

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Specjalne Chemikalia Nieorganiczne



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony
Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie
Ministra Środowiska**

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Specjalne Chemikalia Nieorganiczne

Opracowanie:

Zespół Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego

Przewodniczący TGR:
Andrzej Krześlak

Kierownik Zespołu Specjalistów:
Józef Hoffmann

Koordynatorzy :
Marian Maciejewski
Tomasz Małek

Współautorzy:
Józef Hoffmann
Stefan Zieliński

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, czerwiec 2005 r.

SPIS TREŚCI

1.0	WSTĘP	6
1.1	PRZEDMIOT PRZEWODNIKA	6
1.2.	ŹRÓDŁA INFORMACJI	6
1.3.	CEL I ZAKRES PRZEWODNIKA	6
1.3.1.	Struktura przewodnika	6
1.3.2.	Połączenie z innymi Dokumentami Referencyjnymi BREF	7
1.4.	INFORMACJE OGÓLNE	7
1.5	POWSZECHNIE STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	8
1.5.1.	Operacje	8
1.5.2.	Systemy ograniczania emisji	9
1.5.3.	Oczyszczanie gazów odpadowych	9
1.5.4.	Oczyszczanie ścieków	9
1.6.	POWSZECHNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW	10
1.7.	TECHNIKI BRANE POD UWAGĘ PRZY DOBORZE BAT	13
1.7.1.	Dostawa, operowanie i przygotowanie surowców i materiałów pomocniczych	13
1.7.2.	Synteza	13
1.7.3.	Separacja i oczyszczanie produktu	14
1.7.4.	Operowanie i magazynowanie produktu	14
1.7.5.	Zmniejszanie emisji	14
1.7.6.	Infrastruktura	15
1.7.7.	Energia	15
1.8.	TECHNIKI OCHRONY INNYCH KOMPONENTÓW ŚRODOWISKA	16
1.8.1.	Ochrona gruntu	16
1.9.	NARZĘDZIA ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO	16
2.0.	PIGMENTY NIEORGANICZNE	17
2.1.	INFORMACJE OGÓLNE	17
2.1.1.	Zastosowanie	17
2.1.2.	Toksyczność	19
2.1.3.	Ekonomika	19
2.1.4.	Europejski przemysł specjalnych pigmentów nieorganicznych	19
2.1.5.	Przemysł specjalnych pigmentów nieorganicznych w Polsce	19
2.2.	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI W PRODUKCJI PIGMENTÓW NIEORGANICZNYCH	19
2.2.1.	Synteza pigmentu	20
2.2.2.	Obróbka pigmentu	21
2.2.3.	Tlenkowe pigmenty żelazowe	24
2.2.4.	Pigmenty chromowe chromu(III)	27
2.2.5.	Pigmenty ołowiowe	29
2.2.6.	Pigmenty cynkowe	30
2.2.7.	Pigmenty kadmowe	36
2.3.	POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW W PRODUKCJI PIGMENTÓW	42
2.3.1.	Pigmenty żelazowe	42
2.3.2.	Pigmenty chromowe	44
2.3.3.	Pigmenty ołowiowe	45
2.3.4.	Pigmenty cynkowe	47
2.3.5.	Pigmenty kadmowe	47
2.4.	TECHNIKI ROZWAŻANE PRZY OKREŚLANIU BAT	47

3.0.	ZWIĄZKI FOSFORU	47
3.1.	INFORMACJE OGÓLNE	47
3.1.1.	Zastosowanie	48
3.1.2.	Toksyczność	48
3.1.3.	Wybuchy i zagrożenia	48
3.1.4.	Ekonomia	48
3.1.5.	Charakterystyka przemysłu związków fosforu w Europie	49
3.1.6.	Przemysł i produkcja związków fosforu w Polsce	49
3.2.	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI W PRODUKCJI ZWIĄZKÓW FOSFORU	49
3.2.1.	Chemizm procesu	49
3.2.2.	Procesy produkcyjne	49
3.2.3.	Magazynowanie i operowanie surowcami	50
3.2.4.	Magazynowanie i operowanie produktami	50
3.2.5.	Materiały stosowane do budowy aparatury	50
3.3.	POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW	51
3.3.1.	Zużycie energii	51
3.3.2.	Zużycie wody	51
3.3.3.	Emisja do powietrza	51
3.3.4.	Emisja do wody	51
3.3.5.	Produkty uboczne i odpady	51
3.4.	TECHNIKI BRANE POD UWAGĘ PRZY OKREŚLANIU BAT	52
3.4.1.	Używanie gorącego kondensatu do topienia i utrzymywania elementarnego fosforu w postaci ciekłej	52
3.4.2.	Użycie gazu obojętnego do ochrony elementarnego fosforu	52
3.4.3.	Użycie wody do ochrony elementarnego fosforu i jej zawrót do oczyszczania gazów odlotowych w skruberze	52
3.4.4.	Używanie elementarnego fosforu o niskiej zawartości organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń	52
3.4.5.	Użycie neutralnego roztworu w skruberze do obniżenia zawartości PCl_3 i tlenków fosforu w gazach odlotowych	52
3.4.6.	Użycie alkalicznego roztworu w skruberze do obniżania zawartości PCl_3 w gazach odlotowych	52
3.4.7.	Stosowanie całkowicie zamkniętych układów	52
3.4.8.	Stosowanie odzieży ochronnej i zachowanie specjalnych środków ostrożności	52
3.4.9.	Spalanie pozostałości podestylacyjnych w produkcji PCl_3	53
3.4.10.	Sposoby magazynowania związków fosforu	53
3.4.11.	Sposoby manipulowania i operowania związkami fosforu	53
4.0.	ZWIĄZKI SILIKONOWE	53
4.1.	INFORMACJE OGÓLNE	53
4.1.1.	Toksyczność	53
4.1.2.	Produkcja związków silikonowych w Europie	54
4.1.3.	Przemysł i produkcja związków silikonowych w Polsce	54
4.2.	STOSOWANE PROCESY I OPERACJE	54
4.2.1.	Emulsje silikonowe	54
4.2.2.	Oleje metylosilikonowe	56
4.2.3.	Pasty silikonowe	59
4.2.4.	Żywice silikonowe	60
5.0.	MATERIAŁY WYBUCHOWE	62
5.1.	INFORMACJE OGÓLNE	63
5.1.1.	Zastosowanie	63
5.1.2.	Toksyczność	63
5.1.3.	Produkcja w Europie	63
5.1.4.	Produkcja materiałów wybuchowych w Polsce	63
5.2.	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	63
5.2.1.	Chemizm procesu	64
5.2.2.	Surowce i materiały pomocnicze	64
5.2.3.	Reakcja	64
5.2.4.	Oczyszczanie produktu	64

5.2.5.	Suszenie produktu	64
5.3.	POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW	64
6.0	CYJANKI	64
6.1.	INFORMACJE OGÓLNE	65
6.1.1.	Zastosowanie	65
6.1.2.	Toksyczność	65
6.1.3.	Produkcja cyjanków w świecie i Europie	65
6.1.4.	Produkcja cyjanków w Polsce	65
6.2.	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	65
6.2.1.	Cyjanek sodu i cyjanek potasu	65
6.2.2.	Cyjanek srebra	68
6.2.3.	Cyjanozłocin potasu – dicyjanozłocian(I) potasu	70
6.2.4.	Cyjanek srebra i potasu $KAg(CN)_2$ – dicyjanosrebrzan potasu	71
7.0.	ROZPUSZCZALNE SOLE NIKLU I CHROMU	72
7.1.	INFORMACJE OGÓLNE	72
7.1.1.	Zastosowanie	73
7.1.2.	Toksyczność	73
7.1.3.	Produkcja rozpuszczalnych soli niklu w Polsce	73
7.2.	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	73
7.2.1.	Siarczan niklu	73
7.2.2.	Chlorek niklu	74
7.2.3.	Węglan niklu	74
7.2.4.	Azotan niklu	74
7.2.5.	Produkcja zasadowego siarczanu chromu	74
7.3.	POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW	75
7.3.1.	Emisja do powietrza i odbiorników wodnych	76
7.3.2.	Odpady stałe	76
7.3.3.	Energia, woda	76
7.4.	TECHNIKI ROZWAŻANE PRZY OKREŚLANIU BAT	78
8.0.	WYMAGANIA W ZAKRESIE MONITORINGU	79
9.0.	NOWE POJAWIAJĄCE SIĘ TECHNIKI	79
10.0.	WNIOSKI KOŃCOWE	79

1.0 WSTĘP

1.1 PRZEDMIOT PRZEWODNIKA

Niniejszy przewodnik zawiera informacje dotyczące stosowania najlepszych dostępnych technik BAT w produkcji Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych.

1.2. ŹRÓDŁA INFORMACJI

Przy przygotowaniu przewodnika korzystano z opublikowanego we wrześniu 2004 r przez Sekretariat ds. Dyrektywy IPPC w Sewilli Dokumentu Referencyjnego dla Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych – SIC BREF (wersja robocza - D1) oraz z materiałów dostarczonych przez krajowe zakłady produkujące chemikalia objęte tym dokumentem.

1.3. CEL I ZAKRES PRZEWODNIKA

Przewodnik odnosi się do zakładów produkujących tzw. Specjalne Chemikalia Nieorganiczne (Speciality Inorganic Chemicals – SIC). Szczegółowa definicja SIC przedstawiona jest w p. 1.2.4 przewodnika.

Celem przewodnika jest dostarczenie danych i wytycznych dotyczących poziomów emisji i zużycia surowców i energii odpowiadających najlepszym dostępnym technikom BAT, które ze względów ekonomicznych i technicznych są możliwe do praktycznego wykorzystania i stosowania w instalacjach krajowych produkujących SIC.

1.3.1. Struktura przewodnika

W strukturze przewodnika wyróżniono część ogólną dotyczącą Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych (p.1.2.4 – 1.2.8) oraz część szczegółową poświęconą poszczególnym grupom chemikaliów (p.1.3 – 1.8.) Rodzaj substancji zawartych w poszczególnych grupach przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Grupy chemikaliów objętych Przewodnikiem Najlepszych Dostępnych Techniek (BAT) w polskim przemyśle Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych

Grupa chemikaliów	Skład grupy
Pigmenty nieorganiczne	Pigmenty żelazowe: α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3 Pigmenty chromowe: Cr_2O_3 , chromiany Pigmenty kompleksowe: rutyłowe, spinelowe cyrkonowe, hematytowe/korundowe itd. Pigmenty cynkowe i barowe: ZnS , ZnO , $Zn_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$, Pigmenty ołowiowe: PbO , Pb_3O_4 Pigmenty kadmowe: CdS
Nieorganiczne związki fosforu	PCl_3 , $POCl_3$, PCl_5
Związki silikonowe	Metylochlorosilany, emulsje silikonowe, oleje silikonowe, pasty silikonowe, żywice silikonowe
Nieorganiczne materiały wybuchowe	azydek ołowiu, trinitrorezorcynian ołowiu, pikrynian ołowiu
Cyjanki	$NaCN$, KCN , $AgCN$, $KAu(CN)_2$, $KAg(CN)_2$
Nieorganiczne	Siarczany niklu: $NiSO_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$

rozpuszczalne niklu i chromu	związki	Chlorki niklu: NiCl ₂ , NiCl ₂ ·6H ₂ O Węglany niklu: NiCO ₃ , 2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O Azotany niklu: Ni(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Zasadowy siarczan chromu: Cr(OH)SO ₄
---------------------------------	---------	---

Dotychczasowa wersja opublikowanego SIC BREF jest pierwszą wersją roboczą (D1), nie zawierającą jeszcze wielu danych. W związku z tym należy oczekiwać, że niniejszy przewodnik będzie uzupełniany zarówno o dane dotyczące emisji i zużycia surowców, materiałów i energii jak również o nowe, nie ujęte jeszcze związki lub ich grupy.

1.3.2. Połączenie z innymi Dokumentami Referencyjnymi BREF

Określenie najlepszych technik BAT dla procesów wytwarzania Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych wymagać będzie korzystania również z innych Dokumentów Referencyjnych BAT dotyczących:

- ◆ Systemów Obróbki/Zarządzania Wodami i Gazami Odpadowymi w Sektorze Chemicznym (ang. CWW)
- ◆ Emisji z Magazynów (ang. ESB)
- ◆ Przemysłowych Systemów Chłodzących (ang. CV)
- ◆ Ogólnych Zasad Monitoringu (ang. MON)
- ◆ Ekonomiki i Efektów Ubocznych (ang. ECM)
- ◆ Dużych Spalarni (ang. LCP)
- ◆ Spalania Odpadów (ang. WI)
- ◆ Przemysłu Obróbki Odpadów (ang. WT)

1.4. INFORMACJE OGÓLNE

Termin „Speciality Inorganic Chemicals – SIC ” nie występuje w Dyrektywie IPPC i chociaż termin „specjalne” jest szeroko używany w przemyśle chemicznym dla odróżnienia od „wielko tonażowe” czy „masowe”, to nie ma wspólnie zaakceptowanej definicji tego terminu i prawie każdy producent chemikaliów posiada swoją własną definicję. Dlatego też, dla celów tego dokumentu (SIC BREF) przyjęto następującą definicję:

”Termin Specjalne Chemikalia Nieorganiczne (Speciality Inorganic Chemicals - SIC) oznacza substancje nieorganiczne produkowane przemysłowo, na ogół we względnie małych ilościach, zgodnie ze specyfikacją (tj. czystością) spełniającą szczególne wymagania użytkownika lub sektora przemysłowego (np. farmaceutycznego)”.

Przyjmuje się również, że przemysł SIC ma następujące cechy:

- a) przedsiębiorstwa wszystkich rozmiarów wytwarzają SIC,
- b) instalacje wytwarzające SIC należą do małych lub średnich,
- c) SIC są wytwarzane w instalacjach oddzielnych lub w instalacjach, które są częścią większych instalacji,
- d) SIC instalacja może być przeznaczona do produkowania jednego lub wielu SIC wyrobów,
- e) do produkowania SIC wykorzystuje się operacje periodyczne i ciągłe,
- f) poufność jest ważnym problemem dla przedsiębiorstw produkujących SIC,
- g) produkowanie SIC często wymaga oczyszczania produktów i zaawansowanych rozwiązań technicznych, aby sprostać nowym wymaganiom klientów.

Ze względu na dużą liczbę i ogromną różnorodność substancji SIC oraz stosowanych surowców i procesów produkcyjnych uznano, że dobrym podejściem w pracach nad SIC BREF jest skoncentrowanie się, na początek, na ograniczonej liczbie grup substancji SIC i opracowanie wniosków BAT dla każdej z tych grup. Dopiero w oparciu o te opracowania próbować wnioskować o grupowych lub ogólnych najlepszych technikach BAT, które mogłyby być zastosowane do

produkcji szerszego zakresu substancji, nie objętych dotychczasową specyfiką wybranych grup substancji SIC.

Do wyselekcjonowania grup substancji SIC Techniczna Grupa Robocza przy Biurze IPPC w Sewilli przyjęła następujące kryteria:

- grupa ma znaczenie przemysłowe (względnie wielki wolumen produkcji i względnie wielka liczba instalacji produkcyjnych),
- w procesach produkcyjnych danej grupy występują podobne zagadnienia związane z ochroną środowiska, co powoduje, że wymiana informacji w tym zakresie będzie szczególnie wartościowa,
- informacje o procesach produkcyjnych w obrębie danej grupy będą z łatwością dostępne tak, że praca nad SIC BREF może zostać ukończona w rozsądnym czasie.

W oparciu o powyższe kryteria wyselekcjonowano następujące sześć grup substancji:

- pigmenty nieorganiczne,
- nieorganiczne związki fosforu (PCl_3 , $POCl_3$, PCl_5)
- związki silikonowe
- nieorganiczne materiały wybuchowe
- cyjanki
- rozpuszczalne nieorganiczne sole niklu (dla potrzeb niniejszego Przewodnika do tej grupy włączono również rozpuszczalne sole chromu)

Należy oczekiwać, że niezbędne będzie w przyszłości rozszerzenie zakresu o kolejne grupy substancji SIC

1.5 Powszechnie stosowane procesy i techniki

1.5.1. Operacje

Chociaż procesy produkcji substancji SIC są bardzo zróżnicowane i w wielu przypadkach bardzo złożone, to można w nich wyróżnić pewne ogólne etapy, a mianowicie:

- dostawa, operowanie i przygotowanie surowców i materiałów pomocniczych,
- przeprowadzenie jednej lub kilku reakcji chemicznych,
- separacja i oczyszczanie produktu,
- operowanie i magazynowanie produktu,
- obniżanie emisji do środowiska.

Tabela 2. Powszechnie stosowane w produkcji SIC i związane z nimi oddziaływania na środowisko

Operacja	Grupa substancji SIC						Prawdopodobny wpływ na środowisko				
	1	2	3	4	5	6	Zużycie		Emisja		
							Energia	Woda	Atm.	Wody	Odpad
Rozpuszczanie surowca	X			X				X			
Mieszanie	X								X		
Reakcja	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Kalcynacja	X						X		X		
Przemywanie	X		X	X		X		X		X	X
Suszenie	X			X	X	X	X		X		
Mielenie suche	X								X		
Mielenie mokre	X							X	X		
Rozdrabnianie	X								X		

Przesiewanie					X				X		
Kondensacja		X	X						X		
Destylacja		X	X						X	X	X
Odparowanie						X					
Filtracja					X	X					
Hydroliza			X					X	X	X	
Ekstrakcja rozpuszczal.						X					
Prasowanie					X						
Granulacja					X						
Brykietowanie					X						

1– Pigmenty; 2– Związki fosforu; 3– Silikony; 4– Nieorganiczne materiały wybuchowe; 5– Cyjanki; 6– Rozpuszczalne sole niklu

W każdym z tych etapów wykorzystuje się jedną lub kilka operacji, których rodzaj i ilość zależą od charakteru procesu. Typowe i najczęściej wykorzystywane operacje w produkcji poszczególnych grup SIC oraz ich prawdopodobne oddziaływanie na środowisko przez związaną z nimi emisję wraz ze zużyciem energii i wody przedstawiono w Tab.2. Szczegółowa charakterystyka każdej z operacji znajduje się punkcie 2.2. SIC BREF.

1.5.2. Systemy ograniczania emisji

Systemy ograniczania emisji w produkcji SIC wykorzystują techniki „końca rury” w celu zbierania, recyklu, obróbki i usuwania niepożądanych cieczy, gazów i ciał stałych zawierających te zanieczyszczenia, które nie zostały lub nie mogą być wyeliminowane wcześniej w ramach zintegrowanego systemu zapobiegania i redukcji emisji („redukcji u źródła”).

1.5.3. Oczyszczanie gazów odpadowych

Gazy odpadowe są z reguły oczyszczane w miejscu powstawania i rzadko gazy o różnej charakterystyce są oczyszczane jednocześnie w jednej wspólnej instalacji. Główną przyczyną jest dopasowanie instalacji oczyszczającej do specyficznego składu gazu. Drugim ważnym powodem jest konieczność zwracania specjalnej uwagi na wydzielanie się toksycznych lub niebezpiecznych związków i ich oddziaływanie na otoczenie, jak również ze względu na bezpieczeństwo samego zakładu. Z uwagi na toksyczną charakterystykę wielu substancji występujących w produkcji SIC (cyjanki, związki fosforu) bezpieczeństwo jest często decydującym problemem.

Oczyszczanie gazów stosuje się do ograniczenia zawartości:

- ◆ cząstek stałych (np. pyłów, metali ciężkich),
- ◆ par lotnych związków organicznych,
- ◆ gazowych zanieczyszczeń powietrza.

Wybór systemu oczyszczającego lub sekwencji poszczególnych metod zależy od rodzaju zanieczyszczeń obecnych w gazach. W Tabeli 3 zestawiono metody i techniki oczyszczania stosowane w przemyśle SIC, która opiera się na Tabeli 1.3 BREF’u „Systemy Obróbki/Zarządzania Wodami i Gazami Odpadowymi w Sektorze Chemicznym” (ang. CWW).

1.5.4. Oczyszczanie ścieków

Oczyszczanie ścieków pochodzących z instalacji SIC obejmuje albo tylko wstępną albo całkowitą obróbkę oddzielnych strumieni ścieków. Zazwyczaj kieruje się je do centralnej oczyszczalni ścieków przystosowanej do produkcji SIC lub przystosowanej również do innych produkcji, gdy instalacje SIC są częścią większego kombinatu. Różne techniki obróbki ścieków i ich stosowalność do usuwania głównych zanieczyszczeń w przemyśle SIC przedstawia Tabela 4.

1.6. **POWSZECHNE POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW**

Zarówno emisja jak i zużycie surowców, materiałów i energii są bardzo specyficzne dla każdej produkcji SIC. Z tego powodu charakter i skala emisji znacznie zmieniają się ze względu na różnice w procesach produkcyjnych, tj.:

- ◆ składu surowców, w szczególności zawartości i rodzaju zanieczyszczeń,
- ◆ zakresu produkcji
- ◆ natury związków pośrednich,
- ◆ stosowanych materiałów pomocniczych,
- ◆ schematu i warunków procesu,
- ◆ zakresu technik zapobiegania emisji stosowanych w procesie,
- ◆ rodzaju metod obróbki strumieni odpadowych.

Ponadto, emisja z danej instalacji produkcyjnej SIC zmienia się w zależności od stosowanej procedury operacyjnej, tj.:

- ◆ operacji rutynowych,
- ◆ operacji nie rutynowych, np. rozruch, zatrzymanie instalacji, konserwacja sprzętu, awarie,
- ◆ zaprzestania produkcji.

Ponieważ jednak procesy produkcyjne SIC wykorzystują wiele wspólnych operacji i aparatów, możliwe jest, w sposób ogólny, rozważenie źródeł emisji i rodzaju zanieczyszczeń z nich emitowanych. W Tabelach 5 i 6 przedstawiono główne zanieczyszczenia emitowane do powietrza oraz zawarte w ściekach z produkcji SIC. Bardziej szczegółowy ich opis zawarto w rozdziałach 3 i 6 SIC BREF oraz w punktach niniejszego opracowania, poświęconych produkcjom poszczególnych grup substancji.

Tabela 3. Metody i techniki oczyszczania gazów w produkcji SIC

Odory							
gazowe lub lotne związki organiczne							
gazowe lub lotne związki nieorganiczne							
cząstki organiczne							
cząstki nieorganiczne							
aerozole cieczy							
aerozole ciał stałych							
TECHNIKA							
Usuwanie pyłów							
Separator (pre)	X	X	X	X			
Cyklon (pre)	X	X	X	X			
Skruber (FT)	X	X	X	X			
Elektrofiltr (FT)	X	X	X	X	(X)	(X)	
Filtr tkaninowy lub ceramiczny (FT)	X		X	X			
Filtracja katalityczna (FT)	X	X	X	X		X	
Dwustopniowy odpylacz (pol)	X		X	X			
Filtr HEAP (pol)	X		X	X			
HEAF (pol)		X					
Demister (pre, pol)		X			(X)		
Oczyszczanie gazów							
Separacja membranowa						X	
Kondensator (skraplacz) (pre)					(X)	X	
Skraplacz kriogeniczny (pre, FT)					(X)	X	(X)
Adsorpcja (FT)					X	X	X
Skruber wodny (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X

Skruber alkaliczny (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Skruber alkaliczno-utleniający (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)			X
Skruber kwaśny (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Biofiltracja (FT)					X	X	X
Bioskruber (FT)					X	X	X
Złoże biologiczne zraszane (FT)					X	X	X
Utlenianie termiczne (FT)				X		X	X
Utlenianie katalityczne (FT)						X	X
Spalanie w płomieniu(FT)						X	X
Oczyszczanie gazów spalinowych							
Wtrysk suchych alkaliów (FT)					X		
Wtrysk półsuchych alkaliów (FT)					X		
Wtrysk mokrego wapna (FT)					X		
SNCR (FT)					X		
SCR (FT)					X	(X)	
X: stosowane w pierwszym stopniu, (X): stosowane w drugim stopniu (pre): głównie w obróbce wstępnej (FT): stosowana jako końcowa technika obróbki (pol); stosowana głównie jako technika wykańczająca po technikach standardowych HEAP: wysoko sprawny filtr cząstek w powietrzu HEAF: wysoko sprawny filtr powietrza SNCR: selektywna nie katalityczna redukcja SCR: selektywna katalityczna redukcja							

Tabela 4. Metody i techniki stosowane w oczyszczaniu ścieków z produkcji SIC

Metoda	TSS	BZT CZT CWO	Refr actor CZT	AOX EOX	N – całk	NH ₄ -N (NH ₃)	PO ₄ - P	Me- tale ciężk.	Fe- nole	Oleje
Sedymentacja	X	(X) ^a						(X) ^j		
Flotacja powietrzna	X	X ^b						(X) ^j		X
Filtracja	X	(X) ^a						(X) ^j		
MF/UF	(X) ^c	(X) ^a								
Separacja olejów										X
Wytrącanie							X	X		
Krystalizacja							X	X		
Utlenianie chemiczne		X	X	X						
Mokre utlenianie powietrzem		X	X	X					X	
SCWO		X	X	X					X	
NF/RO		X	X	X				X		
Adsorpcja		X	X	X				X		
Wymiana jonowa		(X) ^d						X		
Ekstrakcja		X	X	X						
Destylacja / rektyfikacja		X	X	X						
Odparowanie		(X) ^c						X		
Stripping		(X) ^l		X		X				
Spalanie		X	X	(X) ^g		X		(X) ^k	X	X
Biodegradacja anaerobowa		X		(X) ^h	(X) ^h			X ^l		
Biodegradacja aerobowa		X		(X) ^h			X		X	
Nitry-/denitryfikacja					X	X				

a - tylko ciała stałe
b - nierozpuszczony materiał organiczny
c - drobne zawiesiny o niskiej koncentracji
d - jonowe związki organiczne
e - nietlotne związki organiczne
f - lotne związki organiczne
g - wymagana specjalna instalacja do spalania
h - tylko część biodegradowalna
j - nierozpuszczalne związki metali ciężkich
k - przechodzą do popiołu lub ścieków pochodzących z instalacji do spalania
l – w połączeniu z siarczanami wytrącanymi jako siarczki
BZT – biologiczne zapotrzebowanie tlenu
CZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu
CWO – całkowity węgiel organiczny
AOX – całkowite adsorbowalne halogenki organiczne
EOX – całkowite ekstrahowalne halogenki organiczne
SCWO – nadkrytyczne utlenianie w wodzie
NF/RO – nanofiltracja/odwrócona osmoza

Tabela 5. Główne zanieczyszczenia emitowane do atmosfery w produkcji SIC

Grupa związków	Pyły	SO ₂	NO _x	CO ₂	Fluorki	Zw. org.	HCl	HCN	NH ₃	LZO	Cl ⁻	Tlenki fosforu	Met. ciężk.
Materiały wybuch.			X										X
Pigmenty	X	X	X		X	X							X
Cyjanki			X	X				X	X	X			
Silicony	X		X				X				X		
Związki fosforu							X					X	
Sole niklu	X		X										X

Tabela 6. Główne zanieczyszczenia ścieków w produkcji SIC

	Materiały wybuchowe	Pigmenty	Cyjanki	Silicony	Związki fosforu	Sole niklu
AOX				X		
BZT		X				
CZT	X		X	X		
CWO			X			
CZZ	X	X				
Anilina		X				
Azotany	X					
Fosforany					X	
Siarczany	X	X		X		
As						X
Ba		X				
Cd		X				
Cr		X				
Cu				X		
Fe		X				
Ni						X
Pb	X					

Zn		X		X		
Cl				X		
CN			X			
NaCl					X	
NH ₄			X			

AOX – całkowite adsorbowalne halogenki organiczne

BZT– biologiczne zapotrzebowanie tlenu

CZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu

CWO – całkowity węgiel organiczny

CZZ– całkowita zawartość zawiesin

1.7. TECHNIKI BRANE POD UWAGĘ PRZY DOBORZE BAT

W tej części zestawiono techniki i sposoby postępowania uznawane jako mające potencjalne możliwości w osiągnięciu wysokiego poziomu ochrony środowiska w obrębie sektora przemysłowego objętego tym dokumentem. Nie wyczerpuje to jednak pełnej ich listy i inne techniki, które są już stosowane lub dopiero będą opracowane, mogą być równie skuteczne i efektywne.

Ze względu na specyfikę produkcji SIC techniki zostały zestawione w grupach według następujących głównych zagadnień:

- ◆ dostawa, operowanie i przygotowanie surowców i materiałów pomocniczych
- ◆ synteza
- ◆ separacja i oczyszczanie produktu
- ◆ operowanie i magazynowanie produktu
- ◆ obniżanie emisji (z włączeniem obróbki odpadów)
- ◆ infrastruktura
- ◆ energia
- ◆ techniki zapobiegające efektom w innych komponentach środowiska

1.7.1. Dostawa, operowanie i przygotowanie surowców i materiałów pomocniczych

Recykl stosowanych pojemników transportowych

Odbiór pustych pojemników przez dostawców chemikaliów i dodatków do ponownego ich użycia redukuje ilości odpadów oraz brak efektów ubocznych, jeżeli pojemniki są zwracane bez czyszczenia. Zaleca się stosowanie dużych pojemników.

1.7.2. Synteza

Zastąpienie stosowanych surowców

Ponieważ zanieczyszczenia surowców są częścią ogólnego strumienia odpadów, jedną z powszechnie stosowanych technik jest stosowanie do produkcji czystszych surowców. Efekty dodatnie to: zmniejszenie ilości odpadów oraz emisji do powietrza i odbiorników wodnych, niższe koszty wynikające z zastąpienia lub eliminacji surowców i materiałów pomocniczych. Efekty ujemne to: koszty budowy instalacji do oczyszczania surowców, koszty oczyszczania, dodatkowe zużycie energii (efekt w innych komponentach środowiska).

Poprawa wydajności reaktora

Jednym z najważniejszych parametrów decydujących o wydajności reaktorów stosowanych w produkcji SIC jest jakość mieszania ich zawartości. Poprawę mieszania można osiągnąć m.in. przez zwiększenie obrotów mieszadła, zainstalowanie przegród, zmianę konstrukcji mieszadła, zainstalowanie pompy cyrkulacyjnej, zmianę dystrybucji surowca.

Efektami dodatnimi są zmniejszenie zużycia surowca i zapobieganie reakcjom wtórnym, natomiast do efekty ujemnych zaliczyć trzeba koszt instalowanie nowego lub dodatkowego wyposażenia.

