużej ilości złomu jest zagadnieniem szczególnej wagi dla wszystkich przedsiębiorstw przetwórczych. Powstające w procesach przetwórczych odpady (oprócz nieznacznych ilości w postaci zgarów, pyłów, zgorzeliny, etc.) są zwracane w całości do produkcji w ramach zakładów.

Oprócz tego w produkcji wyrobów z miedzi i jej stopów powszechnie stosowanym wsadem są złomy obce, przy czym ich udział w strukturze wsadowej jest zmienny w bardzo szerokich granicach, zależnie od wytwarzanego gatunku i rodzaju dostępnego w danym okresie złomu. Z reguły wsad zawiera maksymalne dostępne ilości złomów, przy czym:

- ✓ złom elektrotechniczny miedzi (druty Cu) jest traktowany na równi z katodami,
- ✓ złomy jednorodne, zwłaszcza pochodzące od odbiorców wyrobów są przetwarzane bezpośrednio,
- ✓ złomy poamortyzacyjne, pochodzące ze skupu, są kontrolowane i ewentualnie segregowane,
- ✓ w zależności od czystości złomu stosowany jest na różnicowane przeznaczenia – najgorsze złomy stosuje się na mosiądże ołowiowe lub na stopy odlewnicze,
- ✓ niektóre złomy miedzi, o dużym stopniu zanieczyszczenia, zawierające duży udział żelaza podlegają przerobowi hutniczemu (np. proces Kaldo stosowany w firmie – Hutmen Wrocław)

Ponowny przerób złomów metali nieżelaznych powoduje zdecydowanie mniejszą uciążliwość zakładów dla środowiska.

4.3.3. Charakterystyka emisji

W praktyce polskiej metalurgii nie prowadzi się wytopu miedzi wyłącznie z surowców wtórnych – złom miedziowy stanowi jedynie dodatek do standardowych wsadów, na przykład ciekłego kamienia miedziowego. Z tego względu trudno jest jednoznacznie wydzielić emisję zanieczyszczeń do atmosfery, jak też strumienie odpadów czy ścieków odpowiadające wyłącznie procesom produkcji miedzi z surowców wtórnych.

5. Produkcja aluminium z surowców wtórnych

5.1. Przegląd najnowszych technologii produkcji aluminium z surowców wtórnych

Cechą charakterystyczną dla wytwarzania aluminium z surowców wtórnych jest duża różnorodność surowców. Są to głównie puszkę po napojach, folie, wyroby wyciskane, złomy ze zbiórki, wióry i inne odpady z obróbki skrawaniem, poużytkowe wyroby walcowane i odlewy oraz odpady własne. Ponadto odzyskuje się metal z żużli solnych i zgarów. Surowce bywają wstępnie sortowane, w celu uproszczenia produkcji określonych gatunków stopów Al. Różnorodność materiałów wsadowych wpływa także na ich zwiększone zanieczyszczenie, zarówno substancjami metalicznymi, jak i organicznymi (powłoki lakiernicze, oleje, smary itp.)

Proces produkcji aluminium lub jego stopów z surowców wtórnych składa się zwykle z czterech podstawowych operacji:

- ✓ mechanicznego przygotowania złomu,
- ✓ termicznego usuwania powłok lakierowych i zanieczyszczeń organicznych,
- ✓ topienia wraz z korektą składu chemicznego,
- ✓ rafinowania i odlewania.

5.1.1. Mechaniczne przygotowanie aluminiowych złomów i odpadów

W tej fazie występują dwa procesy obróbki wstępnej złomów: strzępienie lub rozdrabnianie. Produkt mechanicznego przygotowania złomów ma określoną postać i granulację. W przypadku strzępiarek jest to postać płatków o rozmiarach, odpowiadających rozmiarowi oczek zamontowanego sita, natomiast w przypadku rozdrabniaczy – cząstek o nieregularnym kształcie i szerokości, odpowiadającej prześwitowi szczeliny pomiędzy nożem na wale, a krawędzią lub płaszczyzną ograniczającą. W przypadku stosowania rozdrabniaczy granulacja cząstek jest większa, niż w przypadku strzępiarek.

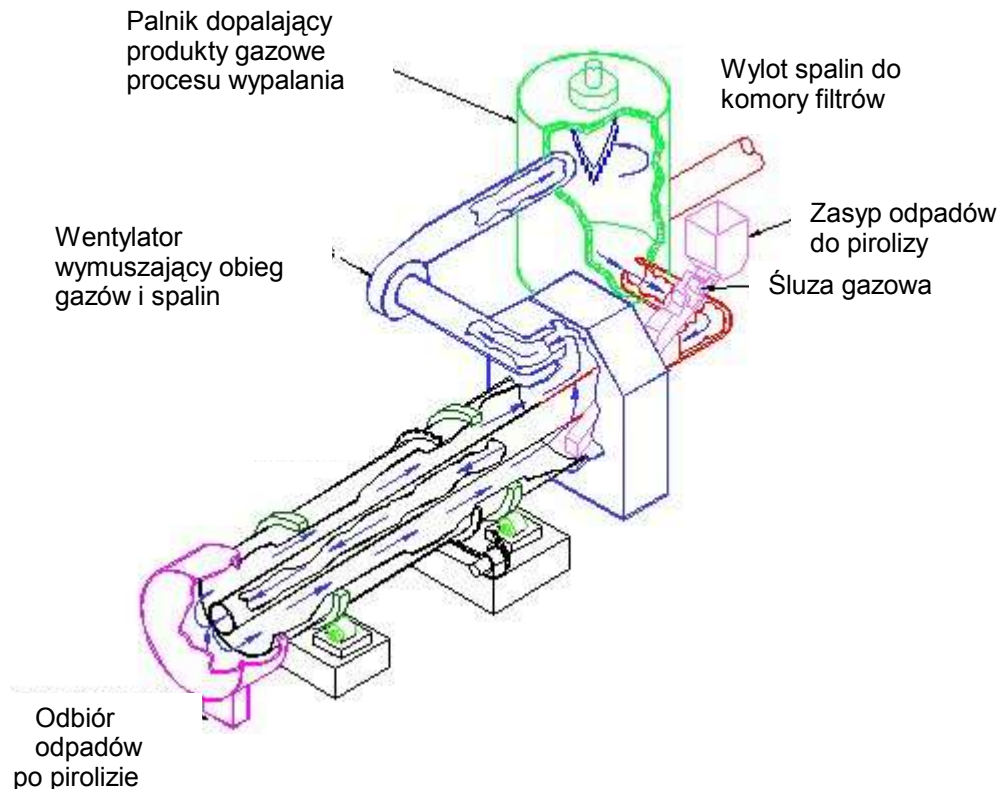
Podczas mechanicznego przygotowania złomów w trakcie operacji strzępienia lub rozdrabniania odbywa się równoczesna operacja przesiewania, która ma na celu odsiew piasku i innych zanieczyszczeń stałych. Proces ten realizuje się przy pomocy sit obrotowych lub stołów wibracyjnych. Operacja mechanicznego przygotowania złomów sprasowanych w paczkach (cienkie folie, UBC) odbywa się głównie na rozdrabniaczach. Skład granulometryczny produktu rozdrabniania paczek dobiera się tak, aby podczas następnej operacji (termicznej obróbki) jednostkowa masa puszek była odpowiednia do dostarczonej ilości ciepła i gwarantowała właściwą szybkość jego przejmowania. Wstępnie przygotowany złom i odpady poddawane są separacji magnetycznej. Pozwala ona na usunięcie do 80% zanieczyszczeń zawierających żelazo.

5.1.2. Termiczne usuwanie powłok lakierowych i zanieczyszczeń organicznych

Złom i odpady zanieczyszczone lakierami, tworzywami sztucznymi lub wilgotne (np. wióry z obróbki mechanicznej) poddaje się obróbce termicznej. Proces ten realizowany jest w piecach obrotowych (rys.5.1). Ciepło do procesu można dostarczać z operacji dopalania produktów gazowych z procesu wypalania lub z niezależnego źródła ciepła. W operacji tej bardzo ważne jest określenie ilości ciepła, którą należy doprowadzić w określonym czasie do jednostkowej porcji masy wsadu. Ze względu na to, że namiary wsadu mogą się różnić zawilgoceniem lub stopniem zanieczyszczenia, nie ma możliwości określenia stałej temperatury procesu.

Po procesie wypalania złom kawałkowy powinien być poddany powtórnie procesowi przesiewania na sitach bębnowych lub wibracyjnych, w celu usunięcia stałych produktów

spalania z powierzchni. Pozwala to na ograniczenie zanieczyszczenia ciekłego metalu tymi produktami.



Rys.5.1. Schemat pieca obrotowego do obróbki termicznej złomów

5.1.3. Proces topienia i korekty składu chemicznego topu

Procesy topienia złomów i odpadów z aluminium i jego stopów realizowane są w piecach wannowych lub piecach indukcyjnych tyglowych.

Piece wannowe można podzielić na dwa typy:

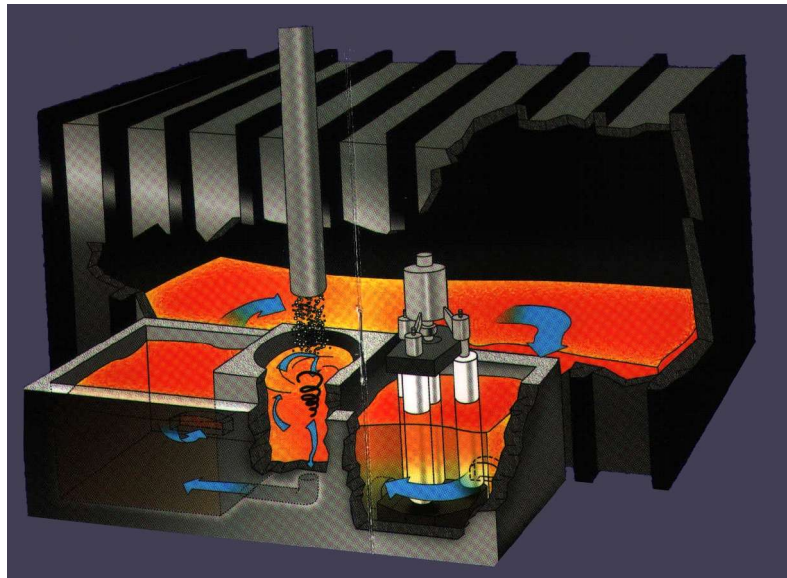
- ✓ wannowe z pochyłym trzonem,
- ✓ wannowe z osobną komorą topielną.