Usprawnienie układu katalitycznego

W przypadku reakcji katalizowanych na efektywność przemiany chemicznej w reaktorze decydujący wpływ ma stosowany układ katalityczny. Poprawę można osiągnąć przez zastosowanie innego, bardziej aktywnego i selektywnego oraz dłużej pracującego katalizatora. Tam gdzie to jest możliwe zaleca się stosowanie katalizatorów opartych na metalach szlachetnych zamiast na metalach ciężkich.

Efekty dodatnie to: mniejsze zużycie katalizatora, redukcja lub eliminacja produktów ubocznych, zmniejszenie zawartości metali ciężkich w ściekach, eliminacja lub redukcja emisji podczas aktywacji katalizatora. Efekty ujemne: koszt nowego katalizatora.

Optymalizacja procesu

Optymalizacja warunków reakcji i wykorzystania surowców redukuje wytwarzanie i wydzielanie odpadów. Zastosowanie komputerowych systemów kontroli umożliwia szybką i dokładną analizę procesu, automatyczne uruchamianie czy zatrzymywanie instalacji oraz szybką zmianę profilu produkcji, dzięki czemu ilość odpadów o zmiennych właściwościach zostaje zminimalizowana. Zaleca się również:

- ◆ wyrównywanie ciśnień w rurociągach odpowietrzających z reaktorów i zbiorników magazynowych, aby minimalizować straty w odgazach podczas okresowego napełniania,
- ◆ ustalenie właściwej kolejności dodawania reagentów i odczynników celem optymalizowania wydajności i zmniejszenia emisji,
- ◆ przy wykorzystaniu tej samej aparatury do wytwarzania różnych produktów optymalizowanie kolejności poszczególnych procesów dla minimalizowania operacji czyszczenia oraz zanieczyszczania reagentów w następnych procesach.

Efekty dodatnie: zmniejszenie emisji do powietrza, zmniejszenie emisji do odbiorników wodnych, zmniejszenie zużycia wody.

1.7.3. Separacja i oczyszczanie produktu

- (brak informacji w Brefie)

1.7.4. Operowanie i magazynowanie produktu

Gotowy produkt winien być przesyłany do odbiorcy w pojemnikach zwrotnych. Takie pojemniki po rozładowaniu zwraca się do producenta.

1.7.5. Zmniejszanie emisji

Techniki obróbki ścieków

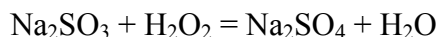
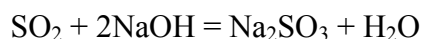
- (brak informacji w Brefie)

Techniki obróbki gazów

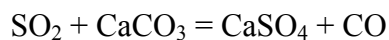
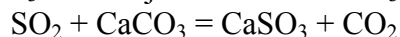
Techniki zmniejszania emisji SO₂

SO₂ jest emitowany w procesach, w których stosuje się siarkę jako czynnik redukujący. Do eliminowania SO₂ z gazów odlotowych stosuje się wiele technik, a mianowicie:

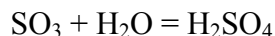
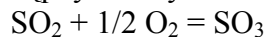
- wymywanie roztworem wodorotlenku sodu z utworzeniem Na₂SO₃. Niekiedy powstały Na₂SO₃ utlenia się przy pomocy H₂O₂



- wymywanie zawiesiną CaCO_3 . Powstaje zawiesina CaSO_3 i CaSO_4



- utlenianie SO_2 do SO_3 z następnym odzyskiem H_2SO_4



Podczas gdy wymywanie przy pomocy NaOH jak i CaCO_3 powoduje jednocześnie powstawanie ścieków, to utlenienie SO_2 do SO_3 pozwala otrzymać H_2SO_4 , który może być wykorzystany w procesie.

Spalanie Lotnych Związków Organicznych (LZO) w powietrzu procesowym wypuszczanym do atmosfery

Stosowane surowce mogą zawierać niewielkie ilości LZO (np. benzenu), który może znaleźć się w wielu strumieniach powietrza w procesie produkcyjnym. Strumień powietrza zawierającego LZO powinny być zidentyfikowane i oddzielone od pozostałych strumieni. Zawarte w nich LZO spala się w podgrzewaczu powietrza opalanym gazem ziemnym. Ciepło z podgrzewacza odzyskuje się do ogrzewania cyrkulującego powietrza, np. wykorzystywanego do osuszania produktu. Przewidywane poziomy emisji po spalaniu: stężenie $\text{C} < 0,6 \text{ mg/m}^3$, sprawność usuwania 99,9%. Efekty dodatnie: usunięcie LZO z gazów odlotowych, zmniejszenie zużycia gazu ziemnego w podgrzewaczu powietrza, redukcja kosztów energii, względnie niskie koszty inwestycyjne.

1.7.6. Infrastruktura

- (brak informacji w Brefie)

1.7.7. Energia

- (brak informacji w Brefie)

1.8. TECHNIKI OCHRONY INNYCH KOMPONENTÓW ŚRODOWISKA

1.8.1. Ochrona gruntu

Instalacje i aparaty, w których występują substancje (zazwyczaj ciecze) stanowiące potencjalne zagrożenia dla skażenia gruntu, powinny być zbudowane, eksploatowane i utrzymywane w sposób zapobiegający powstawaniu przecieków i wycieków. Powinny być szczelne, trwałe i wystarczająco odporne na mechaniczne, termiczne lub chemiczne szoki i naprężenia. Przecieki powinny być szybko wykrywane, a wyciekające substancje bezpiecznie zebrane i poddane obróbce/likwidacji. Realizuje się to przez zastosowanie nieprzepuszczalnego i trwałego podłoża (pełniącego rolę misy ściekowej) zbierającego wycieki, o pojemności odpowiadającej prawdopodobnemu wyciekowi. Alternatywnie może być użyty sprzęt o podwójnych ściankach z detekcją przecieków.

Niezbędne dane eksploatacyjne:

- ◆ pojemność podłoża zbierającego wycieki wynosząca przynajmniej 110% objętości największego zbiornika na danym obszarze i przynajmniej 25% całkowitej objętości magazynowanej/obrabianej objętości cieczy,
- ◆ sprawdzanie ciągłości i szczelność struktur ograniczających obszar podłoża i ich odporność na penetrację przez wodę lub inne substancje,
- ◆ przeprowadzanie załadunku i rozładunku materiałów tylko na przeznaczonym do tego obszarze, zabezpieczonym przed splotaniem cieczy poza jego granice,
- ◆ wyposażenie wszystkich studzienek pomp lub innych komór/zbiorników w instalacji oczyszczania ścieków, z których możliwe są wycieki, w czujniki sygnalizujące wysoki poziom cieczy,
- ◆ przygotowanie i realizowanie programu testowania zbiorników i rurociągów,
- ◆ inspekcja pod względem przecieków wszystkich złączy i zaworów na rurociągach transportujących inne ciecze niż woda i prowadzenie rejestru tych inspekcji,
- ◆ stosowanie układów zbierających przecieki ze złączy i zaworów rurociągów transportujących inne ciecze niż woda,

1.9. NARZĘDZIA ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO

Analiza wszystkich Dokumentów Referencyjnych wskazuje, że z jednej strony dotyczą one metod i wskaźników, z drugiej natomiast sposobów pracy, a ściślej sposobów kierowania pracą zakładu, nazywanych w Dokumentach „*Systemami Zarządzania Środowiskowego*” (*Environmental Management Systems*). Zgodnie bowiem z definicją słowo "technika" w Dyrektywie IPPC, oznacza nie tylko stosowane technologie, lecz zawiera również strategię zarządzania. Dlatego też uważa się, że największą skuteczność w ochronie środowiska osiąga się przez połączenie najlepszej technologii z najbardziej sprawnym i wydajnym sposobem jej stosowania. Systemy takie powinny być integralną częścią ogólnego systemu zarządzania, który obejmuje strukturę organizacyjną, procedury operacyjne, praktykę produkcyjną, zakresy odpowiedzialności, szkolenia, systemy kontroli itp. W każdym z Dokumentów przedstawiony jest najlepszy dla danego zakładu czy procesu system, przyjęty również jako Najlepsza Dostępna Technika. Chociaż wprowadzanie takich systemów nie jest traktowane jako obowiązek, to jednak uważa się je za niezbędne dla osiągnięcia podstawowego celu, jakim jest ochrona środowiska jako całości. Szczegółowe omówienie systemu dla instalacji produkujących SIC znajduje się w p. 4.9.2. SIC BREF.

2.0. PIGMENTY NIEORGANICZNE

Terminy „pigmenty nieorganiczne” i „specjalistyczne pigmenty nieorganiczne” są stosowane wymiennie i odnoszą się do grupy pigmentów nieorganicznych produkowanych przemysłowo w procesach chemicznych, z wyłączeniem ditlenku tytanu TiO_2 i sadzy.

2.1. INFORMACJE OGÓLNE

Pigmenty nieorganiczne są nierozpuszczalnymi, rozdrobnionymi stałymi barwnikami, których efekty optyczne opierają się na selektywnej (a w przypadku białych pigmentów również na nieselektywnej) absorpcji światła i na rozpraszaniu światła. Są one fizycznie i chemicznie trwałe i nie podatne na oddziaływanie nośnika lub substratu, w którym się znajdują.

Pigmenty nieorganiczne, zgodnie z ich zastosowaniem, mogą być klasyfikowane na różne kategorie, jako:

- ◆ **pigmenty białe:** np. oparte na siarczku cynku (tj. czysty siarczek cynku i Litopon – będący mieszaniną $BaSO_4$ i ZnS), siarczan baru, tlenek cynku
- ◆ **pigmenty barwne:** np. tlenki żelaza (czerwone, pomarańczowe, żółte, brązowe), błękit kobaltowy, siarczek kadmu, żółcień chromowa, kompleksowe barwne pigmenty nieorganiczne (CIC), pigmenty bizmutowo-wanadowe,
- ◆ **pigmenty czarne:** np. czerń żelazowa, czerń żelazowo-chromowa.

Oprócz funkcji do barwienia materiałów, mogą być one również klasyfikowane następująco:

- ◆ **pigmenty do magazynowania danych magnetycznych:** np. tlenki żelaza (domieszkowane lub nie domieszkowane), tlenek chromu, żelazowe pigmenty metaliczne, pigmenty barowo-żelazowe,
- ◆ **pigmenty inhibitujące korozję:** np. pigmenty fosforanowe, boranowe czy chromianowe,
- ◆ **pigmenty interferencyjne;** np. pigmenty na bazie miki i ditlenku tytanu,
- ◆ **pigmenty przeźroczyste:** np. tlenek żelaza, błękit kobaltowy,
- ◆ **pigmenty fosforyzujące:** np. siarczki metali ziem alkalicznych,
- ◆ **wypełniacze:** np. węglan wapnia, syntetyczna bezpostaciowa krzemionka,

Prawie wszystkie pigmenty nieorganiczne są tlenkami, siarczkami, uwodnionymi tlenkami, krzemianami, siarczanami lub węglanami. Na ogół składają się z cząstek o jednolitym składzie chemicznym, za wyjątkiem mieszaniny pigmentów.

2.1.1. Zastosowanie

Pigmenty są stosowane głównie w farbach i lakierach, tworzywach sztucznych, farbach drukarskich do papieru, tkanin i skóry, materiałach konstrukcyjnych, ceramice, kosmetykach.

Przy określaniu zastosowania pigmentu ważne są następujące cechy:

- ◆ ogólne chemiczne i fizyczne właściwości: budowa chemiczna, zawartość wilgoci, zawartość soli, zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie i/lub kwasie, rozkład uziarnienia cząstek, gęstość i twardość,
- ◆ wytrzymałość na światło, ciepło, warunki atmosferyczne i chemiczne (utrzymywanie stabilnych cech optycznych i antykorozyjnych),
- ◆ właściwości w połączeniu z układem powłokowym (np. zdolność do rozproszenia, zgodność z określonym wypełniaczem).

Pigmenty na bazie tlenków żelaza

Pigmenty na bazie tlenków żelaza reprezentują główną grupę pigmentów barwnych. Ich światowa produkcja w 1995 r wyniosła około 600000 ton pigmentów syntetycznych (produkowanych w procesach chemicznych) i 110000-120000 ton pigmentów naturalnych (wydobywanych górniczo). Wzrastające znaczenie pigmentów żelazowych wynika z ich chemicznej stabilności, dużej jednorodności odcieni i konkurencyjności cen w porównaniu z pigmentami należącymi do grupy CIC oraz pigmentami organicznymi. Pigmenty żelazowe zawierają chemicznie różne substancje barwne, takie jak: α -FeOOH (żółty), γ -FeOOH (żółto-pomarańczowy), Fe_3O_4 (czarny), γ - Fe_2O_3 (bązowy), α - Fe_2O_3 (czerwony).

Dzięki możliwości produkowania w szerokim zakresie uziarnienia syntetyczne pigmenty na bazie tlenków żelaza pozwalają na uzyskanie zarówno różnej siły krycia jak i różnych odcieni. Tym samym mogą zaspokoić wysokie zapotrzebowanie przemysłu farb i materiałów konstrukcyjnych na barwne pigmenty.

Kompleksowe barwne pigmenty nieorganiczne (Complex Inorganic Coloured (CIC) pigments)

Dla odróżnienia od dotychczasowej nazwy „tlenkowe pigmenty mieszane”, nazwę „kompleksowe” (CIC pigments) przyjęto dla podkreślenia faktu, że te pigmenty nie są mieszaniną, lecz składają się ze stabilnej struktury krystalicznej różnych kationów metalicznych. Najważniejszymi strukturami przyjmującymi obce kationy są: struktura rutyłu, cyrkonu i hematytu/korundu, lecz inne stabilne struktury również występują. W tabeli 8 przedstawiono różne pigmenty CIC, które jednak nie wyczerpują pełnej ich listy.

Pigmenty na bazie siarczku cynku i wytrącanego siarczanu baru

Pigmenty na bazie siarczku cynku (czysty ZnS i Litopon) charakteryzują się wysoką białością i znajdują coraz szersze zastosowanie w produkcji farb jak i w tworzywach sztucznych i włóknach syntetycznych. Siarczek cynku jest szczególnie przydatny do wbudowania we włóknach szklanych stosowanych do wzmacniania tworzyw sztucznych, gdyż jest mniej twardy od ditlenku tytanu, nie powodując tym samym ich uszkodzeń.

Wysokiej czystości strącany siarczan baru stosuje się jako funkcjonalny dodatek do farb i powłok, tworzyw sztucznych i papieru. W farbach i pokryciach wzmacnia efektywność barwnych pigmentów przeciwdziałając aglomeracji cząstek pigmentów.

Pigmenty chromowe chromu(III)

(brak informacji w Brefie)

Tabela 8. Przykładowe kompleksowe barwne pigmenty nieorganiczne

Struktura	Powszechna nazwa pigmentu	Wzór chemiczny
Pigmenty rutyłowe	Żółcień chromowo-antymonowa	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Braź chromowo-wolframowy	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
	Żółcień niklowo-antymonowa	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$
Pigmenty spinelowe	Błękit kobaltowo-glinowy	CoAl_2O_4
	Błękit kobaltowo-cynkowy	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
	Zieleń kobaltowo-chromowa	CoCr_2O_4
	Braź żelazowo-chromowo-manganowy	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$
Pigmenty cyrkonowe	Róż cyrkonowo-żelazowy	$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$
	Turkus cyrkonowo-wanadowy	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$
Pigmenty hematytowo/korundowe	Róż manganowo-glinowy	$(\text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$
	Czerń żelazowo-chromowa	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$
	Zieleń chromowa	Cr_2O_3
	Braź żelazowo-hematytowy	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$

2.1.2. Toksyczność

Dzięki niskiej rozpuszczalności (zarówno w wodzie jak w alkaliach i kwasach), toksyczność i bioprzyswajalność pigmentów nieorganicznych jest bardzo niska.

2.1.3. Ekonomia

Przemysł pigmentów nieorganicznych jest przemysłem dojrzałym, którego procesy zostały opracowane i zaadaptowane w ciągu ostatnich 200 lat. Dalsza ekspansja tego przemysłu w Europie jest jednak utrudniona z uwagi na wzrastającą konkurencję spoza UE. Siarczek cynku, siarczan baru i większość Litoponu jest produkowanych poza EU.

(Brak szczegółowych informacji o kosztach produkcji)

2.1.4. Europejski przemysł specjalnych pigmentów nieorganicznych

Nieorganiczne pigmenty produkowane są w zakładach o wielkości zatrudnienia od 250 do poniżej 50 pracowników, jednak przeważają te najmniejsze. Produkcje prowadzi się w zarówno w małych jak i dużych instalacjach stosując procesy okresowe i ciągłe. Instalacje mogą być samodzielne lub stanowić fragment większej instalacji.

2.1.5. Przemysł specjalnych pigmentów nieorganicznych w Polsce

Według dostępnych danych pigmenty nieorganiczne produkowane są w 4 zakładach. Zestawienie rodzaju produkowanych pigmentów wraz z wielkością rocznej produkcji przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Produkcja pigmentów nieorganicznych w Polsce

Zakład	Produkowane pigmenty	Wielkość produkcji
Zakłady Chemiczne ZACHEM S.A. (Zakład Barwników), Bydgoszcz	brunat żelazowy B czern żelazowa Z-160 żółcień żelazowa.	94,3 Mg/r, 73,3 Mg/r 3500 Mg/r.
Zakłady Chemiczne ALWERNIA S.A., Alwernia	zieleń chromowa Cr ₂ O ₃	720 Mg/r
Zakłady Tworzyw i Farb Złoty Stok	tlenek kadmu CdO fosforan cynku	750 Mg/r 2000 Mg/r
Huta Oława S.A., Oława	glejta PbO minia ołowiana Pb ₃ O ₄ biel cynkowa ZnO	2800 Mg/r 8400 Mg/r 9700 Mg/r
Z.Ch. PERMEDIA S.A., Lublin	Siarczek kadmu CdS; CdS,Se	

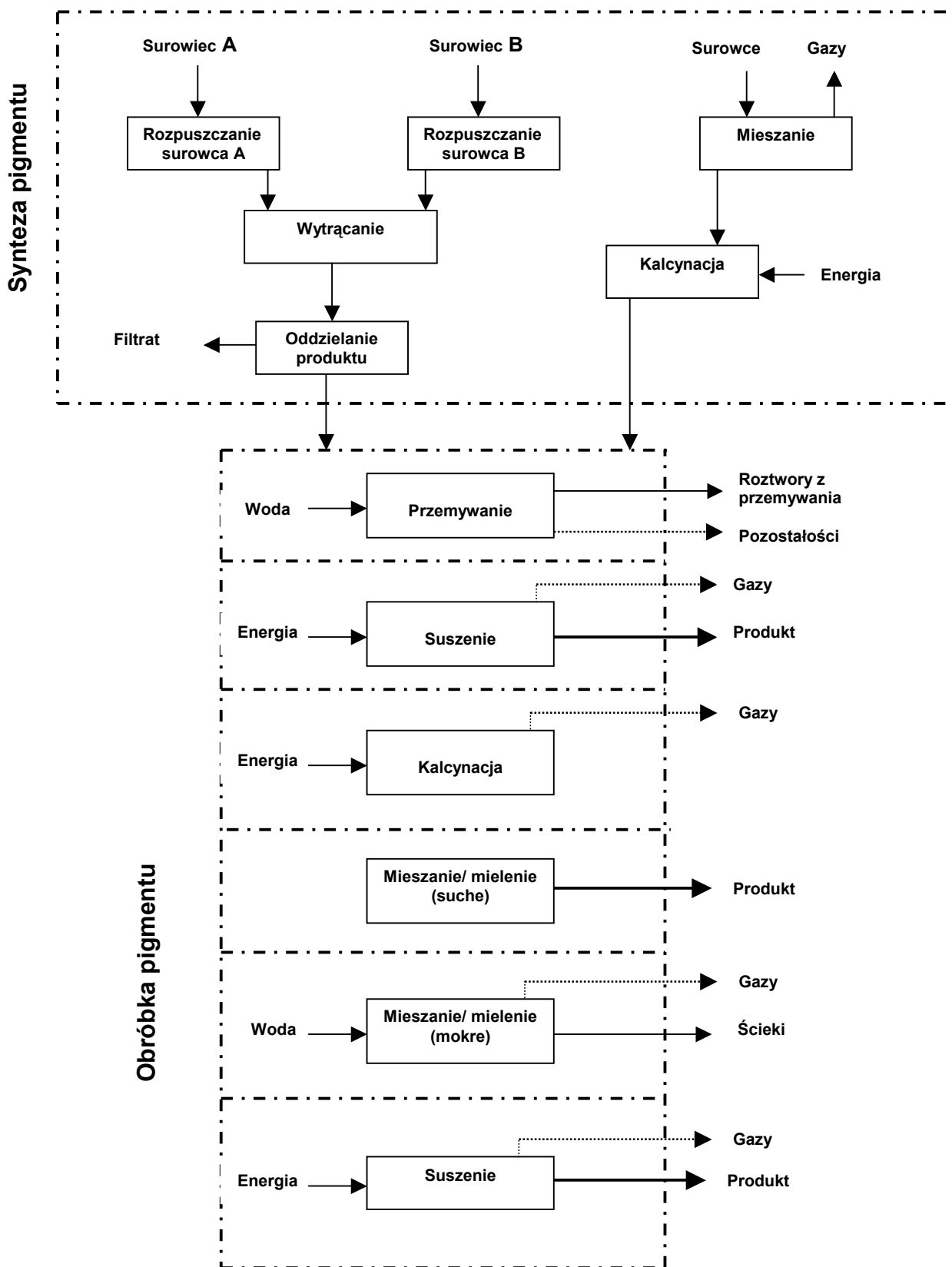
2.2. STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI W PRODUKCJI PIGMENTÓW NIEORGANICZNYCH

Ze względu na dużą różnorodność pigmentów nieorganicznych procesy produkcyjne zostały w wielu przypadkach opracowane indywidualnie, w oparciu o specyficzne technologie (know-how) poszczególnych firm. Technologie te są poufne i szczegółowe informacje (np. warunki procesu, surowce i dodatki) nie są w tym dokumencie podane. Nie mniej, możliwy jest opis ogólnych zasad produkcji i stosowanych technik.

Chociaż do produkowania różnorodnych pigmentów opracowanych zostało wiele procesów, sama produkcja może być podzielona na dwa główne etapy:

1. synteza pigmentu
2. obróbka pigmentu.

Te główne etapy wraz z zawartymi w nich operacjami przedstawia Rys. 1.



Rysunek 1. Ogólny schemat produkcji pigmentów nieorganicznych

2.2.1. Synteza pigmentu

Możliwe są dwie drogi syntezy:

- ◆ mokry proces chemiczny (metoda mokra)
- ◆ sucha kalcynacja (metoda sucha).

Mokry proces chemiczny

Proces mokry opiera się na reakcji wytrącania rozpuszczonych substancji z surowców i następnie oddzieleniu wytrąconego produktu. Po koniecznym niekiedy oczyszczaniu surowce są indywidualnie rozpuszczane w wodzie, kwasie, alkaliach lub roztworze soli. Otrzymane roztwory miesza się i kieruje do zbiornika dla wytrącenia produktu. Po wytrąceniu produkt oddziela się od roztworu przez filtrację, najczęściej w prasie filtracyjnej. Filtrat zawiera pozostałości substancji wyjściowych, produkty uboczne reakcji (na ogół sole), a w pewnych przypadkach może także zawierać pewne ilości produktu.

Metodę mokrą stosuje się dla surowców rozpuszczalnych, co występuje w przypadku siarczanów, chlorków i wodorotlenków metali. W przypadku tlenków, które są trudno lub nierozpuszczalne stosuje się suchą kalcynację.

Sucha kalcynacja

Suchą kalcynację możemy podzielić na **termiczny rozkład/konwersję** oraz na **reakcję wysokotemperaturową**

W termicznym rozkładzie/konwersji surowiec rozkłada się i ulega ewentualnej przemianie w podwyższonej temperaturze (pomiędzy 150 i 1300⁰C), np. utlenianie siarczanu żelaza tlenem z utworzeniem Fe₂O₃ i SO₃. Ten proces wymaga ścisłego kontrolowania zmian temperatury w czasie reakcji.

W reakcji wysokotemperaturowej surowce reagują ze sobą w reakcji w fazie stałej, która prowadzi do otrzymania pożądanego pigmentu. Reakcja przebiega zwykle w temperaturach 500 - 1400⁰C, poniżej temperatur topnienia surowców. Stosowanymi surowcami są zwykle tlenki, wodorotlenki lub węglany metali i tylko wyjątkowo inne związki metali. W niektórych przypadkach stosuje się w mniejszych ilościach mineralizatory (siarczany, chlorki i fluorki), co pociąga emisję tych substancji do powietrza. Gazowe produkty reakcji opuszczają komorę reakcyjną razem z gazami odpadowymi rozkładu/konwersji i reakcji wysokotemperaturowej.

Oddziaływanie syntezy pigmentów na środowisko

Mokry proces chemiczny wymaga dużych ilości wody i wytwarza duże ilości ścieków. Dlatego zmniejszenie emisji można uzyskać głównie przez odpowiednią metodę obróbki ścieków. Sucha kalcynacja wymaga znacznie więcej energii, zużywa natomiast mniej wody. Stąd główną uwagę poświęca się w niej na minimalizowanie emisji gazów odprowadzanych do atmosfery.

W produkcji danego pigmentu rzadko stosowane są obie metody. Wpływ na wybór metody mają często wymagania dotyczące jakości produktu.

2.2.2. Obróbka pigmentu

W obróbce pigmentu można wyróżnić następujące etapy:

- ◆ **przemywanie** dla usunięcia rozpuszczalnych produktów ubocznych, np. soli,
- ◆ **suszenie**,
- ◆ **kalcynację** celem zmiany struktury cząstek pigmentu,
- ◆ **mieszanie/mielenie** celem uzyskania właściwej wielkości cząstek (mielenie można przeprowadzać na sucho lub na mokro) z następnym suszeniem (po mieleniu mokrym).

Niezależnie od przyjętej metody syntezy, w niektórych przypadkach pigmenty wymagają przemywania dla usunięcia rozpuszczalnych soli. Etap przemywania jest źródłem ścieków zawierających duże ilości soli. Po przemywaniu pigmenty muszą być suszone, co generuje z kolei ~~gazy odlotowe i pozostałości po kondensacji pary wodnej. Ponieważ bardzo drobne cząstki pigmentu łączą się w większe jednostki - agregaty, które podczas chłodzenia tworzą na wyjściu z suszarni aglomeraty, produkt musi zostać zmielony, aby uzyskać wymaganą wielkość cząstek. Mielenie może powodować emisję pyłu.~~

Przemywanie, suszenie i mielenie przeprowadza się w produkcji takich pigmentów jak: żółcień chromowa, oranż molibdenowy, błękit żelazowy, żółcień kadmowa i wanadan bizmutu oraz w produkcji pigmentów anty-korozyjnych jak: chromian cynkowo-potasowy, chromiany cynku lub strontu, fosforan cynku i fosforan chromu.

W produkcji niektórych pigmentów (np. kadmowych) potrzebna jest dodatkowa kalcynacja dla restrukturyzacji cząstek pigmentu.

2.2.2.1. Metody redukcji emisji z operacji obróbki pigmentów

Dla przedstawionych powyżej operacji możliwe jest dokonanie klasyfikacji procesów oczyszczania gazów i ścieków w produkcji pigmentów bez szczegółowych informacji o procesie produkcyjnym.

Oczyszczanie gazów

Głównymi źródłami emisji gazów odpadowych są piece (obrotowe, komorowe, tunelowe) oraz suszarnie i młyny (przy mieleniu suchym). Wybór metody obróbki zależy od składników gazu. W tabeli 10 podano przykłady metod oczyszczania dla różnych rodzajów gazów.

Tabela 10. Przykłady oczyszczania gazów w produkcji pigmentów nieorganicznych

Zanieczyszczenie	Źródło	Produkowany pigment	Metoda oczyszczania
Pyły	Piec Suszarka Suche rozdrabnianie	Pigmenty CIC Pigmenty Cr(III) Pigmenty Fe _x O _y Pigmenty ZnS	- cyklon - elektrofiltr - mycie obojętne - filtr tkaninowy
SO ₂	Piec	Pigmenty CIC Pigmenty Cr(III) Pigmenty ZnS	- utlenianie SO ₂ do SO ₃ i przerób na H ₂ SO ₄ - mycie alkaliczne
NO _x	Piec	Pigmenty CIC	- oczyszczanie poniżej dopuszczalnego poziomu
Fluor/fluorki	Piec	Pigmenty CIC	- mycie mlekiem wapiennym
Lotne związki organiczne	Reactor	Tlenki żelaza w procesie Laux	- spalanie

Pyły

Zależnie od wymagań jakościowych, wielkość cząstek pigmentu musi być w zakresie 0.01 – 30 μm, co jest przyczyną emisji pyłów w procesie.

Dla zmniejszenia emisji pyłów gazy piecowe z kalcynacji kieruje się do cyklonu. Do dalszego obniżenia zawartości pyłu można w następnym stopniu wykorzystać albo suche odpylanie albo elektrofiltr. Pył usunięty z gazu zawraca się do procesu. Alternatywnie można stosować wymywanie, które jednak powoduje powstawanie odpadów ciekłych wymagających obróbki. Przemywanie jest preferowane, gdy w gazach obok pyłów znajdują się jeszcze inne zanieczyszczenia.

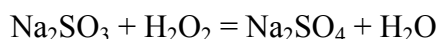
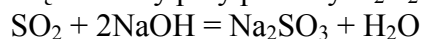
Kalcynacja pigmentu w ceramicznych kapslach normalnie generuje bardzo mały poziom pyłów i dodatkowe oczyszczanie (prócz cyklonów) nie jest wymagane. Do ogrzewania pieców i suszarni normalnie stosuje się gaz ziemny.