W piecach wannowych z pochyłym trzonem i z komorą topielną złom gruby ładowany jest na powierzchnię trzonu; po stopieniu ciekły metal spływa do wanny pieca, na trzonie zostają niestopione elementy stalowe (istotne przy recyklingu elementów silników samochodowych). Stalowe elementy, tj. pierścienie tłokowe, szpilki zostają usunięte z pieca po procesie topienia. Złom drobnokawałkowy stwarza potrzebę szybkiego topienia, z maksymalnym ograniczeniem kontaktu z otoczeniem (powietrzem). Dlatego też do topienia tego typu odpadów używa się układów, które umożliwiają szybkie wchłanianie kawałków złomu pod powierzchnię ciekłego metalu. Systemy do topienia złomów drobnokawałkowych typu: puszka, wióry, folia można podzielić na:

- ✓ systemy wyposażone w piece indukcyjne tyglowe,
- ✓ systemy wyposażone w piece wannowe z systemami mieszania.

Do najprostszych rozwiązań technicznych należą piece indukcyjne piece tyglowe - sieciowej lub średniej częstotliwości. Do bardziej wydajnych należą systemy topienia przeznaczone do

pieców wannowych z mieszaniem ciekłego metalu pompą elektromagnetyczną, bądź mechaniczną (rys 5.2).



Rys. 5.2. Piec topliwny wannowy z pompą mechaniczną

W procesie topienia w indukcyjnych piecach tyglowych wykorzystuje się następujące zjawiska:

- ✓ naskórkowość (efekt ograniczonej głębokości wnikania prądu), skutkiem którego jest zagęszczenie prądu w ciekłym metalu przy ściankach tygla i odpychanie metalu od jego ścian,
- ✓ krążenie metalu oraz powstawanie wypukłej powierzchni swobodnej kąpieli, wskutek występowania sił elektrodynamicznych.

Krążenie metalu we wnętrzu tygla, w przypadku topienia wsadu drobnego i cienkiego, jest czynnikiem korzystnym, powodującym szybkie jego roztapianie oraz ujednorodnienie metalu pod względem składu chemicznego i temperatury. Występujące siły elektrodynamiczne, nierównomiernie rozłożone na powierzchni ciekłego metalu powodują deformację powierzchni kąpieli w taki sposób, że przyjmuje ona kształt wypukłego menisku, stwarzając warunki szybkiego zabierania wsadu do wnętrza kąpieli.

Korzystne zjawiska krążenia metalu występujące podczas topienia wsadu drobnego są wadą podczas topienia wsadu grubego oraz w trakcie przegrzewania metalu, powodując nadmierne jego utlenianie. Obecnie stosuje się między innymi piece wyposażone w dwie częstotliwości: sieciową (50 Hz) oraz średnią (podwyższoną do 200 Hz), które likwidują wady pieców sieciowej częstotliwości (zbyt intensywne mieszanie kąpieli).

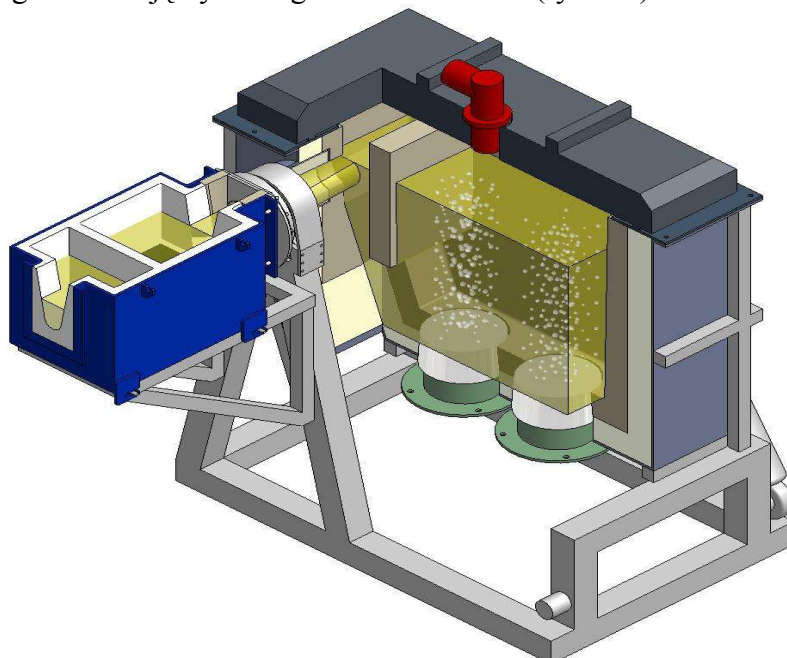
W przypadku pieców wyposażonych w pompy, topienie prowadzi się w specjalnej komorze, w której na skutek działania pompy mechanicznej lub pompy elektromagnetycznej następuje intensywny przepływ lub ruch metalu, od kilku do kilkunastu ton na minutę, co powoduje powstanie zawirowania lub fali ciekłego metalu w komorze zasypowej, przyczyniając się do intensywnego wciągania drobnokawałkowego złomu w głąb kąpieli i jego topienia pod powierzchnią kąpieli. Piece wannowe w zdecydowanej większości ogrzewane są palnikami gazowymi, rzadziej olejowymi. Przedstawione systemy topienia korzystają z ciepła wytworzonego przez te palniki. Komory topienia tych systemów są

połączone z wanną pieca, co umożliwia stabilizację temperatury i uśrednianie składu chemicznego ciekłego metalu.

Ciekły metal powstały w wyniku przetopienia złomów i odpadów wymaga korekty składu chemicznego, poprzez wprowadzenie odpowiednich dodatków stopowych. Proces ten realizowany jest bezpośrednio w wannie pieca topielnego lub po przelaniu ciekłego metalu w piecu ostożowym. Dodatki stopowe występują w postaci czystych składników tj: Mn, Mg, Cu, Si, Ni, Ti itp. lub w postaci stopów wstępnych na bazie Al tj; AlMg25%, AlTi75% itp. Wprowadzenie odpowiedniej ilości dodatków stopowych wymaga czasu i temperatury ciekłego metalu, niezbędnej do ich całkowitego rozpuszczenia.

5.1.4. Rafinowanie i odlewanie ciekłych stopów Al.

Ostatnim etapem obróbki ciekłego metalu jest proces rafinacji, czyli odgazowania ciekłego metalu. Ciekły metal pochodzący z procesu recyklingu jest naturalnie zagazowany. W celu otrzymania wysokiej jakości produkcji należy przeprowadzić proces jego odgazowania. Do tego celu służą urządzenia do rafinacji gazowej, czyli przedmuchiwania ciekłego metalu gazem obojętnym - argonem lub azotem (rys. 5.3).



Rys.5.3 Urządzenie do rafinacji i filtracji stopów aluminium

Urządzenia do rafinacji instalowane są pomiędzy piecem ostożowym, a linią do odlewania gąsek. W komorze urządzenia utrzymywany jest stały poziom przepływającego ciekłego metalu. Pozwala to na odpowiednio długi kontakt ciekłego metalu z gazem rafinującym wdmuchiwanym do komory przy pomocy kształtek gazoprzepuszczalnych umieszczonych w dnie komory. W czasie przedmuchiwania ciekłego metalu następuje dyfuzja wodoru z aluminium do pęcherzyków gazu rafinującego. Proces obróbki ciekłego metalu kończy jego filtracja. Do filtracji stosowane są filtry ceramiczne umieszczone w komorze filtracyjnej, która zamontowana jest bezpośrednio za urządzeniem do rafinacji.

5.1.5. Proces odlewania stopów.

Odewanie gąsek, T-bloków lub stożków (odtleniacze) kończy proces recyklingu złomów i odpadów ze stopów Al. Produktem finalnym są gąski o wadze 7-10 kg, T-bloki o wadze do kilkuset kilogramów lub stożki o masie 100 – 300 g. Linie do odlewania gąsek posiadają wydajność od 2 do 5 t/godz. W celu zwiększenia wydajności linii stosuje się

dotatkowo chłodzenie form mgłą wodną. T-bloki odlewa się bezpośrednio w duże formy żeliwne. Formy na T-bloki mogą być zainstalowane na urządzeniu typu karuzela, które ułatwia i przyspiesza proces ich napełniania.

Schemat procesu recyklingu i produkcji stopów aluminium na bazie złomów przedstawiono na rys.5.4

5.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z produkcją aluminium z surowców wtórnych

5.2.1. Emisja do powietrza

Potencjalnymi źródłami emisji do powietrza są wg BREF/u operacje:

- ✓przygotowania złomu aluminium,
- ✓topienia,
- ✓odgazowania,
- ✓magazynowania stopionego metalu.

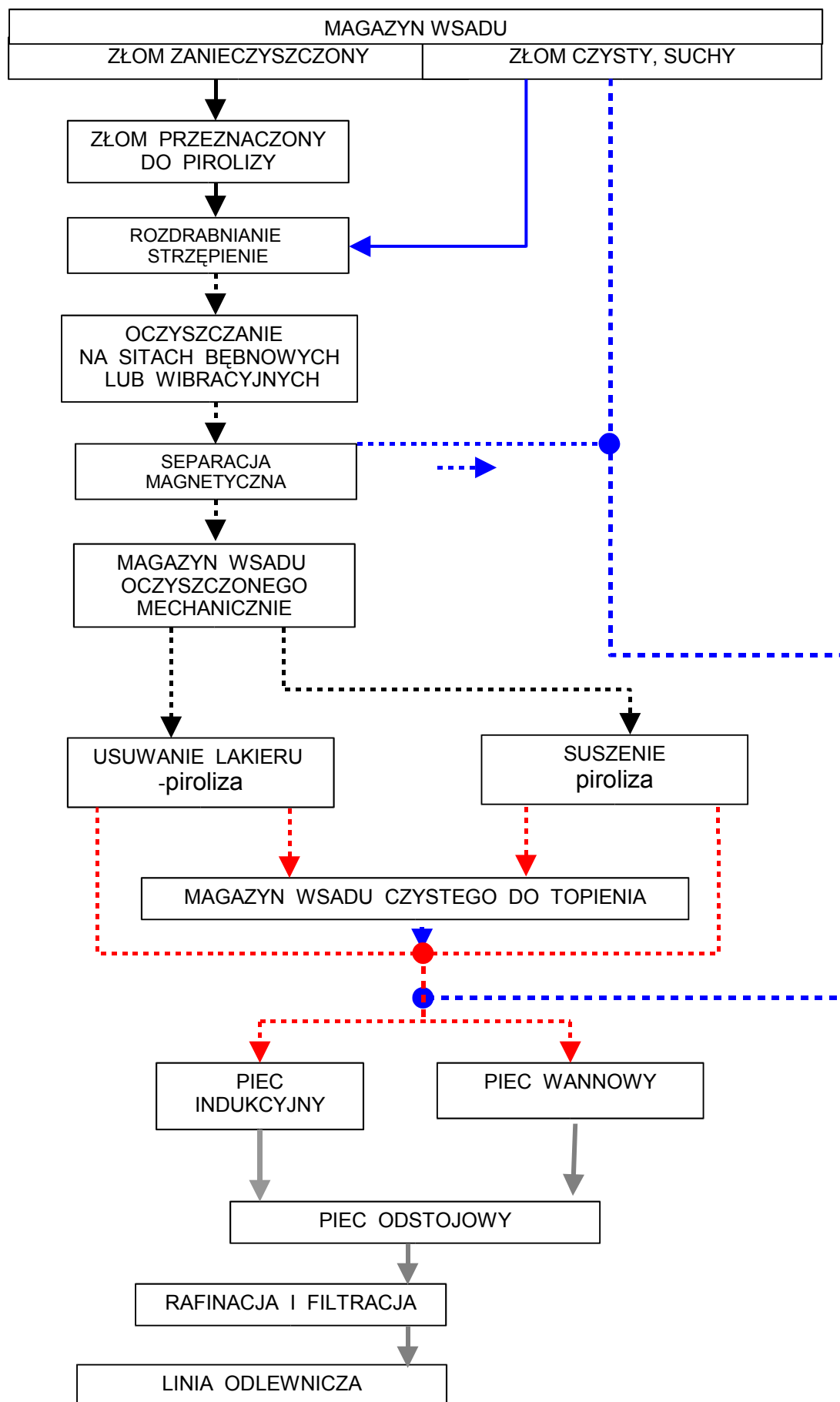
Procesy przygotowania polegać mogą na suszeniu wtórnych surowców, na przykład wiórów, termicznym usuwaniu powłok naniesionych na aluminium, mieleniu lub innym przygotowaniu metodami mechanicznymi, wzbogacaniu zgarów, czy żużli solnych. Te ostatnie powstają, kiedy – w celu zapobieżenia utlenianiu – powierzchnię stopionego metalu, pokrywa się mieszaniną chlorków: sodowego i potasowego. Dzieje się to zwykle w piecu obrotowym. Żużle mogą oddziaływać na środowisko, jeśli są składowane. Ilość powstających żużli solnych zależy od procesu, materiału, zanieczyszczenia metalu itp. Istnieją sposoby topienia niepowodujące powstawania tego materiału, a także metody jego zawrotu do procesu. Emisja do powietrza dotyczyć może wprowadzania do środowiska:

- ✓pyłów,
- ✓związków metali,
- ✓związków organicznych (LZO, dioksyny) i tlenku węgla,
- ✓tlenków azotu,
- ✓ditlenku siarki,
- ✓chlorków, HCl i HF.

Zapobieganie emisji pyłów polega głównie na zaopatrzeniu pieców w odpowiednie urządzenia umożliwiające skolektorowanie gazów technologicznych i wentylacyjnych. Jest to szczególnie istotne w operacjach przygotowania wsadu, kiedy prowadzi się proces termicznej dekompozycji powłok nałożonych na powierzchnię metalu. W tej sytuacji system ochrony powietrza zapewnić powinien dopalenie odpędzonej materii organicznej.

Emisja pyłu i metali związana jest z gazami technologicznymi i pochodzi z surowców i materiałów pomocniczych, stosowanych w procesie. Niektóre z metali zanieczyszczających surowce są odparowywane do fazy gazowej. Dymy są wynikiem spalania substancji organicznej. W obecności chloru może prowadzić to do wytworzenia dioksyn, w tym związanych z cząstkami stałymi.

Rys.5.4 Schemat produkcji aluminium i jego stopów z surowców wtórnych.



Technika oczyszczania takich gazów z substancji stałych, metali i związków organicznych zwykle polega na dopaleniu, neutralizacji składników kwaśnych przez wtrysk związków wapnia lub sodu, adsorpcji dioksyn na węglu aktywnym. Ostateczne wydzielenie składników stałych następuje w filtrach workowych lub ceramicznych. W instalacjach filtrów workowych stosuje się często chłodzenie lub specjalne konstrukcje zatrzymujące iskry. Istnieje możliwość efektywnego prowadzenia operacji odzysku ciepła.

W niektórych instalacjach, w celu usunięcia wodoru i magnezu, stosuje się chlor. Nadmiar prowadzić może do emisji chloru. Ogranicza się ją poprzez stosowanie skrubców mokrych lub półsuchych. Źródłem stosunkowo niewielkiej emisji HF są solne topniki używane w operacji odmagniezowania.

Poniżej (tablica 5.1), za BREF'em, podano ogólne informacje dotyczące wielkości emisji do powietrza z produkcji aluminium z surowców wtórnych.

Tablica 5.1. Wielkość emisji do powietrza przy produkcji aluminium z surowców wtórnych.

Emisja	Wielkość emisji				
	Suszenie wiórów	Piec indukcyjny	Piec obrotowy	Piec płomienny	Piec trzonowy
Czastki stałe, mg/Nm ³	<5 - 50	<1 - 35	1 - 30	0,1 - 35	<5 - 50
HF, mg/Nm ³	<5	0,1 - 5	0,1 - 5	0,1 - 5	<5
Chlorki, mg/Nm ³	<5	1 - 5	<1 - 5	<1 - 5	1 - 5
HCl, mg/Nm ³	3 - 40	0,1 - 40	0,1 - 40	0,4 - 40	30 - 40
SO ₂ , mg/Nm ³	15 - 530		5 - 520	0,5 - 515	10 - 530
NO ₂ , mg/Nm ³	40 - 420		50 - 450	15 - 450	20 - 420
Dioksyny, ng/Nm ³	<0,1 - 1	<0,1 - 1	<0,1 - 1	<0,1 - 1	<0,1 - 1
LZO, mg/Nm ³	10 - 57		5 - 90	2 - 55	5 - 57
Zużycie energii, MJ/t	3500 - 5200	2000 - 8000	4000 - 12000	3300 - 3800	2300 - 3800

5.2.2. Ścieki przemysłowe

Procesy produkcyjne wytwarzania aluminium z surowców wtórnych nie generują istotnych ilości ścieków przemysłowych. Ścieki te pochodzą z wód chłodniczych, wód opadowych (ryzyko ich zanieczyszczenia materiałami przechowywanymi na otwartych składowiskach) lub mokrych instalacji oczyszczania gazów, jeśli są zabudowane.

5.2.3. Odpady stałe

Najbardziej istotnym materiałem odpadowym są zgary, produkt utleniania ciekłego topu. Zawierają one istotne ilości aluminium. Proces dalszego utleniania metalu, zawartego w zgarach, można ograniczyć poprzez ich prasowanie lub schłodzenie w inertej atmosferze. Zgary, podczas magazynowania i pod wpływem wilgoci z powietrza, mogą być źródłem emisji amoniaku i innych gazów. Istnieją technologie odzysku metalu ze zgarów, obejmujące w niektórych przypadkach ich przygotowanie poprzez wstępne mielenie lub klasyfikację powietrzną (oddzielenie aluminium metalicznego od tlenków aluminium).

Innym odpadem jest wymurówka pieców, która może być surowcem w procesie odzysku żużli solnych lub składowana. Zużyte elementy filtracyjne są zwykle składowane. W niektórych sytuacjach technologicznych, gdy wodorowęglan sodu jest używany do oczyszczania gazów, osady z filtrów mogą być używane razem z topnikami.

5.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w produkcji aluminium z surowców wtórnych

5.3.1. Minimalne wymagania zawarte w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”

5.3.1.1. Magazynowanie i transport materiałów

W zakresie magazynowania i transportu minimalne wymagania BREF’u dla produkcji aluminium z surowców wtórnych są zgodne z ogólnymi wytycznymi przytoczonymi w pkt.1.3. Podsumowanie tych postanowień, w odniesieniu do omawianych technologii, zawarte jest w tablicy 5.2.

5.3.1.2. NDT dla procesu produkcji aluminium z surowców wtórnych

Jako NDT w produkcji aluminium z surowców wtórnych uważa się technologie: pieca płomiennego, obrotowo – uchylnego, obrotowego, indukcyjnego, w zależności od rodzaju materiału wsadowego. Stosowany proces winien spełniać następujące wymagania:

- ✓ umożliwiać selekcję materiału wsadowego stosownie do typu pieca i rodzaju urządzeń ochronnych oraz transfer nieodpowiednich surowców z użyciem właściwego sprzętu, aby:
 - zapobiec użyciu soli, jeśli możliwe jest osiągnięcie satysfakcjonującej wydajności
 - minimalizować użycie soli w innych sytuacjach
 - odzyskać tak dużo półproduktów, jak to tylko jest możliwe, np. wytworzone żużle solne.