~~Ditlenek siarki (SO₂)~~

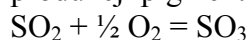
Wydzielanie SO₂ występuje w przypadkach, gdy jako czynnik redukujący dodawana jest siarka (np. w produkcji pigmentów na bazie tlenku chromu(III)). Do eliminacji SO₂ z gazów stosuje się dwie metody:

- ◆ wymywanie roztworem wodorotlenku sodu z utworzeniem Na₂SO₃

Powstały Na_2SO_3 utlenia się niekiedy przy pomocy H_2O_2



- ◆ spalanie SO_2 i konwersja do SO_3 z następnym odzyskiem H_2SO_4 , który może być wykorzystany w procesie produkcji pigmentu



Podstawy oczyszczania ścieków

Ścieki z produkcji pigmentów, głównie w przypadku stosowania mokrej metody syntezy, zawierają następujące zanieczyszczenia:

- ◆ rozpuszczone związki metali ciężkich
- ◆ zawiesiny pigmentów i produktów ubocznych reakcji (np. $\text{Cr}(\text{OH})_3$)
- ◆ alkaliczne sole używanych kwasów mineralnych
- ◆ materiały (zależnie od procesu) jak: siarczki z produkcji siarczku cynku, azotany i azotyny z produkcji pigmentów kadmowych, fluorki i wanad z produkcji pigmentów cyrkonowych.

Takie składy ścieków determinują metodę ich oczyszczania, a mianowicie:

- ◆ zateżanie celem zmniejszenia objętości ścieków (np. odparowanie)
- ◆ obróbka wstępna, w przypadku dużej zawartości zanieczyszczeń połączona z odzyskiem składnika (przez wytrącanie i flokulację) i zawrót składnika do procesu
- ◆ obróbka jedną metodą (np. redukcja chromu(VI))
- ◆ neutralizacja i wytrącanie/flokulacja z całej ilości ścieków

Dla wytrącania/flokulacji wartość pH ustala się przez dodatek wodorotlenku sodu, mleka wapiennego lub węglanu sodu, a metale ciężkie wytrąca się w postaci wodorotlenków. Po sedymentacji i odwodnieniu przez filtrację osad można zawrócić do procesu, np. w produkcji pigmentów kadmowych, Litoponów, strącanego siarczanu baru lub tlenkowych pigmentów chromowych.

Strumienie z obróbki wstępnej miesza się z innymi strumieniami procesowymi (np. wody z płukania i czyszczenia) i kierowane z powrotem do strącania/flokulacji.

Stałe pozostałości odfiltrowuje się, odwadnia i usuwa. Strumienie roztworów z operacji końcowych kieruje się do oczyszczalni ścieków (w przypadku dużych zakładów produkcyjnych) lub odprowadza do odbiorników. Oczyszczanie biologiczne dla eliminowania śladów zanieczyszczeń organicznych jest potrzebne tylko dla procesu Laux w produkcji tlenkowych pigmentów żelazowych.

Dla uniknięcia problemów związanych z toksycznością dla ryb strumieni ścieków odprowadzanych z mokrych procesów produkcji pigmentów, strumienie te mogą być mieszane z innymi, mniej toksycznymi strumieniami, przed wprowadzeniem ich do odbiornika czy wprowadzeniem do komunalnych oczyszczalni ścieków.

Oprócz obróbki strumieni, do redukcji ilości ścieków można stosować:

-
- ◆ optymalizację operacji przemywania
 - ◆ stosowanie suchych metod oczyszczania gazów.

Ścieki z mokrego oczyszczania gazów są oczyszczane zgodnie z powyższym opisem.

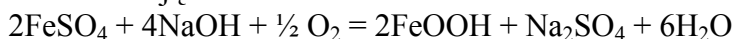
2.2.3. Tlenkowe pigmenty żelazowe

W przemysłowej produkcji pigmentów żelazowych stosuje się:

- ◆ wytrącanie (pigmenty żółte, czerwone, pomarańczowe, czarne),
- ◆ proces Penniman-Zoph (pigmenty żółte, czerwone, pomarańczowe, czarne),
- ◆ proces Laux (pigmenty czarne, brązowe, żółte).

2.2.3.1. Procesy wytrącania i proces Penniman-Zoph

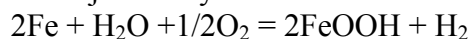
W procesie stosującym wytrącanie do roztworu siarczanu żelaza(II) dodaje się wodorotlenek sodu i powietrze. Utlenianie żelaza i wytrącanie pigmentu przebiega w temperaturze ok. 70°C zgodnie z reakcją:



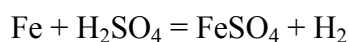
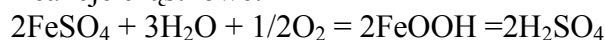
Wyjściowy siarczan żelazowy z reguły stanowi odpad z innych gałęzi przemysłu (produkcja TiO_2 , trawienie żelaza i stali), pod warunkiem, że nie zawiera barwiących składników (związki Mn i Cr).

W procesie Penniman-Zoph (najbardziej rozpowszechnionym do produkcji żółtych pigmentów) żelazo metaliczne w postaci wiórów rozpuszcza się i utlenia powietrzem w obecności FeSO_4 jako katalizatora.

Reakcja sumaryczna:



Reakcje cząstkowe:



W porównaniu z wytrącaniem zaletą tego procesu jest znaczna redukcja ilości powstających odpadowych soli (np. Na_2SO_4 czy NaCl), gdyż powstający kwas siarkowy jest od razu zużywany do rozpuszczania żelaza. Do produkcji zużywa się żelazne odpady z innych gałęzi przemysłu. W obydwu procesach wydzielony pigment oddziela się od roztworu, przemywa, suszy oraz, jeżeli jest to konieczne, kalcynuje i mieli.

Oczyszczanie gazów

Gazy zarówno z procesów termicznych jak i suchego mielenia zawierające pyły są w wielu przypadkach wstępnie odpylane w cyklonach, a następnie w filtrach tkaninowych (gazy z mielenia) lub elektrofiltrach (gazy z suszenia pigmentów).

Oczyszczanie ścieków

Strumienie ścieków zawierają roztwory macierzyste, popłuczki z filtrów oraz popłuczki z mycia aparatury, z tym, że roztwory macierzyste z procesu wytrącania zawierają duże ilości Na_2SO_4 i zawiesinę pozostałego FeSO_4 , natomiast zawartość soli w strumieniach z procesu Penniman-Zoph jest znacznie mniejsza.

Nierozpuszczalne w wodzie zawiesiny pigmentów oddziela się w sedymentatorach i, jeżeli to możliwe, zawraca do procesu. Po sedymentacji zawarty w ściekach FeSO_4 utlenia się powietrzem i wytrąca powstały Fe(III) przy pomocy NaOH lub mleka wapiennego z dodatkiem flokulantów. Wytrącony osad oddziela się i kieruje na składowisko.

2.2.3.2. Proces Laux

Proces Laux opiera się na reakcji utleniania żelaza metalicznego nitrobenzenem w roztworze zawierającym dodatki chlorku glinu, chlorku żelaza, kwasu siarkowego i kwasu fosforowego. Zależnie od warunków procesem produktami są Fe_3O_4 lub FeOOH . Proces jest stosowany w jednym tylko zakładzie w Europie (Krefeld RFN) i nie ma obecnie znaczenia. Nie przewiduje się również jego dalszego rozwoju. Z tego względu nie jest omawiany w niniejszym dokumencie.

2.2.3.3. Procesy produkcji pigmentów żelazowych stosowane w polskim przemyśle chemicznym

Brunat żelazowy B

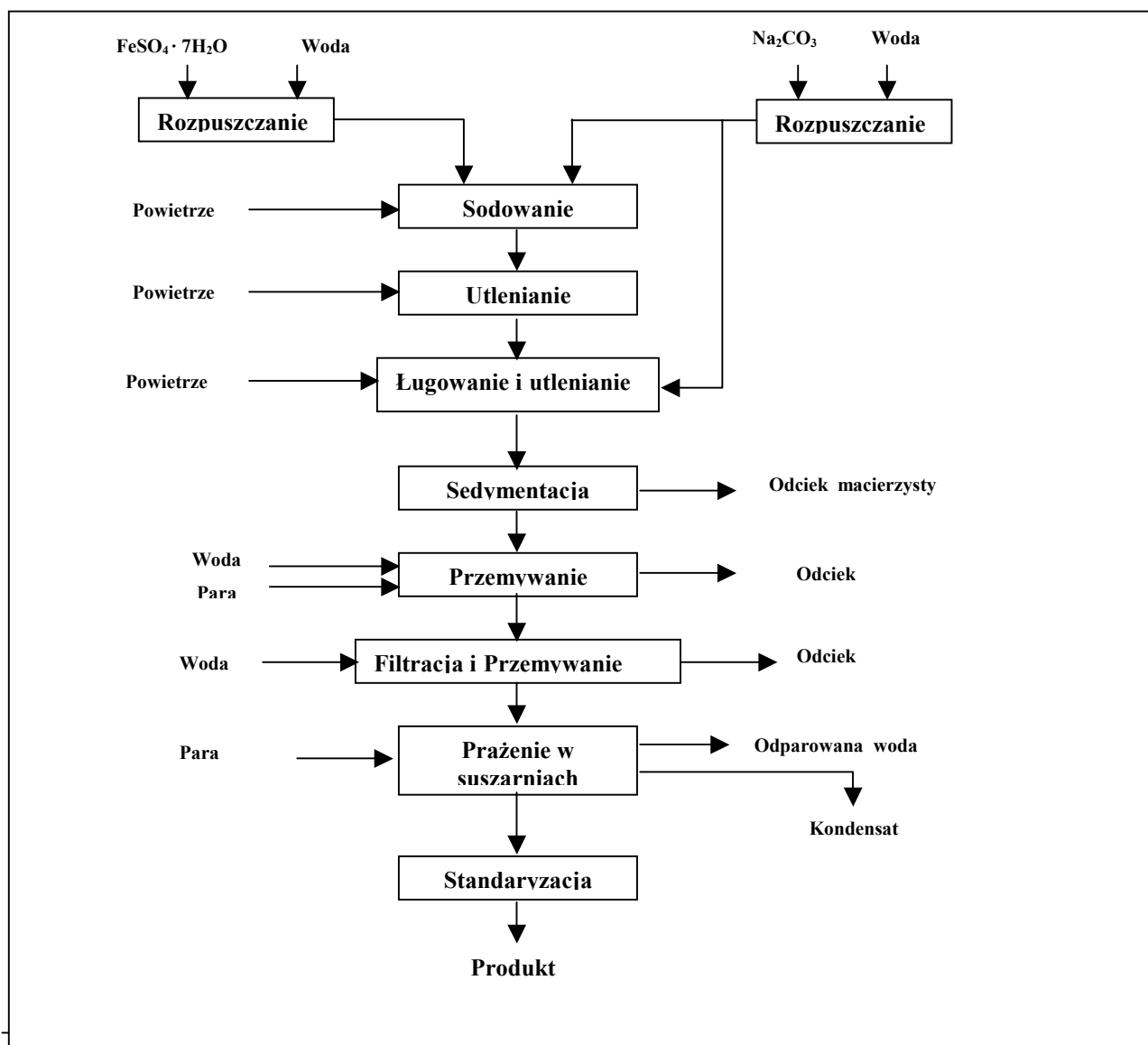
Pigment produkowany jest przez wytrącanie żelaza(II) z roztworu FeSO_4 przy pomocy Na_2CO_3 , utlenienie żelaza(II) w osadzie do żelaza(III) powietrzem i po oddzieleniu osadu prażenie w suszarni. Pigment produkowany jest okresowo, w instalacji przeznaczony tylko dla tego procesu. Wielkość pojedynczej szarży wynosi 1100 kg. Schemat procesu przedstawia Rys. 2.

Czerń żelazowa Z-160

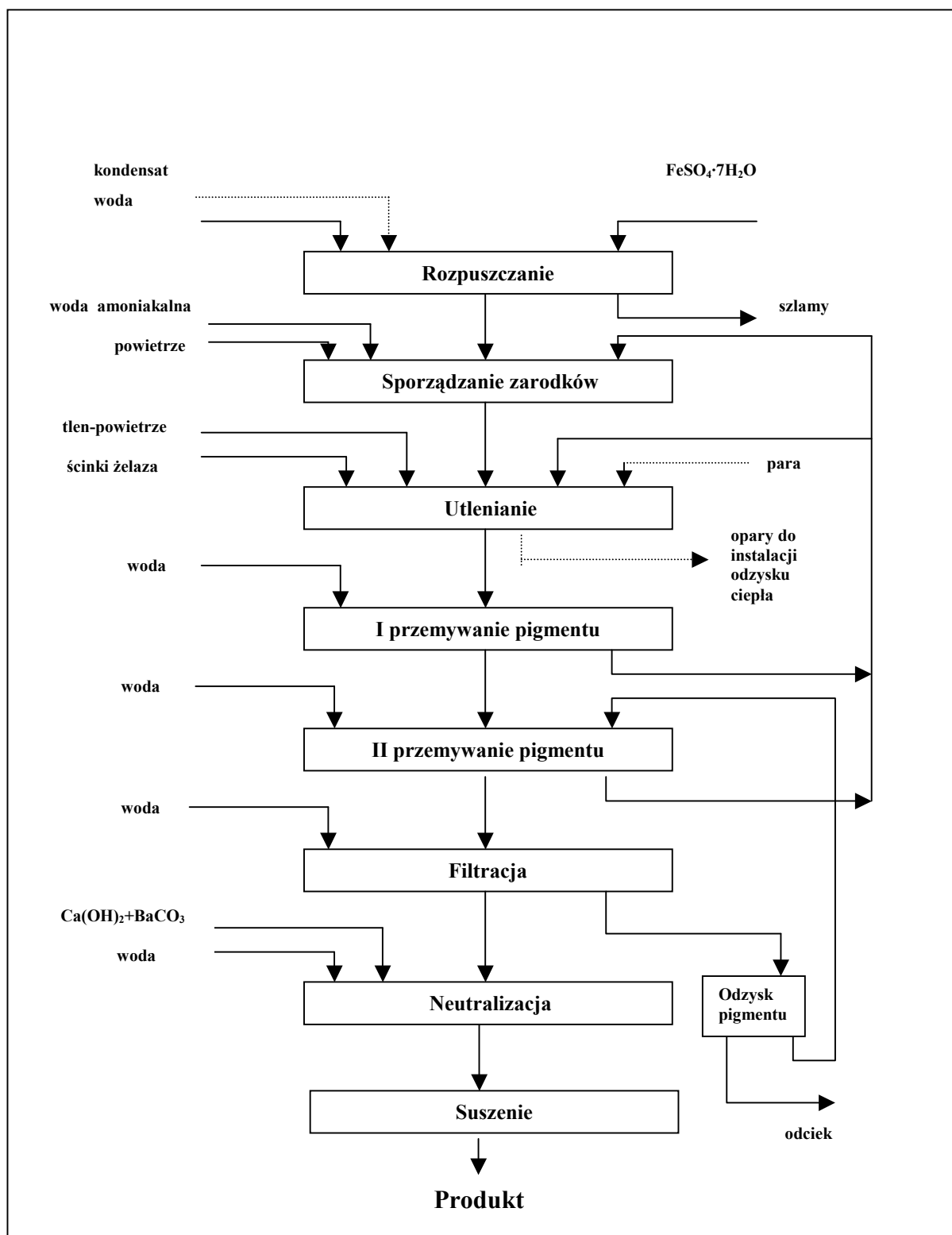
Pigment produkowany jest okresowo, podobnie jak pigment Brunat żelazowy B w instalacji przeznaczony do tego celu. Wielkość pojedynczej szarży wynosi 110 kg. Schemat procesu jest analogiczny jak na Rys.2.

Żółcień żelazowa

Pigment o nazwie handlowej **Żółcień żelazowa** produkowany w procesie Penniman-Zoph, przez rozpuszczenie żelaza metalicznego w postaci ścinków i jego utlenienie tlenem z powietrza w obecności FeSO_4 . Do wtrącanie żelaza(II) z roztworu stosowana jest woda amoniakalna. Pigment produkowany jest okresowo, w instalacji przeznaczony tylko dla tego procesu. Wielkość pojedynczej szarży wynosi 6350 kg. Schemat procesu przedstawia Rys.3.



Rys. 2. Schemat produkcji pigmentu Brunat żelazowy B

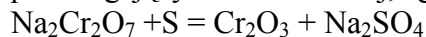


Rysunek 3. Schemat produkcji pigmentu Żółcień żelazowa Z-160

2.2.4. Pigmenty chromowe chromu(III)

2.2.4.1. Opis procesu

Tlenek chromu(III) produkuje się przez redukcję związków chromu(VI) w procesie przebiegającym w fazie stałej, zgodnie z reakcją:



Głównym produktem ubocznym reakcji kalcynacji jest siarczan sodu, drugim SO_2 . Po reakcji produkt przemywa się wodą dla usunięcia rozpuszczalnych w wodzie soli, a następnie suszy, miele i pakuje dla transportowania.

Oczyszczanie gazów

Źródłami głównej emisji gazów są: mieszanie surowców, piec obrotowy do kalcynacji, suszenie i mielenie produktu. Gazy z mieszania surowców odpyła się na mokro w płuczkach, co pociąga za sobą powstawanie ścieków zawierających usunięte z gazów zanieczyszczenia. Gazy z pieca do kalcynacji zawierają pyły i ditlenek siarki. Pyły usuwa się na mokro w płuczkach, stosując do wymywania wodę z płukania gazów z mielenia. Pozostały w gazach SO_2 utlenia się do SO_3 i przerabia na 10- 20% H_2SO_4 . Kwas ten zużywany jest do zakwaszania ścieków przed redukcją chromianów. Strumienie gazów z suszenia i mielenia produktu oczyszcza się jak wyżej.

Oczyszczanie ścieków

Główne strumienie ścieków oraz ich skład przedstawia Tabela 11.

Tabela 11. Główne strumienie ścieków z produkcji pigmentów chromu(III)

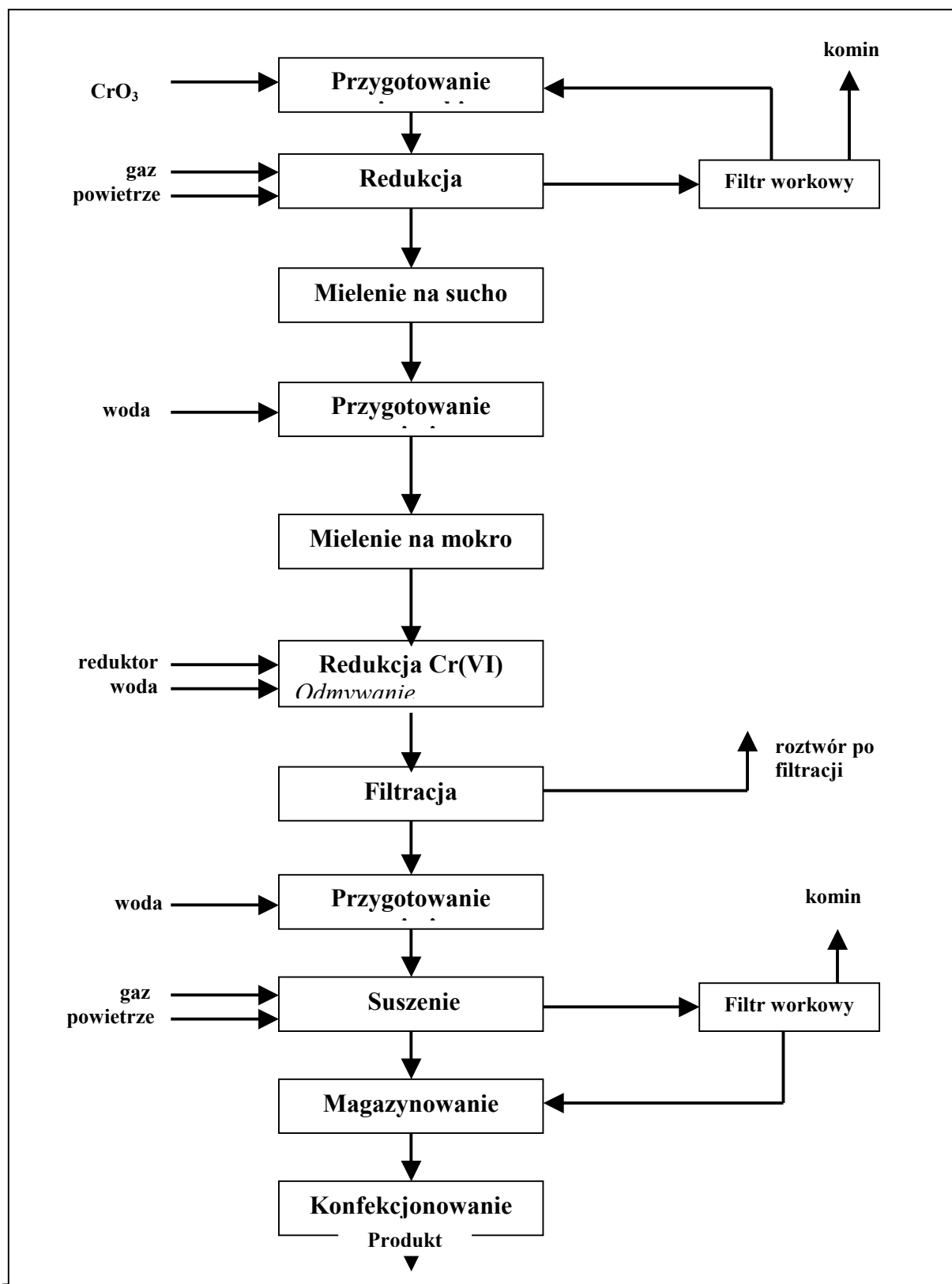
Etap procesu	Źródło ścieku	Zanieczyszczenie
Mieszanie surowców	Woda z przemywania gazów odlotowych	Dichromian sodu
Przemywanie produktu z rozpuszczalnych soli	Popłuczki z przemywania	Siarczan sodu Dichromian sodu Zawiesina pigmentu
Mieszanie/mielenie, pakowanie produktu	Woda z mycia aparatury	Zawiesina pigmentu

Związki chromu (VI) muszą być wydzielone ze ścieków. Nieprzereagowany dichromian sodu redukuje się do chromu(III) przy pomocy SO_2 lub NaHS w lekko kwaśnym środowisku. Zredukowany chrom(III) wytrąca się wodorotlenkiem sodu jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$, oddziela, suszy i zwraca do procesu. Zawiesinę pigmentu oddziela się przez sedymentację, szlamy odwadnia mechanicznie i zwraca do procesu.

Ścieki po usunięciu związków chromu i zawiesin są razem z innymi strumieniami ścieków ponownie oczyszczane w procesie wytrącania i odprowadzane do odbiorników wodnych.

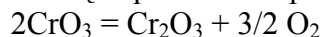
2.2.4.2. Proces produkcji pigmentu chromowego stosowany w polskim przemyśle chemicznym

Opis procesu



Produkcja zielonego Cr_2O_3 w Z.Ch. ALWERNIA polega na rozkładzie bezwodnika kwasu chromowego CrO_3 w wysokiej temperaturze, zmieleniu na sucho i na mokro otrzymanego Cr_2O_3 , odmyciu części rozpuszczalnych w wodzie (siarczany) oraz wysuszeniu w suszarce rozpyłowej.

Bezwodnik chromowy Rozkłada się w piecu w temperaturze 900-1000⁰C zgodnie z reakcją



Otrzymany tlenek mieli się początkowo na sucho w młynie kulowym, a następnie podaje do gaszalnika z wodą, skąd zawiesina tlenku w wodzie przechodzi do młyna wibracyjnego. Pozostały nierozłożony CrO₃ redukuje się przy pomocy siarczanu hydroksyloaminy. Zmielony na mokro tlenek odfiltruje się na prasie filtracyjnej i po odfiltrowaniu podaje na suszarkę rozpyłową, skąd przechodzi do zbiornika magazynowego. Gotowy produkt pakuje się zgodnie z wymaganiami odbiorcy. Proces prowadzony jest w sposób ciągły w instalacji przeznaczonej do tej produkcji. Zdolność produkcyjna instalacji wynosi 3 Mg/d (720 Mg/rok). Schemat procesu przedstawia Rys.4.

2.2.5 Pigmenty ołowiowe

2.2.5.1. Opis procesu

(brak informacji)

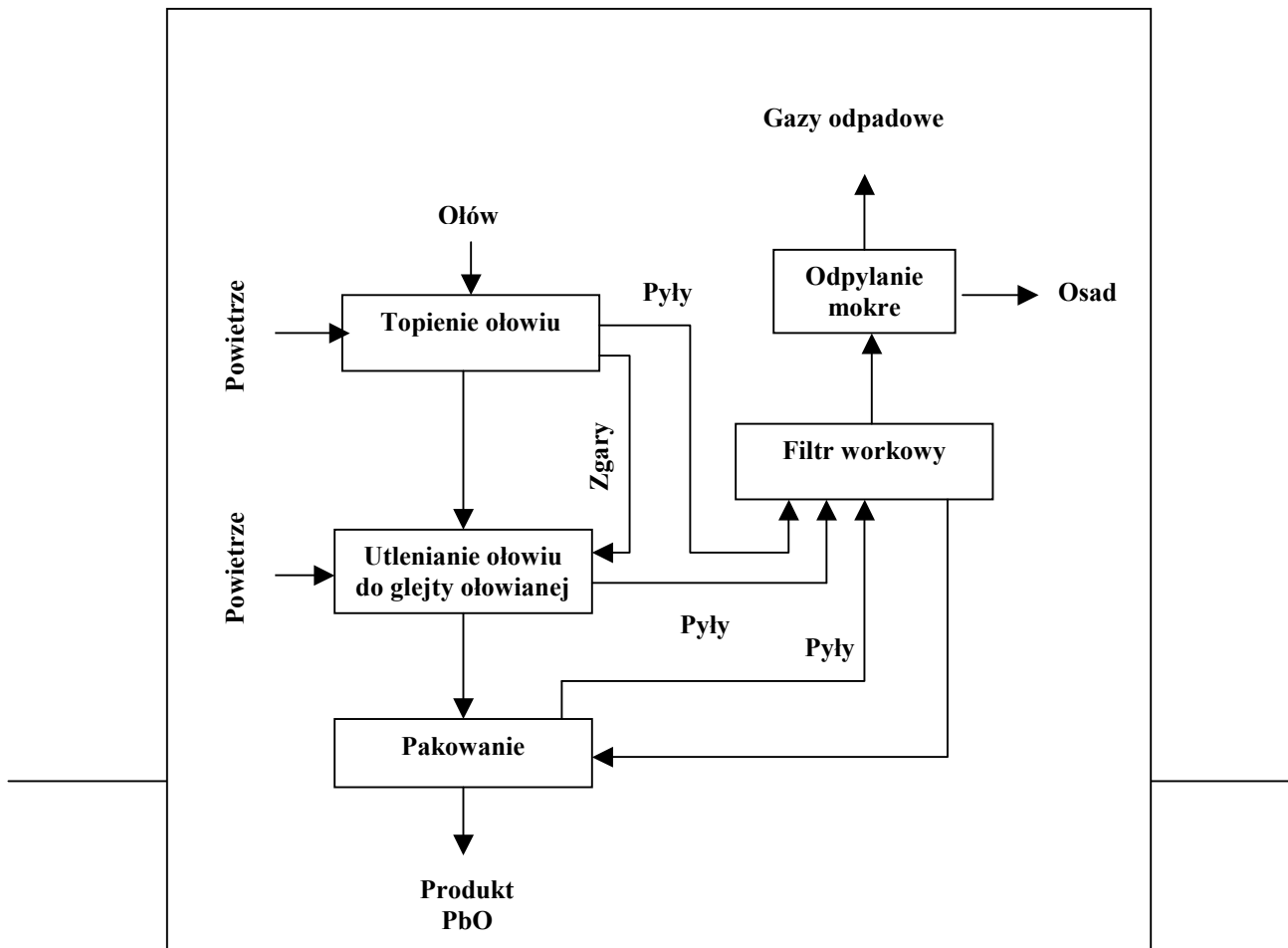
2.2.5.2. Procesy produkcji pigmentów ołowiowych stosowane w polskim przemyśle chemicznym

2.2.5.2.1. Proces wytwarzania tlenku ołowiu PbO - glejty

Do produkcji glejty stosuje się ołów rafinowany. W procesie ołów topi się w 3 kotłach topielnych i następnie utlenia powietrzem w piecu Burтона w temperaturze 620K. Powstały PbO przesyła się do stanowiska pakowania. Około 95 % wytwarzanego PbO zużywane jest do produkcji minii ołowianej Pb₃O₄.

PbO produkuje się w procesie ciągłym. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji tlenku ołowiu PbO i wytwarza 8 Mg PbO/dobę, a jej zdolność produkcyjna wynosi 2800 Mg/rok. Schemat procesu przedstawiono na Rys.5

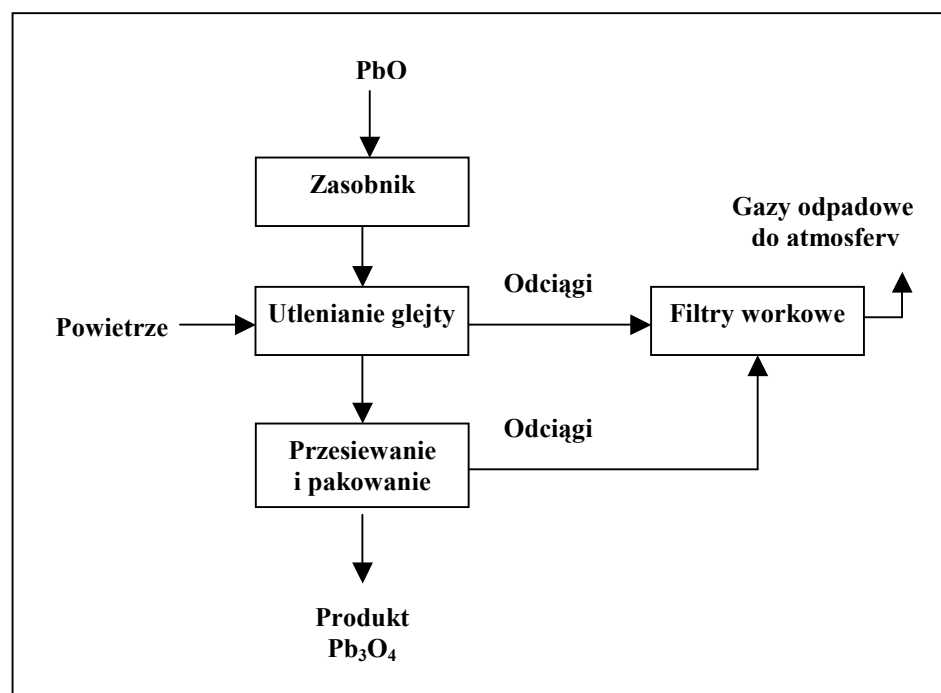
Rysunek 5. Schemat ideowy produkcji tlenku ołowiu PbO - glejty



2.2.5.2.2. Proces wytwarzania niepyłającej minii ołowianej Pb_3O_4

Do produkcji minii ołowianej wykorzystuje się tlenek ołowiu PbO –glejtę. W procesie glejtę utlenia się powietrzem w piecu prażalniczym w temperaturze 550-770K. Powstały Pb_3O_4 przesyła się do stanowiska przesiewania i pakowania.