Celem tego działania jest ograniczenie składowania.

- ✓ używać szczelne pojemniki lub systemy wsadowania,
- ✓ używać obudowy i głowice odciągowe w obszarach wsadowania i spustu oraz systemy odbioru dymów, jeśli jest to uzasadnione,
- ✓ usuwać oleje i substancje organiczne z wiórów, prowadzić suszenie, termiczne przygotowanie przed topieniem, chyba, że piec jest specjalnie przygotowany do pracy ze wsadem zanieczyszczonym substancjami organicznymi,
- ✓ używać piece indukcyjne dla względnie niewielkich mas czystego metalu,
- ✓ stosować dopalanie, w celu usunięcia substancji organicznych i dioksyn,
- ✓ wprowadzać węgiel aktywny i wapno, w celu suchego usunięcia gazowych składników kwaśnych oraz substancji organicznych,
- ✓ odzyskiwać ciepło, jeśli to możliwe,
- ✓ używać filtry workowe lub ceramiczne do odpylania emitowanych gazów.

W następujących operacjach technologicznych zaleca się:

- ✓ stosować mieszaniny gazowe z chlorem, argonowo-azotowe oraz topniki (AlF_3) w procesie rafinacji,
- ✓ stosować gaz obojętny lub chłodzenie zgarów,
- ✓ odbierać gazy z pieców w trakcie operacji przetrzymywania metalu i jego odgazowania, chłodzić je i odpylać.

Tablica 5.2. Techniki magazynowania i transportu w procesach produkcji aluminium z surowców wtórnych

Material	Magazynowanie	Transport	Postępowanie wstępne	Uwagi
Paliwa, oleje	Zbiorniki, beczki, powierzchnia obwałowana	Bezpieczne rurociągi, systemy manualne	Magazyn i rurociągi ogrzewane.	Zawór zwrotny dla wydzielających się gazów
Topniki i sole	Zamknięte (silos), jeśli pyłą	Zamknięte pojemniki transportowe z odbiorem pyłów		
Drobne pyły, zgary	Zamknięte, jeśli pyłą	Zamknięte pojemniki transportowe z odbiorem pyłów	Mielenie, separacja grawitacyjna	
Wióry	Zamknięte nawy, jeśli rozpuszczalne lub zaolejone	Mechaniczna ładowarka	Suszenie, jeśli potrzebne	Zbieranie oleju, jeśli niezbędne
Grubsze pyły	Otwarte lub zamknięte nawy	Mechaniczna ładowarka	Suszenie, jeśli potrzebne	Zbieranie oleju, jeśli niezbędne
Materiały grudkowane (surowce, żużle)	Otwarte składowisko	Ładowarki mechaniczne		Zbieranie oleju, jeśli niezbędne
Wielkogabarytowe, Folie, blachy	Otwarte lub zamknięte nawy	Ładowarki mechaniczne		Zbieranie oleju, jeśli niezbędne
Chlor gazowy, mieszaniny zawierające chlor	Nadzorowane zbiorniki ciśnieniowe	Uzgodnione metody		
Produkty – słaby, blachy, gąski, kęsy	Otwarte składowiska		Nagrzewanie wstępne	
Odpady procesowe do odzysku: zgary, żużle solne, wymurówka	Składowisko zamknięte lub otwarte, w zależności od pylenia	Zależnie od warunków	Separacja przez mielenie i/lub roztwarzanie. Potencjalnie b. pyliste	Żużle i zgary przechowywane suche. Odpowiedni drenaż
Odpady do składowania	Zamknięte lub otwarte nawy lub zamknięte pojemniki transportowe, zależnie od materiału	Zależnie do warunków		Odpowiedni drenaż.

5.3.1.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego z technologii określanych jako NDT dla wytopu aluminium surowców wtórnych

Całkowita emisja do powietrza przy produkcji aluminium z surowców wtórnych składa się z następujących elementów:

- ✓ emisji z operacji przyjmowania, magazynowania, przygotowania wsadu, próbobrania i wstępnej obróbki
- ✓ topienia, przetrzymywania i rafinowania, w powiązaniu z transferem materiałów i związanym z tym oczyszczaniem gorących gazów,
- ✓ chłodzenia i manipulowania zgarami i żużłami.

Emisja niezorganizowana może być w tych operacjach znacząca. W poniższej tabeli 5.3 zebrano informacje dotyczące emisji związanej ze stosowaniem NDT w operacjach przetrzymywania i odgazowania stopionego metalu otrzymanego ze źródeł pierwotnych i wtórnych.

Tablica 5.3. Emisja do powietrza z procesów przetrzymywania i odgazowania stopionego metalu z produkcji aluminium z surowców pierwotnych i wtórnych.

Zanieczyszczenie	Poziom możliwy do uzyskania przy stosowaniu NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	$1 \div 5 \text{ mg/Nm}^3$	Filtr pulsacyjny włókninowy	
Chlorki, fluorki i gazy kwaśne	$\text{SO}_2 < 200 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{Chlorki} < 5 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{Fluorki} < 1 \text{ mg/Nm}^3$	Mokre lub półsuche oczyszczanie	
NO_x	$< 100 \text{ mg/Nm}^3$	Palnik niskoemisyjny	
Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek.			

W tablicy 5.4. przedstawiono emisje do powietrza charakterystyczne dla NDT w operacjach przygotowania wstępnego surowców i ich topienia.

Tablica 5.4. Emisje do powietrza związane ze stosowaniem NDT w operacjach wstępnego przygotowania surowców wtórnych (w tym suszenie wiórów) i ich topienia.

Zanieczyszczenie	Poziom związany ze stosowaniem NDT	Techniki umożliwiające osiągnięcie tego poziomu	Komentarz
Pył	$1 \div 5 \text{ mg/Nm}^3$	Filtr włókninowy	Wysokosprawny filtr włókninowy umożliwia osiągnięcie niskich stężeń metali ciężkich. Ich stężenie jest powiązane ze stężeniem pyłu i zawartością metali w pyle.
Chlorki, fluorki i gazy kwaśne	$\text{SO}_2 < 50-200 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{Chlorki} < 5 \text{ mg/Nm}^3$ $\text{Fluorki} < 1 \text{ mg/Nm}^3$	Mokre lub półsuche oczyszczanie alkaliczne	
NO_x	$< 100 \text{ mg/Nm}^3$ $< 100-300 \text{ mg/Nm}^3$	Palnik niskoemisyjny Palnik tlenowy	Wyższe stężenia są związane ze stosowaniem dmuchu wzbogaconego w tlen w celu zmniejszenia zużycia energii. W tym przypadku objętość zrzucanych gazów i emisje są niższe.
Całkowity węgiel organiczny jako C	$< 5-15 \text{ mg/Nm}^3$ $< 5-50 \text{ mg/Nm}^3$	Dopalenie Optymalne opalenie	Wstępna obróbka surowców wtórnych w celu usunięcia składników organicznych
Dioksyny	$< 0,1-0,5 \text{ ng TEQ/Nm}^3$	Wysokosprawne (np. filtry workowe) systemy usuwania pyłu, dopalenie z następującym chłodzeniem. Możliwe inne techniki (adsorpcja na węglu aktywnym, katalityczne utlenianie)	
Uwaga: Dotyczy emisji zorganizowanej. Stężenia zanieczyszczeń odpowiadające NDT podane są jako średnie dobowe dla pomiarów ciągłych w okresie pracy instalacji, natomiast w przypadku pomiarów okresowych podana wartość odpowiada średniej z okresu pobierania próbek.			

5.3.1.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT dla produkcji aluminium z surowców wtórnych.

Rodzaj i ilości powstających ścieków są uwarunkowane lokalnie. Niezbędne jest stosowanie procesów ich oczyszczania o najwyższym możliwym standardzie. Usunięte być muszą cząstki stałe, oleje i smoły oraz zaabsorbowane gazy kwaśne. W przypadku produkcji aluminium z surowców wtórnych emisja ścieków związana jest z operacjami składowania materiałów, systemami mokrego oczyszczania gazów (jeśli są stosowane) oraz operacjami oczyszczania ścieków i wód opadowych. Zużycie wody w procesie jest minimalne, ze względu na jego naturę.

5.3.1.5. Gospodarka odpadami w technologiach określanych jako NDT w produkcji aluminium z surowców wtórnych.

Ilość odpadów wytwarzana w procesie jest silnie zależna od czystości materiałów wsadowych: obecności innych metali i substancji organicznych. Zasadą NDT jest zapobieganie powstawaniu odpadów lub ich minimalizacja oraz powtórne użycie, jeśli jest to możliwe. Możliwe sposoby zastosowania odpadów powstających w produkcji aluminium z surowców wtórnych zebrano w tabelicy 5.5.

Tablica 5.5. Sposoby zagospodarowania odpadów powstających przy produkcji aluminium z surowców wtórnych

Odpad	Pochodzenie	Sposób przerobu	Uwagi do sposobu przerobu
Żużle solne	Topienie w piecu obrotowym	Odzysk poprzez mielenie, roztworzenie i krystalizację. Produkcja substancji do powtórnego użycia – granulatu Al, mieszane sole, tlenek glinu lub inne tlenki	Proces musi charakteryzować się wysokim standardem ochrony środowiska. Emisja pyłu i gazów jak fosfin, wodoru winna być skolektorowana, a gaz oczyszczony. Celem jest ochrona powierzchni ziemi.
Pyły z filtra	Oczyszczanie gazów odlotowych	Składowanie po wstępnej obróbce, także podziemne. Częściowo używane razem z żużłami solnymi lub w przemyśle stalowym.	Niedopuszczalne składowanie na powierzchni w kilku krajach; możliwa obróbka cieplna. Po neutralizacji węglanem lub wodorowęglanem sodu przerób razem z żużłami solnymi.
Wymurówka pieca	Piec topliwny	Potencjalnie do użycia razem ze zgarami; w przeciwnym przypadku ługowanie + składowanie	Zabronione składowanie na powierzchni w kilku krajach.
Żużle	Wszystkie piece nie stosujące soli, oczyszczanie hut i odlewni	Topienie w piecach obrotowych, odzysk, pelety używane w piecach obrotowych pyliste drosy stosowane w procesie przerobu żużli solnych.	Celem jest ochrona powierzchni ziemi.