W skład instalacji wchodzi 6 pieców prażalniczych. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji minii i pracuje w trybie periodycznym produkując 5000-6000 kg Pb_3O_4 w jednym cyklu. Zdolność produkcyjna instalacji wynosi 8400 Mg/rok (każdy piec po 1400 Mg). Schemat procesu przedstawiono na Rys.6.



Rysunek 6. Schemat ideowy produkcji niepyłającej minii ołowianej Pb_3O_4

2.2.6. Pigmenty cynkowe

2.2.6.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesach stosowanych w polskim przemyśle chemicznym do produkcji pigmentów cynkowych

2.2.6.1.1. Produkcja tlenku cynku ZnO

Ciągła metoda wytwarzania tlenku cynku

Emisja do atmosfery

Do atmosfery odprowadzane są gazy z filtrów workowych. Związana z tym emisja obejmuje składniki gazowe i pyły. Rodzaj i ilość emitowanych związków przedstawia Tabela 24.

Tabela 24. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w ciągłej metodzie produkcji tlenku cynku

Związek emitowany	Ilość emitowana	Emisja
Zn	95 g/Mg ZnO	68 g/godz
Pył ogółem	44 g/Mg ZnO	20 g/godz
PM10	3 g/Mg ZnO	2 g/godz
NO ₂	6500 g/Mg ZnO	4320 g/godz
CO	390 g/Mg ZnO	259 g/godz
SO ₂	3 g/Mg ZnO	2 g/godz
Metody ograniczania emisji	Filtry workowe pulsacyjne	
Monitoring	Monitorowana jest praca filtrów. Dwa razy w roku przeprowadzane są pomiary emisji na wszystkich emitorach (spaliny i pyły z uwzględnieniem zawartości cynku).	

Ścieki

W procesie nie występują ścieki. Woda chłodząca krąży w obiegu.

Odpady stałe

Powstające w procesie strumienie odpadów stałych oraz sposoby postępowania z nimi przedstawiono w Tab.25. Wszystkie odpady są w całości utylizowane.

Tabela 25. Strumienie odpadów stałych i sposoby postępowania z nimi w ciągłym procesie otrzymywania tlenku cynku

Odpad	Ilość	Sposób postępowania
Popiół ZnO z recyklingu (min. 97% ZnO, do 3% tlenki Pb,Cu, Al. i in)	ok.6 g/kg produktu	Recykl (sprzedaż)
Odpad z komór reakcyjnych (szarak metaliczny 60% Zn + 40% ZnO)	ok. 8 g/kg produktu	Recykl (sprzedaż)
Cynk ołowiowy (Pb: 6-15%, Cu,Al,Ni i in.: do 3%,) Powstaje przy używaniu cynków wtórnych do wsadu	ok. 20 g/kg cynku rafinowanego	Recykl (sprzedaż)
Metody ograniczanie ilości odpadów		
Osady z pieca (zgary metaliczne, ok. 80% Zn i ok. 20% ZnO)	Przetapiane w rafinacji, w której odzyskuje się ok.50% cynku. Popioły cynkowe przekazywane są do recyklera	
Spieki ZnO z komór reakcyjnych	Zostają zmielone i przerobione na tlenek cynku do pasz	

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 26 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji ZnO metoda ciągłą.

Tabela 26. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji ZnO metodą ciągłą.

Woda	> 0,4 m ³ /dobę
Ciepło	11,3 GJ/Mg ZnO (130 GJ/dobę)
Energia elektryczna	240 kWh/Mg ZnO

*Okresowa metoda wytwarzania tlenku cynku
Emisja do atmosfery*

Do atmosfery odprowadzane są gazy z filtrów workowych. Związana z tym emisja obejmuje składniki gazowe i pyły. Rodzaj i ilość emitowanych związków przedstawia Tabela 27.

Tabela 27. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w okresowej metodzie produkcji tlenku cynku

Związek emitowany	Ilość emitowana	Emisja
Zn	95 g/Mg ZnO	58 g/godz
Pył ogółem	148 g/Mg ZnO	92 g/godz
PM10	5 g/Mg ZnO	3 g/godz
NO ₂	140 g/Mg ZnO	89 g/godz
CO	31 g/Mg ZnO	19 g/godz
SO ₂	1,2 g/Mg ZnO	2,8 g/godz
Metody ograniczania emisji	Filtrowe pulsacyjne	
Monitoring	Monitorowana jest praca filtrów. Dwa razy w roku przeprowadzane są pomiary emisji na wszystkich emitorach (spaliny i pyły z uwzględnieniem zawartości cynku).	

Ścieki

W procesie nie występują ścieki.

Odpady stałe

Powstające w procesie strumienie odpadów stałych oraz sposoby postępowania z nimi przedstawiono w Tab. 28. Wszystkie odpady są w całości utylizowane.

Tabela 28. Strumienie odpadów stałych i sposoby postępowania z nimi w okresowej metodzie otrzymywania tlenku cynku

Odpad	Ilość	Sposób postępowania
Odpad z pieca obrotowego	ok.96 kg/kg produktu	Recykl (sprzedaż)
Odpad z komory reakcyjnej i komory osadczej		Recykl (sprzedaż)
Metody ograniczanie ilości odpadów		
Spieki ZnO z komór reakcyjnych	Zostają zmielone i przerobione na tlenek cynku do pasz	

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 29 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji ZnO metodą okresową.

Tabela 29. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji ZnO metodą okresową.

Woda	0 m ³ /dobę
Ciepło	2,6 GJ/Mg ZnO
Energia elektryczna	185 kWh/Mg ZnO (2,8 MW/dobę)

2.2.6.1.2. Produkcja fosforanu cynku

Surowce

Do produkcji fosforanu cynku wykorzystuje się następujące surowce:

Biel cynkowa

~~Kwas fosforowy techniczny~~

Wodorotlenek glinu

Wapno gaszone

Emisja gazów i pyłów

W procesie emitowane są gazy spalinowe oraz gazy i pyły z suszenia i pakowania produktu. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery zestawiono w Tabeli 30.

Tabela 30. Emisja gazów i pyłów w produkcji fosforanu cynku

Związek emitowany	kg/kg produktu	g/godz
Pyły ogółem		662
SO ₂		2080
NO ₂		1100
CO		367
Cynk		33
Metody ograniczania emisji		
Urządzenia odpylające: filtry workowe pulsacyjne o skuteczności odpylania 95%		

Ścieki

W procesie nie powstają ścieki. Filtrat z prasy filtracyjnej jest zwracany do procesu.

Odpady stałe

Rodzaj i ilość powstających odpadów stałych w produkcji fosforanu cynku i sposoby postępowania z nimi zestawiono w Tabeli 31.

Tabela 31. Rodzaj i ilość odpadów stałych w produkcji fosforanu cynku

Rodzaj odpadu	Ilość odpadu	Sposób postępowania
Odpady z produkcji pigmentu	5 Mg/rok	D5
Worki papierowe po surowcach	15 Mg/rok	D5
Materiały filtracyjne	1 Mg/rok	D5
Metody ograniczania powstawania odpadów		
Maksymalne wykorzystanie surowców z uwzględnieniem bilansu masowego. Stosowanie analizy cyklu życia produktów.		

Źródła powstawania albo miejsca emisji w warunkach odbiegających od normalnych (rozruch, awaria, wyłączenia), planowane okresy funkcjonowania w warunkach odbiegających od normalnych, informacja o przewidywanym oddziaływaniu na środowisko:

Na terenie Zakładu obowiązuje Plan Postępowania na Wypadek Zagrożenia Pożarowego i innego Miejscowego Zagrożenia uzgodniony z Komendantem Powiatowym Państwowej Straży Pożarnej w Ząbkowicach Śl. W planie uwzględnione są również zasady postępowania w przypadku zagrożenia ekologicznego w zakresie nadzwyczajnych zagrożeń środowiska naturalnego.

Woda, energia

Przeciętne zużycie wody i energii na 1 Mg produktu wynosi:

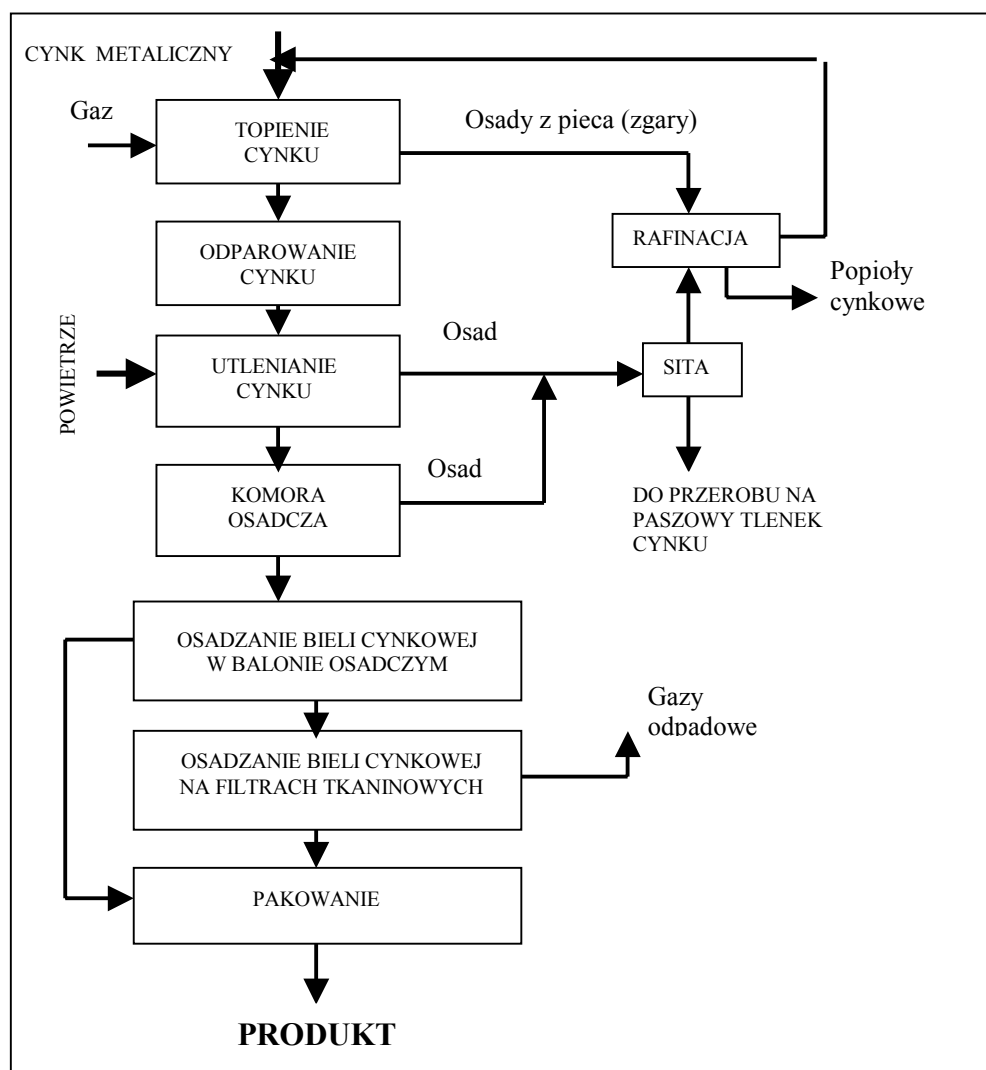
Woda:	1,8 m ³
Ciepło (olej opałowy):	400 kg
Energia elektryczna:	330 kWh
Woda:	1,8 m ³
Sprężone powietrze:	720 kg

2.2.6.2. Procesy produkcji pigmentów cynkowych stosowane w polskim przemyśle chemicznym

2.2.6.2.1. Procesy produkcji tlenku cynku ZnO

Ciągła metoda wytwarzania tlenku cynku

W metodzie ciągłej cynk po stopieniu i odparowaniu zostaje w komorze reakcyjnej utleniony do tlenku. Zawiesina powstałego tlenku cynku przechodzi najpierw przez komorę osadczą, a następnie przez tzw. balon osadczy, gdzie osadza się główna masa tlenku cynku. Pozostała ilość tlenku jest usuwana z gazów na filtrach workowych. Uzyskany tlenek z komory i filtrów jest pakowany zgodnie z zamówieniami odbiorców. Schemat procesu przedstawiono na Rys.7. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji tlenku cynku, a jej zdolność produkcyjna wynosi 5000 Mg/rok.



Rysunek 7. Schemat procesu produkcji tlenku cynku metodą ciągłą

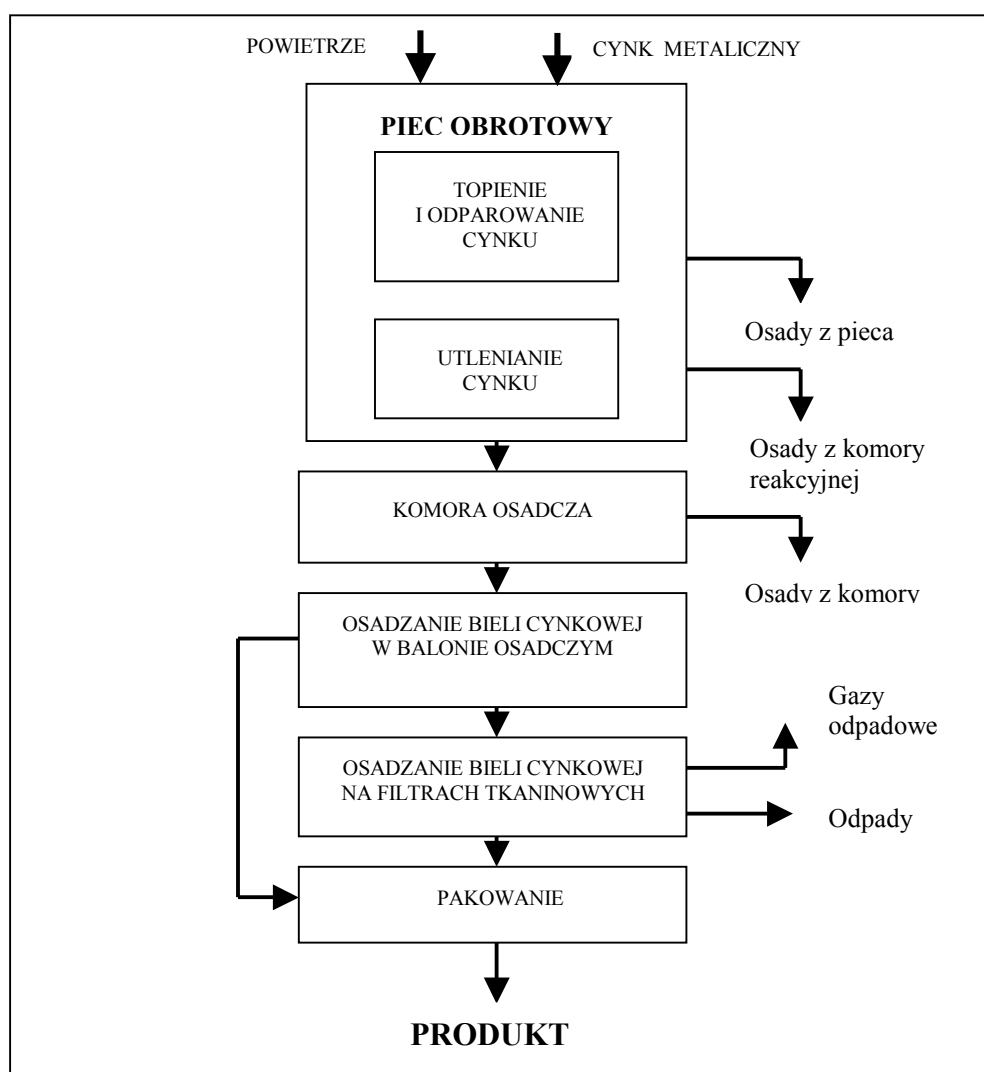
Huta „Oława” S.A posiada 3 instalacje produkujące ZnO w oparciu o piec jednoretortowy. Od 2003 r biel cynkowa została uznana za substancję szkodliwą dla środowiska (związek toksyczny dla organizmów wodnych), co spowodowało zaliczenie Huty do grupy zakładów o dużym ryzyku zagrożenia poważną awarią przemysłową. W związku z tym sporządzone zostały Program Zapobiegania Poważnym Awariom Przemysłowym, Wewnętrzny Plan Operacyjno-Ratowniczy oraz Raport Bezpieczeństwa.

Komenda Wojewódzka Straży Pożarnej jest na etapie podejmowania decyzji o sporządzeniu Zewnętrznego Planu Operacyjno-Ratowniczego.

Okresowa metoda wytwarzania tlenku cynku

W metodzie okresowej cynk topi się i odparowuje, a następnie utlenia w komorze reakcyjnej pieca obrotowego. Zawiesina powstałego tlenku cynku przechodzi najpierw przez komorę osadczą, a następnie przez tzw. balon osadczy, gdzie osadza się główna masa tlenku cynku. Pozostała ilość tlenku jest usuwana z gazów na filtrach workowych. Uzyskany tlenek z komory i filtrów jest pakowany zgodnie z zamówieniami odbiorców. Schemat procesu przedstawiono na Rys.8. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji tlenku cynku, a jej zdolność produkcyjna wynosi 4700 Mg/rok.

Jako surowce stosuje się cynk elektrolityczny oraz cynk twardy w ilościach zależnych od zawartości zanieczyszczeń. W układzie typowym stosuje się po 50% każdego z surowców.



Rysunek 8. Schemat ideowy produkcji tlenku cynku metodą okresową

2.2.6.2.2. Proces produkcji fosforanu cynku

Produkcja fosforanu cynku obejmuje: fosforan cynku, fosforan glinowo-cynkowy i fosforan wapniowo cynkowy.

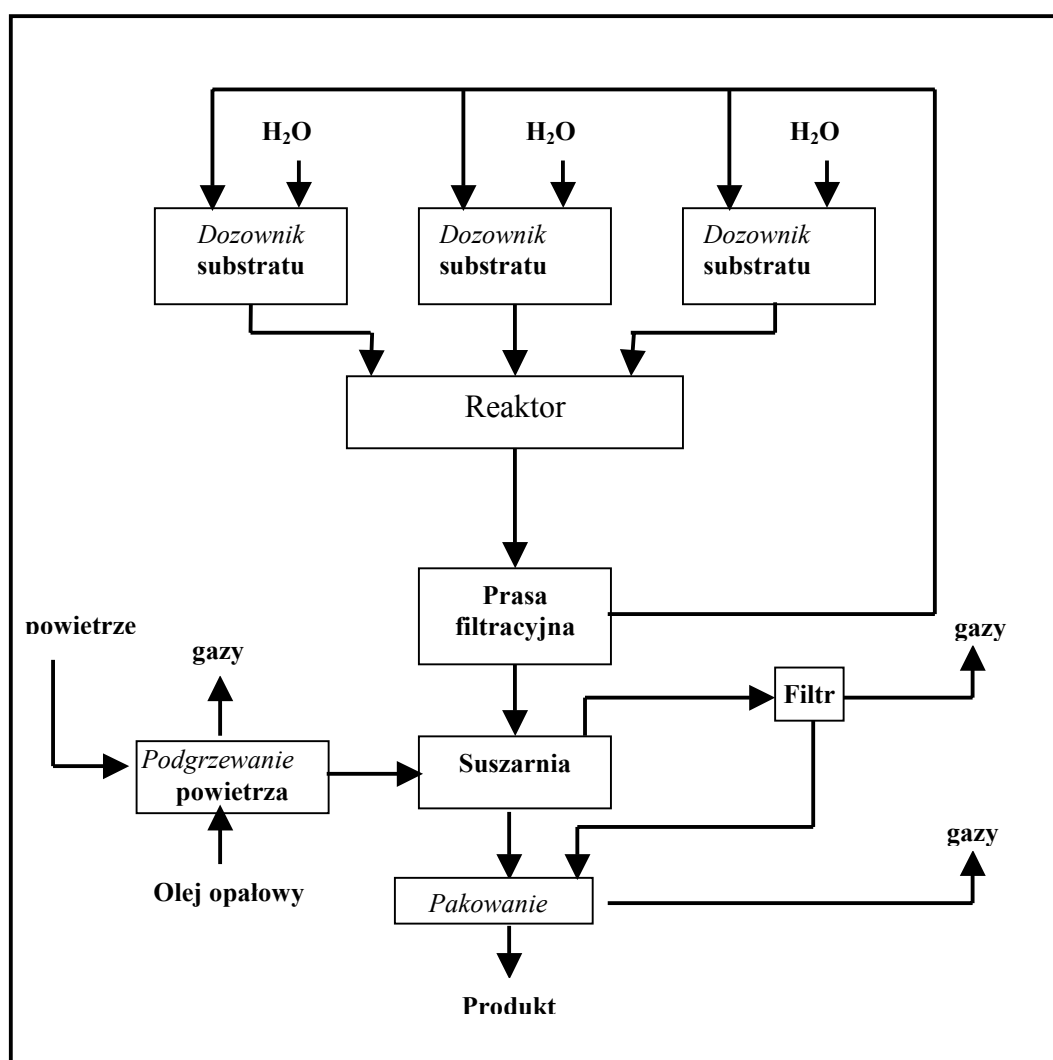
Opis procesu

Produkcja fosforanu cynku polega na reakcji białej cynkowej zawieszanej w wodzie z kwasem fosforowym dozowanym do odpowiedniego pH, jego modyfikacji, mieleniu i suszeniu gorącym powietrzem. Gotowy suchy produkt pakuje zgodnie z wymaganiami odbiorcy.

Produkcja fosforanu glinowo-cynkowego polega na reakcji wodorotlenku glinu z kwasem fosforowym i białą cynkową w odpowiednio dobranym czasie i do odpowiedniego pH. Pozostałe fazy procesu są takie same, jak dla fosforanu cynku

Produkcja fosforanu wapniowo-cynkowego polega na reakcji białej cynkowej i wodorotlenku wapnia zawieszonych w wodzie z kwasem fosforowym dozowanym w odpowiednim czasie, do określonego pH. Pozostałe fazy procesu są takie same, jak dla fosforanu cynku

Pigment produkowany jest w procesie ciągłym, w instalacji przeznaczony do tego celu o zdolności produkcyjnej 8 Mg/dobę (2000 Mg/rok). Schemat ideowy procesu przedstawia Rys.9.



Rys. 9. Schemat ideowy procesu produkcji fosforanu cynku

2.2.7. Pigmenty kadmowe

2.2.7.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesach stosowanych w polskim przemyśle chemicznym do produkcji pigmentów kadmowych

2.2.7.1.1. Produkcja tlenku kadmu CdO

Produkcja tlenku kadmu z kadmu metalicznego

Surowce

Surowcem do produkcji tlenku kadmu jest kadm metaliczny Cd 0

Emisja gazów i pyłów

W procesie występuje emisja tlenku kadmu CdO w ilości 0,0192 g/kg produktu, co odpowiada emisji 0,6 g CdO/godz.

Metody ograniczania emisji: Filtry workowe pulsacyjne

Ścieki

W procesie nie występują ścieki.

Odpady stałe

Odpady tlenkowe CdO z procesu są przetwarzane w instalacji do produkcji CdO z płyt żelazowo-kadmowych (z rozbiórki akumulatorów).

Woda, energia

W procesie nie zużywa się wody. Przeciętne zużycie energii wynosi:

Ciepło: 3520 kJ/dobę, (0,1 m³ gazu/ kg produktu)

Energia elektryczna: 1,2 kWh/ kg produktu-

Produkcja tlenku kadmu z płyt żelazowo-kadmowych

Surowce

Płyty żelazowo-kadmowe (z rozbieranych akumulatorów)

Azot (do wyprowadzanie par kadmu z pieca): 0,2 m³/kg produktu

Emisja gazów i pyłów

W procesie występuje emisja tlenku kadmu CdO w ilości 0,0192 g/kg produktu, co odpowiada emisji 0,6 g CdO/godz.

Metody ograniczania emisji: Filtry workowe pulsacyjne

Ścieki

W procesie nie występują ścieki.

Odpady stałe

Tabela 32. Ilość i rodzaj odpadów powstających w produkcji tlenku kadmu z płyt żelazowo-kadmowych.

Rodzaj odpadu	Ilość	Sposób postępowania
Wypałki z płyt Fe-Cd (zawartość Cd < 50 ppm)	560 kg/cykl (4,3 kg/kg CdO)	Recykling (sprzedaż)
Metody ograniczania odpadów		
Odpady tlenkowe CdO z obydwu linii technologicznych są dodawane do wsadu w piecu.		

Woda energia

W procesie nie zużywa się wody. Przeciętne zużycie energii wynosi:

Ciepło: 1200 kJ/dobę, (0,1 m³ gazu/ kg produktu)

Energia elektryczna: 5,5 kWh/kg produktu

2.2.7.1.2. Produkcja siarczku kadmu CdS

Surowce

W procesie wykorzystuje się następujące surowce:

1. węglan kadmu
2. siarka

Emisja do atmosfery

Do atmosfery emitowany jest ditlenek siarki SO₂ w ilości 0,17 kg/kg produktu (ok.700 g/godz). Do obniżenia emisji SO₂ stosowane są układy odsiarczania.

Ścieki

Z instalacji odprowadzane są ścieki w ilości 200 m³/m-c zawierające rozpuszczalne związki kadmu. Ładunek kadmu w odprowadzanych ściekach wynosi 0,08 kg/m-c. Ścieki kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków.

Zawartość kadmu w ściekach oczyszczonych jest monitorowana. Oznaczenia wykonuje się 1 raz na tydzień stosując metodę ASA.

Odpady stałe

Źródłem powstających w procesie odpadów jest filtracja osadów (odwadnianie). Masa odpadów wynosi 500 kg/m-c (0,25 kg/kg produktu), przy czym zawartość wody w odpadzie jest rzędu 50%.

Zużycie surowców, energii i materiałów

Tabela 33. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji CdS

Woda	208 m ³ /m-c
Ciepło	3100 m ³ gazu/m-c
Energia elektryczna	6100 kWh/m-c

2.2.7.1.3. Produkcja selenosiarczku kadmu

Surowce

W procesie wykorzystuje się następujące surowce:

3. węglan kadmu
4. siarka
5. selen

Emisja do atmosfery

Do atmosfery emitowany jest ditlenek siarki SO₂ w ilości 0,17 kg/kg produktu (ok.700 g/godz). Do obniżenia emisji SO₂ stosowane są układy odsiarczania.

Ścieki

Z instalacji odprowadzane są ścieki w ilości 600 m³/m-c zawierające rozpuszczalne związki kadmu. Ładunek kadmu w odprowadzanych ściekach wynosi 0,24 kg/m-c. Ścieki kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków.

—Zawartość kadmu w ściekach oczyszczonych jest monitorowana. Oznaczenia wykonuje się 1 raz na tydzień stosując metodę ASA.

Odpady stałe

Źródłem powstających w procesie odpadów jest filtracja osadów (odwadnianie). Masa odpadów wynosi 1500 kg/m-c (0,25 kg/kg produktu), przy czym zawartość wody w odpadzie jest rzędu 50%.

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 34 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji CdS,Se

Tabela 34. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji CdS,Se

Woda	626 m ³ /m-c
Ciepło	9300 m ³ gazu/m-c
Energia elektryczna	18500 kWh/m-c

2.2.7.2. Procesy produkcji pigmentów kadmowych stosowane w polskim przemyśle chemicznym

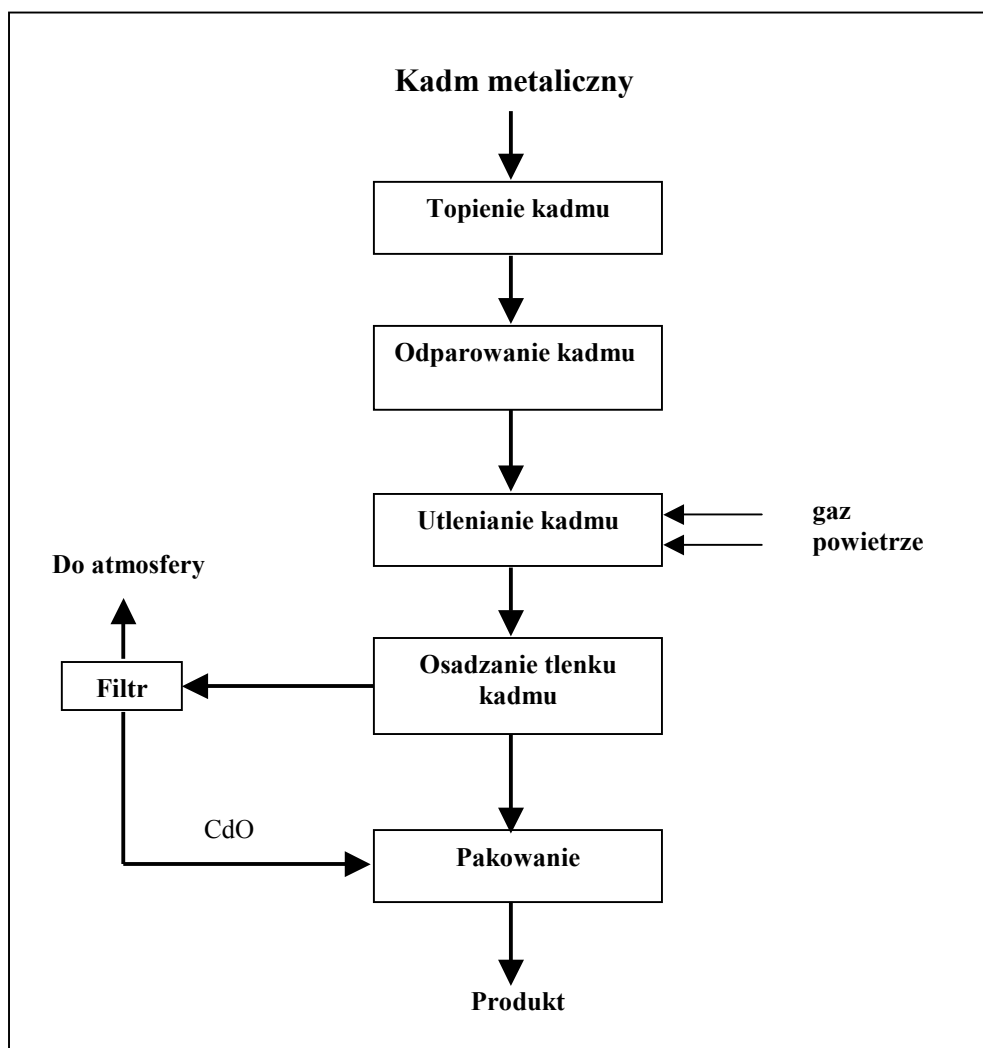
2.2.7.2.1. Produkcja tlenku kadmu CdO

Do produkcji tlenku kadmu wykorzystuje się kadm metaliczny lub odpadowe żelazowo-kadmowe płyty akumulatorowe i procesy są dostosowane do surowca.

Produkcja tlenku kadmu z kadmu metalicznego

Technologia produkcji tlenku kadmu polega na stopieniu i odparowaniu kadmu metalicznego w piecu elektrycznym muflowym o mocy 20 kW. Pary kadmu wypływające z pieca muflowego ulegają utlenieniu tlenem z powietrza do tlenku kadmu CdO. Zawiesina tlenku zostaje oddzielona od gazów poreakcyjnych w pierwszej kolejności w komorach osadczych, a następnie w filtrze tkaninowym.

Tlenek kadmu produkowany jest w procesie ciągłym, w instalacji przeznaczonej do tego celu o zdolności produkcyjnej 1,1 Mg produktu na dobę (150 Mg/rok). Schemat ideowy procesu przedstawia Rys. 10.

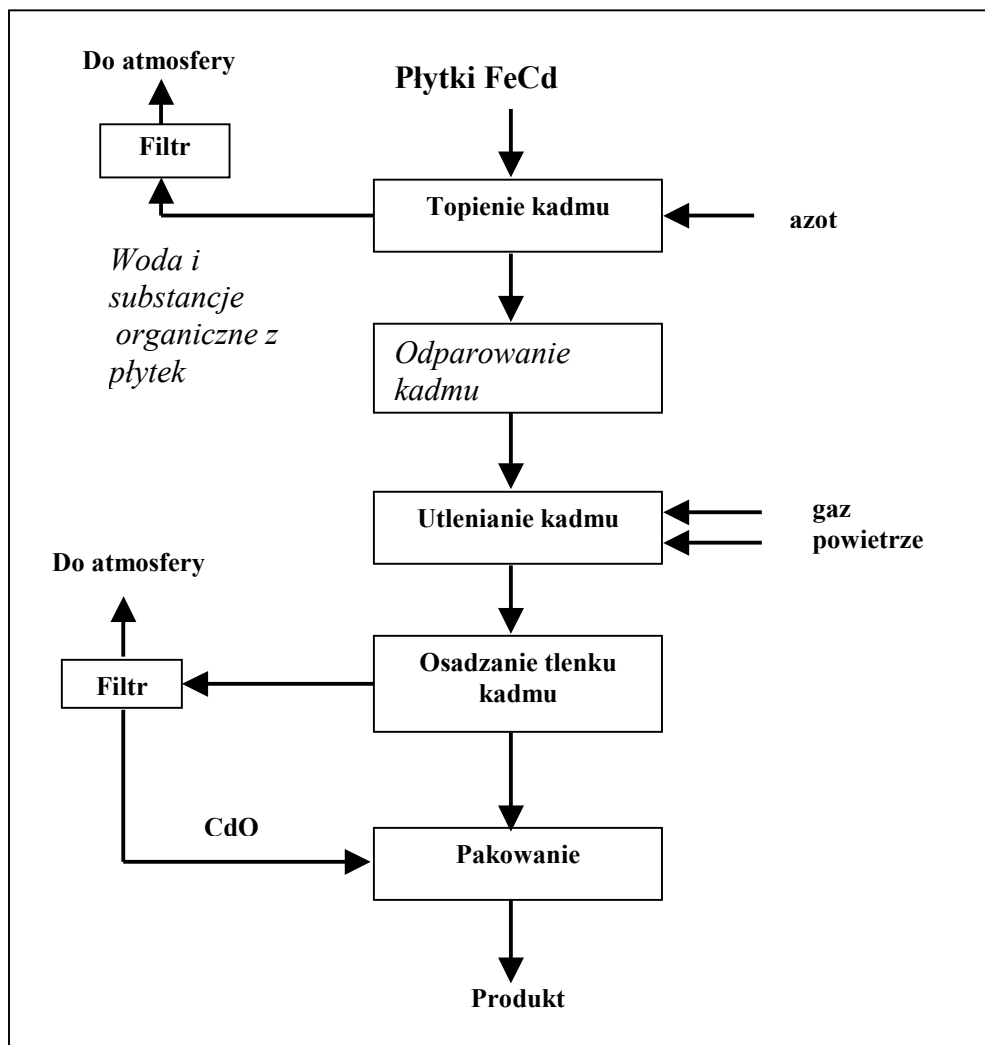


Rys. 10. Schemat ideowy procesu produkcji tlenku kadmu CdO z kadmu metalicznego.

Produkcja tlenku kadmu z kadmu z płyt żelazowo-kadmowych

W technologii produkcji tlenku kadmu ze zużytych płytek akumulatorowych proces prowadzony jest w sposób okresowy. Wsad podaje się do pieca od góry w koszu i w pierwszej fazie ogrzewa do 400⁰C. W tym czasie następuje odparowanie wody i niskowrzących substancji organicznych. W drugiej fazie wsad jest utrzymywany w stałej temperaturze 400⁰C przez 4 godziny celem wypalenia się zanieczyszczeń olejowych. W tych dwu pierwszych fazach gazy kieruje się do filtra koksowniczego, w którym zatrzymywane są odparowane resztki substancji organicznych i oleju. W trzeciej fazie, po przełączeniu odciagu gazów na ciąg główny, piec pracuje temperaturze 1050⁰C, w której następuje wrzenie kadmu. Powstałe pary kadmu przepływając przez piec są utleniane tlenem z powietrza do tlenku kadmu. Powstały tlenek zostaje oddzielony od gazów poreakcyjnych w pierwszej kolejności w komorach osadczych, a następnie w filtrze tkaninowym.

Tlenek produkowany jest w instalacji przeznaczony do tego celu o zdolności przerobowej 800 kg płytek na szarżę (240 kg Cd) i zdolności produkcyjnej 60 Mg/rok. Schemat ideowy procesu przedstawia Rys. 11.



Rys. 11. Schemat ideowy procesu produkcji tlenku kadmu CdO z płyt żelazowo-kadmowych

2.2.7.2.2. Produkcja siarczku kadmu CdS

Siarczek kadmu produkowany jest w procesie składającym się z następujących operacji:

1. sporządzanie mieszanki surowców,
2. wypalanie mieszanki surowców w temperaturze ok. 600⁰C,
3. mielenie pigmentu,
4. przemywanie pigmentu od soli rozpuszczalnych w wodzie,
5. suszenie pigmentu.

Instalacja pracuje w sposób okresowy i jest przeznaczona tylko do produkcji CdS. W pojedynczym cyklu jej zdolność produkcyjna wynosi 1-2 Mg.

Tak otrzymany siarczek kadmu jest pigmentem nieorganicznym i ma zastosowanie jako środek barwiący.

2.2.7.2.3. Produkcja selenosiarczku kadmu CdS,Se

~~Selenosiarczek kadmu produkowany jest w procesie składającym się z następujących operacji:~~

6. sporządzanie mieszanki surowców,
7. wypalanie mieszanki surowców w temperaturze ok. 600⁰C,
8. mielenie pigmentu,
9. przemywanie pigmentu od soli rozpuszczalnych w wodzie,

10. suszenie pigmentu.

Instalacja pracuje w sposób okresowy i jest przeznaczona tylko do produkcji CdS,Se. W pojedynczym cyklu jej zdolność produkcyjna wynosi 1-2 Mg.

Tak otrzymany selenosiarczek kadmu jest pigmentem nieorganicznym i ma zastosowanie jako środek barwiący.

2.3. POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW W PRODUKCJI PIGMENTÓW

2.3.1. Pigmenty żelazowe

Gazy i ścieki

W tabeli 12 podano typowe wartości emisji pyłów oraz ilość i skład oczyszczonych ścieków z procesu wytrącania i procesu Penniman-Zoph.

Tabela 12. Ilość i stężenia zanieczyszczeń w produkcji pigmentów żelazowych

Operacja	Gazy	Ścieki
Suszenie i kalcynacja	< 30 mg/m ³	
Mielenie i mieszanie	<30 mg/m ³	
Utlenianie Fe(II) do Fe(III)		Stężenia: SO ₄ < 16kg/m ³ ; Fe _{całk} < 5g/m ³ Objętość: ok. 100m ³ /t do 400m ³ /t (przy bardzo drobnym i bardzo czystym produkcie) Ilość: SO ₄ : do 1600kg/t; Fe: do 0,5 kg/t Osad: 20-30kg/t (na składowisko)

Energia i materiały

Zużycie energii zależy od stosowanego procesu, technologii i rodzaju wytwarzanego produktu, jak również od dostępności do źródeł energii.

Średnie zużycie wody w obu procesach wynosi ok. 100m³/t gotowego produktu. Przy produkowaniu bardzo czystego pigmentu wzrasta do ok. 400m³/t.

Odpady

Większość stałych odpadów pochodzi z operacji sedymentacji w oczyszczaniu ścieków w ilości 20-30 kg na tonę produktu. W ich skład wchodzi głównie szlamy wodorotlenku żelaza. Jeżeli nie mogą być zawrócone do procesu, to istnieją możliwości ich zagospodarowania w przemyśle cementowym, kalcynowania na brązowe pigmenty żelazowe lub mogą być składowane na kontrolowanym składowisku.

2.3.1.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesach stosowanych w polskim przemyśle chemicznym do produkcji pigmentów żelazowych

Tabela 13. Rodzaje i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w produkcji pigmentów żelazowych

	Związek emitowany	Emisja	kg/h
Żółcień żelazowa	NH ₃	-	0,36
	SO ₂	0,0037 kg/kg produktu	
	NO ₂	0,0002 kg/kg produktu	
	CO	0,0003 kg/kg produktu	
	CO ₂	0,55 kg/kg produktu	
	Pyły	0,0002 kg/kg produktu	
Czerń żelazowa	CO ₂	353 kg/szarzę	
Brunat żelazowy	CO ₂	353 kg/szarzę	

Metody ograniczania emisji do atmosfery:

1. Filtry workowe
2. Absorpcja w wodzie

Tabela 14. Skład i ilość ścieków powstających w produkcji pigmentów żelazowych

	Zanieczyszczenia	Ładunek	Objętość ścieków
Żółcień żelazowa	Siarczan amonu	233 kg/szarżę	138 m ³ /szarżę
	Siarczan żelaza	0,036 kg/kg produktu 15,2 kg/godz	13,5 m ³ /godz
Czerń żelazowa	Siarczan sodu	3400 kg/szarżę 3,094 kg/kg produktu 31,5 kg/godz	41,5 m ³ /szarżę 0,38 m ³ /godz
Brunat żelazowy	Siarczan sodu	3400 kg/szarżę 3,094 kg/kg produktu 31,5 kg/godz	41,5 m ³ /szarżę 0,49 m ³ /godz

Metody ograniczania zrzutu ścieków/ładunku w ściekach:

Ścieki z instalacji odprowadzane są do kanalizacji zakładowej, gdzie podlegają dwustopniowemu oczyszczaniu: w pierwszym stopniu uśrednieniu składu, regulacji pH i sedymentacji zawiesin, w drugim stopniu – oczyszczaniu biologicznemu.

Tabela 15. Ilość i rodzaj odpadów stałych powstających w produkcji pigmentów żelazowych

	Rodzaj odpadu	Ilość odpadu
Żółcień żelazowa	Tlenki żelaza	95 kg/szarżę
	Ścinki blach	0,015 kg/kg produktu
Czerń żelazowa	<i>(brak danych)</i>	<i>(brak danych)</i>
Brunat żelazowy	<i>(brak danych)</i>	<i>(brak danych)</i>

Tabela 16. Zużycie wody energii i materiałów w produkcji pigmentów żelazowych

	Energia elektryczna, ciepło	Woda	Materiały
Żółcień żelazowa	730 kWh/szarżę 157,5 GJ/szarżę (0,82 GJ/godz)	206,4 m ³ /szarżę (380,9 m ³ /godz)	Złom stalowy FeSO ₄ ·7H ₂ O Mieszanka tlen-powietrze Woda amoniakalna Węglan baru Wapno suchogaszzone (Ca(OH) ₂) Olej napędowy
Czerń żelazowa	126 kWh/szarżę 24,2 GJ/szarżę (0,2 GJ/godz)	42,5 m ³ /szarżę 0,5 m ³ /godz	FeSO ₄ ·7H ₂ O Na ₂ CO ₃ Powietrze sprężone
Brunat żelazowy	126 kWh/szarżę 25,2 GJ/szarżę (0,3 GJ/godz)		126 kWh/szarżę 24,2 GJ/szarżę (0,2 GJ/godz)

2.3.2. Pigmenty chromowe

Gazy i ścieki

Maksymalna zawartość siarczanów w ściekach nie przekracza 1200kg/t, a całkowita zawartość chromu nie przekracza 0,02 kg/t produktu

Energia i materiały

Całkowite zapotrzebowanie wody wynosi około 60 m³/t produktu.

Odpady

Głównym odpadem stałym jest wodorotlenek chromu(III), który może w całości być zawracany do procesu, sprzedany innym odbiorcom lub składowany na kontrolowanym składowisku. Maksymalna ilość odpadów wynosi 80 kg/t produktu

Opakowania surowców (chromianu sodu) są w całości poddawane termicznemu recyklingowi.

2.3.2.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesie produkcji pigmentu chromowego stosowanym w polskim przemyśle chemicznym

Emisja gazów i pyłów

W procesie występuje emisja gazów i pyłów z pieca w trakcie redukcji bezwodnika chromowego oraz z suszarni podczas suszenia Cr₂O₃. Wielkość emisji podano w Tabeli 17.

Tabela 17. Emisja do atmosfery gazów i pyłów w produkcji zielonego tlenku chromu Cr₂O₃

Związek emitowany	kg/Mg produktu	g/godz
Pyły	1,843	230
- w tym pył Cr ⁺³	1,224	150
SO ₂	0,115	14
NO ₂	19,44	2500
Metody ograniczania emisji do atmosfery	Filtry workowe	

Ścieki

Ścieki z instalacji oraz mycia zużytych tkanin filtracyjnych i opakowań kierowane są do chemicznej oczyszczalni ścieków, w której następuje redukcja związków Cr(VI) do Cr(III) z następną neutralizacją i filtracją powstałych osadów. Osad po filtracji, zawierający wodorotlenki żelaza, wapnia i chromu jest deponowany na zakładowym składowisku odpadów. Jakość ścieków oczyszczonych zgodna z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska (Dz.U. 02.212.1799)

Odpady stałe

Produkcja jest bezodpadowa. Jedynymi odpadami są zużyte tkaniny filtracyjne z pras i filtrów workowych i opakowania po bezwodniku chromowym. Zużyte tkaniny filtracyjne myje się i wywozi się na zakładowe składowisko odpadów, a odpady opakowaniowe po umyciu przekazuje się jednostkom zewnętrznym do unieszkodliwiania.

Woda, energia

Przeciętne zużycie wody i energii na 1 Mg produktu wynosi:

Woda - 4 m³
Ciepło - 18000 kJ

Energia elektryczna - 400 kWh

Monitoring

Na każdym z emitorów prowadzone są dwa razy w roku pomiary emisji. Analizy sprawdzające z kilku losowo wybranych emitorów wykonywane są w trakcie corocznej kontroli WIOŚ.

2.3.3. Pigmenty ołowiowe

2.3.3.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesach stosowanych w polskim przemyśle chemicznym do produkcji pigmentów ołowiowych

2.3.3.1.1. Proces produkcji tlenku ołowiu PbO - glejty

Emisja do atmosfery

Emisja gazów spalinowych w procesie topienia ołowiu występuje w dwóch instalacjach produkcyjnych ogrzewanych gazem. W instalacji trzeciej topienie ołowiu przebiega w kotle ogrzewanym elektrycznie. Do atmosfery odprowadzane są gazy po odpyłaniu mokrym. Związana z tym emisja obejmuje składniki gazowe i pyły. Rodzaj i ilość emitowanych związków przedstawia Tabela 18.

Tabela 18. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w procesie wytwarzania PbO

Związek emitowany	Ilość emitowana [g/Mg PbO]	Emisja [g/godz]
Pb	14,4	6
Pył ogółem	576	240
PM10	59	25
NO ₂	235	63
CO	3173	1200
SO ₂	430	179
Metody ograniczania emisji	1. Filtry workowe rewersyjne oraz odpylanie mokre (zweźki Venturiego) 2. Instalacja odciągowa z układu transportowego oraz stanowiska pakowania z takim samym układem odpylającym	

Ścieki

W procesie nie występują ścieki. Woda w procesie produkcji PbO wykorzystywana do chłodzenia łożysk pieca Burtona oraz instalacji mokrego odpyłania krąży w obiegu zamkniętym. Istnieje jedynie konieczność uzupełniania strat odparowanej wody.

Odpady stałe

Powstające w procesie strumienie odpadów stałych oraz sposoby postępowania z nimi przedstawiono w Tab.19.

Tabela 19. Strumienie odpadów stałych i sposoby postępowania z nimi w procesie otrzymywania tlenku ołowiu PbO - glejty

Odpad	Ilość	Sposób postępowania
1. Szlamy zawierające ok. 80% PbO i Pb ₃ O ₄	1. 38 g/Mg PbO (ok. 500 kg/r)	Recykl (sprzedaż)

2. Gruz zanieczyszczony tlenkami ołowiu	2. 8 g/MgPbO (ok. 50 kg/r)	
Metody ograniczanie ilości odpadów		
Prawie wszystkie powstające odpady są zwracane do procesu. Wyjątek stanowią: osady ze zbiorników mokrego odpylania oraz odpady powstające podczas remontów głównych (piece oksydacyjne co 6 lat, zbiorniki co 8 lat)		

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 20 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji PbO.

Tabela 20. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji tlenku ołowiu - PbO

Woda	> 0,01 m ³ /Mg PbO
Ciepło	1. Kocioł zasilany gazem: 47,4 MJ/Mg PbO (308 MJ/dobę) 2. Kocioł zasilany energią elektryczną: 100 m ³ /r na uruchomienie pieca 3. Kocioł opalany węglem: 50 kg/Mg PbO (400 kg/dobę)
Energia	1. Kocioł zasilany gazem: 15,6 kWh/Mg PbO (100 kWh/d) 2. Kocioł zasilany energią elektryczną: 65kWh/MgPbO (420 kWh/dobę)

2.3.3.1.2. Proces wytwarzania niepylącej minii ołowianej Pb₃O₄

Emisja do atmosfery

Do atmosfery odprowadzane są gazy prażalne oraz odciagi z przesiewania i pakowania po odpylaniu na filtrach workowych. Związana z tym emisja obejmuje składniki gazowe i pyły. Rodzaj i ilość emitowanych związków przedstawia Tabela 21.

Tabela 21. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w procesie wytwarzania niepylącej minii ołowianej Pb₃O₄

Związek emitowany	Ilość emitowana [g/Mg Pb ₃ O ₄]	Emisja [g/godz]
Pb	15	8
Pył ogółem	820	340
PM10	78	32
NO ₂	163	68
CO	5313	2214
SO ₂	783	326
Metody ograniczania emisji	1. Filtry workowe pulsacyjne – instalacja odciągowa 2. Instalacja odciągowa z układu przesiewania i pakowania z takim samym układem odpylającym	

Ścieki

W procesie nie występują ścieki.

Odpady stałe

Powstające w procesie strumienie odpadów stałych oraz sposoby postępowania z nimi przedstawiono w Tab. 22.

Tabela 22. Strumienie odpadów stałych i sposoby postępowania z nimi w procesie otrzymywania niepylającej minii ołowianej tlenku Pb₃O₄

Odpad	Ilość	Sposób postępowania
Gruz zanieczyszczony tlenkami ołowiu	1. (ok. 1000 kg/r)	Recykl (sprzedaż)
Szlamy z mokrego odpylania (ok. 60% PbO)	2. (ok. 2000kg/7 lat)	Recykl (sprzedaż)
Metody ograniczanie ilości odpadów		
Prawie wszystkie powstające odpady są zawracane do procesu. Wyjątek stanowią: osady ze zbiorników mokrego odpylania oraz odpady powstające podczas remontów głównych.		

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 23 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji Pb₃O₄.

Tabela 23. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji Pb₃O₄

Woda	0 m ³ /Mg PbO
Ciepło	355 MJ/Mg Pb ₃ O ₄ (1,95 GJ/cykl)
Energia elektryczna	19,3 kWh/Mg Pb ₃ O ₄ (110 kWh/cykl)

2.3.4. Pigmenty cynkowe

(brak danych)

2.3.5. Pigmenty kadmowe

(brak danych)

2.4. TECHNIKI ROZWAŻANE PRZY OKREŚLANIU BAT

- Stosowanie nie kancerogennych surowców
- Stosowanie procesu Penniman-Zoph do produkcji pigmentów żelazowych
- Wykorzystanie gazów odlotowych z pieców do suszenia produktu
- Oczyszczanie gazów piecowych ze związków fluoru i boru przez dozowanie wapna hydratyzowanego do gazów na wylocie z pieca
- Użycie wody destylowanej z kondensacji par z układów odparowania/zatężania ścieków do przemywania pigmentów

3.0. ZWIĄZKI FOSFORU

Przedstawionymi w tym dokumencie związkami fosforu, ważnymi przemysłowo i ekonomicznie w Europie, są trichlorek fosforu PCl₃, tlenochlorek fosforu (chlorek fosforylu) POCl₃ i pentachlorek fosforu PCl₅. Wymiana informacji przenosi korzyść głównie produkcji PCl₃ i POCl₃, gdyż w Europie jest tylko jeden producent PCl₅. Produkcje PCl₃, POCl₃ i PCl₅ są ściśle związane, ponieważ PCl₃ jest wyjściowym do produkcji dwóch pozostałych związków.

3.1. INFORMACJE OGÓLNE

Trichlorek fosforu (PCl₃) jest przezroczystą bezbarwną do lekko żółtej, oleistą cieczą dymiącą w wilgotnym powietrzu. Ma gryzący i drażniący zapach. Reaguje egzotermicznie z wodą z

utworzeniem kwasu fosforowego(III), kwasu solnego i fosforowodoru. Nie jest ani palny ani wybuchowy.

Tlenochlorek fosforu (POCl_3), nazywany również tlenochlorkiem fosforu lub chlorkiem fosforylu, jest bezbarwną cieczą, dymiącą na powietrzu o gryzącym zapachu.

Pięciochlorek fosforu (PCl_5) jest w stanie czystym białą do żółtej krystaliczną masą. Dymi na powietrzu i ma silny, gryzący zapach. Podczas ogrzewania rozkłada się wydzielając trujące i korozyjne dymy zawierające chlorowodor i tlenki fosforu. Reaguje gwałtownie z wodą lub wilgocią z utworzeniem kwasu fosforowego(V) i kwasu solnego.

3.1.1. Zastosowanie

Trichlorek fosforu (PCl_3) jest najważniejszym związkiem fosforu z halogenkami, gdyż służy jako materiał wyjściowy do produkcji kwasu fosforowego(III), alifatycznych chlorków kwasowych, organicznych związków fosforu stosowanych w produkcji pestycydów, tworzyw plastycznych), środków do chemicznej obróbki wody, pentachlorku fosforu, tiochlorku fosforu i tlenochlorku fosforu.

Tlenochlorek fosforu (POCl_3) jest głównie używany do produkcji alifatycznych i aromatycznych estrów kwasu fosforowego stosowanych w plastyfikatorach, cieczach hydraulicznych, pestycydach, środków przeciwpalnych oraz w produkcji wielu farmaceutyków. Stosowany jest także jako rozpuszczalnik w krioskopii.

Pięciotlenek fosforu (PCl_5) jest stosowany głównie jako czynnik chlorujący w chemii organicznej. Używany jest także w przemyśle farmaceutycznym do produkcji penicyliny i antybiotyków kefalosporynowych.

3.1.2. Toksyczność

PCl_3 w kontakcie z wilgocią hydrolizuje z utworzeniem kwasu fosforowego(III) i chlorowodoru. Z tego powodu jest silnie drażniący dla skóry, oczu i dróg oddechowych. Bezpośredni kontakt może powodować poważne uszkodzenia skóry i błon śluzowych.

(POCl_3) hydrolizuje wolno z utworzeniem kwasu fosforowego(V) i chlorowodoru. Z tego powodu początkowo wykazuje działanie drażniące, natomiast w drogach oddechowych możliwa jest głębsza penetracja dzięki opóźnieniu hydrolizy. Często, początkowo nie odczuwa się dolegliwości, dopiero po upływie kilku godzin mogą wystąpić uszkodzenia głębszych części dróg oddechowych. Są one często nieodwracalne. Z tego powodu POCl_3 jest uważany za najbardziej niebezpieczny chlorek fosforu.

(PCl_5) w postaci par jest podobnie silnie drażniący dla błon śluzowych i dróg oddechowych.

3.1.3. Wybuchy i zagrożenia

Wszystkie trzy związki nie wykazują ani właściwości palnych ani wybuchowych, lecz w kontakcie z wodą mogą rozpryskać się na dużym obszarze. Ich gwałtowne reakcje z wodą mogą spowodować zapalenie się innych palnych materiałów. Ogrzane do temperatury rozkładu wydzielają trujące dymy. Podczas pożarów, pojemniki z tymi związkami powinny być chłodzone przez spryskiwanie wodą, lecz tylko w przypadku, gdy nie ma ryzyka kontaktu ich zawartości z wodą.

W sytuacjach awaryjnych powinny być używane aparaty oddechowe oraz całkowicie chemicznie odporne ubiory, a służby ratownicze powinny być wyposażone w aparaty oddechowe z butlami ze sprężonym powietrzem. Podczas pożaru, jeżeli nie ma ryzyka kontaktu pomiędzy tymi związkami a środkiem gaśniczym, można zastosować środki gaśnicze odpowiednie dla innych występujących chemikaliów. W przeciwnym przypadku, powinny być użyte suche środki gaśnicze lub gazy obojętne.

3.1.4. Ekonomika

Zakupy fosforu stanowią przeważający składnik kosztów produkcji PCl_3 i tym samym pozostałych związków. Jedynym producentem elementarnego fosforu w Europie jest firma Thermphos (NL).

3.1.5. Charakterystyka przemysłu związków fosforu w Europie

W Europie, związki fosforu produkują duże przedsiębiorstwa zatrudniające ponad 250 pracowników. Wytwarza się je w fabrykach o wielo asortymentowym profilu produkcji w operacjach ciągłych. Bezpośrednio w produkcji fosforu zatrudnionych jest na ogół mniej niż 60 pracowników. Produkcję prowadzi się w instalacjach będących częścią dużego chemicznego kompleksu, w którym produkuje się chlor.

3.1.6. Przemysł i produkcja związków fosforu w Polsce

W Polsce związki fosforu produkowane są jedynie w Zakładach Chemicznych „ROKITA” S.A. w Brzegu Dolnym.

(brak szczegółowych informacji)

3.2. STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI W PRODUKCJI ZWIĄZKÓW FOSFORU

3.2.1. Chemizm procesu

Trichlorek fosforu otrzymuje się w reakcji elementarnego fosforu z chlorem. Reakcja jest silnie egzotermiczna.



Tlenochlorek fosforu otrzymuje się przez utlenianie PCl_3 powietrzem lub tlenem.



Pentachlorek fosforu otrzymuje się przez reakcję PCl_3 z nadmiarem chloru. Reakcja jest lekko egzotermiczna.



3.2.2. Procesy produkcyjne

Procesy produkcyjne PCl_3 , POCl_3 i PCl_5 są ściśle ze sobą związane, ponieważ PCl_3 jest materiałem wyjściowym do dwóch pozostałych związków. Z tego powodu produkcję wszystkich trzech związków prowadzi się w tej samej instalacji.

3.2.2.1. Produkcja PCl_3

W Europie PCl_3 wytwarza się stosując dwa różne procesy:

- ◆ w reakcji między fazą gazową i fazą ciekłą
- ◆ w reakcji w fazie gazowej

Produkcja PCl_3 w reakcji między fazą gazową i fazą ciekłą

W typowym procesie ciągłym, stopiony fosfor elementarny i gazowy chlor podawane są do reaktora napełnionego stopionym (wyprodukowanym wcześniej) PCl_3 . Reakcja jest silnie egzotermiczna i ciepło reakcji odprowadza się przez destylację PCl_3 . Wydajność reakcji wynosi ponad 99,9% w stosunku do użytego chloru. Stosuje się azot do ograniczania ilości wilgoci i tlenu w reaktorze, aby zapobiec powstawaniu POCl_3 .

~~— Tworzeniu się PCl_5 zapobiega się przez stosowanie niewielkiego nadmiaru fosforu. Ciepło reakcji, ok.10 razy większe od ciepła parowania, utrzymuje układ w temperaturze wrzenia i PCl_3 oddestylowuje. Część par PCl_3 służy jako zawrót, reszta kondensuje w skraplaczu chłodzonym powietrzem. Stopień usunięcia PCl_3 (tj. szybkość produkcji) jest równa szybkości podawania fosforu i chloru. Proces kontroluje się przez temperaturę wrzenia, która jest określona przez~~

zawartość fosforu. Szybkość podawania chloru jest ustalona, a szybkość podawania fosforu dopasowuje się ręcznie. Otrzymany PCl_3 nie zawiera wolnego fosforu i nie wymaga dalszej obróbki.

Zanieczyszczenia organiczne z fosforu pozostają w reaktorze i są usuwane okresowo, tj. całkowicie oddestylowuje się PCl_3 i pozostałą smolistą masę usuwa jako odpad stały i spala. Objętość pozostałości organicznej w znacznym stopniu zależy od czystości użytego fosforu.

Produkcja PCl_3 w reakcji w fazie gazowej

W innym procesie ciekły fosfor i gazowy chlor reagują w komorze spalania z utworzeniem PCl_3 w temperaturze 1800°C . Do ograniczania ilości wilgoci i tlenu w reaktorze i tym samym zapobiegając powstawaniu POCl_3 stosuje się atmosferę azotu. Surowy PCl_3 poddaje się dwustopniowej destylacji/kondensacji. W pierwszym stopniu oddziela się czysty PCl_3 od produktów ubocznych, takich jak chlorki organiczne, które podaje się do drugiego stopnia destylacji/kondensacji. Oddestylowany PCl_3 zawraca się do procesu a ciekłe pozostałości zbiera i przesyła do spalania.