5.3.2. Sposób produkcji stopów aluminium z surowców wtórnych w Polsce

Recyklingiem aluminium zajmuje się w Polsce wiele podmiotów gospodarczych, od niewielkich do dużych, jak firma „Nicromet” wytwarzająca ok. 100 000 ton stopów aluminium rocznie. Z tego względu stosowane technologie są różnorodne i nie można jednoznacznie wskazać na technologie dominujące. Poniżej podano zatem ogólne zasady, wspólne dla większości procesów eksploatowanych w tej branży.

Proces recyklingu aluminium i jego stopów obejmuje wtórny przetop odpadów produkcyjnych, złomów poamortyzacyjnych oraz odpadów opakowań np: typu UBC. Recykling stopów Al pozwala na powtórne ich wykorzystanie jako półproduktu, który umożliwia częściowe zastąpienie w procesach produkcyjnych aluminium pierwotnego. Stopy aluminium otrzymane w procesie recyklingu wykorzystuje się do produkcji stopów dla potrzeb odlewnictwa w postaci gąsek, oraz dla potrzeb przeróbki plastycznej w postaci wlewków do walcowania, wyciskania lub kucia. Część gorszych gatunkowo stopów aluminium otrzymywanych na drodze recyklingu jest przeznaczona do procesu odtleniania stali.

Recykling przebiega na drodze procesów metalurgicznych i obejmuje następujące główne etapy:

I. Wstępne sortowanie złomów i odpadów ze stopów Al

Etap ten obejmuje wstępną selekcję złomów na dwie grupy w zależności od procesu produkcyjnego, w którym powstały:

1. stopy z przeróbki plastycznej (profile, kształtowniki, blachy, przetłoczki, przewody energetyczne, opakowania typu UBC inne pojemniki i zbiorniki, folie, odkówki); głównymi składnikami stopowymi tych stopów są Mg, Mn, Cu, Zn,
2. stopy odlewnicze (bloki i obudowy silników spalinowych, elementy maszyn i urządzeń przemysłowych, elementy urządzeń gospodarstwa domowego); głównymi składnikami tych stopów są Si, Cu, Mg, Mn, Fe.

II. Obróbka mechaniczna złomów i odpadów - rozdrabnianie

W tej fazie może występować strzępienie lub rozdrabnianie w celu przygotowania złomów i odpadów do separacji magnetycznej i dalszego oczyszczania z zanieczyszczeń typu lakier, plastik, lub zanieczyszczeń organicznych. Różnica pomiędzy tymi procesami obróbki mechanicznej polega na tym, że strzępienie prowadzi się z zastosowaniem (np. kruszarek młotkowych) urządzeń o dużej prędkości obrotowej zainstalowanych w nich jednego lub dwóch wałów, na których umocowane są luźno elementy rozdrabniające (młotki, palce itp.) wykorzystując ich energię kinetyczną, natomiast rozdrabnianie przeprowadza się z zastosowaniem urządzeń o mniejszej prędkości obrotowej wałów, na których umocowane są noże tnące. Strzępieniu poddaje się zazwyczaj odpady i złom drobnokawałkowy, sprasowany w brykiety lub paczki (folia, cienkie blachy, wióry), a rozdrabnianiu podlegają złomy grube (odlewy, elementy zawierające stal, np. tłoki silnikowe)

III. Separacja magnetyczna

Separator magnetyczny ma za zadanie wychwycenie zanieczyszczeń stalowych znajdujących się w odpadach aluminiowych. Separatory magnetyczne zainstalowane są w linii mechanicznego przygotowania odpadów, bezpośrednio po ich rozdrobnieniu. Do nowoczesnych separatorów należy zaliczyć urządzenia wykorzystujące prądy wirowe. Urządzenia te pozwalają na separację metali poprzez indukowanie w nich prądów wirowych, co umożliwia oddzielenie Cu, Pb, Fe, Al.

IV. Proces termicznego usuwania lakierów i zanieczyszczeń organicznych.

Procesowi temu podlegają przede wszystkim złomy zanieczyszczone lakierami typu UBC, lub profile, ramy budowlane, folie z opakowań spożywczych. Proces ten polega na termicznym usuwaniu zanieczyszczeń w piecach obrotowych. Temperatura procesu waha się w zakresie 480 – 550°C. Po procesie wypalania złom kawałkowy jest poddany przesiewaniu na sitach bębnowych lub wibracyjnych w celu usunięcia stałych produktów spalania z jego powierzchni. Eliminuje to możliwość zanieczyszczenia ciekłego metalu tymi produktami.

V. Proces topienia złomów i odpadów z aluminium i jego stopów.

Do topienia złomów grubych używa się pieców wannowych z pochyłym trzonem, lub specjalnych komór topielnych połączonych kanałem z wanną pieca odlewniczego. Złom ładowany jest na trzon pochyły pieca lub do komory, po jej zamknięciu włączane są palniki gazowe i następuje rozpoczęcie procesu topienia. Stopiony w temp. 600 – 700°C stop Al. spływa do wanny pieca. Po zakończonym procesie topienia usuwane są z trzonu pieca nie stopione zanieczyszczenia innych metali np. elementy stalowe, szpilki, śruby, pierścienie, które znajdowały się wewnątrz złomów Al. Proces powtarza się aż do całkowitego zapelnienia wanny pieca.

Złomy i odpady cienkie drobnokawałkowe wymagają innej technologii topienia gwarantującej szybkie topienie z maksymalnym ograniczeniem kontaktu złomu i odpadów z otoczeniem (powietrzem), minimalizując szkodliwy proces utleniania ich powierzchni. Systemy do topienia złomów drobnokawałkowych typu: puszka, wióry, folie można podzielić na:

- ✓ wyposażone w piece indukcyjne tyglowe,
- ✓ wyposażone w piece wannowe, o najprostszych sposobach mieszania.

VI. Obróbka ciekłego metalu

Stopiony metal wymaga zastosowania dalszych zabiegów technologicznych, takich jak:

- ✓ korekta składu chemicznego,
- ✓ modyfikacja i rozdrabnianie ziarna,
- ✓ rafinacja i filtracja.

Korekta składu chemicznego polega zarówno na usuwaniu nadmiernej ilości dodatków stopowych znajdujących się w kąpieli metalowej wskutek przetopu złomu i odpadów o określonym składzie chemicznym oraz na uzupełnieniu ich ewentualnego niedoboru, w celu osiągnięcia pożądanego składu chemicznego produkowanego stopu. W zależności od potrzeb wprowadza się do kąpieli związki chemiczne typu sole, pozwalające na zmniejszenie zawartości w kąpieli metalowej takich pierwiastków, jak Mg, Ca. W przypadku konieczności zmniejszenia udziału procentowego pozostałych pierwiastków możliwe jest tylko jej rozcieńczenie przez dodatek czystego aluminium. Proces modyfikacji i rozdrabniania ziarna jest ściśle związany z przeznaczeniem i gatunkiem produkowanego stopu. Procesy te mają na celu otrzymanie odpowiedniej zarówno mikro, jak i makrostruktury stopu w stanie stałym. W zależności od gatunku stopu rozdrabnianie ziarna prowadzi się przez dodatek do ciekłego metalu, bezpośrednio przed odlewaniem, stopu wstępnego typu AlTiB lub AlTiC, AlZr. Podobnie przebiega proces modyfikacji do którego używa się związków AlSr, AlFeP, CuP. Ostatnim procesem obróbki ciekłego metalu jest rafinacja, czyli odgazowanie i flotacja zanieczyszczeń. Jakość metalu, w zakresie zanieczyszczeń niemetalicznych, otrzymywana po stopieniu złomów i odpadów jest niewystarczająca. Przed odlaniem ciekłego metalu w gąski, czy przed jego bezpośrednim wykorzystaniem w produkcji należy metal poddać procesowi rafinacji i filtracji, najlepiej przy zastosowaniu urządzenia z wirującą dyszą. Proces polega na przedmuchiwaniu kąpieli strumieniem gazów obojętnych (Ar lub N₂). Charakterystyczne zanieczyszczenia stałe, występujące w metalu przed zabiegiem rafinacji, to głównie spinele z węglem i wapniem oraz zagazowanie wodorem.

VII. Proces odlewania

Stopy aluminium dla potrzeb odlewnictwa produkowane są w postaci gąsek o wadze od 6 do 12 kg. Proces realizowany jest na liniach odlewniczych (taśmach); wydajność tych linii wynosi od 1 do 6 ton/h. Stopy do przeróbki plastycznej odlewane są w postaci wlewków, na urządzeniach typu studnie odlewnicze. Urządzenia te pozwalają na jednoczesne odlewanie od kilku do kilkudziesięciu wlewków jednocześnie. Wydajność tych procesów waha się,

w zależności od wielkości przekroju poprzecznego wlewków oraz od gatunku stopu i wynosi od kilku do kilkudziesięciu ton na godzinę. Stopy do odtleniania stali odlewa się na taśmach odlewniczych o konstrukcji podobnej do używanej w przypadku produkcji gąsek. Typową postacią tych stopów są stożki lub półkule o wadze od 100 do 300g. Wydajność linii odlewniczych w tym wypadku nie przekracza 3 ton/h.