3.2.2.2. Produkcja POCl_3

Przemysłowo POCl_3 wytwarza się w procesie ciągłym w dwóch szeregowo połączonych reaktorach. Tlen potrzebny do konwersji PCl_3 w POCl_3 jest najpierw przeciw prądowo podawany do drugiego reaktora i nieprzereagowana część tlenu jest kierowana do pierwszego reaktora. Dzięki temu cały tlen wprowadzany do układu przereagowuje i wytwarzany jest 100% POCl_3 . Obecność metalicznych zanieczyszczeń w PCl_3 , takich jak miedź i kobalt, albo związki siarki, obniżają szybkość reakcji. Dla dalszego oczyszczania produkt może być frakcjonowany przez destylację.

Gazy odpadowe opuszczające reaktor zawierają ślady PCl_3 i POCl_3 . Przed odprowadzeniem do atmosfery kieruje się je do alkalicznego skrubera. Wody myjące ze skrubera podaje się do oczyszczalni ścieków.

3.2.2.3. Produkcja PCl_5

Pentachlorek fosforu produkuje się w reakcji trichloru fosforu z chlorem. Ciepło reakcji odprowadza się częściowo przez odparowanie PCl_3 i przez pośrednie chłodzenie reaktora. Reakcje prowadzi się do całkowitego przereagowania PCl_3 . Produkt rozładowuje się z reaktora w postaci drobnego krystalicznego proszku. Odparowany PCl_3 odzyskuje się i zawraca do procesu.

Gazy opuszczające reaktor zawierają ślady PCl_3 . Przed wypuszczeniem do atmosfery oczyszcza się je w skruberze wodnym, a wodę ze skrubera kieruje się do zakładowej oczyszczalni ścieków.

3.2.3. Magazynowanie i operowanie surowcami

W produkcji PCl_3 fosfor elementarny jest dostarczany w postaci stałej, w cysternach samochodowych. Fosfor w cysternie ogrzewa się parą (proces trwa ok. 6 godz.) i przeładowuje w postaci ciekłej do zbiorników. Stopiony fosfor w zbiorniku jest ciągle przykryty warstwą wody dla uniknięcia jego kontaktu z tlenem z powietrza. Zbiornik jest utrzymywany w temperaturze ok. 60°C aby zapewnić utrzymywanie fosforu w postaci stopionej.

Chlor produkuje się w instalacji na terenie zakładu i w postaci gazowej dostarcza rurociągiem do instalacji produkcji związków fosforu.

NaOH jest jedynym pomocniczym związkiem używanym w produkcji związków fosforu. Jest wykorzystywany w skruberach przy usuwaniu zanieczyszczeń z gazów odpadowych.

3.2.4. Magazynowanie i operowanie produktami

Magazynowanie ciekłego PCl_3 i POCl_3 wymaga utrzymywanie atmosfery N_2 w zbiornikach. Dla transportu do odbiorców ciekłe PCl_3 i POCl_3 pompuje się ze zbiorników do stalowych zbiorników, cystern samochodowych lub kolejowych.

3.2.5. Materiały stosowane do budowy aparatury

Aparatura jest wykonana z niklu (reaktor) lub stopów niklowych, emaliowanego lub pokrytego tworzywem sztucznym żelaza (część destylacyjna).

3.3. POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW

Ponieważ koszt elementarnego fosforu stanowi dominującą pozycję w kosztach ogólnych, usilnie dąży się do obniżenia jego jednostkowego zużycia.

3.3.1. Zużycie energii

- ◆ **Trichlorek fosforu PCl_3 .** Ciepło reakcji odprowadza się przez chłodzenie powietrzem. Stąd energia jest potrzebna tylko do wentylacji systemów chłodzenia. Zapotrzebowanie energii silnie zależy od wielkości produkcji, systemów chłodzenia i temperatury zewnętrznej.
- ◆ **Tlenochlorek fosforu $POCl_3$.** Podobnie jak dla PCl_3 .
- ◆ **Pentachlorek fosforu PCl_5 .** Podobnie jak $POCl_3$.

3.3.2. Zużycie wody

Woda jest zużywana do:

- ◆ mycia gazów odlotowych w skrubkach
- ◆ czyszczenia aparatury
- ◆ chłodzenia aparatury

3.3.3. Emisja do powietrza

Głównym zanieczyszczeniem emitowanym do atmosfery jest HCl.

- ◆ W produkcji PCl_3 gaz odlotowy pochodzi głównie z kondensacji gazowego PCl_3 . Gaz kieruje się do alkalicznego lub neutralnego skrubera, gdzie usuwa resztki PCl_3 . Objętość gazów jest bardzo mała (40-100 m³/d). Końcowa emisja do powietrza zawiera ślady HCl. Gazy wydmuchowe z cystern lub zbiorników fosforu elementarnego muszą być kierowane do skrubera, aby usunąć ślady tlenków fosforu.
- ◆ W produkcji $POCl_3$ gaz odlotowy pochodzi z reaktorów i zawiera ślady PCl_3 i $POCl_3$. Gaz kieruje się do alkalicznego skrubera. Końcowa emisja do powietrza zawiera ślady HCl, objętość gazów wynosi ok. 20 m³/d.
- ◆ W produkcji PCl_5 gaz odlotowy powstaje w reaktorze i zawiera ślady PCl_3 , który jest usuwany w skrubce wodnym. Końcowa emisja do powietrza zawiera ślady HCl.

3.3.4. Emisja do wody

- ◆ W produkcji PCl_3 ścieki ze skrubków, które zawierają organiczne związki chloru i związki fosforu, kieruje się do oczyszczalni ścieków. Rodzaj zanieczyszczeń zależy od warunków oczyszczania (neutralne lub alkaliczne). Przy oczyszczaniu neutralnym ścieki zawierają H_3PO_4 i HCl, przy alkalicznym – Na_3PO_4 i NaCl. Stężenie zależy od objętości wody użytej w skrubce i typu skrubera i może zmieniać się szerokich granicach.
- ◆ W produkcji $POCl_3$ ścieki ze skrubera kieruje się do oczyszczalni. Objętość ścieków jak i rodzaj i stężenie zanieczyszczeń są podobnie zależne jak w produkcji PCl_3 . Objętość waha się w granicach 5-100 dm³/t $POCl_3$.
- ◆ Podobnie jak w produkcji $POCl_3$ ścieki z produkcji PCl_5 kieruje się do oczyszczalni. Objętość ścieków wynosi ok. 50 dm³/t PCl_5 , co odpowiada stężeniom 1 mg Na_3PO_4 /dm³ i 1 mg NaCl/dm³

3.3.5. Produkty uboczne i odpady

Fosfor używany do produkcji PCl_3 zawiera zanieczyszczenia organiczne, które ilość odpowiada około 0.5 % masowych użytego fosforu, zależnie od jego pochodzenia. W trakcie procesu pozostają one w układzie i muszą być z niego usuwane. Na ogół kieruje się je do spalania.

W produkcji $POCl_3$ jak i PCl_5 nie powstają żadne odpady.

3.4. TECHNIKI BRANE POD UWAGĘ PRZY OKREŚLANIU BAT

3.4.1. Używanie gorącego kondensatu do topienia i utrzymywania elementarnego fosforu w postaci ciekłej

Energia potrzebna do stopienia fosforu może być dostarczana przez gorący kondensat z innych oddziałów zakładu, redukując w ten sposób zużycie świeżej wody i energii. Dzięki temu zmniejsza się również emisja do atmosfery występująca przy produkcji energii.

3.4.2. Użycie gazu obojętnego do ochrony elementarnego fosforu

Fosfor elementarny jest materiałem łatwopalnym w kontakcie z powietrzem i wymaga ochrony przez obojętne media. Można do tego celu stosować N_2 . Dzięki temu redukuje się ryzyko pożaru.

3.4.3. Użycie wody do ochrony elementarnego fosforu i jej zawrót do oczyszczania gazów odlotowych w skruberze

Woda wykorzystana do ochrony fosforu przed jej skierowaniem do oczyszczalni ścieków może dodatkowo być użyta do oczyszczania gazów odlotowych (zawierających tlenki fosforu) powstających podczas rozładunku i magazynowania fosforu. Dzięki temu zmniejsza się zużycie wody.

3.4.4. Używanie elementarnego fosforu o niskiej zawartości organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń

Użycie czystszej fosforu do produkcji PCl_3 powoduje zmniejszenie ilości odpadów z procesu.

3.4.5. Użycie neutralnego roztworu w skruberze do obniżenia zawartości PCl_3 i tlenków fosforu w gazach odlotowych

Rozładowywanie i magazynowanie fosforu pociąga za sobą wydzielanie gazów zawierających małe ilości stałych tlenków fosforu. Zastosowanie neutralnych warunków w skruberze obniża ich ilość w gazach odlotowych.

3.4.6. Użycie alkalicznego roztworu w skruberze do obniżania zawartości PCl_3 w gazach odlotowych

Użycie alkalicznego roztworu daje lepsze efekty przy usuwaniu kwaśnych składników z gazów. Pociąga to jednak za sobą zużycie wodorotlenku sodu, powstawanie odpadów i zwiększone zużycie energii związane z produkcją NaOH.

3.4.7. Stosowanie całkowicie zamkniętych układów

Ponieważ związki fosforu są wysoce reaktywnymi i toksycznymi materiałami korodującymi, powinny być utrzymywane w całkowicie zamkniętych układach. Ostrzeżenia i oznakowanie informujące powinny być umieszczone na wszystkich rurociągach i elementach wyposażenia. Dzięki temu zwiększona jest ochrona pracowników i zredukowane wycieki.

3.4.8. Stosowanie odzieży ochronnej i zachowanie specjalnych środków ostrożności

W zakładzie produkującym związki fosforu, nieprzepuszczalne ubiory i rękawice, ochrona oczu i twarzy lub maski ochronne powinny być używane podczas wszystkich operacji, włączając pobór próbek, kiedy pracownik jest narażony na otwartą ekspozycję. Szczególna ostrożność powinna być zachowana podczas obsługi lub rozmontowywania pomp, rurociągów i innych części instalacji używanych do przesyłania cieczy. Zbiorniki i pojemniki do magazynowania cieczy muszą być całkowicie suche. Przed ich otwieraniem należy sprawdzić czy nie znajduje się w nich woda. Takie działania zapewniają ochronę pracowników.

3.4.9. Spalanie pozostałości podestylacyjnych w produkcji PCl_3

3.4.10. Sposoby magazynowania związków fosforu

Związki fosforu powinny być magazynowane w szczelnych i oznakowanych bębnach lub odpowiednich dużych pojemnikach w chłodnym, suchym i dobrze wentylowanym miejscu. Bębny i pojemniki powinny być ostrożnie transportowane czy przemieszczane dla uniknięcia przebiccia. Materiały i opakowania nie mogą mieć kontaktu z wodą. Pojemnik (cylindry, butle) powinny być wykonane z ołowiu w płaszczu stalowym, a cysterny powinny być wewnątrz pokryte niklem. Jako dodatkowa ochrona mogą być zastosowane żywice fenolowe. Stal węglowa może być stosowana do PCl_3 , lecz nie do $POCl_3$.

3.4.11. Sposoby manipulowania i operowania związkami fosforu

PCl_3 transportuje się cysternach z wewnętrzną wykładziną i cysternach ze stali nierdzewnej 316 wyposażonych w górny system rozładunku, ciśnieniowo przy pomocy azotu, przez głęboko zanurzony przewód.

$POCl_3$ transportuje się cysternach ze stali nierdzewnej 316 izolowanych dla zabezpieczenia przed zimowymi spadkami temperatury. Systemy i sposób rozładunku podobnie jak dla PCl_3 .

4.0. ZWIĄZKI SILIKONOWE

4.1. INFORMACJE OGÓLNE

Związki silikonowe są specjalną odmianą polimerów. Ze względu na obecność atomu krzemu w szkieletcie budowy ich cząsteczek zostały zaliczone do związków nieorganicznych. W nomenklaturze formalnej związki silikonowe nazywa się „poliorganosiloksany”.

Związki silikonowe znajdują bardzo szerokie zastosowanie. Ogólnie biorąc, ze względu na zastosowanie produkty silikonowe można podzielić na 5 głównych grup:

- związki pośrednie,
- ciecze,
- wyroby specjalne (emulgatory, środki przeciw pianowe, dodatki do żywic i farb, stabilizatory piany, materiały impregnujące, środki adhezyjne i abhezyjne i in.),
- elastomery (środki sieciujące, utwardzające),
- szczeliwa.

Rzeczywisty rynek związków silikonowych obejmuje wiele tysięcy mikro-rynków, zależnie od zastosowania.

4.1.1. Toksyczność

Toksyczność związków silikonowych, specjalnie polidimetylosiloksanu (PDMS), była szczegółowo badana, gdyż związki silikonowe są stosowane w medycynie, technologiach medycznych czy kosmetykach. W szeregu testów stwierdzono, że związki te są neutralne w stosunku do organizmów ciepło-krwistych. Według FAO i WHO dzienna dawka 1,5 mg PDMS na kg wagi ciała w postaci dodatku do żywności nie budzi zastrzeżeń.

W przypadku polisiloksanów zawierających organiczne grupy funkcyjne, nie można wykluczyć efektów toksycznych, ze względu na reaktywność takich grup. Polisiloksany zawierające grupy trifluoropropylowe i ogrzewane do ok. 280°C rozkładają się z wydzieleniem toksycznych produktów rozkładu. Z tego względu warunki stosowania takich związków muszą te właściwości brać pod uwagę.

Siloksany nie wykazują ujemnych efektów po wprowadzeniu do środowiska w postaci ciekłej i nie stwarzają zagrożenia. Lotne siloksany wykazują pomijalnie małą reaktywność fotochemiczną i tym samym pomijalnie mały wpływ na proces tworzenia ozonu w troposferze. Dlatego nie są zaliczane do grupy Lotnych Związków Organicznych, za wyjątkiem metylochlorosilanów.

4.1.2. Produkcja związków silikonowych w Europie

Aktualna zdolność produkcyjna surowych siloksanów (PDMS) w Europie wynosi 425000 ton.

4.1.3. Przemysł i produkcja związków silikonowych w Polsce

W Polsce związki silikonowe produkowane są w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach oraz przez Zakłady Chemiczne „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie. Produkty Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach nie zostały objęte tym dokumentem z uwagi na brak danych.

Zakłady Chemiczne „Silikony Polskie” są producentem gotowych wyrobów, wykorzystując do ich wytwarzania dostarczane podstawowe związki silikonowe. Wyrobami tymi są:

- ◆ Emulsje silikonowe
- ◆ Oleje metylosilikonowe
- ◆ Pasty silikonowe
- ◆ Żywice silikonowe

4.2. STOSOWANE PROCESY I OPERACJE

4.2.1. Emulsje silikonowe

4.2.1.1. Informacje ogólne

Emulsje silikonowe typu POLSIL E są koloidalnymi układami dyspersyjnymi olejów silikonowych Polsil o lepkości $300 \div 10000$ cSt w wodzie. Emulsje są cieczami barwy mleczno-białej, o specyficznym, słabym zapachu, śliskie w dotyku, z wodą mieszają się w każdym stosunku, są odporne na starzenie pod wpływem czynników atmosferycznych. Emulsje silikonowe otrzymuje się w wyniku rozproszenia olejów silikonowych w wodzie za pomocą młyna koloidowego. Otrzymywanie emulsji nie jest procesem chemicznym, nie występują w tym procesie reakcje chemiczne.

Zastosowanie

Emulsje silikonowe znajdują zastosowanie zarówno w przemyśle jak i w gospodarstwie domowym. W zastosowaniach przemysłowych są one wykorzystywane:

- ◆ jako środek antyprzyczepny w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych;
- ◆ do smarowania szlifów i zaworów szklanych.
- ◆ jako izolacja elektryczna do smarowania izolatorów, połączeń przewodów, puszek elektrycznych pracujących w środowisku dużej wilgotności lub zapyleniu;
- ◆ do wypełniania tranzystorów, kondensatorów, cewek do izolacji lamp katodowych, oscyloskopowych, kineskopowych.
- ◆ do smarowania złączy przy montażu rurociągów z PCW, przez które przepływa woda pitna.
- ◆ ~~w technice półprzewodnikowej dla poprawy odprowadzania ciepła ze złączy i elementów półprzewodnikowych, zwłaszcza dużej mocy.~~

W gospodarstwie domowym są stosowane do:

- ◆ konserwacji uszczelek gumowych w samochodach, lodówkach, zamrażarkach;

- ◆ konserwacji wyrobów z tworzyw sztucznych;
- ◆ maskowania złącz, śrub itp.;
- ◆ smarowania elementów trących (np. szuflady, szlify szklane);
- ◆ utrzymywania w czystości okapów, płyt kuchennych gazowych (posmarować powierzchnię niewielką ilością emulsje).

Toksyczność

Emulsje silikonowe są obojętne fizjologicznie, nie wywierają szkodliwego działania na organizm człowieka.

4.2.1.2. Stosowane procesy i operacje

Otrzymywanie emulsji jest procesem fizycznym, w którym wyróżnia się następujące etapy produkcyjne:

- ◆ przygotowanie i załadunek surowców i półfabrykatów;
- ◆ mieszanie i mielenie surowców i półfabrykatów;
- ◆ filtracja i spust gotowego wyrobu.

W procesie wykorzystuje się następujące operacje:

- ◆ namiarowanie surowców;
- ◆ mieszanie wstępne – mieszanie oleju metylosilikonowego oraz środków powierzchniowo-czynnych z wodą demineralizowaną; w trakcie dozowania wody powstaje praemulsja, którą następnie przesyła się do mielenia,
- ◆ mielenie - emulsja mielona jest w młynie koloidalnym,
- ◆ rozcieńczanie - dodawanie wody demineralizowanej (lub sterylizowanej) oraz dodatków (rozpuszczalniki, środki bakteriobójcze),
- ◆ filtrację - emulsja jest filtrowana
- ◆ konfekcjonowanie - gotową emulsję konfekcjonuje się w pojemniki polietylenowe.

4.2.1.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Ścieki, odpady stałe, gazy odlotowe

W produkcji emulsji silikonowych powstają jedynie ścieki z mycia instalacji produkcyjnej, którego dokonuje się każdorazowo przy zmianie asortymentów. Dodatkowym źródłem ścieków jest mycie posadzki. Szacuje się, że łączna ilość obydwu rodzajów ścieków nie przekracza na 0.5 m³/Mg, co daje ok. 125 m³ ścieków/rok. Ścieki są trudnolotne, niepalne i nietoksyczne. Całość ścieków kierowana jest do zakładowej kanalizacji ścieków przemysłowych.

W produkcji emulsji silikonowych odgazy powstają podczas załadunku mieszalnika. Odgazy zawierające śladowe ilości izopropanolu, kwasu octowego, formaliny, glikolu etylenowego kierowane są do wydziałowego układu hermetyzacji, skąd wydalone są do atmosfery.

Energia, materiały

Średnie zużycie czynników energetycznych i wody w przeliczeniu na 1 Mg emulsji:

- ◆ Energia elektryczna - ok. 60 kWh
- ◆ Para 0,6 MPa - 0,008 GJ
- ◆ Woda - ok. 1 m³

Bilans materiałowy produkcji emulsji silikonowych przedstawiono w Tabeli 35.

Tabela 35. Bilans materiałowy produkcji emulsji silikonowych

Wprowadzono	kg	Otrzymano	kg
Olej metylosilikonowy	41 520	Emulsja silikonowa	93 500
Woda demineralizowana	46 920	-	-

Środki powierzchniowo-czynne	2 137	-	-
Środki bakteriobójcze	92	-	-
Środki antystatyczne	56	-	-
Pasta silikonowa	645	-	-
Rozpuszczalniki	2 130	-	-

4.2.2. Oleje metylosilikonowe

4.2.2.1. Informacje ogólne

Oleje silikonowe Polsil OM 10-10000 są to liniowe ciekłe polimery krzemoorganiczne, które otrzymuje się w procesie polimeryzacji i polikondensacji hydrolizatu DDS i heksametylodisiloksanu, następnie linearyzacji i oddestylowaniu niskolotnych polimerów.

Oleje metylosilikonowe są odporne na działanie tlenu, ozonu, wody i roztworów soli, wody utlenionej, amoniaku, rozcieńczonych kwasów i alkaliów.

Rozpuszczalne w:

- ◆ węglowodorach alifatycznych (nafta, heksan, heptan);
- ◆ węglowodorach aromatycznych (benzen, toluen, ksylen);
- ◆ węglowodorach chlorowanych (czterochlorek węgla, trichloroetylen);
- ◆ alkoholach wyższego rzędu (alkohol laurynowy, 2-etyloheksanol);
- ◆ wyższych ketonach (metyloetyloketon, metyloizobutyloketon);
- ◆ eterach (eter etylowy, eter izopropylowy).

Nierozpuszczalne w:

- ◆ wodzie;
- ◆ alkoholach niższego rzędu (metanol, etanol, izopropanol);
- ◆ węglowodorach wyższego rzędu (oleje roślinne, kwasy tłuszczowe);
- ◆ glikolach (gliceryna, glikol etylenowy, glikol propylenowy).

Zastosowanie

Oleje metylosilikonowe są wyrobem handlowym lub półfabrykatem. Dzięki swoim zaletom oleje metylosilikonowe znalazły zastosowanie:

- ◆ do wymienników ciepła i łaźni;
- ◆ jako ciekłe dielektryki;
- ◆ do hydrofobizacji szkła i ceramiki;
- ◆ jako środki antyadhezyjne przy przetwórstwie tworzyw sztucznych, gumy itp.
- ◆ jako środki antypianowe w przetwórstwie ropy naftowej;
- ◆ jako dodatki do kosmetyków;
- ◆ jako dodatki do farb i lakierów;
- ◆ jako dodatki do past i politur;
- ◆ do nasycania powłok tlenkowych na aluminium;
- ◆ jako oleje hydrauliczne.

Toksyczność

Działanie toksyczne i szkodliwe olejów metylosilikonowych dla człowieka jest obojętne fizjologicznie.

4.2.2.2. Stosowane procesy i operacje

Proces otrzymywania olejów metylosilikonowych obejmuje następujące operacje:

- ◆ polikondensacja,
- ◆ filtracja oleju surowego,
- ◆ destylacja próżniowa oleju surowego w wyparkach,
- ◆ standaryzacja.

Polikondensacja - do polimeryzatora dozuje się pompą hydrolizat DDS (mieszaninę cyklicznych i liniowych polisiloksanów), a następnie odmierzone ilości sześciometylohdwusiloksanu (MM) i katalizatora. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 140 - 150°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 2 godziny. Po zakończeniu reakcji surowy olej jest chłodzony i filtrowany w prasie filtracyjnej. Przefiltrowany olej przesyłany jest do zbiorników oleju surowego.

Destylacja próżniowa - olej surowy destylowany jest pod próżnią w wyparce cienkowarstwowej (oleje o niskiej lepkości) lub w tradycyjnej (oleje o wyższej lepkości). Temperatura destylacji mieści się w zakresie 180 - 240°C, w zależności od lepkości oleju. Oddestylowane w tym procesie nieprzereagowane polisiloksany dodawane są do namiaru następnej szarży polimeryzacji.

Chłodzenie i filtracja końcowa - po destylacji olej przesyłany jest do mieszalnika (standaryzatora) gdzie następuje jego schłodzenie. Koryguje się w nim także lepkość oleju. Następnie filtrowany jest w prasie filtracyjnej. Gotowy olej magazynowany jest w zbiornikach lub pakowany w opakowania.

4.2.2.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Ścieki

Podstawowe rodzaje i ilości ścieków przemysłowych powstających na instalacji olejów silikonowych przedstawia Tabela 36.

Tabela 36. Ilość ścieków przemysłowych na tonę oleju Polsil OM 10-10000.

Lp.	Rodzaj ścieków	Ilość na tonę gotowego oleju
1.	Woda kondensacyjna z rozdzielacza zawierająca śladowe ilości niższych polisiloksanów	0,002 do 0,005 m ³
2.	Woda uszczelniająca pompy próżniowe zawierająca niższe polidimetylosiloksany (ok. 10 kg/t)	22 m ³ /t
3.	Woda z mycia posadzki	1 m ³ /t
4.	Woda z parowania cystern (kontenerów) zawierająca śladowe ilości hydrolizatu	0,01 m ³ /t
Razem		ok. 23 m ³ ścieków zawierających ok. 10 kg niższych polisiloksanów na tonę gotowego oleju Polsil OM

woda kondensacyjna (ściek wodny) z polimeryzatorów zbierająca się w szklanych kulach (rozdzielaczach) w czasie procesu polikondensacji, zawierająca śladowe ilości zanieczyszczeń organicznych. Ściek ten jest w sposób kontrolowany odpuszczany z rozdzielacza do hoboka i następnie wlewany do kanalizacji ścieków przemysłowych.

woda uszczelniająca pompy próżniowe. Zawiera niewielką ilość niewykroplonych w skraplaczu lotnych polidimetylosiloksanów (około 10 kg/tonę Polsilu OM). Ścieki z pomp próżniowych spływają do kanalizacji ścieków przemysłowych poprzez łapacz zanieczyszczeń. ChZT ścieków wodnych z pomp próżniowych wynosi około 237 mg/l. ChZT ścieków wodnych z łapacza ścieków wynosi około 207 mg/l.

wycieki z pomp hydrolizatu DDS - powstają z przypadkowych rozlań hydrolizatu z tac spod pomp. Zbiera się je do hoboka i zawraca do produkcji. Tą część ścieków, która nie da się zawrócić do produkcji zbiera się do oznakowanych pojemników i kieruje do spalania w spalarni odpadów. Ilość ścieków, które należy skierować do spalania ocenia się na około 0,2 kg/t gotowego oleju Polsil OM.

ścieki porządkowe powstają podczas mycia wodą posadzek hali produkcyjnej zabrudzonych surowcami i produktami. Zawierają śladowe ilości zanieczyszczeń organicznych. Ścieki te kierowane są do kanalizacji ścieków przemysłowych poprzez łapacz zanieczyszczeń.

ściek powstający podczas czyszczenia cystern (kontenerów) z hydrolizatu DDS parą. Zawiera wodę i hydrolizat DDS. Spuszcza się go do beczki lub hoboków po wyparowaniu cysterny i pozostawia do rozdzielenia się faz. Po odstaniu hydrolizat DDS zlewa się i zawraca się do produkcji, a ściek wodny ze śladowymi ilościami hydrolizatu DDS wylewa się do kanalizacji ścieków przemysłowych.

Gazy

Rodzaje odgazów:

- ◆ heksametylodisiloksan
- ◆ lotne polisiloksany
- ◆ azot

Odgazy są wyprowadzane na zewnątrz budynku przez instalację wentylacyjną, wydmuch naczyń zabezpieczających układu azotu 2 kPa, wydmuch pomp próżniowych. Ocenia się, że do atmosfery dostaje się niewielka ilość odgazów. Brak analitycznych danych o ilości emitowanych zanieczyszczeń.

Odpady stałe

Opadem stałym na instalacji olejów silikonowych jest osad z prasy filtracyjnej oraz z łapacza zanieczyszczeń na odprowadzeniu ścieków przemysłowych. Zawiera olej silikonowy, katalizator, środek pomocniczy do filtracji oraz zanieczyszczenia mechaniczne.

Na tonę poszczególnych typów olejów Polsil OM 10-10000 przypada średnio 10 kg odpadu stałego. Odpad stały zbiera się do oznakowania pojemników i okresowo przekazuje do utylizacji.

Energia, woda, materiały

Średnie zużycie czynników energetycznych i wody w przeliczeniu na 1 Mg oleju:

Energia elektryczna	- ok. 420 kWh
Para wodna	- ok. 2,7 GJ
Azot	- ok. 15 Nm ³
Woda	- ok. 45 m ³

Bilans materiałowy produkcji olejów przedstawia Tabela 37.

Tabela 37. Bilans materiałowy głównych surowców w produkcji oleju silikonowego

Przychód		Rozchód	
Nazwa surowca	kg	Nazwa	kg
Hydrolizat DDS	187114	Olej metylosilikonowy	199700
MM	12758	Odpady filtracyjne	532
Clarsil M02	360	–	–
Razem, kg	200232	Razem, kg	200232

4.2.3. Pasty silikonowe

4.2.3.1. Informacje ogólne

Pasty silikonowe są materiałami o dużej bierności chemicznej. Odporne są na utlenianie oraz działanie wodnych roztworów kwasów, zasad i soli a także dwutlenku siarki i amoniaku.

Pasty silikonowe są rozpuszczalne w: benzynie, nafcie, benzenie, toluenie, ksylenie, węglowodorach chlorowanych, alkoholach i ketonach wyższego rzędu, stężonych alkaliach, kwasie siarkowym i fluorowodorowym. Są nierozpuszczalne w: wodzie, metanolu, alkoholu etylowym, izopropanolu, glikolach, olejach roślinnych.

Zastosowanie

Pasty silikonowe znajdują zastosowanie zarówno w przemyśle jak i w gospodarstwie domowym. W zastosowaniach przemysłowych służą:

- ◆ jako środek antyprzyczepny w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych;
- ◆ do smarowania szlifów i zaworów szklanych.
- ◆ jako izolacja elektryczna do smarowania izolatorów, połączeń przewodów, puszek elektrycznych pracujących w środowisku dużej wilgotności lub zapyleniu;
- ◆ do wypełniania tranzystorów, kondensatorów, cewek do izolacji lamp katodowych, oscyloskopowych, kineskopowych.
- ◆ do smarowania złączy przy montażu rurociągów z PCW, przez które przepływa woda pitna.
- ◆ w technice półprzewodnikowej dla poprawy odprowadzania ciepła ze złączy i elementów półprzewodnikowych, zwłaszcza dużej mocy.

W gospodarstwach domowych są wykorzystywane jako środki do:

- ◆ konserwacji uszczelek gumowych w samochodach, lodówkach, zamrażarkach;
- ◆ konserwacji wyrobów z tworzyw sztucznych;
- ◆ maskowania złączy, śrub itp.;
- ◆ smarowania elementów trących (np. szuflady, szlify szklane);
- ◆ utrzymywania w czystości okapów, płyt kuchennych gazowych (posmarować powierzchnię niewielką ilością pasty).

Toksyczność

Pasty silikonowe są obojętne fizjologicznie, nie wywierają szkodliwego działania na organizm człowieka.

4.2.3.2. Stosowane procesy i operacje

Przebieg procesu.

Po wstępnym wymieszaniu oleju z napełniaczem (tzw. wrabianie napełniacza), surowa pasta jest poddawana rozcieraniu w młynie tarczowym w celu zdyspergowania napełniacza. Jako napełniacz stosowane są: krzemionka koloidalna i biel cynkowa. Następnie pastę przetłacza się przez filtr metalowy celem oddzielenia zanieczyszczeń mechanicznych i przez odpowietrzacz, gdzie następuje odgazowanie pasty, które ma na celu poprawienie własności reologicznych pasty (penetracja, tiksotropowość). Przefiltrowana i odpowietrzona pasta silikonowa stanowi wyrób gotowy i z odpowietrzacza jest kierowana do hoboków lub do pakowaczki do opakowań drobnych.

4.2.3.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Ścieki i gazy

W procesie produkcji past silikonowych ani ścieki ani gazy odlotowe nie występują.

Odpady stałe

Odpady technologiczne nie występują w procesie produkcji. Odpady stałe stanowią odpady pochodzące z czyszczenia filtra a także czyściwo i papiery używane okresowo do czyszczenia pomieszczenia i poszczególnych urządzeń linii produkcyjnej oraz na bieżąco do wycierania miejsc lub rąk ubrudzonych pastą silikonową. Odpad stały zbiera się do oznakowanych pojemników i okresowo przekazuje do utylizacji.

Energia, woda

Średnie zużycie czynników energetycznych w przeliczeniu na 1 Mg pasty wynosi:

Energia elektryczna	- ok. 350 kWh
Woda	- ok. 2,5 m ³

4.2.4. Żywice silikonowe

4.2.4.1. Informacje ogólne

Żywica silikonowa, o nazwie handlowej Sarsil H-50, jest wrażliwa na działanie alkaliów i silnych kwasów, niektórych związków metaloorganicznych (zwłaszcza ołowiu, cyny i cynku) oraz amin.

Powłoka lakiernicza otrzymana po odparowaniu rozpuszczalników i utwardzeniu w podwyższonej temperaturze jest odporna na działanie wody, roztworów kwasów i soli (nawet stężonych) w temperaturach poniżej 100°C - w wyższych temperaturach odporność ta maleje. Odporna jest także na działanie agresywnych gazów i par (np. amoniaku, chloru, chlorowodoru) oraz czynników utleniających (np. tlenu, ozonu, perhydrołu). Nie jest jednak całkowicie nieprzepuszczalna dla gazów i dlatego nie zapewnia pełnej ochrony przed korozją.

Zastosowanie

Sarsil H-50 jest stosowany jako termoutwardzalny lakier do powlekania powierzchni: stalowych, żeliwnych aluminiowych oraz jako lakier antyprzyczepny do form. Powłoki lakiernicze charakteryzują się dużą przepuszczalnością gazów oraz (w temperaturze otoczenia) odpornością na działanie wody, roztworów kwasów i soli.

Ponadto Sarsil H-50 stosowany jest:

- ◆ jako komponent do produkcji emalii żaroodpornych;
- ◆ do impregnacji materiałów porowatych w budownictwie, elektrotechnice oraz do impregnacji tkanin technicznych;
- ◆ do produkcji silikonowych środków impregnujących;
- ◆ do produkcji farb.

Toksyczność

Żywice metylosilikonowe działają szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową. Długotrwałe bądź powtarzające się narażenie może być przyczyną odtłuszczenia skóry prowadzącego do zapalenia.

NDS (dla benzyny)	- 300 mg/m ³
NDS _{Ch} (dla benzyny)	- 900 mg/m ³

4.2.4.2. Stosowane procesy i operacje

Produkcja żywic silikonowych polega na przeprowadzeniu reakcji polikondensacji hydrolytycznej monomerów: metylotrójchlorosilanu (MTS) i dwumetylodwuchlorosilanu (DDS), dozowanych w postaci roztworu ksylenowego do środowiska wodnego zawierającego cykloheksanol, który modyfikuje własności otrzymanywanej żywicy metylosilikonowe.

Etapy produkcji i stosowane procesy jednostkowe.

- a) Przygotowanie mieszanki monomerów
 - namiarowanie surowców do mieszalnika
 - mieszanie
- b) Polikondensacja hydrolityczna
- c) Przemycanie hydrolizatu
- d) Destylacja – zateżanie żywicy
- e) Filtracja żywicy
- f) Homogenizacja i konfekcja

Stosowane surowce i materiały

- ◆ Dimetylodichlorosilan (DDS)
- ◆ Metylotrichlorosilan (MTS)
- ◆ Benzyna lakowa lub ksylen (żywice typu Silak)
- ◆ Cykloheksanol
- ◆ Woda

4.2.4.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Odpady ciekłe

W procesie produkcji (w operacji polikondensacji hydrolitycznej) powstaje odpadowy kwas solny w ilości ok. 3500 kg na tonę produktu. Jest to wodny roztwór chlorowodoru zawierający domieszki substancji organicznych - cykloheksanolu, benzyny/ksylenu i siloksanów. Skład: około 18 % HCl. Około 6% substancji organicznych. Kwas solny poreakcyjny poddawany jest odzyskowi metodą R2.

Gazy

Rodzaje i ilość powstających odgazów.

- ◆ chlorowódor powstający w procesie polikondensacji hydrolitycznej rozpuszcza się w środowisku reakcji tworząc odpadowy kwas solny (18 %) w ilości około 3500 kg na tonę produktu.
- ◆ odgazy powstające w procesie sporządzania mieszanki monomerów pochłaniane są w układzie absorpcji chlorowodoru (układ hermetyzacji) i powodują powstanie ścieków (o zawartości HCl około 0,6 % wag) w ilości 4 m³/Mg produktu.
- ◆ lotne związki organiczne odprowadzane są przez system emitatorów w ilości ok. 3,5 kg/Mg produktu.

Odpady stałe

Odpady stałe w postaci nierozpuszczalnej w mieszaninie benzyny/ksylenu i cykloheksanolu wysoko usieciowanej żywicy metylosilikonowej powstają w operacjach:

- ◆ sporządzania mieszanki monomerów - 6,0 kg/tonę produktu;
- ◆ płukania hydrolizatu - 8 kg/tonę produktu;
- ◆ filtracji lakieru - 70 kg/tonę produktu;
- ◆ homogenizacji produktu - 2,0 kg/tonę produktu.

Odpady zbiera się w oznakowanych pojemnikach i okresowo przekazuje do utylizacji.

Energia, woda

Średnie zużycie czynników energetycznych w przeliczeniu na 1 Mg żywicy:

Energia elektryczna	- ok. 420 kWh
Para wodna	- ok. 2,7 GJ
Sprężone powietrze	- ok. 180 m ³ , używane jest przede wszystkim do napędzania pomp pneumatycznych oraz do zasilania urządzeń pomiarowych.

Woda - ok. 50 m³

W procesie produkcji żywic silikonowych zużywa się łącznie ok. 50 m³ chłodzącej na 1 Mg produktu. Zużycie wody do chłodzenia przedstawia Tabela 38, a bilans materiałowy Tabela 39.

Tabela 38. Zużycie i sposób odprowadzania wód chłodniczych w produkcji żywic silikonowych

Lp.	Proces		Sposób odprowadzania
1	Polikondensacja hydrolytyczna	Chłodzenie hydrolizatorów	Praca w układzie zamkniętym: Hydrolizator - agregat chłodniczy - hydrolizator
2	Zateżanie lakieru	Chłodzenie oparów w chłodnicy zwrotnej	Z chłodnic do kolektora wody pochłodniczej
3	Regeneracja rozpuszczalników	Chłodzenie wyparek	Z płaszczu wyparek do kolektora wody pochłodniczej

Tabela 39. Bilans materiałowy produkcji żywicy silikonowej

Sarsil H-50			
Przychód		Rozchód	
Nazwa surowca	kg	Nazwa	kg
DDS	107	Sarsil H-50	850
MTS	971	TB	1600
Benzyna lakowa	760	<i>Odpady polakiernicze</i>	86
Cykloheksanol	580	<i>Kwas solny</i>	3560
Rozpuszczalnik TB	1360	<i>Emisja rozpuszczalników</i>	13
Węgiel aktywny	4,0	<i>Emisja chlorowodoru do układu hermetyzacji</i>	81
Regulator pH	2,5		
Woda technologiczna	2400		
Nośnik	5		
Razem, kg	6190	Razem, kg	6190

5.0. MATERIAŁY WYBUCHOWE

Niniejszy dokument obejmuje materiały wybuchowe otrzymywane w procesach chemicznych i które spełniają definicji SIC. Nieorganiczne materiały wybuchowe produkowane w procesach niechemicznych (np. w procesach fizycznych jak mieszanie materiałów) nie są przedmiotem tego dokumentu.

Nieorganiczne materiały wybuchowe są klasyfikowane jako „pierwotne”, których główną funkcją jest wytwarzanie fali uderzeniowej, kiedy zostaną pobudzone elektrycznie, optycznie lub przez uderzenie, inicjując wtedy „wtórne” materiały wybuchowe. Pierwotne materiały wybuchowe,

głównie w bardzo czystej postaci, są bardzo czule (np. na uderzenia, tarcie, ogrzewanie, przepływ prądu, promieniowanie) i mogą ulegać rozkładowi pod wpływem małych ilości energii, co czyni ich transportowanie bardzo trudnym. Z tego powodu produkty końcowe zawierające te substancje (np. detonatory) są wytwarzane w tym samym zakładzie.

5.1. INFORMACJE OGÓLNE

Specjalistyczne nieorganiczne materiały wybuchowe, które mają przemysłowe i ekonomiczne znaczenie w Europie to: **azydek ołowiu, trinitrorezorcynian ołowiu i pikrynian ołowiu**. Azydek ołowiu jest obecnie najważniejszym „**pierwotnym**” materiałem wybuchowym. Mimo że zawierają one w swojej strukturze część organiczną, są jednak klasyfikowane jako SIC substancje, gdyż są produkowane przy użyciu metod chemii nieorganicznej.

Azydek ołowiu jest białym lub żółtym krystalicznym ciałem stałym, lekko rozpuszczalnym w gorącej wodzie i alkoholu oraz dobrze rozpuszczalnym w rozcieńczonym kwasie azotowym lub octowym z dodatkiem małych ilości azotanu sodu.

Trinitrorezorcynian ołowiu jest żółtym do ciemnobrązowego krystalicznym ciałem stałym, rozpuszczalnym w gorącej wodzie, etanolu, acetonie i kwasie azotowym oraz nierozpuszczalnym w eterze, toluenie i kwasie solnym

Pikrynian ołowiu j jest żółtym do ciemnobrązowego krystalicznym ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie i rozpuszczalnym w kwasie azotowym i solnym.

5.1.1. Zastosowanie

Specjalne nieorganiczne związki wybuchowe są aktywnymi dodatkami, szeroko stosowanymi w inicjowaniu innych materiałów wybuchowych, jak dynamit czy proch bezdymny. Inne zastosowania obejmują inicjatory w amunicji, detonatory, materiał napędowy i materiały pirotechniczne.

5.1.2. Toksyczność

Zgodnie z Dyrektywą 67/548/EEC, wszystkie trzy związki ołowiu są zakwalifikowane jako „substancje niebezpieczne”.

5.1.3. Produkcja w Europie

W Europie SIC materiały wybuchowe produkowane są dużych (powyżej 250 pracowników) i średnich (50-250 pracowników) zakładach. Instalacje produkcyjne stanowią zwykle część dużych zakładów i obsługuje je poniżej 20 osób.

5.1.4. Produkcja materiałów wybuchowych w Polsce

(brak danych)

5.2. STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

W produkcji materiałów wybuchowych SIC przeprowadza się następujące operacje:

- rozpuszczanie surowca
- reakcję
- oczyszczanie
- suszenie

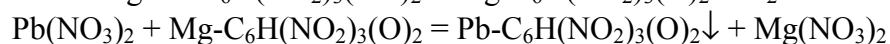
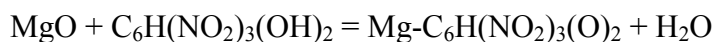
Podłogi w pomieszczeniach, gdzie przeprowadza się operacje są uszczelnione, ażeby zbierać wszelkie wycieki i zapobiegać skażeniom gruntu przez związki ołowiu.

5.2.1. Chemizm procesu

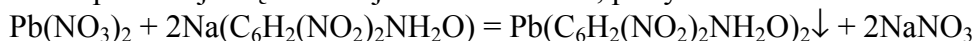
Azydek ołowiu produkuje się w reakcji azotanu ołowiu z azydkiem sodu w ilościach stechiometrycznych



Trinitrorezorcynian sodu produkuje się w reakcji azotanu ołowiu, tlenku magnezu i trinitrorezorcyny



Pikrynian ołowiu produkuje się w reakcji azotanu ołowiu, pikrynianu sodu i kwasu octowego



5.2.2. Surowce i materiały pomocnicze

Surowce przechowuje się w zamkniętych metalowych pojemnikach lub workach, w pomieszczeniach o szczelnej podłodze (bez odpływów). Kwasy mineralne magazynuje się naziemnych zbiornikach zabezpieczonych dodatkową obudową.

5.2.3. Reakcja

Roztwory substratów doprowadza się do reaktora (zbiornik z mieszadłem) rurociągami gdzie miesza się je w temperaturze około 50⁰C. Do mieszaniny dodaje się dekstryny jako modyfikatora kryształów. Reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym i prowadzi do wydzielenia krystalicznego produktu. Temperatura i pH roztworu mają istotny wpływ na jakość produktu (wielkość i kształt kryształów). Dokładne warunki reakcji są własnością producenta.

Po ukończeniu reakcji kryształy oddziela się od ługu macierzystego przez sedymentację. Ług macierzysty, zawierający nieprzereagowany azotan ołowiu i zanieczyszczenia, odprowadza się do oczyszczalni ścieków.

5.2.4. Oczyszczanie produktu

Kryształy produktu oczyszcza się przez przemywanie wodą i małą ilością rozpuszczalnika organicznego (głównie etanol) dla usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Ścieki z przemywania kieruje się do oczyszczalni ścieków. Przemyty proszkowaty osad umieszcza się na tacach i ręcznie przenosi do suszenia.

5.2.5. Suszenie produktu

Ze względów bezpieczeństwa, suszenie przeprowadza się w miejscu odległym od pomieszczenia z reaktorami, w obudowanych szafach, w których cyrkuluje gorące powietrze (65-70⁰C). Czas suszenia wynosi ok. 72 godziny. Aby zapobiegać emisji pyłów podczas suszenia, prędkość cyrkulacji powietrza w szafach musi być mała.

5.3. POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW

(brak danych)

6.0 CYJANKI

W niniejszym dokumencie „cyjanki” oznaczają specjalistyczne nieorganiczne substancje zawierające jon CN⁻. Cyjanowódór (HCN) nie jest nim objęty.

6.1. INFORMACJE OGÓLNE

Pod pojęciem „cyjanki” rozumie się: cyjanki metali, żelazocyjanki metali i ich roztwory oraz mieszaniny wymienionych związków. Występują one głównie w postaci białych, silnie higroskopijnych bryłek lub kryształów. W niniejszym dokumencie „cyjanki” oznaczają specjalistyczne nieorganiczne substancje zawierające jon CN^- . Cyjanowodór (HCN) nie jest nim objęty.

Większość cyjanków może wydzielać cyjanowodór, który w temperaturze pokojowej jest bezbarwnym gazem o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów.

6.1.1. Zastosowanie

Większość światowej produkcji cyjanków (ok. 70%) wykorzystywana jest do ekstrakcji złota z rud. W innych zastosowaniach cyjanki wykorzystywane są do syntezy organicznych i nieorganicznych związków (np. farmaceutyki, dodatki do żywności i pasz, pigmenty, czynniki kompleksujące) oraz w galwanotechnice (np. pokrycia złotem, srebrem, cynkiem). W Europie największe ilości cyjanków zużywa się w syntezie chemicznej oraz galwanotechnice.

Cyjanki mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi, które są szkodliwe dla procesów galwanotechnicznych. Oprócz metali ciężkich cyjanki mogą również zawierać zanieczyszczenia wprowadzone w procesie produkcyjnym, jak: cyjaniany (OCN^-), mrówczany ($HCOO^-$) i węglany (CO_3^-), nie przeszkadzają one jednak w żadnym z zastosowań. Typowy stały produkt ma czystość minimum 98%, przy maksymalnej zawartości wody 2%.

6.1.2. Toksyczność

Główną cechą cyjanków jest ich wyjątkowo wysoka toksyczność dla większości żywych organizmów, przy wszystkich możliwych drogach ekspozycji, tj. z pokarmem, przez inhalacje czy absorpcję przez skórę.

Cyjanki tworzą szereg związków kompleksowych, z których większość wykazuje toksyczność podobna do toksyczności samych cyjanków.

6.1.3. Produkcja cyjanków w świecie i Europie

Zarówno w Świecie jak i Europie głównymi produkowanymi cyjankami alkalicznymi są NaCN i KCN. Światowa produkcja NaCN wynosi około 500000t/r, produkcja KCN jest znacznie mniejsza. W Europie cyjanki produkuje się w mniej niż tuzinie zakładów, o produkcji od 8000 do 50000 t/r. Zdolność produkcyjna zakładów w Europie wynosi ok. 140000t/r przy zapotrzebowaniu ok. 80000 t/r. Znaczna część produkcji zużywana jest na miejscu, jako materiały wyjściowe do produkowania innych związków, jednakże większość jest produkowana dla innych odbiorców w Europie i świecie. Do produkcji NaCN i KCN wykorzystuje się te same urządzenia.

6.1.4. Produkcja cyjanków w Polsce

Brak danych o aktualnej produkcji NaCN i KCN w Polsce. Inne związki cyjanków produkowane są w POCH S.A. w Gliwicach.

6.2. STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

6.2.1. Cyjanek sodu i cyjanek potasu

~~6.2.1.1. Informacje ogólne~~

Czyste NaCN i KCN są białymi krystalicznymi ciałami stałymi. W stanie suchym są bezwonne, jednak w kontakcie z wilgocią wykazują gorzkawy migdałowy zapach. Obydwa cyjanki łatwo rozpuszczają się w wodzie dając roztwory zawierające ok. 30% NaCN i ok. 40% KCN w

temperaturze 20°C. Ponieważ, związki te w wodzie hydroлизują, ich roztwory wodne mają charakter alkaliczny.

W kontakcie z kwasami (słabymi jak i silnymi), jak również przy rozpuszczaniu w wodzie, wydziela się HCN. Uwalnianie się HCN jest zależne od pH i wzrasta z jego obniżaniem. HCN wykazuje skłonność do polimeryzacji, co powoduje zmianę zabarwienia zarówno stałych cyjanków jak i ich roztworów z białej do żółtawej a nawet ciemno brązowej. Dlatego cyjanki muszą być stabilizowane dodatkiem nadmiaru alkaliów (NaOH lub KOH).

NaCN jest dostępny w formie brykietowanej, granulowanej lub proszkowej oraz jako roztwór. KCN jest dostępny w brykietach, granulowany lub proszkowy.

6.2.1.2. Stosowane procesy i operacje

Do produkcji cyjanków sodu i potasu dostępne są dwa rodzaje procesów:

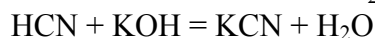
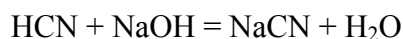
- proces prowadzony w stopie,
- proces prowadzony w roztworze wodnym

W procesie prowadzonym w stopie cyjanek sodowy otrzymuje się w reakcji metalicznego sodu z węglem i amoniakiem w piecu elektrycznym powyżej temperatury topnienia NaCN. Otrzymany stały cyjanek sodowy jest zanieczyszczony. Z uwagi na wysokie nakłady energetyczne proces ten w Europie nie jest stosowany i nie jest omawiany w niniejszym Dokumencie.

Proces prowadzony w roztworze polega na neutralizacji HCN przy pomocy NaOH lub KOH.

Chemizm procesu

Reakcje neutralizacji przebiegają następująco:



Powstałe cyjanki hydroлизują w roztworze wodnym z utworzeniem jonów wodorotlenowych, co powoduje alkaliczny, że ma on odczyn alkaliczny.

Operacje

Na cały proces składają się następujące operacje:

- ◆ neutralizacja/kryształizacja
- ◆ filtracja
- ◆ suszenie
- ◆ prasowanie
- ◆ granulowanie
- ◆ oddzielanie drobnych frakcji/przesiewanie/brykietowanie
- ◆ pakowanie

W reakcji neutralizacji uwalnia się 460 kJ/mol. Wydzielone ciepło wykorzystuje się do odparowania wody w następnym stopniu celem wykryształizowania NaOH lub KOH.

Jeżeli produktem końcowym ma być roztwór cyjanków, to surowy roztwór albo zatęża się albo rozcieńcza wodą do wymaganego stężenia. Do otrzymania stałych cyjanków roztwór odparowuje się pod próżnią (poniżej 100°C) do wykryształizowania cyjanków.

Wydzielone kryształy oddziela się na filtry bębnowym lub w prasie filtracyjnej, roztwór zawraca do kryształizatora, a kryształy poddaje suszeniu. Kryształy cyjanków suszy się gorącym powietrzem oczyszczonym od CO₂ cyrkulującym w obiegu zamkniętym między suszeniem, prasowaniem i granulacją. Zarówno filtracja jak i suszenie prowadzone są w aparaturze zamkniętej, przy lekkim podciśnieniu.

Dla zwiększenia gęstości usypowej kryształów poddaje się je prasowaniu na walcach i dopiero potem granuluje w granulatorze. W trakcie granulacji powstaje również frakcja drobnych cząstek, którą oddziela się na sitach. Granule są następnie pakowane albo poddawane brykietowaniu lub rozdrabnianiu na proszek, zależnie od zapotrzebowania.

Stałe cyjanki pakuje się do szczelnych platerowanych stalowych bębnow (50 i 100 kg) albo do podwójnych 1 tonowych polietylenowych worków, transportowanych w drewnianych opakowaniach. Roztwory cyjanków transportuje się w zwrotnych opakowaniach (bębny lub cysterny).

Operowanie i magazynowanie produktów

Przy braku kontaktu z wilgocią i powietrzem cyjanki są trwałe nawet w stosunkowo wysokich temperaturach. Natomiast wystawione na działanie wilgoci i CO₂ ulegają rozkładowi z wydzieleniem HCN. Cyjanki powinny być magazynowane w suchych, dobrze wentylowanych pomieszczeniach, w których nie magazynuje się silnych utleniaczy, kwasów, żywności, CO₂ i produktów zawierających wodę. Praca z cyjankami wymaga szczególnych środków ostrożności i zabezpieczeń. W trakcie manipulowania nie wolno pracować z nimi tylko jednej osobie, a w przypadku awarii czy pożaru nie wolno używać wody.

6.2.1.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Emisja gazów

Emisja do powietrza obejmuje:

- ◆ HCN i NH₃ obecne w nadmiarze powietrza pochodzącego z etapu suszenia,
- ◆ NH₃ z hydrolizy cyjanków
- ◆ HCN z etapów neutralizacji/kryształizacji jako nieprzereagowany surowiec

Całkowita roczna emisja do powietrza wynosi 15 kg NH₃ i 10 kg HCN przy produkcji 20000 t NaCN/r.

Ścieki

Głównym źródłem ścieków jest etap kryształizacji, a ścieki zawierają wolne cyjanki. Ta część ścieków, która nie jest zawracana do procesu poddawana jest usuwaniu cyjanków, po którym zawartość wolnych cyjanków spada znacznie poniżej 0,01 mg/dm³. Tak oczyszczone ścieki kieruje się do oczyszczalni ścieków komunalnych. Całkowita roczna emisja cyjanków w ściekach wynosi 50 kg przy produkcji 20000 t NaCN/r.

Odpady stałe

W produkcji cyjanków nie powstają odpady stałe. Stałe cyjanki o niewłaściwej specyfikacji rozpuszcza się i zawraca do procesu.

Skażone wyposażenie, pojemniki itp. są myte wodą przed kierowanie na składowisko lub do spalania, a woda z mycie kierowana jest do instalacji rozkładu cyjanków.

Zużycie surowców i materiałów

Zużycie surowców potrzebnych na wyprodukowania 1 tony NaCN lub KCN przedstawia Tabela 40.

Tabela 40. Zużycie surowców w produkcji NaCN i KCN

	NaOH	KOH	HCN
	Tony		
NaOH	0,82	-	0,55
KCN	-	0,87	0,42

Woda używana jest do przygotowania roztworów cyjanków, czyszczenia aparatury oraz do chłodzenia aparatury. Część wody potrzebnej na przygotowanie roztworów pochodzi z reakcji

neutralizacji. Wody z mycia aparatury są zawracane do procesu, a w przypadku niskiej zawartości cyjanków są kierowane do instalacji rozkładu cyjanków. Wody chłodzące krążą w obiegu.

Energia

Koszty energii w produkcji cyjanków sodu i potasu wiążą się głównie z kosztami pary i energii elektrycznej.

Zużycie pary wynosi 1,3-1,5 t/t 100% NaCN/KCN

Zużycie energii: 0,1-0,15 MWH/t 100% NaCN/KCN

6.2.1.4. Techniki rozważane przy wyborze BAT

Przy wyborze Najlepszych Dostępnych Techniek w produkcji cyjanków sodu i potasu należy brać pod uwagę następujące techniki:

- ◆ rozkład cyjanków w roztworach z oczyszczania gazów i ściekach z płukania aparatury przy użyciu H₂O₂ jako utleniacza; Użycie nadtlenu wodoru nie powoduje powstawania soli, dzięki czemu po usunięciu cyjanków wodę można zawrócić do procesu
- ◆ spalanie lotnych związków organicznych w odprowadzanym powietrzu procesowym; ciepło spalania można wykorzystać do ogrzewania powietrza służącego do suszenia cyjanków,
- ◆ wodę z czyszczenia aparatury wykorzystać do przygotowania roztworów i zawrócić do procesu krystalizacji,
- ◆ usuwać z gazów HCN i NH₃ przy pomocy roztworów NaOH i H₂SO₄. HCN usuwa się przez wymywanie roztworem NaOH, który zawraca się do procesu, natomiast NH₃ wymywa się roztworem H₂SO₄, który kieruje się do produkcji HCN. Sprawności oczyszczania wynoszą 99% dla obu związków.
- ◆ stosowanie NaOH i KOH o niskiej zawartości metali ciężkich,
- ◆ stosowania opakowań zwrotnych do transportu cyjanków,
- ◆ stosowania komputerowego systemu kontroli do prowadzenia instalacji,
- ◆ podwójne zabezpieczenia podłoża w zakładach produkujących cyjanki
- ◆ magazynowanie cyjanków w sposób zapobiegający skażeniu gruntu

6.2.2. Cyjanek srebra

6.2.2.1. Informacje ogólne

Podstawowym przeznaczeniem cyjanku srebra są elektrochemiczne procesy srebrzenia.

Toksyczność

Cyjanek srebra działa bardzo toksycznie przez: drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu. W kontakcie z kwasami uwalnia bardzo toksyczny gaz – cyjanowódór. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Jony srebrne przenikające do organizmu łączą się z grupami sulfhydatowymi białek i enzymów wytrącając garbniki, alkaloidy itp. Na powierzchni błon śluzowych tworzą cienką warstwę białczanu srebra, który hamuje jego dalsze przenikanie w głąb tkanki.

6.2.2.2. Stosowane procesy i techniki

Cyjanek srebra produkowany jest periodycznie w instalacji półtechnicznej. Wielkość produkcji wynosi 3 tony rocznie.

Na cały proces składają się następujące operacje:

-
- przygotowanie wodnego roztworu cyjanku sodu (lub potasu)
 - przygotowanie wodnego roztworu azotanu(V) srebra
 - zakwaszanie uprzednio przygotowanego roztworu azotanu srebra
 - wytrącanie cyjanku srebra

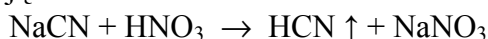
- oddzielenie osadu (filtracja)
- oczyszczanie osadu (przemywanie) i odsączenie
- suszenie
- konfekcjonowanie

Cyjanek srebra (AgCN) otrzymuje się w wyniku reakcji wymiany, w roztworze wodnym, azotanu srebra i cyjanku sodu (lub potasu) w środowisku kwasu azotowego(V). Reakcję prowadzi się dwoma sposobami:

- poprzez strącenie cyjanku srebra z roztworu azotanu srebra roztworem cyjanku sodu (lub potasu)
- poprzez dodanie chlorku srebra do roztworu cyjanku potasu i otrzymaniu cyjanku srebra i potasu, a następnie przesunięciu reakcji w stronę cyjanku srebra.

Ze względów praktycznych i ekonomicznych, na skalę przemysłową, produkcję prowadzi się sposobem pierwszym. Druga technologia ma nikłe zastosowanie praktyczne i nie zostanie omówiona w tym dokumencie.

Pomimo dużego powinowactwa chemicznego jonów CN^- do jonów Ag^+ , kwaśne środowisko reakcji powoduje w niewielkim stopniu rozkład dozowanego cyjanku z wydzieleniem nieznaczących ilości cyjanowodoru, zgodnie z reakcją:



W związku z powyższym instalacja produkcji srebra cyjanku musi być podłączona do sprawnie działającego wentylatora kierującego gazy odlotowe do absorbera cyjanowodoru.

Wytrącony, nierozpuszczalny osad cyjanku srebra po odmyciu wodą od azotanów suszy się i konfekcjonuje.

6.2.2.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Emisja gazów

Podczas prowadzenia procesu głównego, tj. reakcji strącenia cyjanku srebra, istnieje ryzyko powstania cyjanowodoru w ilości 0,0001kg w przeliczeniu na kilogram produktu. Gaz ten należy skierować do absorberów i poddać unieszkodliwianiu tj. reakcji neutralizacji jonów CN^- . Zgodnie z prawem polskim imisja godzinowa z instalacji poza terenem, do którego podmiot ma tytuł prawny nie może przekroczyć dla 1godziny $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz $2,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ rocznie.