VII. Proces przetopu odpadów typu zgary w piecu obrotowym.

W procesie produkcji stopów na bazie recyklingu, głównie podczas topienia, powstają na powierzchni ciekłego metalu zgary aluminium (odpad technologiczny). Ich ilość jest zależna od jakości topionego złomu i nie przekracza 15% masy ciekłego metalu. Przetop odpadów z procesów produkcji stopów aluminium przeprowadza się w piecach obrotowych. Piece te umożliwiają przetop zgarów zawierających poniżej 30% aluminium możliwego do odzysku. Proces topienia jest prowadzony pod pokryciem soli. Sole w tym procesie odgrywają podwójną rolę. Z jednej strony chronią powierzchnię metalu przed jej powtórny utlenianiem oraz wchodzi w reakcję chemiczną ze składnikami zgarów. W wyniku procesu otrzymuje się stop aluminium, które znajduje zastosowanie w procesach odtleniania stali.

6. Przetwórstwo miedzi

6.1. Przegląd najnowszych technologii przetwórstwa miedzi

6.1.1. Wytwarzanie walcówki do produkcji drutów

BREF opisuje następujące technologie produkcji walcówki miedzianej przeznaczonej do wytwarzania drutów:

- ✓ Proces Southwire
- ✓ Proces Contirod
- ✓ Proces Properzi/Secor
- ✓ Proces Upcast
- ✓ Proces Dip Forming

W procesie *Southwire*

topienie katod miedzianych i czystego złomu miedzi odbywa się w piecu szybowym. Wydajność topienia wynosi do 60 t/h. Piec opalany jest gazem ziemnym, propanem lub innym paliwem za pomocą palników umieszczonych rzędami w ścianach trzonu pieca. Proces spalania kontroluje się tak, aby utrzymać lekko redukcyjną atmosferę (0,5 do 1,7 % CO lub H₂ w spalinach) w celu minimalizowania zawartości tlenu w stopionej miedzi. Gazy opuszczające piec są chłodzone, a zawarte w nich pyły odpylane w filtrach workowych. Mogą one być dopalane, jeśli zawartość CO jest wysoka. Stopiona miedź spływa do cylindrycznego pieca odlewniczego, w którym koryguje się temperaturę topu. W piecu odlewniczym, opalany gazem, utrzymuje się także atmosferę redukcyjną. Jego celem jest głównie zapewnienie stałego strumienia metalu dla dalszej operacji odlewania. Miedź jest następnie odlewana w trapezoidalne wlewki stanowiące wsad dla dalszego walcowania do wymaganej średnicy końcowej. W operacji walcowania stosuje się emulsje olejowe lub syntetyczne. W procesie *Contirod* agregatem topielnym jest także piec szybowy wraz z obrotowym piecem odlewniczym. Do ciągłego odlewania stosowana jest maszyna odlewnicza Hazelett. Wydajność maszyny wynosi od 25 do 50 t/h, przy przekroju odlewanej pasma od 5000 mm² do 9100 mm². Prostokątne pasmo poddaje się dalej walcowaniu rogów, po czym trafia do linii walcowniczej, gdzie w kolejnych klatkach walcuje się je systemem owal – okrąg dożądanego wymiaru. Jako medium wspomagające walcowanie stosowane są emulsje olei mineralnych lub syntetycznych. Proces *Properzi/Secor* różni się od procesu *Southwire* jedynie geometrią produkowanych wlewków. W procesie *Upcast* miedź jest topiona w piecu indukcyjnym tunelowym. Top jest transportowany szarżowo do indukcyjnego pieca odlewniczego. Odlew pasma miedzi odbywa się poprzez umieszczony w górnej części pieca, grafitowy, chłodzony

wodą krystalizator. W procesie *Dip Forming* metal topiony jest w tunelowym piecu indukcyjnym. Spływa do pieca topielnego, zaopatrzonego w tygiel. W dolnej części tygla umieszczony jest krystalizator, służący do wytwarzania pierwotnego pręta o średnicy 12.5 mm.

6.1.1. Topienie miedzi i jej stopów

Produkcja wyrobów z miedzi i stopów miedzi wymaga stopienia wsadu metalonośnego. Sposoby prowadzenia tej operacji są bardzo różnorodne. Może być to dokonywane szarżowo w piecach elektrycznych lub indukcyjnych. Gdy wymagana jest duża wydajność, stosuje się topienie ciągle w piecu szybowym. Zastosowanie mają również piece płomienne i tyglowe płomienne. Sposób oczyszczania gazów odlotowych dobiera się do właściwości agregatu i przetapianych w nim materiałów. Gazy wyprowadzane z pieca elektrycznego są zwykle odpylane dwustopniowo w cyklonach i filtrach workowych. W przypadku pieców szybowych najbardziej istotna jest kontrola palników tak, aby utrzymywać na niskim poziomie emisję CO. Jeśli stężenie CO jest odpowiednio wysokie (>5%), gazy odlotowe dopala się, a ciepło odzyskuje. Do ostatecznego odpylania stosuje się filtry workowe.

Racjonalnemu stapianiu miedzi i jej stopów sprzyja właściwe komponowanie wsadu z materiałów czystych i złomów. Surowcami wtórnymi są także wióry, często zanieczyszczone olejami i emulsjami. Istotne jest zatem kontrolowanie i zbieranie ewentualnych rozlewów w pomieszczeniach magazynowych, a przed topieniem usunięcie substancji organicznych poprzez suszenie, lub mycie wodne lub rozpuszczalnikami.

W trakcie topienia brązów i mosiądzów, cynk i ołów są odpędzane do gazów odlotowych. Pyły kondensacyjne tych metali odbierane są w filtrach workowych.

6.1.2. Odlewanie

Zwykle stopiony metal jest odlewany w sposób ciągły lub periodycznie. Urządzenia do ciągłego odlewu są poziome lub pionowe; periodycznie odlewa się metal najczęściej pionowo. Sposób odlewania jest skojarzony z dalszymi procesami przetwórczymi i rodzajem produktu finalnego: proces „Upcast” wytwarza półwyroby do produkcji drutów i rur, poziomy odlew ciągły jest stosowany w produkcji blach i taśm, pionowy odlew i walcowanie służy zwykle do produkcji rur.

6.1.3. Produkcja rur i prętów

W produkcji rur wlewki miedzi lub stopów miedzi są wstępnie ogrzewane i wyciskane na różne średnice i z różną grubością ścianki, wskutek wielokrotnych przejść kształtujących wyrób. Ciągarki wspomagane są olejami i mydlami, ułatwiającymi prowadzenie procesu, ale równocześnie zanieczyszczającymi wyrób i odpady. Produkt z ciągarek jest zwykle wyżarzany i odolejany. Odpady z cięcia zawraca się do topienia, ale uprzednio kieruje się je do odtluszczenia i odolejania. Rury mogą być ponadto wykonywane metodą ekstruzji półwyrobu, który jest dalej zwijany i ciągniony na wymiar. Niewielkie ilości używanego oleju są na miejscu neutralizowane. W procesie wyżarzania, prowadzonym w piecach o różnorodnej konstrukcji, stosuje się atmosferę redukcyjną mieszaniny wodoru i azotu.

6.1.4. Produkcja blach i taśm

Materiałem wyjściowym są slaby z miedzi i stopów miedzi. Po wygrzaniu w piecu ogrzewanym gazem lub olejem, są one walcowane na zimno i gorąco, po czym wysyłane do operacji wykańczających. Składają się one zwykle z ponownego walcowania i cięcia na wymiar. Obróbka powierzchni polega na wyżarzaniu, trawieniu, myciu i suszeniu.

Gorące walcowanie wykonuje się w klatce duo z wybiegiem do 200 m, zaopatrzoną na końcu w urządzenie zwijające. Walce są chłodzone wodą z niewielką ilością środków smarujących, a powstająca para wychwytywana w demisterach. Wynikiem kolejnej operacji -

zimnego walcowania - jest metal utwardzony. Jest on wyżarzany w atmosferze ochronnej o właściwościach redukcyjnych. Walcowanie zimne na ostateczny wymiar blachy lub taśmy realizowane jest w różnego typu walcarkach: duo, quatro, sexto, sendzimir. W operacji tej używa się emulsje i oleje chroniące walce. Walcarki zaopatrzone są w wentylację. Odciągane w ten sposób gazy są oczyszczane mechanicznie, w elektrofiltrach lub skrubierach. Emulsje oddzielane są do cząstek metalicznych i rozproszonych cząstek oleju za pomocą filtracji w filtrach taśmowych.

6.1.5. Wlewki z miedzi i jej stopów

Wlewki z miedzi i jej stopów produkowane są głównie na potrzeby przemysłu odlewniczego. Produkcja ta wymaga precyzyjnego komponowania składu, czemu służą odpowiednio zbudowane systemy przyjmowania i segregowania materiałów wsadowych. Złom poużytkowy jest zwykle magazynowany w otwartych zasiekach, zatem różne jego rodzaje mogą być łatwo mieszane w finalny wsad. Właściwe przygotowanie wsadu skraca czas produkcji, oszczędza energię oraz zmniejsza zużycie zapraw – stopów o znanym składzie, służących do wprowadzania określonych ilości danego pierwiastka do topionego materiału. Miedź i jej stopy są zwykle topione szarżowo w piecach obrotowych lub indukcyjnych. Wsad do pieca obrotowego może być bardziej zanieczyszczony. Do jego opalania często stosuje się palniki tlenowe. W celu usunięcia niepożądanych zanieczyszczeń, głównie żelaza, dodaje się topniki, a powstały żużel zlewa oddzielnie. Wydajność topienia wynosi od 70 do 97 %, w zależności od jakości materiału wsadowego.

System odciągu gazów i ich oczyszczania dobiera się biorąc pod uwagę rodzaj topionych materiałów. Piece indukcyjne zwykle zaopatrzone są w ruchome głowice odciągowe, umożliwiające odbiór gazów w trakcie operacji wsadowania i odlewania. Gazy odlotowe oczyszcza się z pyłów w instalacji składającej się z cyklonu i filtra workowego. Jeśli materiały wsadowe są silnie zanieczyszczone substancjami organicznymi, konieczne być może dopalenie gazów odlotowych (z odzyskiem ciepła) lub taka konstrukcja układu opalania, która zapewni całkowite ich spalenie. W trakcie topienia mosiądzów i brązów mamy do czynienia z odparowaniem cynku, które jest odbierany z gazów odlotowych w postaci tlenku cynku w filtrze workowym. Po stopieniu wsadu top jest analizowany, prowadzi się końcową korektę składu, po czym metal odlewa do form. Formy pudruje się substancjami mineralnymi w celu ograniczenia przywierania metalu. Wychłodzone wlewki układa się w stosy, pakuje i magazynuje na otwartej powierzchni.