Odpady gazowe po przejściu przez instalacją absorpcji jonów CN^- zawierają jedynie parę wodną w związku z tym kierowane są do atmosfery. Nasycony roztwór poabsorpcyjny, po zneutralizowaniu formaldehydem, zawierający aldehyd mrówkowy, glikol sodowy, wodorotlenek amonu oraz wodorotlenek sodu kierowany jest do ścieków.

Ścieki

Odpady ciekłe – ścieki zawierające zarówno nieprzereagowane substraty oraz produkty uboczne powstają w dwóch etapach procesu technologicznego tj.:

- reakcji podstawowej
- reakcji pomocniczej, czyli neutralizacji jonów CN^- oraz odzysku Ag^+

W przeliczeniu na kilogram produktu powstaje 40,8 kg ścieków zawierających:

- kwas azotowy (V)
- azotan (V) sodu
- chlorek sodu
- wodorotlenek sodu
- aldehyd mrówkowy
- glikolan sodu
- wodorotlenek amonu

Sumaryczna zawartość ww. związków chemicznych wynosi ok. 1,8kg/kg_{AgCN}. Odpady ciekłe po oczyszczeniu w oczyszczalni przykładowej kierowane są do kanalizacji miejskiej

Odpady stałe

Odpadami stałymi są pozostałości pofiltracyjne oraz węgiel aktywny. W związku z bilansowym odzyskiem srebra odpady pofiltracyjne, w tym węgiel aktywny, przekazuje się do wyspecjalizowanych firm zajmujących się neutralizacją odpadów stałych, gdzie są spalane.

Energia

Całkowite zużycie energii elektrycznej wynosi ok. 4KWh w przeliczeniu na jeden kilogram produktu, natomiast zapotrzebowanie na parę technologiczną, jeżeli jest ona wykorzystywana w procesie, wynosi 0,02 GJ na kilogram cyjanku srebra.

Woda

W procesie podstawowym, w przeliczeniu na 1 kg produktu, zużycie wody wynosi 40 l.

Przechowywanie i postępowanie z cyjankiem srebra.

Przechowywanie cyjanku srebra wymaga specjalnych pomieszczeń dobrze wentylowanych, o zawartości wilgoci poniżej 50 %. Zaleca się przechowywać go w temperaturze pokojowej tj. +15 do +25°C. Natomiast opakowania, w których się znajduje, muszą być szczelnie zamknięte (należy pamiętać o ochronie przed światłem) i nie mogą być metalowe. Opakowanie powinny być zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-89/O-79021.

Ze względu na wysoką toksyczność dostęp do odczynnika powinny mieć wyłącznie osoby upoważnione.

6.2.3. Cyjanozłocin potasu – dicyjanozłocian(I) potasu

6.2.3.1. Informacje ogólne

Cyjanozłocin potasu s.p.cz. przeznaczony jest dla przemysłu elektronicznego.

6.2.3.2. Stosowane procesy i techniki

W procesie otrzymywania cyjanozłocinu potasu występują następujące operacje:

- ◆ Roztworzenie Au wodą królewską do kwasu chlorozłotawego (jednoczesne odpędzenie powstających tlenków azotu)
- ◆ Redukcja powstałego kwasu pirosiarczynem potasu z wodorotlenkiem potasu i cyjankiem potasu
- ◆ Strącanie cyjanku złota roztworem kwasu solnego (jednoczesna absorpcja powstającego HCN)
- ◆ Odmywanie cyjanku złota od alkaliów
- ◆ Roztworzenie cyjanku złota w cyjanku potasu
- ◆ Strącanie z roztworu $\text{KAu}(\text{CN})_2$
- ◆ Zagęszczanie w aparacie próżniowym
- ◆ Suszenie i ucieranie kryształu
- ◆ konfekcjonowanie

Produkcję prowadzi się w instalacji pracującej okresowo. Wielkość produkcji wynosi 1000 kg/rok

6.2.3.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

~~*Emisja gazów*~~

W procesie powstają następujące gazy:

1. HCl
2. tlenki azotu N_xO_y
3. cyjanowodór HCN

Ich emisja do atmosfery jest do pominięcia ze względu na zastosowanie wysokowydajnych absorberów.

Ścieki

Powstające ścieki wstępnie zatrzymuje się na oddziale celem rozkładu zawartych w nich cyjanów pod kontrolą laboratoryjną (oczyszczalnia przyzakładowa). Ilość i skład ścieków po rozkładzie cyjanów w przeliczeniu na 1 kg produktu przedstawia poniższe zestawienie:

1. Woda	14,578 kg/kg
2. HCl	0,523 kg/kg
3. KCl	1,658 kg/kg
4. K ₂ SO ₃	0,608 kg/kg
5. NaOH	5,162 kg/kg
6. HCOH	0,225 kg/kg

Po usunięciu cyjanów ścieki kieruje się do oczyszczalni przyzakładowej.

Odpady stałe

W produkcji cyjanozłocinu potasu nie powstają odpady stałe.

Energia, woda

Zużycie energii i wody na 1 kg produktu wynosi:

woda -	0,917 kg
ciepło -	0,2447 GJ
energia elektryczna -	44,418 kWh

6.2.4. Cyjanek srebra i potasu $KAg(CN)_2$ – dicyjanosrebrzan potasu

6.2.4.1. Informacje ogólne

(brak danych)

6.2.4.2. Stosowane procesy i techniki

W procesie otrzymywania cyjanu srebra i potasu występują następujące operacje:

1. Rozpuszczanie KCN
2. Synteza $KAg(CN)_2$
3. Sączenie
4. Zagęszczanie
5. Krystalizacja
6. Odsączenie kryształu po 1-wszej krystalizacji
7. Zateżnianie ługów po 1-wszej krystalizacji
8. Odsączenie kryształu po 2-giej krystalizacji
9. Zateżnianie ługów po 2-giej krystalizacji
10. Suszenie roztworu $KAg(CN)_2$
11. Przygotowanie alkalicznego roztworu formaliny
12. Redukcja ługów po 2-giej krystalizacji
13. Przemywanie odpadowego proszku Ag
14. Suszenie odpadowego proszku Ag
15. Konfekcjonowanie

Produkcję prowadzi się w instalacji pracującej okresowo. Wielkość produkcji wynosi 1200 kg/rok.

6.2.4.3. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów

Emisja gazów

W gazach emitowanych podczas redukcji znajduje się formaldehyd. Gazy oczyszcza się w kolumnach absorpcyjnych. Ilość emitowanego formaldehydu emitowanego do atmosfery wynosi 0,018 kg na 1 kg produktu.

Skład gazów po oczyszczeniu; (*brak informacji*)

Ścieki

Powstające ścieki wstępnie zatrzymuje się na oddziale celem rozkładu zawartych w nich cyjanków pod kontrolą laboratoryjną (oczyszczalnia przyzakładowa). Ilość i skład ścieków po rozkładzie cyjanków w przeliczeniu na 1 kg produktu przedstawia poniższe zestawienie:

1. glikolan sodu	0,124 kg/kg
2. wodorotlenek sodu	0,017 kg/kg
3. mrówczan potasu	0,035 kg/kg
4. glikolan potasu	0,099 kg/kg
5. amoniak	0,036 kg/kg

Po usunięciu cyjanków ścieki kieruje się do oczyszczalni przyzakładowej.

Odpady stałe

Brak odpadów stałych

Energia, woda

Zużycie energii i wody na 1 kg produktu wynosi:

woda -	7,26 kg
ciepło -	0,009 GJ
energia elektryczna -	0,978 kWh

7.0. ROZPUSZCZALNE SOLE NIKLU I CHROMU

7.1. INFORMACJE OGÓLNE

Sole niklu są na ogół dobrze rozpuszczalnymi w wodzie kryształami koloru od żółtego do zielonego.

Siarczan niklu – jest handlowo dostępny w postaci bezwodnej (NiSO_4), sześciowodnej ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i siedmiowodnej ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Ilość cząsteczek wody zależy od temperatury roztworu nasyconego i do 30°C przeważa postać sześciowodna, w temperaturach $90-100^\circ\text{C}$ – postać siedmiowodna. W naturze występuje postać sześciowodna jako minerał morenozyt.

Chlorek niklu - występuje jako bezwodny NiCl_2 (zielony) lub sześciowodny ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) W roztworach nasyconych ilość przyłączonych cząsteczek wody zależy od temperatury. Chlorek niklu jest rozpuszczalny w wodzie i etanolu, w powietrzu wilgotnym rozpływa się.

Węglan niklu - występuje w postaci lekko zielonych kryształów i jest dostępny w postaci bezwodnej (NiCO_3) i uwodnionej, o ogólnym wzorze $x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Węgłany niklu są nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w słabych kwasach. Najważniejszą handlowo dostępną solą niklu jest $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Azotan niklu – występuje jako lekko zielone kryształy, łatwo rozpuszczalne w wodzie, ciekłym amoniaku, wodnych roztworach amoniaku i etanolu, oraz nieznacznie w propanolu. Azotany niklu są handlowo dostępne w postaci bezwodnej $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i uwodnionej – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Jego mieszaniny ze związkami organicznymi mogą zapalać się lub eksplodować.

7.1.1. Zastosowanie

Siarczan niklu - stosowany jest głównie w galwanotechnice do nakładania warstw niklu, jako materiał wyjściowy do produkcji innych związków niklu, przygotowania stali do emaliowania oraz jako surowiec do produkcji katalizatorów. Nowym zastosowaniem dla tego związku jest produkcja baterii niklowych.

Chlorek niklu - stosowany jest w galwanotechnice, jako surowiec do produkcji katalizatorów i chemikaliów.

Węglan niklu - służy do otrzymywania tlenku niklu, niklu sproszkowanego, katalizatorów niklowych, barwnego szkła i pewnych niklowych pigmentów. Stosowany jest także w galwanotechnice i jako katalizator do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

Azotan niklu - głównym zastosowaniem jest produkcja katalizatorów, specjalnie czułych na związki siarki, oraz do produkcji baterii nikloowo-kadmowych. Stosowany jest także do wytwarzania produktów stosowanych we wstępnej obróbce metali przed malowaniem i przed formowaniem na zimno.

7.1.2. Toksyczność

Kancerogenne właściwości związków niklu są kontrowersyjne i brak jednoznacznych opinii, co do zakwalifikowania ich toksyczności.

7.1.3. Produkcja rozpuszczalnych soli niklu w Polsce

Rozpuszczalne sole niklu produkują Zakłady Chemiczne „Permedia” S.A. w Lublinie. Brak informacji o innych producentach soli niklu w kraju.

7.2. STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

Ponieważ produkcja związków niklu jest silnie związana z produkcją i rafinacją niklu lub miedzi, dla lepszego zrozumienia terminów stosowanych w tym dokumencie zaleca się korzystanie również z Dokumentu Referencyjnego dotyczącego BAT dla metali Nieżelaznych.

7.2.1. Siarczan niklu

Obecnie, do produkcji siarczanu niklu stosowane są w Europie następujące metody:

- ◆ trawienie kamienia niklowego z produkcji niklu metalicznego
- ◆ produkcja z innych procesów trawienia
- ◆ produkcja z procesu rafinacji miedzi
- ◆ produkcja z zanieczyszczonego siarczanu niklu

Surowe roztwory siarczanu niklu z trawienia kamienia niklowego oczyszcza się przez ekstrakcję, po której usuwa się z nich zanieczyszczenia organiczne przez przemywanie naftą i krystalizuje handlowy siarczan niklu.

W innych procesach trawienia niklovo/kobaltowe surowce wtórne rozpuszcza się w kwasie siarkowym. Otrzymany roztwór przez neutralizację (usuwanie żelaza i miedzi) i następnie przez ekstrakcję rozpuszczalnikową (usuwanie kobaltu). Z tak oczyszczonego roztworu krystalizuje się sześciowodny siarczan niklu i dodatkowo oczyszcza przez krystalizację.

Podczas elektrolitycznej rafinacji surowej miedzi do roztworu przechodzą zawarte w niej zanieczyszczenia, w tym nikiel, który podczas rafinacji częściowo wytrąca się jako siarczan. Z roztworu po elektrorefinacji miedzi wydziela się surowy siarczan niklu przez odparowanie/krystalizację. Dla otrzymania czystego siarczanu niklu konieczne są dodatkowe etapy oczyszczania, głównie przez rekrytalizację.

7.2.1.1. Procesy produkcji siarczanu niklu $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ stosowane w polskim przemyśle chemicznym

Opis procesu

Siarczan niklu siedmiowodny produkowany jest w procesie składającym się z następujących operacji:

11. rozpuszczanie zanieczyszczonego $NiSO_4 \cdot 2H_2O$ w wodzie,
12. usuwanie z roztworu zanieczyszczeń takich jak kwas siarkowy, żelazo, miedź, wapń, magnez, cynk,
13. zateżnianie oczyszczonego roztworu,
14. krystalizacja $NiSO_4 \cdot 7H_2O$,
Instalacja pracuje w sposób ciągły, jest przeznaczona tylko do produkcji $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, a jej zdolność produkcyjna wynosi 2 Mg/dobę (800 Mg/rok).

7.2.2. Chlorek niklu

Stosowany w Europie proces otrzymywania chlorku niklu wykorzystuje jako surowiec wyłącznie roztwór chlorku niklu z procesu rafinacji niklu. Otrzymywanie czystego chlorku niklu przebiega w następujących etapach:

- odparowanie wody przez podgrzanie parą
- kilkunastopiętne wytrącanie przez ochłodzenie roztworu
- oddzielanie kryształów i zwracanie ługu macierzystego do procesu rafinacji niklu
- suszenie kryształów
- odważanie i pakowanie krystalicznego produktu.

7.2.3. Węglan niklu

Na proces produkcji węglanu niklu składają się następujące etapy:

- wytrącanie - roztwór siarczanu lub azotanu niklu wprowadza się do reaktora gorący roztwór NaOH. Zasadowy węglan niklu wytrąca się w temperaturze powyżej 50°C i przy pH >6 przez dodanie roztworu Na_2CO_3 .
- filtracja – wytrącony osad oddziela się od roztworu przez filtrację i przemywa na filtrze. Filtrat kieruje się do oczyszczalni ścieków
- suszenie – wilgotny zasadowy węglan niklu suszy się w suszarni rozpyłowej
- pakowanie – wysuszony zasadowy węglan niklu pakuje się do przesłania do odbiorcy.

7.2.4. Azotan niklu

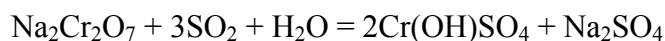
Azotan niklu otrzymuje się przez rozpuszczanie niklu metalicznego w kwasie azotowym. Reakcję przeprowadza się w zamkniętym reaktorze ze stali nierdzewnej lub ze szkła. Podczas reakcji wydzielają się NO i NO_2 . Usuwa się je z gazów przez wymywanie wodą w kolumnie z utworzeniem kwasu azotowego zwracanego do procesu lub katalitycznie. Dla otrzymania stałego azotanu niklu otrzymany roztwór zateża się.

Do czyszczenia aparatury potrzebna jest woda. Ścieki z czyszczenia kieruje się do zakładowej oczyszczalni ścieków.

7.2.5. Produkcja zasadowego siarczanu chromu

Opis procesu

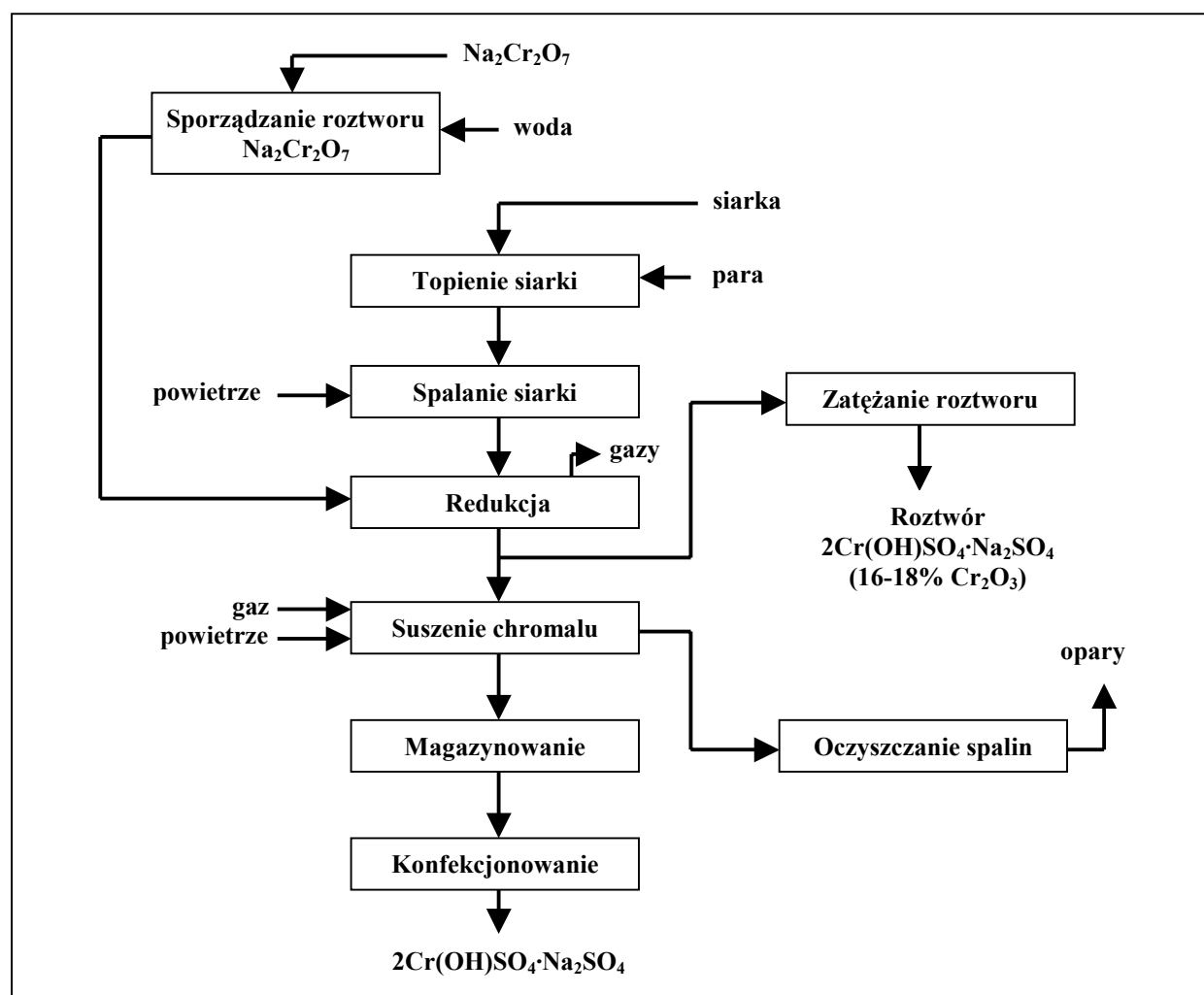
~~Zasadowy siarczan chromu – chromal – produkowany jest w Z. Ch. Alwernia. Proces technologiczny polega na redukcji dwuchromianu sodu w roztworze przy pomocy ditlenku siarki SO_2 powstałego ze spalania siarki płatkowanej lub granulowanej. Gazy zawierające SO_2 kierowane są do instalacji redukcyjno-absorpcyjnej, gdzie następuje redukcja zgodnie z reakcją~~



Roztwór po redukcji doprowadza się do 2 pracujących równolegle suszarek rozpyłowych. Wyszuszony produkt z suszarek doprowadza się podajnikami skrzydełkowymi do wspólnego dla obu suszarek przenośnika ślimakowego i podnośnika kubelkowego przy pomocy, których produkt transportuje się do zbiornika magazynowego. Ze zbiornika magazynowego zasadowy siarczan chromu pakuje się do opakowań jednostkowych, zgodnie z oczekiwaniami odbiorców. Roztwór chromalu o zawartości 18% Cr_2O_3 produkowany jest przez zateżanie w wyparce atmosferycznej części roztworu uzyskanego po redukcji dwuchromianu sodu.

Instalacja do produkcji zasadowego siarczanu chromu pracuje w sposób ciągły i jest przeznaczona tylko do tego procesu. Jej zdolność produkcyjna wynosi 30 Mg/dobę (9000 Mg/rok).

Schemat ideowy procesu przedstawia Rys. 12.



Rys. 12. Schemat ideowy produkcji zasadowego siarczanu chromu – chromalu.

7.3. POZIOMY EMISJI I ZUŻYCIA SUROWCÓW I MATERIAŁÓW

Dostępne aktualnie dane o emisji i zużycie surowców są bardzo skąpe. Nie mniej wynika z nich, że poziomy emisji do powietrza i wody jak również ilości powstających odpadów wykazują bardzo duże zróżnicowanie, co związane jest z rodzajem produkcji, stosowaną technologią oraz wykorzystywanymi surowcami.

7.3.1. Emisja do powietrza i odbiorników wodnych

Wielkości emisji do powietrza oraz do odbiorników wodnych dla produkcji poszczególnych soli niklu wytwarzanych w różnych zakładach przedstawiają Tabele 41 i 42.

7.3.2. Odpady stałe

Odpady stałe powstają w zakładach przerabiających surowce zawierające zanieczyszczenia oraz podczas oczyszczania ścieków. Stąd ich ilość waha się w bardzo szerokich granicach.

7.3.3. Energia, woda

(brak danych)

7.3.4. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesie stosowany w polskim przemyśle chemicznym

7.3.4.1. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesie produkcji siarczanu niklu

Surowce

W procesie wykorzystuje się następujące surowce

1. Siarczan niklu zanieczyszczony
2. Węglan wapnia
3. Wodorotlenek sodu
4. Kwas siarkowy
5. Kwas azotowy
6. Kwas fluorowodorowy

Emisja do atmosfery

Do atmosfery emitowany jest tylko ditlenek azotu NO_2 w ilości 100 g/godz

Ścieki

Z instalacji odprowadzane są ścieki w ilości $300 \text{ m}^3/\text{m-c}$ zawierające rozpuszczalne związki niklu. Ładunek niklu w odprowadzanych ściekach wynosi $0,6 \text{ kg/m-c}$. Ścieki kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków.

Odpady stałe

Zródłem powstających w procesie odpadów stałych jest operacja usuwania zanieczyszczeń z roztworu i następną filtracją osadów. Masa odpadów wynosi 20000 kg/m-c ($0,33 \text{ kg/kg}$ produktu), przy czym zawartość wody w odpadzie jest rzędu 50%.

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 43 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabela 43. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Woda	$4000 \text{ m}^3/\text{m-c}$
Ciepło	$22\ 000 \text{ m}^3 \text{ gazu}/\text{m-c}$
Energia elektryczna	$31\ 500 \text{ kWh}/\text{m-c}$

Tabela 41. Emisja do powietrza w produkcji rozpuszczalnych soli niklu

Produkt	Objętości gazów	Stężenia	Wielkość emisji
NiCl_2 (roztwór)			Ni: 0 kg/r
NiCl_2 (stały)	$7800 \text{ Nm}^3/\text{godz}$	Ni: $<1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$	Ni: $<60 \text{ kg/r}$
NiSO_4	$25000 \text{ Nm}^3/\text{godz}$	Ni: $0,02-0,12 \text{ mg}/\text{Nm}^3$	Ni: 20 kr/r

		Cu:0,02-0,05 mg/Nm ³ As:0,002-0,03 mg/Nm ³ Sb:< 0,02 mg/Nm ³	
NiSO ₄			Ni: 13,5 kg/r Pb: 9 kg/r As: 9 kg/r Pyły: <5 mg/Nm ³
NiSO ₄	85000 Nm ³ /godz	Ni:0.4 mg/Nm ³	<301 kg/r
NiSO ₄	<20000Nm ³ /r	Ni: 0 mg/Nm ³	Ni: < 20kg/r
NiSO ₄			Ni: 0 kg/r
Ni(NO ₃) ₂			Ni: 0 kg/Nm ³

Tabela 42. Emisja w ściekach w produkcji rozpuszczalnych soli niklu

Produkt	Emisja w ściekach	Uwagi
NiCl ₂ (roztwór)	Ni: 0 kg/r	Ścieków nie są odprowadzane poza zakład
NiCl ₂ (stały)	Ni: 0 kg/r	Ścieków nie są odprowadzane po za zakład
NiSO ₄	Ni: 60 kg/r	Nikiel zawarty w wodzie chłodzącej odprowadzanej do morza
NiSO ₄	Ni: 0 kg/r	
NiSO ₄	Ni: 1850 kg/r	Stężenie Ni w ściekach - <1 mg/d ³
NiSO ₄ /NiCO ₃	Ni: 0,2 kg/r As: 3,5 kg/r Pb: 13,2 kg/r Zn: 9,4 kg/r Cu: 0,6 kg/r	Typowe ilości metali w wodzie chłodzącej (1795000 m ³ w 2002 r) odprowadzanej do rzeki
NiSO ₄ /NiCO ₃	Ni: 85 kg/r	Średnia objętość ścieków 75m ³ /godz, Średnie stężenie niklu w ściekach 0,13 mg/m ³
Ni(NO ₃) ₂	Ni: 1850 kg/r	Przed odprowadzeniem do wód ścieki (226 m ³ /d) są oczyszczane

7.3.4.2. Poziomy emisji i zużycia surowców i materiałów w procesie produkcji zasadowego siarczanu chromu

Surowce

Surowcami do produkcji zasadowego siarczanu chromu są:

1. dwuchromian sodu
2. siarka
3. woda

Emisja do atmosfery

W procesie występuje emisja pyłów i gazów spalinowych do atmosfery. Dla węzła absorpcji występuje emisja SO₂, a ilość emitowanego ditlenku siarki jest niższa od dopuszczalnej w zezwoleniu i wynosi 0,248 kg.Mg produktu przy pełnym obciążeniu instalacji. Ilość emitowanych pyłów i gazów w węźle suszenia przy pełnym obciążeniu instalacji (30 Mg/dobę) przedstawia Tabela 43.

W oparach nie występuje Cr(VI), gdyż jego redukcję prowadzi się w systemie trzech wież absorpcyjnych zapewniających 100% wydajność reakcji.

Tabela 43. Ilość pyłów emitowanych do atmosfery w procesie wytwarzania zasadowego siarczanu chromu

Związek emitowany	Ilość emitowana [g/Mg produktu]	Emisja [g/godz]
Pył ogółem	480	600
w tym pył Cr(VI)	77	100
SO ₂	33,6	320
NO ₂	71,7	90
Metody ograniczania emisji	Baterie cyklonów i skrubców mokrych	

Ścieki

W procesie nie występują ścieki. Jedynymi ściekami są wody odprowadzane do kanalizacji burzowej. Ze względu na możliwość ich zanieczyszczenia związkami chromu (VI) są one w całości odprowadzane do chemicznej oczyszczalni ścieków. Woda wprowadzana do układu w węźle rozpuszczania krystalicznego dichromianu sodu jest w całości odparowywana w węźle suszenia.

Odpady stałe

W procesie nie powstają odpady stałe.

Zużycie surowców, energii i materiałów

W Tabeli 44 zestawiono ilości zużywanej wody i energii w produkcji zasadowego siarczanu chromu.

Tabela 44. Zestawienie zużycia wody i energii w produkcji zasadowego siarczanu chromu

Woda	2 m ³ /Mg produktu
Ciepło	para: 1500 kJ/ Mg produktu gaz: 3800 kJ/Mg produktu
Energia elektryczna	120 kWh/Mg produktu

Monitoring

Instalacja jest zautomatyzowana i parametry jej pracy zostały zoptymalizowane również pod kątem minimalizacji emisji do środowiska. Pomiary emisji na emitorach prowadzone są dwa razy w roku, a dodatkowo, jeden raz w roku, pomiary na wybranych emitorach wykonywane są przez WIOŚ.

7.4. TECHNIKI ROZWAŻANE PRZY OKREŚLANIU BAT

Ogólne zasady doboru technik przy określaniu BAT zostały przedstawione w p. 1.7 niniejszego dokumentu. Dodatkowo można również kierować się technikami wykorzystywanymi do oczyszczania gazów odlotowych i ścieków w produkcji Specjalnych Chemikaliów Nieorganicznych zastawionymi w Tabelach 3 i 4. Przy opisie poszczególnych technik należy przedstawić:

- ◆ korzyści środowiskowe wynikające z wprowadzenia danej techniki,
 - ◆ efekty wywołane w innych komponentach środowiska,
 - ◆ koszt wprowadzenia,
 - ◆ praktyczne możliwości zastosowania,
 - ◆ całkowity efekt ekonomiczny
- Rozważane techniki mogą być stosowane do poprawy pracy instalacji istniejących, instalacji nowych lub ich kombinacji

8.0. WYMAGANIA W ZAKRESIE MONITORINGU

Ze względu na różnorodność procesów produkcyjnych, wytwarzanych produktów oraz wykorzystywanych surowców i materiałów, dla każdego procesu produkcyjnego substancji SIC należy oddzielnie określić:

- substancje podlegające monitorowaniu
- miejsce monitorowania emisji
- częstotliwość pomiarów
- metody pomiarów

Celem monitoringu jest ocena emisji całkowitej, w skład, której wchodzi emisja zorganizowana z kominów czy rurociągów odprowadzających ścieki oraz emisja niekontrolowana. Na emisję niekontrolowaną składają się:

- emisja dyfuzyjna - emisja wynikająca z bezpośredniego kontaktu lotnych cieczy lub drobnych pylistych substancji ze środowiskiem w normalnych warunkach operacyjnych,
- emisja fugatywna (niekontrolowana) - emisja wynikająca z nieuszczelnienia aparatury,
- emisja wypadkowa- emisja występująca podczas wypadków lub zaburzeń w normalnej pracy instalacji.

Dostępne aktualnie dane, zarówno w opublikowanym Dokumencie Referencyjnym BREF jak i dostarczone z zakładów przemysłowych, są niekompletne lub nie zostały dostarczone. Opracowanie wymagań monitoringu dla wszystkich grup związków i procesów objętych niniejszym poradnikiem nie jest jeszcze możliwe.

9.0. NOWE POJAWIAJĄCE SIĘ TECHNIKI

(aktualnie brak danych)

10.0. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawiony materiał opisowy nie jest w pełni kompletny i zamknięty, ponieważ w ramach działania Sekretariatu ds. Dyrektywy IPPC (agenda Komisji Europejskiej z siedzibą w Seville) zaplanowano dalszy rozwój prac nad dokumentami referencyjnymi przygotowywanymi przez poszczególne Grupy Robocze.

Dlatego konieczne będzie przygotowywanie kolejnych edycji poradnika tak, aby czytelnik w rozsądnym czasie miał możliwość zapoznania się z najbardziej aktualnymi informacjami.