6.1.6. Produkcja zapraw

Zaprawy, takie jak: CuP, CuNi, CuZnPb, CuBe produkowane są, podobnie jak wlewki stopów miedzi, w piecach obrotowych lub indukcyjnych. Natura powstających w trakcie procesu gazów technologicznych decyduje o sposobie ich oczyszczania. Bardziej rozbudowane systemy oczyszczania są wymagane, jeśli pracuje się na przykład z niezwykle trującym berylem, czy też agresywnym chemicznie fosforem.

6.1.7. Trawienie wyrobów z miedzi i jej stopów

Jedną z ostatnich operacji w produkcji wyrobów z miedzi i ze stopów miedzi jest trawienie powierzchni w celu osiągnięcia właściwego jej wyglądu i usunięcia obecnych zanieczyszczeń tlenkowych. Stosuje się trawienie kwaśne lub w roztworach niezawierających kwasów mineralnych. W przypadku trawienia kwaśnego stosowane są rozcieńczone roztwory kwasu siarkowego lub mieszanina kwasów siarkowego i azotowego, po czym elementy poddaje się intensywnemu płukaniu, suszeniu sprężonym powietrzem i końcowo pokrywa warstwą zabezpieczającą. W przypadku drugim trawienie odbywa się 2,5 do 3,5 % roztworami wodnymi izopropanolu. Roztwór izopropanolu krąży w obiegu zamkniętym. Jest filtrowany w celu usunięcia zawiesiny miedzi, po czym następuje korekta jego składu poprzez

dodatek czystego odczynnika. Po suszeniu sprężonym powietrzem wyrób bywa pokrywany woskiem (4,5 % emulsja wodna) w celu zabezpieczenia przed dalszym utlenianiem.

6.2. Aspekty środowiskowe – emisje związane z przetwórstwem miedzi

6.2.1. Emisja do powietrza

W przypadku procesu produkcji walcówki na druty miedziane, wyrobów i wlewków z miedzi i jej stopów, emisja do powietrza związana jest z:

- ✓ przyjmowaniem surowców i ich magazynowaniem,
- ✓ topieniem, rafinowaniem (jeśli jest stosowane) i odstawaniem oraz pracą, związanych z tymi operacjami, instalacji oczyszczania gazów odlotowych,
- ✓ odlewaniem, prowadzeniem przetwórstwa i działaniem urządzeń towarzyszących.

6.2.2. Ścieki przemysłowe

Przetwórstwo miedzi i jej stopów należy do dziedzin generujących niewielkie ilości ścieków. Wśród nich relatywnie największe potencjalnie zagrożenie stanowią emulsje, smary oraz zrzuty kąpieli stosowanych do trawienia powierzchni metalu.

6.2.3. Odpady przemysłowe

Przetwórstwo miedzi jest praktycznie bezodpadowe. Większość materiałów odpadowych zawiera znaczne ilości miedzi i jest zagospodarowywana w procesie produkcyjnym. Jeśli nie ma takiej możliwości, odpady kierowane są do odzysku w zakładach hutniczych.

6.3. Zestawienie minimalnych wymagań charakteryzujących najlepsze dostępne techniki w przetwórstwie miedzi

6.3.1. Magazynowanie i transport.

W zakresie magazynowania i transportu minimalne wymagania BREF'u dla przetwórstwa miedzi są zgodne z ogólnymi wytycznymi przytoczonymi w pkt.1.3.

6.3.2. NDT w przetwórstwie miedzi

Za najlepszą dostępną technikę dla procesów produkcji walcówki na druty i półfabrykatów z miedzi i jej stopów uważa się technologie Southwire, Contirod, Properzi&Secor, Upcast, Dip Forming, odlewanie ciągłe i inne zbliżone technologie wyposażone w odpowiednie instalacje ochrony środowiska. Najlepszymi dostępnymi technikami dla produkcji wlewków są wszystkie opisane powyżej, pod warunkiem, że zapewniają właściwy poziom ochrony środowiska.

6.3.3. Emisja zanieczyszczeń do powietrza z procesów przetwórstwa miedzi

Wymaganiem BREF'u jest, aby gazy opuszczające ciągi technologiczne procesów przetwórstwa miedzi były w sposób właściwy oczyszczone. Sprowadza się to w większości przypadków do ich schłodzenia (z odzyskiem ciepła, jeśli jest to uzasadnione) i odpylenia w wysokosprawnych urządzeniach, na przykład filtrach workowych lub ceramicznych. Starannie kontrolować należy pracę palników pieców topielnych, aby nie dopuszczać do nadmiernej emisji tlenku węgla. Podstawowe wymagania odnośnie właściwości gazów oczyszczonych emitowanych do atmosfery przytoczono w tablicy 4.2.

6.3.4. Gospodarka wodno-ściekowa dla technologii określanych jako NDT w przetwórstwie miedzi.

Ogólnym wymaganiem BREF'u jest, aby ścieki oczyszczone pozbawione były zawieszin, substancji organicznych (w przypadku przetwórstwa miedzi - takich materiałów pomocniczych, jak np. emulsje walcownicze) oraz zaadsorbowanych gazów. Wody odprowadzane do odbiorników powierzchniowych winny być również oczyszczane z jonów metali ciężkich. Przykładowo, możliwy do osiągnięcia poziom stężeń tych zanieczyszczeń to (mg/dm^3): Cu <0,1; Pb <0,5; As <0,01; Ni <0,1; Zn <0,15.

6.3.5. Gospodarka odpadami w technologiach określanych jako NDT w przetwórstwie miedzi

Zasadą najlepszej dostępnej techniki jest traktowanie powtórnego użycia lub recyklingu odpadów jako części procesu. W przypadku przetwórstwa miedzi, ze względu na wysokie stężenia metalu, odpady stałe są zwykle zwracane do procesu.

6.4. Przetwórstwo miedzi w Polsce

Największym zakładem przetwórstwa miedzi w Polsce jest Huta Miedzi Cedynia w Orsku, należąca do KGHM „Polska Miedź” S.A. W zakładzie tym (uruchomionym w roku 1979) produkuje się walcówkę na druty według technologii „Contirod”. Roczna produkcja wynosi ponad 230 000 ton. W roku 2006 uruchomiono nową instalację do wytwarzania walcówki z miedzi beztlenowej metodą „Upcast”, o wydajności 15 000 ton rocznie.

Instalacja „Contirod” składa się z pieca szybowego „Asarco” do topienia surowca, którym są katody miedziane. Wydajność pieca wynosi 45 t ciekłej miedzi na godzinę, o temperaturze 1120 °C. Top spływa do pieca odstojowego o maksymalnej pojemności 20 t. Z tegoż pieca transportowany jest do ciągłej maszyny odlewniczej „Hazelet”, która wytwarza, z szybkością 11,7 m/min., prostokątny w przekroju wlewek o temperaturze 850 °C. Wlewek ten jest następnie walcowany w 16 kłatkach metodą owal/okrąg. Produktem końcowym jest walcówka o średnicy 8 mm, chroniona warstwą syntetycznego wosku, pakowana w kręgi o masie 5 t.

W instalacji „Upcast” wytwarza się również walcówkę, o średnicy 8 mm i maksymalnej zawartości tlenu - 3 ppm.. Służy ona do produkcji mikrodrutów.

Innym wiodącym zakładem przetwórstwa miedzi jest „Hutmen” S.A. Podstawowy zakres produkcyjny tej firmy obejmuje :

- ✓ rury miedziane instalacyjne i ogólnego przeznaczenia,
- ✓ rury kondensatorowe mosiężne, miedzioniklowe i miedziane,
- ✓ pręty i rury mosiężne do kucia i skrawania,
- ✓ pręty i rury z brązów aluminiowych i miedzi,
- ✓ odlewnicze stopy miedzi.

Podstawowym wyrobem są obecnie rury instalacyjne - firma wytwarza ich ok. 8 000 ton rocznie stosując technologię walcowania pielgrzymowego.

Najważniejszym producentem blach, taśm i krążków z miedzi i mosiądzu jest w Polsce HMN „Szopienice” S.A. Taśmy i blachy ze stopów miedzi są ponadto produkowane w Walcowni Metali „Łąbędy”. Znaczący producentem wyrobów z metali kolorowych jest również Walcownia Metali Dziedzice S.A. Firma ta produkuje pręty mosiężne, rury z mosiądzów ołowiowych, rury mosiężne kondensatorowe i ogólnego przeznaczenia, taśmy, krążki i kształtowniki ze stopów miedzi. Wreszcie Huta „Będzin” S.A. - producent rur miedzianych i mosiężnych, kształtowników, prętów mosiężnych wyciskanych i mosiądzu odlewniczego w gąskach.

Wszystkie te zakłady prowadzą instalacje przetwórstwa miedzi zgodne z wymaganiami omówionego powyżej BREF'u.

7. Przetwórstwo aluminium

Przetwórstwo aluminium nie jest omawiane w „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”. Poniżej podano podstawowe informacje na temat stanu tej gałęzi przemysłu metali nieżelaznych w Polsce.

W ostatnich 15-tu latach obserwuje się w naszym kraju dynamiczny rozwój przemysłu aluminium. W tym okresie konsumpcja aluminium, liczona na głowę statystycznego mieszkańca wzrosła dwukrotnie. Przewiduje się dalszy wzrost tego sektora produkcji oraz konsumpcji. Obecnie wynosi ona 11 kg na osobę, przy średniej w krajach UE 26 kg/osobę. Dane te pokazują olbrzymie możliwości rozwoju i chłonności polskiego rynku w perspektywie nadchodzących lat.

Grupa przedsiębiorstw zajmujących się przetwórstwem aluminium w Polsce składa się z zakładów działających od lat 50 i 70 ubiegłego stulecia, oraz przede wszystkim z zakładów powstałych po transformacji ustrojowej. W grupie tej istotną rolę odgrywają małe i średnie przedsiębiorstwa. Należy również zauważyć, że wiele renomowanych koncernów, takich jak np. Volkswagen, Toyota, Teksid, Mahle, Federal Mogul, Ronal itp. ulokowały w Polsce produkcję części samochodowych, w głównej mierze stanowiących wyroby odlewane ze stopów aluminium. Do najbardziej dynamicznie rozwijającej się branży należy zaliczyć odlewnictwo, następnie przeróbkę plastyczną, a w szczególności procesy wyciskania. Należy stwierdzić, że rozwój Polskiego przemysłu aluminium jest silnie związany z branżą motoryzacyjną.

Polskie przedsiębiorstwa (w sensie kapitału) można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich należą:

- ✓ przedsiębiorstwa duże działające od wielu lat (Grupa Kęty, Aluminium Konin – Impexmetal S.A.)
- ✓ przedsiębiorstwa duże działające od początku lat 90-tych, których największymi reprezentantami są firmy: Nicromet, Eko-Świat, Alumetal, PMN Bobrek
- ✓ grupa ponad 30 dużych i 100 MŚP działających od wielu lat, łącznie z tymi, które powstały po transformacji ustrojowej

W drugiej grupie dominują duże koncerny zagraniczne, takie jak. Hydro, Sapa, VW, Toyota, Federal Mogul, Mahle, Ronal oraz wiele innych przedsiębiorstw z kapitałem zagranicznym reprezentujące przede wszystkim branżę motoryzacyjną. Ich liczba oraz wielkość inwestycji z roku na rok wzrasta.

W przypadku wyrobów przerabianych plastycznie roczna wielkość produkcji wynosi 160 000 ton, z czego 80 000 ton stanowią wyroby walcowane, 60 000 ton elementy wyciskane, pozostałe 20 000 ton stanowią druty i wyroby kute. Produkcja odlewów to w zdecydowanej większości produkcja na potrzeby motoryzacji; wynosi ona ok. 250 000 ton. Oznacza to, że Polska jest producentem 410 000 ton wyrobów z aluminium rocznie. Poniżej przedstawiono największych reprezentantów branży z określeniem dominującego rodzaju wytwarzanych wyrobów:

Walcownie:

Aluminium Konin - Impexmetal – blachy, taśmy
 NPA Skawina – walcówka przewodowa, drut przewodowy
 Grupa Kęty - folia

Kucie: odkuwki matrycowe

HSW Stalowa wola
WSK-ZOP Świdnik
LEIBER Poland

Wyciskanie: pręty, kształtowniki

Grupa Kęty S.A.
Sapa Aluminium Trzcianka
Hydro Aluminium Chrzanów
FINAL Dąbrowa Górnicza
Euro Metal Stalowa Wola

Odlewanie:

VW Poznań
MAHLE Krotoszyn
Federal Mogul Gorzyce
Ronald Wałbrzych
ATS-STAHLSCHMIDT & MAIWORM Stalowa Wola
Teksid Aluminium Bielsko Biała
Toyota Jelcz Laskowice
oraz ok. 30 innych mniejszych zakładów odlewniczych

Producenci stopów aluminium:

Stopy na bazie aluminium pierwotnego:

Eko-Świat Kłomnice – wlewki do przeróbki plastycznej, stopy odlewnicze

stopy na bazie recyklingu:

Nicromet Bestwina, Skawina, Oświęcim – stopy odlewnicze
Alumetal Kęty, Gorzyce – stopy odlewnicze
PMN Bobrek Oświęcim – stopy odlewnicze
POLST Aluminium Jelcz Laskowice – stopy odlewnicze

Aspekty środowiskowe przetwórstwa aluminium są bardzo zbliżone do tych, które określają oddziaływanie na środowisko przetwórstwa miedzi. Pierwszym etapem procesu jest namiarowanie wsadu, związane z komponowaniem mieszanki wsadowej ze zgromadzonych na składowisku materiałów. Mamy zatem do czynienia z możliwością zanieczyszczenia wód opadowych zbieranych z otwartych składowisk. Szczególnie dotyczy to producentów stopów, którzy stosują znaczny udział złomów we wsadzie. Operacje topienia związane są z emisją gazów charakterystyczne dla procesów hutniczych, zawierających ditlenek siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, ditlenek węgla, pyły oraz chlorki i fluorki, co jest charakterystyczne dla procesów przetopu surowców wtórnych aluminium. Operacje przetwórcze często prowadzone są z zastosowaniem różnego rodzaju środków wspomagających, jak emulsje, oleje. Zwykle krążą one w obiegu zamkniętym, ale wymagają częściowego wyprowadzania. Te odpady ciekłe muszą być, według stosownych technologii, oczyszczone. Odpady stałe występują w procesach przetwórstwa aluminium w bardzo ograniczonych ilościach, co wynika głównie z powszechnie stosowanych zawrotów odpadów do odpowiednich operacji technologicznych. Składowane są jedynie finalne żużle z przerobu zgarów w obrotowym piecu solnym.

8. Przetwórstwo cynku i ołowiu

Najlepsze dostępne techniki dla procesów przetwórstwa cynku i ołowiu nie są przedmiotem ustaleń BREF'u. Ze względu na naturalne podobieństwo procesów

przetwórczych, większość zapisów BREF'u poczynionych dla przetwórstwa miedzi i jej stopów ma zastosowanie także dla przetwórstwa cynku i ołowiu. Dotyczy to w szczególności oczyszczania gazów z pieców topliwych.

W Polsce przetwórstwo cynku ma niewielki zakres. Praktycznie jedynym zakładem funkcjonującym w tej dziedzinie jest ZM „Silesia” produkująca blachy i taśmy cynkowo – tytanowe, drut cynkowy i ze stopu ZnAl15, anody cynkowe walcowane, orynnowanie cynkowo – tytanowe. Roczna produkcja tych wyrobów wynosi 11 do 12 000 ton.

Jeszcze mniejsza masowo produkcja – ok. 7000 ton rocznie – charakteryzuje przetwórstwo ołowiu. Działalność tę prowadzi Baterpol Sp. z o.o., kontynuująca w tej dziedzinie tradycje byłej HMN „Szopienice”. Firma produkuje taśmy, blachy, anody do elektrowydzielania metali, te ostatnie ze stopu PbAg1, płaskowniki, pręty, rury, druty. Część przetwórcza powiązana jest z częścią metalurgiczną w zakresie zagospodarowania wszelkich powstających odpadów ołowionośnych.

9. Minimalne wymagania w zakresie monitoringu

Poniżej przedstawiono propozycje dotyczące organizacji prac monitorujących wykorzystanie zasobów, energii oraz emisje z instalacji będących przedmiotem niniejszego opracowania.

9.1. Monitoring emisji do powietrza

Monitoring wielkości emisji zanieczyszczeń do powietrza należy prowadzić na każdym emitorze:

- ✓ dwa razy w roku dla zanieczyszczeń, dla których ustalone będą w pozwoleniu wielkości emisji dopuszczalnej,
- ✓ raz w roku dla zanieczyszczeń, które wskazano w pozwoleniu, ale nie ustalono dla ich wielkości emisji dopuszczalnej.

Pomiarom emisji towarzyszyć winny zapisy pomocnicze dotyczące głównie czasu pracy źródeł emisji, czasu pracy urządzeń oczyszczających i wielkości produkcji.

9.2. Monitoring poboru wód podziemnych i powierzchniowych

Monitoring polegać ma na bieżącym rejestrowaniu ilości pobranej wody oraz jej analizie chemicznej z częstotliwością i w zakresie ustalonym przez organ wydający pozwolenie.

9.3. Monitoring zrzutu ścieków

Monitoring polegać ma na bieżącym rejestrowaniu ilości oczyszczonych ścieków oraz ich analizie chemicznej z częstotliwością i w zakresie ustalonym przez organ wydający pozwolenie, w przypadku ich zrzutu do odbiornika lub prowadzącego instalację, w przypadku ich oczyszczania przez organizację zewnętrzną.

9.4. Monitoring hałasu

Proponuje się dokonywać pomiaru równoważnego poziomu dźwięku co dwa lata, w miejscach wyznaczonych przez organ wydający pozwolenie.

9.5. Monitoring wytwarzania odpadów

Monitoring wytwarzania odpadów należy prowadzić na bieżąco, poprzez wystawianie kart ewidencji i kart przekazywania odpadów oraz odpowiednie gromadzenie informacji z zakresu ewidencji powstałych odpadów.

9.6. Monitoring wykorzystania zasobów

Monitoring wykorzystania zasobów polega na ścisłym bilansowaniu procesu produkcyjnego oraz określaniu i analizie jednostkowych wskaźników zużycia surowców i materiałów pomocniczych.

9.7. Monitoring zużycia energii

Kontrola zużycia energii elektrycznej ma istotne znaczenie z punktu widzenia ekonomiki procesów oraz skutków środowiskowych wynikających z produkcji tego rodzaju energii. Kontrola ta polegać winna na monitorowaniu i rejestracji parametrów elektrycznych urządzeń i analizie wyznaczonych wskaźników jednostkowego zużycia energii.

Literatura:

1. Monografia KGHM Polska Miedź S.A.”; Praca zbiorowa, CBPM Cuprum, Lubin 1996 r.
2. „Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries”, December 2001, EIPPCB, Seville.
3. Z.Misiołek: Przetwórstwo metali nieżelaznych na przełomie XX I XXI wieku, Rudy Metale, 2000, nr 9, s.471-488
4. J.Wesołowski: Struktura zużycia cynku w przetwórstwie krajowym i na świecie, Rudy Metale, 1998, nr 11, s.606-609
5. L.Ciura i współautorzy: Wybrane problemy badawczo – rozwojowe w przetwórstwie metali nieżelaznych, Rudy Metale, 2002, nr 5, s.213-219